

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

439.695

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN SISTEMA REACTIVO DE POLIURETANO PARA CONSOLIDAR FORMACIONES GEOLOGICAS, PIEDRA APILADA Y MASAS TERREAS", a favor de las firmas alemanas BERGWERKSVERBAND GmbH, residente en ESSEN (Alemania) Frillendorfer Str. 351 y BAYER AG, residente en LEVERKUSEN, Bayerwerk, (Alemania)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La solicitud de patente alemana nº 1.129.894 describe un procedimiento para sellar o consolidar formaciones geológicas contra el agua o el gas por medio de poliuretano, en donde componentes de reacción que forman un producto reticulado con el grupo -NH-CO-O-, o sea un di- o poliisocianato y un poliol que comprende, por lo menos, tres grupos OH reactivos, mezclados conjuntamente en un vehículo líquido, se introducen forzosamente bajo presión en la formación que ha de sellarse o consolidarse.

- En la formación de poliuretano se utilizan normalmente polioles que tienen un peso molecular medio de 400-600 y un índice OH de 350-400. Estos polioles pueden sustituirse hasta alrededor del 15 % o aún completamente por un plastificante, en particular aceite de ricino. El aceite de ricino, a pesar de muchas propiedades desventajosas, se utiliza en la práctica como un agente reticulante solo o parcial para isocianatos con el fin de consolidar formaciones geológicas, véase, por ejemplo, "Gluckauf" 104 (1968) volumen 15, páginas 666-670, Patente alemana DOS 2.123.271, DBP 1.758.185 y DBP 1.784.458.
- 5.
- 10.

- Una desventaja de los elevados contenidos de aceite de ricino es la insuficiente flexibilidad que proporciona al poliuretano de endurecimiento, que puede conducir a una prematura destrucción del estado consolidado de la formación geológica, especialmente con el elevado esfuerzo dinámico sobre el carbón y la roca circundante que tiene lugar en los procedimientos mecánicos de producción de carbón a cielo abierto. Cuando se eleva la proporción del aceite de ricino en el componente poliólico se reduce el módulo de elasticidad, la resistencia a la compresión y la resistencia al plegado del poliuretano que lleva a cabo la consolidación de la formación geológica, de modo que la presión de la roca y la acción de las fuerzas externas en conexión con el procedimiento de producción mecánica pueden producir el deslizamiento de las formaciones consolidadas.
- 15.
- 20.
- 25.

Una desventaja adicional estriba en la viscosidad relativamente elevada del aceite de ricino, que es de aproximadamente 1000 mPa s a 25°C. Con contenidos superiores

de aceite de ricino en el componente poliólico se eleva la viscosidad de todo el sistema hasta un valor que ya no puede garantizarse la penetración exenta de problemas en las grietas y hendiduras más pequeñas y la completa humectación de la superficie.

5. La immiscibilidad del aceite de ricino con el agua constituye también una desventaja. Cuando debe consolidarse roca mojada o húmeda, el aceite de ricino puede separarse del sistema mediante la absorción del agua de los compuestos poliólicos, que son muy miscibles en agua, y así el aceite de ricino ya no llega al diisocianato para reaccionar. Evidentemente, un método conocido para determinar el aceite de ricino en los compuestos poliólicos consiste en separar el aceite de ricino mediante desplazamiento con agua.

10. Otra desventaja estriba en que el aceite de ricino reduce la fuerza de ligazón entre el poliuretano y la roca o carbón con elevados contenidos de aceite de ricino en el polioliol. Así pues, se debilita la estructura de las formaciones consolidadas.

15. Ahora se ha descubierto que las desventajas precedentes pueden eliminarse utilizando, para consolidar formaciones geológicas, rocas apiladas y masas de tierra, mezclas reactivas de poliisocianato/polioliol en donde el componente poliólico contiene alrededor del 5-50% en peso de un poliéter con un índice OH inferior a alrededor de 100, producidas por la reacción entre un compuesto que comprende más de un átomo de hidrógeno reactivo por molécula y óxido de 1,2-alquileno en exceso.

Los poliuretanos producidos a partir de estas mezclas poliólicas y que proporcionan la consolidación de formaciones geológicas o de masas de piedra apilada y térreas, tienen elevada flexibilidad con un módulo de elasticidad

5. elevado y gran resistencia al plegado, poseen elevada fuerza ligante con respecto al carbón y la roca circundante y resisten fuertes esfuerzos dinámicos. También es fácilmente posible mantener constante la composición de dicho producto de reacción manteniendo constantes las condiciones de la
10. reacción durante su producción.

Una ventaja adicional de esta mezcla poliólica es su buena compatibilidad con el agua, de modo que es imposible la separación del componente que confiere flexibilidad con la consolidación de formaciones húmedas o mojadas.

15. El poliéter tiene, de preferencia, un peso molecular medio de alrededor de 1500-8000, más preferentemente de alrededor de 2000-3500 y, tal como se ha indicado, un índice OH por debajo de 100 y, preferentemente entre 50 y 90.

20. Los constituyentes con más de un átomo de hidrógeno reactivo por molécula para producir poliéteres apropiados incluyen, fundamentalmente, ácidos carboxílicos, fenoles, alcoholes y aminas.

Ejemplos de ácidos carboxílicos son: ácido ftálico, ácido adípico, ácido maléico, ácido succínico.

25. Ejemplos de fenoles son: hidroquinona, pirocatequina, 4,4'-dihidroxidifenil-dimetilmetano,

Ejemplos de alcoholes son: etilenglicol, propilenglicol, trimetilol-propano, glicerina, pentaeritritol, manitol, glucosa, fructosa y sacarosa.

Ejemplos de aminas son: amoníaco, mono- y di-etanolamina, dietilentriamina, anilina, diaminodifenilmetano y, especialmente, etilendiamina y trietanolamina.

- Ejemplos de óxidos de 1,2-alquileo son: óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de 1,2-butileno. Pueden utilizarse mezclas o puede utilizarse un óxido de alquileo en la primera etapa de la reacción y otro en la segunda etapa de la reacción para obtener la segmentación en la síntesis de la molécula de poliéter,
- 5.
10. La producción del poliéter se lleva a cabo según reacciones conocidas, véase por ejemplo Ullmann, nº 14, páginas 50-51, 3ª edición 1963 y Polyurethanes: Chemistry and Technology, volumen 1, páginas 33-43 por Saunder y Frisch, Interscience (1962). La cantidad de óxido de 1,2-alquileo que ha de utilizarse viene determinada por la necesidad de alcanzar un índice OH inferior a 100.
- 15.
20. La modalidad preferida del procedimiento según el invento consiste en el empleo, en la proporción de 5-50% en peso, de aquellos productos de reacción obtenibles de aminas y de óxidos de 1,2-alquileo. Las ventajas descritas en comparación con el aceite de ricino relativas a las propiedades mecánicas de la consolidación de las formaciones geológicas, piedras apiladas y masas térreas resultan particularmente evidentes en este caso. Este resultado es sorprendente, particularmente a la luz de la opinión generalmente mantenida de que los polioles que contienen amina debido a su reacción excesivamente rápida con los isocianatos, no son aptos para llevar a cabo los procedimientos de impregnación, que consumen tiempo, implicados en la pene-
- 25.

tración de las finas hendeduras y fisuras de las formaciones que han de consolidarse, lo que representa un prerrequisito físico para la propia consolidación química.

- Más notable es el hecho de que las mezclas poli-
5. licas descritas tienen prácticamente el mismo tiempo de elaborabilidad que los polioles convencionales cuando se mezclan con isocianatos y pueden, por tanto, utilizarse para todos los métodos de consolidación actualmente conocidos. Los isocianatos utilizados pueden ser cualquier pro-
10. ducto conocido que comprenda más de un grupo de isocianato por molécula. Ejemplos son: toluilendiisocianato, prepolímeros con grupos de isocianato libres formados a partir de alcoholes multivalentes y toluilendiisocianato, hexametilendiisocianato y sus prepolímeros; difenilmetandiisocianato
15. y las mezclas de sus diversos isómeros y fracciones de núcleo superior. Se incluyen los isocianatos y los prepolímeros con terminación en isocianato descrito en Polyurethanes: Chemistry and Technology por Saunders y Frisch, Interscience (1962) que tienen más de un grupo NCO por molécula. Los
20. poliisocianatos preferidos son las mezclas de poliisocianato bien conocidas que se obtienen mediante fosgenación de condensados de anilina - formaldehído.

- Los polioles que se adicionan a dichos éteres según el invento pueden ser cualquier poliol conocido en
25. la producción de poliuretanos, como los descritos en Polyurethanes, páginas 32-61, antes indicado. Los polioles preferidos son: a) polihidroxialcanos con 2 a 4 grupos hidroxílicos por molécula, pesos moleculares de alrededor de 62 a alrededor de 200, tales como, por ejemplo, etilenglicol,

- 1,2-propandiol, hexametilenglicol, trimetilolpropano, glicerol o pentaeritritol y/o b) polioles (poli)etéreos con pesos moleculares comprendidos entre alrededor de 106 y 1000, de preferencia, entre alrededor de 250 y 700, más preferentemente, entre alrededor de 400 y 600 e índices OH de alrededor de 200 a 1056, de preferencia, de alrededor de 250 a 800 y, más preferentemente, de alrededor de 350 a 400. Puede utilizarse cualquier mezcla de los componentes a) y b). Los polioles preferidos son los polioles (poli)etéreos citados en b). Estos polioles (poli)etéreos se producen, por ejemplo, haciendo reaccionar trimetilpropano con óxido de propileno (denominado en lo sucesivo poliol 1) o una mezcla de sacarosa y 1,2-propandiol con óxido de propileno (denominado en lo sucesivo poliol 6).
5. Otros ejemplos específicos para estos polioles (poli)etéreos son, por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, productos de etoxilación y/o propoxilación de compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular como, por ejemplo, los citados en a) anteriormente.
10. La proporción del componente poliólico que ha de mezclarse con el isocianato puede variar dentro de amplios límites, pero ventajosamente se adiciona tanto isocianato que se hallen presentes 0,5-2 grupos de NCO por cada grupo OH. Cuando las formaciones geológicas o la piedra apilada y masas térreas que han de consolidarse contengan mucha humedad, es deseable utilizar isocianato en gran exceso.
15. Además es posible utilizar los agentes de mezcla

20.

25.

- usuales conocidos en la química de los poliuretanos para modificar los poliuretanos contenidos, por ejemplo, aceite de ricino, agentes expansores tales como agua e hidrocarburos fluorados, aceleradores tales como aminas terciarias y catalizadores metálicos (por ejemplo, cloruro estánnico, estaño-(II)-octoato o dibutil-estaño-dilaurato) y reguladores de espuma tales como compuestos de silicona orgánicos. Pueden incorporarse también rellenos tales como ceniza en polvo descrito en la solicitud de patente alemana nº 1.159.865.

También es posible adicionar substancias hidrofílicas, tales como aluminosilicato sódico del tipo Zeolite, cuando se requiere impedir la espumación del medio consolidante.

15. Las ventajas del procedimiento del presente invento se ilustrarán en los ejemplos siguientes :

En los ejemplos expuestos las substancias que siguen tienen los significados que se ofrecen:

20. Poliol 1: un poliol polietéreo, producido a partir de trimetilolpropano y óxido de propileno, con un índice OH de 370, un peso molecular medio de 450 y una viscosidad de 700 mPa s a 25° C.

25. Aceite de ricino : un producto natural que se encuentra en el comercio de primera calidad prensante, con un índice OH de 148 y una viscosidad de alrededor de 1000 mPa s a 25° C.

Poliol 2: un poliol polietéreo, producido a partir de trimetilolpropano y óxido de propileno, con un ín -

dice OH de 56 y un peso molecular medio de alrededor de 3000 y una viscosidad de 550 mPa s a 25°C.

5. Poliol 3: un poliol polietéreo, producido a partir de 1,2-propilenglicol y óxido de propileno, con un índice OH de 59, un peso molecular medio de 2500 y una viscosidad de 410 mPa s a 25°C.
10. Poliol 4: un poliol polietéreo, producido a partir de etilendiamina y óxido de propileno, con un índice OH de 61, un peso molecular medio de 3500 y una viscosidad de 630 mPa s a 25°C.
15. Poliol 5: un poliol polietéreo, producido a partir de trietanolamina y óxido de propileno hasta que se alcanza un índice OH de 103, seguido de reacción con óxido de etileno hasta que se alcanza un índice OH de 58, con un peso molecular medio de 3200 y una viscosidad de 480 mPa s a 25°C.
20. Poliol 6: una poliol polietéreo, producido a partir de una mezcla de sucrosa y 1,2-propandiol en la proporción molecular de 1:5 más óxido de propileno, con un índice OH de 380, un peso molecular medio de 440 y una viscosidad de 580 mPa s a 25°C.

EJEMPLO 1

25. Se mezclan 100 partes en volumen de los polioles y mezclas de polioles expuestos en la Tabla I que sigue con un componente de isocianato con un contenido de isocianato del 31% y una viscosidad de 140 mPa s a 25°C, obtenido fosgenando un producto de condensación de formaldehído-anilina y comprendiendo más del 50% de 4,4-diisocianato-dife-

nil-metano y con 5 partes en peso de un aluminosilicato sódico del tipo Zeolite, y se vierte en moldes metálicos tratados con un agente de desprendimiento. Después de 15 horas de endurecimiento a la temperatura del ambiente se templan los moldes, completándose el endurecimiento durante 5 horas a 80°C. Las propiedades expuestas en las columnas 1-3 de la Tabla I se determinaron para las muestras de poliuretanos sin espumar compacto obtenidas.

Para estimar las propiedades de ligazón con carbón y con la roca adyacente, se rompen prismas de pizarra arcillosa y carbón de 4 x 4 x 16 cm y se vierte sobre éstos la mezcla reaccional, manteniendo una separación de 2 mm. Luego se determina la resistencia al plegado de los prismas cementados y se utiliza como una medida de las propiedades ligantes.

TABLA I

Poliol	Resistencia al plegado MPa DIN 53 452 (x)	mm de deflexión DIN 53 452 (x)	Módulo de elasticidad MPa DIN 7735	Propiedad de ligazón sobre carbón	MPa sobre roca
Comparación 1	63	1,5	2730	0,98	2,50
Comparación 6	72	2,0	3420	0,87	2,58
100 partes en peso de 1 + 20 partes en peso de 2	80	2,5	2650	0,98	2,78
100 partes en peso de 1 + 20 partes en peso de 3	81	2,5	2610	0,94	2,58
100 partes en peso de 1 + 20 partes en peso de 4	115	3,7	2770	1,21	3,00

TABLA I (cont.)

Poliol	Resistencia al plegado MPa DIN 53 452 (*)	mm de deflexión DIN 53 452 (*)	Módulo de elasticidad MPa DIN 7735	Propiedad de ligazón sobre carbón	MPa sobre roca
100 partes en peso de 1 + 20 partes en peso de 5	112	3,6	3100	0,78	2,00
Comparación 100 partes en peso de 1 + 20 partes en peso de aceite de ricino	52	1,4	2410	0,92	1,44
100 partes en peso de 6 + 20 partes en peso de 4	114	3,8	2810	0,88	2,29

(*) - equivalente a ASTM D 790

15.

EJEMPLO 2

Se tratan 100 partes por volumen de cada una de las mezclas poliolicas expuestas en la Tabla 2 al igual que en el Ejemplo 1. La designación de los polioles es como la del Ejemplo 1. Se evalúan las propiedades expuestas

20.

en la Tabla 2.

TABLA 2

Poliol	Resistencia al plegado MPa DIN 53 452 (equivalente a ASTM D 790)	Módulo de elasticidad MPa DIN 7735	Propiedades de ligazón sobre el carbón	MPa sobre la roca
100 partes en peso de 1 + 10 partes en peso de 4	68	2740	1,04	2,72
100 partes en peso de 1 + 15 partes en peso de 4	90	2750	1,16	2,84

TABLA 2 (cont.)

Poliol	Resistencia al plegado MPa DIN 53 452 (equivalente a ASTM D 790)	Módulo de elasticidad MPa DIN 7735	Propiedades de ligazón sobre el carbón	MPa sobre la roca
100 partes en peso de 1 + 20 partes en peso de 4	115	2770	1,21	3,00
100 partes en peso de 1 + 30 partes en peso de 4	85	2730	1,20	3,02

EJEMPLO 3

Se mezclan 100 partes por volumen de cada una de las mezclas poliólicas expuestas en la Tabla 3, con la misma designación que en el Ejemplo 1, con 1,2 partes por volumen de agua y 0,6 partes por volumen de un polisiloxano para la estabilización de espuma. 100 partes por volumen del isocianato descrito en el Ejemplo 1 se adicionan luego a cada una de las mezclas y se agita durante 30 segundos. La generación de espuma en el líquido empieza en cada caso después de 4 minutos, con solidificación de la espuma inducida después de unos 15 minutos. Las propiedades que se exponen en la Tabla 3 se determinan para las espumas obtenidas.

25.

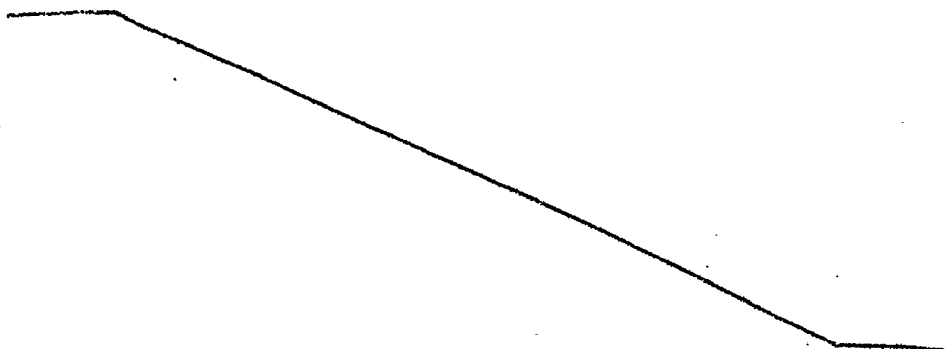


TABLA 3

Poliol	Densidad aparente kgm^{-3} DIN 53 420 (**)	Resistencia a la compresión MPa DIN 53 421 (*)	Módulo de elasticidad a partir de la prueba de compresión según DIN 53421 *	Propiedad de ligazón MPa			
				sobre el carbón húmedo	sobre el carbón seco	sobre la roca húmeda	sobre la roca seca
Comparación							
100 partes en peso de 1 + 20 partes en peso de aceite de ricino	105	0,40	19,8	0,37	0,78	0,43	1,44
100 partes en peso de 1 + 20 partes en peso de 4	106	1,16	27,7	0,74	1,04	1,17	1,76

(*) - similar a ASTM D 1621

(**) - similar a ASTM D 1622

El sistema de reacción de poliuretano puede aplicarse al material que ha de consolidarse de forma diversa.

20. El sistema de reacción puede verse en orificios perforados hacia abajo y rellenos que luego se sellan. En estos casos es ventajoso utilizar un agente de insuflación, tal como agua, en el sistema de reacción. Este procedimiento se describe con mayor detalle en la solicitud de patente alemana nº 1.758.185 o la patente francesa núm. 2.006.536.
- 25.

Alternativamente, el sistema puede aplicarse por medio de un cartucho de dos compartimientos que mantiene los componentes de isocianato y poliol en compartimientos.

mientos separados. Se practica un orificio y se insertan uno o más cartuchos en el orificio. Luego se rompen los cartuchos de modo que se mezclan íntimamente los dos componentes y se sella el orificio. En esta aplicación el sistema de reacción debe contener un agente insuflante. Este método se describe con mayor detalle en la patente estadounidense nº 3.698.196 que se cita aquí como referencia.

En adición, el sistema de reacción puede inyectarse bajo presión en el material que ha de consolidarse. La inyección puede llevarse a cabo a máquina con una presión de trabajo de unos 60 bar, tal como se describe en Glückauf, 108, 20 de julio de 1972, págs. 615-618. Según se expone aquí es desventajoso operar con presiones superiores a unos 90 bar debido a que existe la posibilidad de expandir grietas y fisuras ya presentes en el material que ha de consolidarse. La máquina puede equiparse con una bomba de dos componentes que aspira por separado cada uno de los dos componentes de modo que éstos pueden mezclarse inmediatamente en el frente o en el orificio al que debe alimentarse el sistema. En el orificio de inyección pueden insertarse barras de hierro o postes de madera antes de la inyección del sistema. De este modo se refuerza la masa consolidada y se reduce la cantidad consumida de componentes del sistema.

La inyección también puede llevarse a cabo disponiendo cada uno de los componentes del sistema bajo presión en contenedores separados y suministrarlos luego desde estos contenedores al material que ha de consolidarse;

por ejemplo pueden proporcionarse tuberías con válvulas unidireccionales que vayan desde cada contenedor a un empalme en "T" en donde se mezclan los componentes y en donde puede suministrarse gas adicional para asegurar una mezcla más completa de los componentes. Este método se describe con mayor detalle en la solicitud de patente alemana nº 2.123.271 que se cita aquí como referencia.

5. Normalmente, en las modalidades de vertido e inyección el sistema reactivo incluye un agente espumante. Sin embargo, en ciertas circunstancias puede ser ventajoso utilizar el sistema sin este agente de modo que se forme una resina sólida. En este caso es deseable adicionar una sustancia hidrofílica, como aluminio-silicato sódico del tipo Zeolite, tal como se ha expuesto anteriormente. Este aditivo absorberá el agua del componente poliólico (el agua es perfectamente miscible con la mayoría de poliéteres) y del medio en que se aplica el sistema impidiendo así que se produzca una espumación sustancial. Los sistemas de resina sólidos ofrecen una mayor resistencia para aquellas aplicaciones especiales en donde se requieren.

10. A los expertos en el arte se les ocurrirán una serie de secuencias específicas para aplicar el sistema de reacción del presente invento al material que ha de consolidarse. Por consiguiente, las modalidades particulares del presente invento no se limitan a las descritas anteriormente, sino que el alcance del invento viene definido por las reivindicaciones y las descripciones de las modalidades particulares son meramente ejemplificativas.

20. A partir de los ejemplos y Tablas precedentes

5. resulta evidente que la fuerza ligante sobre el carbón y la roca de los poliuretanos según el invento se mejora considerablemente con relación a la fuerza ligante usual con los poliuretanos que se les proporciona flexibilidad con aceite de ricino. La resistencia al plegado, la deflexión y el módulo de elasticidad son considerablemente más favorables para consolidar carbón y roca.

10. Si bien el invento se ha descrito en detalle en cuanto antecede con fines ilustrativos, debe entenderse que dicho detalle tiene, únicamente, esta finalidad, y que los expertos en el arte pueden introducir variaciones sin por ello apartarse del espíritu y alcance del invento exceptuando la limitación impuesta por las reivindicaciones.

15. REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente alemana nº P 24 36 029.0 del 26 de julio de 1974.

20. 1.- Un procedimiento para la preparación de un sistema reactivo de poliuretano para consolidar formaciones geológicas, piedra apilada y masas térreas del tipo que comprende mezclas reactivas de poliisocianato/poliol aplicables al material que ha de consolidarse, caracterizado porque en su realización el componente poliólico presenta del 5 al 50% en peso de un poliéter con un índice OH inferior a 100, resultante en la reacción de un compuesto que comprende más de un átomo de hidrógeno reactivo por molécula y óxido de 1,2-alquileo en exceso.

25.

- 2.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto formador del poliéter que comprende más de un átomo de hidrógeno reactivo por molécula es una amina.
5. 3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque la formación del poliéter se verifica preferentemente en la reacción de etilen-diamina y/o trietanolamina en exceso con óxido de 1,2-alquileo.
10. 4.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque el óxido de 1,2-alquileo es óxido de propileno y/o óxido de etileno.
- 5.- Un procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en una forma preferente de realización el sistema reactivo comprende esencialmente
15. a) un poliisocianato y
b) un poliol que contiene alrededor del 5 al 50 % en peso de un poliéter con un índice OH inferior a 100 formado en la reacción de un compuesto con más de un átomo de hidrógeno reactivo por molécula y un exceso molar óxido de 1,2-alquileo,
20. y un agente insuflante para la inyección mecánica del sistema.
25. 6.- Un procedimiento de la reivindicación 5, caracterizado porque más particularmente el componente reactivo poliol comprende alrededor del 50 al 95% en peso de poliéteres

5. con pesos moleculares de alrededor de 400 a 600 e índice OH de alrededor de 350 a 400 y alrededor del 50 al 5% en peso de poliésteres con pesos moleculares de alrededor de 2000 a 3500 e índices OH de alrededor de 50 a 90.

7.- Un procedimiento para la preparación de un sistema reactivo de poliuretano para consolidar formaciones geológicas, piedra apilada y masas térreas.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 24 JUN 1975

P.a.

JAIMÉ IZERRA

p. p.

Firmado: JOSE L. MORF