

406261

CAS PL-73 (1A)

31 AG



Int. Cl.<sup>2</sup>: B01JCO1B//E04F

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SILICATOS ALCA-  
LINOS GELIFICADOS", a favor de la sociedad anónima francesa  
RHONE-PROGIL, residente en 6, Rue Piccini, PARIS 16ème  
(Francia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención, para la realización de la  
cual ha colaborado la Societé "S.I.F." Entreprise Bachy, con-  
cierne a composiciones que incluyen un silicato alcalino  
gelificado por una mezcla que contiene diésteres alquíli-  
cos del ácido succínico y de ácidos glutárico y adípico.

10. En la patente de introducción 350.860, la soli-  
citante ha descrito la utilización de diésteres alquílicos  
del ácido succínico como reactivos gelificantes de los sili-  
catos alcalinos y la utilización de la mezcla resultante pa-  
ra la consolidación y/o la estabilización de suelos. Si-  
guiendo estos ensayos, ha constatado que la mezcla de diés-  
teres alquílicos del ácido succínico con diésteres alquí-

406261

31



licos de los homólogos superiores de este ácido, tales como los ácidos glutárico y adípico, conducen igualmente a una gelificación de los citados silicatos en condiciones análogas.

5. La presente invención concierne por consiguiente a composiciones que incluyen un silicato alcalino gelificado mediante una mezcla que contiene uno o dos diésteres alquílicos del ácido succínico, caracterizadas en que la mezcla contiene además uno o varios diésteres alquílicos de los ácidos glutárico y adípico.

10. Las relaciones relativas de los diferentes ésteres en la mezcla no son un factor crítico. Sin embargo, un exceso de los diésteres de los ácidos glutárico y succínico con respecto a los diésteres del ácido adípico es preferible ya que permite realizar composiciones según la invención cuyo tiempo de traslado es compatible con una puesta en práctica fácil.

15. La mezcla del o de los diésteres de los tres ácidos puede resultar de la mezcla directa del o de los diésteres de cada ácido preparado separadamente o de la esterificación de la mezcla de los citados ácidos. La mezcla de los ácidos adípico, glutárico y succínico, residuo contenido en las aguas madres provenientes de la cristalización del ácido adípico, constituye una primera materia particularmente interesante.

20. En efecto se sabe que en el momento de la cristalización del ácido adípico obtenida por oxidación de la ciclohexanona en presencia de ácido nítrico, se encuentran en las aguas madres cantidades importantes de ácidos succí-

25.



- co, glutárico y adípico. Por el hecho de sus características físicas afines, estos tres ácidos no son separables en condiciones económicas rentables, consistiendo la solución en verterlos en el colector lo que es la medida más frecuente. Además del problema de polución, la pérdida de productos tan valorizables como estos ácidos, grava los costos de fabricación, sobre todo por el hecho de que la concentración de la mezcla de los tres ácidos puede alcanzar hasta el 30% en peso de las aguas madres.
- 5.
10. La solicitante ha constatado de forma sorprendente que esta mezcla, de empleo hasta el presente muy limitado, constituye una primera materia utilizable en la elaboración de un reactivo de gelificación perfectamente apto para los silicatos alcalinos.
15. Según una forma preferida de esterificación de la mezcla de ácidos, se concentra las aguas madres por calentamiento con el fin de reducir el tenor en agua a aproximadamente 20% en peso. Tras haber adicionado un catalizador ácido de esterificación, se introduce progresivamente el alcohol correspondiente a los diésteres deseados manteniendo la temperatura de la mezcla a 115°C aproximadamente. En estas condiciones, la mezcla agua-alcohol evaporada es destilada en una columna clásica, eliminándose el agua y reenviándose el alcohol a la reacción. La cantidad de alcohol que resta en la mezcla de diésteres al final de la
- 20.
25. reacción es pequeña y de todas formas, como así ha constatado la solicitante en la patente francesa número 1.502.645 depositada el 24 de Marzo de 1.966, la presencia de alcohol no modifica las características finales de las composi-

406261

406261



ciones a base de silicatos alcalinos gelificados mediante ésteres alquílicos.

Otros métodos de esterificación, como por ejemplo la acción de óxido de alquileo, son igualmente de considerar.

5.

Los diésteres utilizables según la invención son diésteres alquílicos en los cuales los radicales alquílicos pueden incluir de 1 a 5 átomos de carbono. Tales radicales pueden ser por ejemplo los radicales de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, etc.

10.

El reactivo gelificante puede estar constituido por una mezcla de diésteres de ácidos succínico, glutárico y adípico que poseen todos los mismos grupos alquílicos o por una mezcla de diésteres que poseen grupos alquílicos diferentes.

15.

La mezcla de diésteres de la invención puede utilizarse sola o en mezcla con otros reactivos gelificantes de tipo conocido, tales como por ejemplo el acetato de etilo, el acetato de etilglicol, la diacetina, la triacetina, etc.

20.

Con el fin de favorecer la dispersión de los diésteres, se puede adicionar eventualmente un agente emulsionante compatible con el medio alcalino, como por ejemplo los condensados de óxido de etileno sobre los alquilfenoles.

25.

Los silicatos alcalinos susceptibles de ser gelificados según la invención pueden ser silicatos o polisilicatos de sodio, potasio o litio en los cuales la relación molecular  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  está comprendida entre 2,0 y 5,0 y de preferencia 3,4 a 5. (M = metal alcalino). Corrientemente se utilizan bajo forma de soluciones acuosas que titulan de

406261

34



25% a 40% de extracto seco, tales como por ejemplo las so-  
luciones de silicatos de sodio que titulan de 30 a 40 gra-  
dos Beaumé (a 20°C).

5. Las proporciones relativas de la mezcla de diéste-  
res alquílicos y de silicato alcalino pueden variar dentro de  
amplios límites. Sin embargo se puede decir que las dosis  
preferentes son de 5 a 50 partes en peso de extracto seco  
por 100 partes de extracto seco de silicato alcalino.

10. Además, cuando los diésteres de alquilo son utiliza-  
dos conjuntamente con otro gelificante de tipo conocido,  
las proporciones respectivas de los dos reactivos gelifi-  
cantes en la mezcla pueden ser muy amplias, por ejemplo  
de 100 a 60 partes en peso de diésteres por 0 a 40 partes  
en peso del otro reactivo.

15. Como se ha descrito en la patente principal, un me-  
dio cómodo de expresar las cantidades relativas de los consti-  
tuyentes en las composiciones según la invención consiste  
en utilizar las relaciones:

20. 
$$a = \frac{\text{peso de reactivo (s)}}{\text{volumen de silicato}} \quad b = \frac{\text{volumen de agua}}{\text{volumen de silicato}}$$

25. Es interesante observar que el tiempo de toma de  
una composición según la invención, por un par (a, b) da-  
do, es función de las proporciones relativas de los diés-  
teres que poseen grupos alquílicos diferentes. Así, por  
ejemplo, al hacer variar la relación en pesos de los diés-  
teres metílicos/diésteres etílicos, se puede regular a con-  
veniencia el tiempo de toma de una composición según la  
invención.

La resistencia a la compresión no depende de las

574475



proporciones relativas de los diésteres que poseen grupos alquílicos diferentes, sino unicamente de los valores de las relaciones a, b.

5. Las nuevas composiciones según la invención pueden prepararse según las técnicas clásicas de gelificación de los silicatos alcalinos. Según una forma de fabricación particularmente ventajosa, se introduce bajo agitación durante 1 a 2 minutos, en la solución acuosa de silicato alcalino mantenido a temperatura ordinaria, la solución o
10. dispersión acuosa del reactivo gelificante.

15. Las composiciones así obtenidas están entonces preparadas para ser inyectadas en los suelos destinados a ser estancos y/o consolidados. Son de una manipulación fácil y pueden inyectarse en terrenos poco permeables, gracias a su débil viscosidad inicial, cercana a la del agua.

20. Las cantidades de las mezclas según la invención a poner en obra con respecto al suelo a tratar son evidentemente variables según el tipo de terreno (arcilloso, arenoso, etc.). Sin embargo, se puede decir que se sitúan generalmente entre 10 y 60% de materia gelificante con respecto al peso del suelo, o sea aproximadamente de 1 a 10% calculado en peso del extracto seco de los constituyentes según la invención.

25. Ahora se darán ejemplos de preparaciones del reactivo utilizado en la invención.

EJEMPLO 1

Con el fin de disponer de una mezcla de diésteres métilicos de los ácidos succínico, glutérico y adípico, se recupera aguas madres provenientes de la fabricación del

406261

31



ácido adípico. Estas aguas tienen la siguiente composición ponderal:

- 5.
- |                    |             |
|--------------------|-------------|
| - Acido succínico  | 6%          |
| - Acido glutárico  | 18%         |
| - Acido adípico    | 6%          |
| - Acido nítrico    | 0,5%        |
| - Trazas metálicas | 0,06%       |
| - Agua             | aprox. 70 % |

10. Se cargan progresivamente 21 kg de una mezcla que tiene <sup>la</sup> composición antes citada en una caldera. Se mantiene bajo ebullición durante 18 horas a 120°C de forma que se evapore una gran parte del agua. Al cabo de 18 horas, el medio reaccional tiene sensiblemente la siguiente composición ponderal:

- 15.
- |                   |     |
|-------------------|-----|
| - Acido succínico | 16% |
| - Acido glutárico | 48% |
| - Acido adípico   | 16% |
| - Agua            | 20% |

20. Entonces se introduce 50 g de ácido sulfúrico concentrado, luego se adiciona progresivamente 4 kg de metanol manteniendo la temperatura a 115°C.

25. La mezcla agua-alcohol que se evapora, se separa en una columna de destilación, eliminándose el agua por el pic, y condensándose los vapores de alcohol en la cabeza y reciclándose en el reactor. La operación prosigue durante 12 horas en el curso de las cuales el índice de ácido disminuye para estabilizarse a aproximadamente 5.

Luego se extraen de la caldera 7 kg 600 de una mezcla líquida que presenta la siguiente composición ponde-



ral:

- |    |                       |       |
|----|-----------------------|-------|
| 5. | - Succinato de metilo | 19%   |
|    | - Glutarato de metilo | 54,6% |
|    | - Adipato de metilo   | 26,3% |
|    | - Agua                | 0,1%  |

La mezcla tiene un color anaranjado, posee una densidad de 1,086 a 20°C y funde a -35°C.

EJEMPLO 2

10. Con el fin de disponer de una mezcla de ésteres etílicos de los ácidos succínico, glutárico y adípico, se recupera de las aguas madres provenientes de la fabricación del ácido adípico que tiene la misma composición que las del ejemplo 1.

15. Se cargan 28 kg de estas aguas madres en una caldera y se mantiene bajo ebullición durante 20 horas. Entonces se introduce 80 g de ácido sulfúrico concentrado, luego se adiciona progresivamente 8 kg 960 de etanol manteniendo la temperatura a 115°C.

20. La mezcla agua/agua azeotrópica-alcohol que se evapora, se separa por destilación, reciclándose el azeótropo después de la condensación. La operación se prosigue durante 20 horas al cabo de las cuales el índice de ácido se establece en 15. Entonces se extrae 10 kg 900 de una mezcla que presenta la composición ponderal siguiente:

- |     |                      |       |
|-----|----------------------|-------|
| 25. | - Succinato de etilo | 19,0% |
|     | - Glutarato de etilo | 55,6% |
|     | - Adipato de etilo   | 23,3% |
|     | - Alcohol etílico    | 1,7%  |
|     | - Agua               | 0,4%  |



La mezcla agua-líquido de color amarillo anaranjado, posee una densidad de 1,023 y funde a  $-42^{\circ}\text{C}$ .

Los ejemplos siguientes, citados a títulos no limitativos, ilustran la puesta en práctica de la invención.

5. Se prepara toda una serie de geles al mezclar extemporáneamente, según la técnica de la patente principal, soluciones acuosas de silicatos de sodio con soluciones o dispersiones acuosas que incluyen cantidades variables del reactivo gelificante. Las composiciones finales se fijan mediante las relaciones a y b definidas más arriba.
- 10.

A continuación se mide las características principales de las mezclas obtenidas, a saber:

- 1) El tiempo de toma  $T_p$ , tiempo necesario para que la superficie de un recipiente, lleno de la mezcla a gelificar e inclinado en la horizontal, no presente deformación.
- 15.
- 2) La viscosidad  $V$  medida a la temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  con la ayuda del viscosímetro Epprecht del tipo "Rhéomat 15".

Los resultados obtenidos se consignan en las tablas 1 y 2 siguientes.

- 20.
- Se prepara, con una solución acuosa del silicato de sodio a  $31^{\circ}$  Baumé, siendo la relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  igual a 3,84, una serie A de composiciones con un reactivo gelificante definido en el ejemplo 1 y una serie B de composiciones con una mezcla 50/50 en peso de reactivos gelificantes definidos en los ejemplos 1 y 2.
- 25.



TABLA 1

	Valor de las relaciones		Tiempo de toma		Viscosidad en centipoises.
	a	b	Serie A minutos	Serie B minutos	
5.	0,06	0,8	45	81	5,7
		1	63	101	5,6
		1,2	84	127	5,4
		1,35	110	170	5,2
10.		1,50	148	241	5,0
	0,08	0,8	27	60	5,7
		1	36	64	5,6
		1,2	48	71	5,4
		1,35	58	81	5,2
15.		1,50	72	97	5,0
	0,1	0,8	20	53	5,7
		1	24	54	5,6
		1,2	31	57	5,4
		1,35	36	60	5,2
20.		1,50	45	67	5,0

Se prepara, con una solución acuosa de silicatos de sodio a 39° Baumé, siendo la relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  igual a 3,34, dos series de composiciones con los mismos reactivos gelificantes que anteriormente.



TABLA 2

	Valor de las relaciones		Tiempo de toma		Viscosidad en centipoises
	a	b	Serie A minutos	Serie B minutos	
5.	0,06	0,8	87	162	7,3
		1	128	204	6,7
		1,2	172	246	6,3
		1,35	233	311	6,0
		1,50	325	411	5,8
10.	0,08	0,8	50	112	7,3
		1	64	126	6,7
		1,2	83	144	6,3
		1,35	101	163	6,0
		1,50	126	190	5,8
15.		0,8	37	92	7,3
		1	43	97	6,7
		1,2	50	107	6,3
		1,35	56	115	6,0
		1,50	68	131	5,8

20. Ahora se dará un ejemplo de aplicación en la consolidación de suelos de composición según la invención.

Se llena un molde cilíndrico de 40 mm de diámetro interior y de 1.500 mm de longitud con arena de Fontaine-bleau seca.

25. Tras comprimido de la arena, se inyecta por la base

57475

= 12 =

406261

31



del molde, una composición según la invención que se prepara con una solución acuosa de silicato de sodio y una mezcla de diésteres metílicos y/o etílicos a concentraciones diferentes.

5. Tras la toma en masa de la composición, el molde se corta en probetas cilíndricas de 80 mm de altura que se conservan en recinto cerrado a 20°C durante 7 días.

10. Las probetas de arena aglomerada se desmoldean luego y se someten a un ensayo de aplastamiento en compresión simple por medio de una prensa cuya velocidad de avance está regulada a 20 mm/mm. Se observa la fuerza necesaria para la rotura de las probetas y se las relaciona a la superficie de la base, lo que da la resistencia a la compresión en  $\text{kg/cm}^2$ .

15. Se prepara probetas como se ha definido anteriormente al inyectar en la arena composiciones idénticas a las estudiadas en las tablas 1 y 2.

20. Los valores de las resistencias a la compresión de las probetas así realizadas, se consignan en la tabla 3.

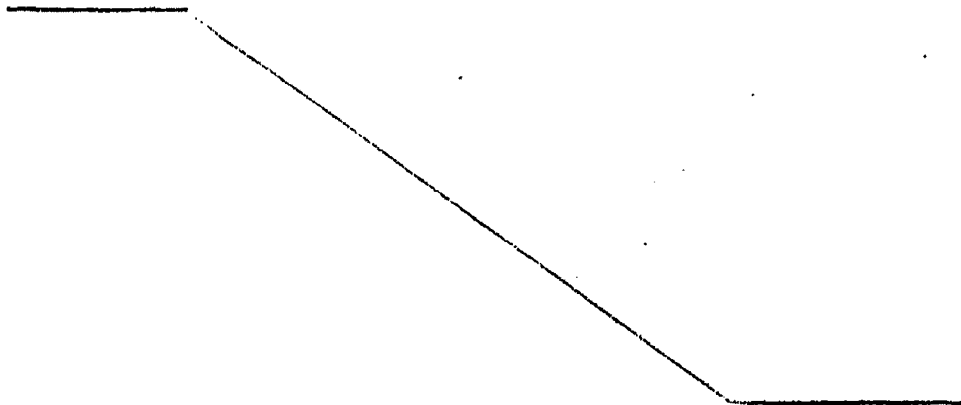




TABLA 3

Valor de las relaciones		Solución acuosa de silicato de Na a 31º Baumé $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,84$	Solución acuosa de silicato de Na a 39º Baumé $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,34$	
a	b	R en $\text{kg}/\text{cm}^2$	R en $\text{kg}/\text{cm}^2$	
5.	0,06	0,8	14,04	14,66
		1	11,19	11,00
		1,2	9,15	8,47
		1,35	7,83	6,38
		1,50	6,56	4,19
10.	0,08	0,8	14,45	20,06
		1	11,35	14,98
		1,2	9,17	11,61
		1,35	7,88	9,67
		1,50	6,76	7,93
15.	0,1	0,8	14,34	23,18
		1	10,96	17,22
		1,2	8,56	13,17
		1,35	7,14	11,08
		1,50	6,11	9,38
20.				

Se puede constatar que los valores de resistencia en compresión dados anteriormente son notablemente más elevados que los anunciados en la patente nº 350860. Ello es debido al hecho de que las probetas están aquí realizadas por inyección de composición según la invención y no



31 AGO. 1972

por impregnación por capilaridad.

5. El interés técnico del nuevo reactivo gelificante según la invención en la consolidación de los suelos reside en el hecho de que el tiempo de toma es más largo que el del reactivo de la patente nº 350860, lo que permite la inyección de composiciones más ricas en reactivo gelificante y en silicato que conduce a resistencias mecánicas con mucho más rendimiento por el hecho del aumento de la concentración de los productos inyectados.

= . . =

N O T A

10. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente francesa nº 71.32 336 del 1 de Septiembre de 1971.

15. 1. Procedimiento para la preparación de silicatos alcalinos gelificados, aptos para la estanqueidad y consolidación de suelos, caracterizado por adicionarse a una solución de silicato alcalino una composición formada por uno o varios diésteres de ácido succínico que contiene además uno o varios diésteres alquílicos de los ácidos

20. glutárico y adípico.

25. 2. Procedimiento, según la reivindicación anterior, caracterizado porque la composición de diésteres alquílicos gelificante resulta de la esterificación de la mezcla de los ácidos succínico, glutárico y adípico residual, contenida en las aguas madres de la cristalización del ácido adípico





fabricado por oxidación de la ciclohexanona.

3. Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores caracterizado por introducirse en el medio de gelificación un agente emulsionante compatible con el medio alcalino.

5. 4. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque los silicatos o polisilicatos alcalinos susceptibles de gelificación por la composición citada, presentan una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  comprendida entre 2,0 y 5,0, preferentemente entre 3,4 y 5, siendo M un metal alcalino; utilizándose bajo forma de soluciones acuosas que arrojan 25 a 40% de extracto seco.

15. 5. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que se adiciona el agente gelificante en dosis, preferentemente, de 5 a 50 partes en peso de extracto seco en el mismo por 100 partes en peso de extracto seco de silicato alcalino.

6. Procedimiento para la preparación de silicatos alcalinos gelificados.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 31 de Agosto de 1972

p.a.

JAIMÉ ISERN

SA

Firmado: JOSE F. NIELO