



Int. Cl.: CO.8G

1400

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN SISTEMA POLIURETANICO INSENSIBLE AL AGUA", a favor de la firma alemana BERGWERKSVERBAND GmbH., residente en ESSEN, (Alemania) Frillendorfer Str. 351 (Alemania)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

441755

5. En la patente alemana 1.129.894 se describe un procedimiento para la impermeabilización y la solidificación de formaciones geológicas contra el agua o el gas por medio de poliuretano, el cual consiste fundamentalmente en inyectar a presión en las formaciones que se han de impermeabilizar o solidificar un diisocianato o poliisocianato y un poliol que tenga a lo menos 3 grupos OH reactivos, en mezcla entre sí en un vehículo líquido.

10. Se ha solidificado también por medio de poliuretanos carbonos con tendencia a desbordarse y formaciones orográficas flojas (patente alemana 1.758.185

11- DIC. 1976

CONCEDIDA



y patente alemana 1.784.458). En estos procedimientos se añade al componente de poliol una pequeña cantidad de agua, que provoca la espumación, después de la introducción en la montaña, de la resina de poliuretano

5. que se forma. Esta espumación se basa en la reacción que se desarrolla simultáneamente de grupos de poliisocianato con el agua, formándose CO_2 y derivados de urea.

10. Si estas impermeabilizaciones y solidificaciones con poliuretano han de dar buen resultado, los trabajos necesarios para realizarlas han de efectuarse en montaña seca. El efecto de solidificación o respectivamente de impermeabilización no se alcanza mientras no se ha endurecido la resina líquida introducida en la montaña. Después de esto, la zona abarcada por la
15. resina artificial puede resistir al agua o al gas.

20. En las fisuras o grietas acuíferas los trabajos de solidificación o impermeabilización no pueden efectuarse por los procedimientos conocidos y con las resinas indicadas en ellos, porque el grupo de isocianato de los poliisocianatos reacciona tan violentamente, con formación de derivados de urea y desprendimiento de CO_2 , que la mayoría de los grupos de isocianato se pierden para la formación de poliuretano o bien la resina endurecida que se forma es de poros tan gruesos que
25. carece de firmeza.



140

También en informes emanados de la práctica se señala expresivamente que en los trabajos de solidificación con poliuretano debe mantenerse el agua apartada de la zona montañosa en que se actúa (véase la revista "Glückauf" 108 -1972, fascículo 15, páginas 10 a 13).

- Ahora se ha descubierto sorprendentemente que, contrariamente a los procedimientos descritos y que se emplean en la práctica para la solidificación y la impermeabilización con poliuretano, es posible rellenar, impermeabilizar y solidificar con poliuretano fisuras, hendiduras y grietas en la montaña, porque se ha hallado un sistema poliuretánico que es insensible al agua. Este se compone, de acuerdo con este invento, de un componente de isocianato y un componente de poliol caracterizado por el contenido de un acelerador para la reacción entre los grupos de isocianato y los grupos OH del poliol y por el contenido de un estabilizador de la espuma. Bastan en él adiciones de 0,1 a 2 %, y preferentemente de 0,5 a 1 %, en peso, de acelerador y de 0,5 a 5 % en peso, y preferentemente de 0,5 a 2 % en peso, de estabilizadores de la espuma, respecto a la suma de los pesos de los componentes de partida. En calidad de acelerador entran en cuenta especialmente sales de ácidos carbónicos como por ejemplo, alcoholatos de metal pesado, predominantemente del cobalto, del hierro, del zinc, del manganeso, del cobre y/o del circonio. Ejemplos típicos son:



- el di-2-etilhexoato de hierro
- el di-2-etilhexoato de manganeso
- el di-2-etilhexoato de cobre
- el di-2-etilhexoato de circonio
- 5. el di-2-etilhexoato de cobalto

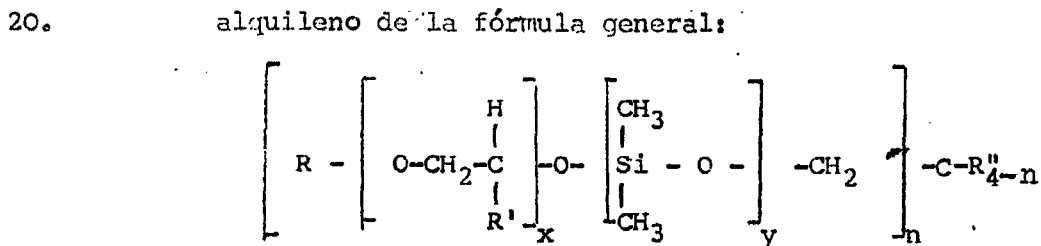
Son además particularmente aptos los alcoholatos de estaño y los alcoholatos de alquil-estaño, como por ejemplo:

- el octoato de estaño (II) y/o
- el versatato de estaño
- 10. el di-2-etilhexoato de di-n-butil-estaño.

Por último, son aptas también ciertas sales metal pesado-alquídicas de ácidos carboxílicos alifáticos, como, por ejemplo:

- el dilaurato de di-n-butil-estaño
- 15. el diacetato de di-butil-estaño
- el dioleato de di-butil-estaño y/o

En calidad de estabilizadores de la espuma que favorecen la estabilización de ésta, son aptos en particular los polímeros en bloque de polidimetilsiloxano-polioxi-
alquileno de la fórmula general:



en la que

- 25. R = radical de hidrocarburo inferior con 1-6 átomos carbónicos y $x > 3$ y < 7 ,

14 OCT. 

$R' = H$ o radical hidrocarburo inferior así como
 $y > 2$ y < 8

$R'' = R'$ con $n = 3 - 5$.

En los ejemplos que siguen se emplearon:

5. Estabilizador A:

$R = C_2H_5$ y $x = 5$

$R' = H$ e $y = 4$

$R'' = R'$ con $n = 3$.

Estabilizador B:

10. $R = C_3H_7$ y $x = 6$

$R' = CH_3$ e $y = 4$

$R'' = R'$ y $n = 5$.

15. Por la fuerte acción catalizante de los compuestos aceleradores sobre la reacción de isocianato/poliol y la influencia estabilizante e hidrofobante de los estabilizadores de la espuma, se reprime hasta tal punto la influencia del agua sobre la mezcla líquida de resina poliuretánica que se evita ampliamente la descomposición del poliisocianato y se logra una impermeabilización y una solidificación fiables en las grietas y los huecos portadores de agua.

20. Por "sistemas poliuretánicos" se entienden en primer término isocianatos y polioles mantenidos separados, que después de su mezcla y de la reacción que así se produce proporcionan poliuretanos utilizables.

25. Se entienden además por "sistemas poliuretánicos" ciertos



productos de reacción a base de isocianatos con polioles en exceso, que en forma de prepolímeros son todavía líquidos y en caso de empleo se hacen reaccionar con los demás polioles pertenecientes al sistema.

5. En calidad de polioles entran en cuenta todos los polioles conocidos en la fabricación de poliuretanos. Son, en particular, poliéterglicoles con peso molecular de 400 a 600 e índice de OH de 350 a 400. Estos polioles se preparan, por ejemplo, mediante reacción de trimetilolpropano con óxido de propileno (que en lo que sigue se designa como "poliol I") o de una mezcla de sacarosa y 1,2-propandiol con óxido de propileno (que en lo que sigue se designa como "poliol II"). A estos polioles pueden añadirse aditivos elastificantes, como el aceite de ricino o poliéterglicoles especiales.
- 10.
- 15.

- El componente de poliol se hace reaccionar como es corriente con los isocianatos, en relación volumétrica más o menos igual. En concepto de isocianatos son utilizables todos los productos corrientemente admitidos que presentan más de un grupo de isocianato por molécula. Ejemplos de ellos son:
- 20.

- el diisocianato de toluileno
 - el diisocianato de hexametileno
 - el diisocianato de difenilmetano (que en lo que sigue se designa como MDI)
- 25.
- y además los prepolímeros con grupos libres de isocianato, hechos de alcoholes polivalentes y diisocianato de oluileno, así como las mezclas de diisocianato de difenilme-



tano con sus isómeros y porciones de núcleo más elevado.

La actuación de un sistema poliuretánico conforme a este invento se ha comprobado en un método de ensayo especial, que se expone detalladamente basándose en el dibujo adjunto:

5.

En un recipiente 1 de 320 mm de diámetro y 420 mm de altura se han practicado en el fondo 16 agujeros de salida 2 de 10 mm de diámetro cada uno. Por el fondo entra además en el recipiente una tubería de 1/2" 3, de 310 mm de longitud. En la pared de esta tubería se hallan 28 agujeros de 4 mm de diámetro cada uno. El extremo de la tubería 3 está cerrado. Por la tapa del recipiente entra en éste una tubería de 1/2" 5, de 100 mm de longitud. Esta tubería presenta en la pared cuatro agujeros de 8 mm de diámetro cada uno y está también cerrada en el extremo.

10.

15.

Se llena el recipiente con trozos de roca 6 de diverso tamaño. Luego se cierra firmemente el recipiente con la tapa por medio de un anillo tensor 7 y una placa de presión 8 suplementaria. Por la tubería 5 de la tapa 4 se introduce agua en el recipiente. Debajo de los agujeros de salida 2 se mide la cantidad de agua y se ajusta la cantidad de paso a 8 litros por minuto.

20.

25.

Después de la regulación del paso de agua, se inyectan en la carga acuífera, por la tubería 3, componentes de resina poliuretánica recién mezclados. A pesar



del constante riego de los trozos de roca 6 con agua, la resina inyectada cierra al cabo de breve tiempo, mientras junto con el agua sale también resina por los agujeros de salida, estos agujeros prácticamente por completo. Se inyecta luego en el recipiente por la tubería 3 más resina hasta que alrededor de los dos tercios del recipiente estén llenos de resina espumada. El recipiente queda entonces bajo la presión de agua de 4,2 bares adyacente a la tubería 5. Al cabo de 24 horas, con empleo de sistemas poliuretánicos conformes a este invento, no se advierte en los agujeros de salida ningún indicio de escape de agua.

Para investigación más minuciosa, se seccionó el recipiente. Se demostró que los resquicios y los huecos de la carga de roca 6 estaban completamente colmados de resina y tan solidificados que se había originado un cuerpo firme de roca y resina endurecida. Una pequeña parte del agua había sido absorbida por el sistema poliuretánico líquido, pues los exámenes del peso específico revelaron que se había producido espumación de la resina en un volumen 5 a 6 veces mayor.

Los ejemplos que siguen muestran que la acción impermeabilizante del sistema poliuretánico de este invento depende del tipo y la cantidad de los aceleradores y estabilizadores añadidos. Se indican por tanto los tiempos respectivos a partir del principio de la inyección después de los cuales no se observó ya ningún escape importante de agua del recipiente.



5. El sistema poliuretánico de este invento es, como se comprende, apropiado no solamente para la impermeabilización y solidificación de formaciones orográficas, sino también en todos los sitios donde interesa rellenar con una espuma de resina sintética huecos húmedos, regados por el agua o incluso llenos de agua.

Ejemplo 1

10. a) Se mezclaron íntimamente y se inyectaron en el recipiente tal como se ha descrito antes volúmenes iguales de MDI y polioli I a los que se había añadido 15 % de aceite de ricino, 0,5 % de dilaurato de dibutil-
15. -estaño y 1 % de estabilizador de la espuma A. Después de 155 segundos cesó prácticamente por completo el escape de agua por los agujeros y cesó del todo al cabo de 24 horas.

20. b) Para comparación, se repitió esta prueba omitiendo el estabilizador de la espuma. Al cabo de 200 segundos cesó el escape de agua, pero empezó otra vez después de 4 horas. Una vez abierto el recipiente se comprobó que las grietas y los resquicios estaban colmados por una resina endurecida muy frágil y fácilmente deleznable. El análisis reveló que esta resina se componía en más del 60 % de derivados de poliurea.



5. c) Para ulterior comparación, se repitió el Ejemplo 1, a), omitiendo el acelerador. Se interrumpió la prueba después de un período de inyección de 12 minutos, porque no se había conseguido ninguna obturación de los agujeros de salida.

Ejemplo 2

10. Se mezclaron íntimamente y se inyectaron de la manera que se ha descrito antes en el recipiente atravesado por el agua volúmenes iguales de TDI y poliol II a los que se había añadido 15 % de aceite de ricino, 0,8 % de octoato de estaño (II) y 1 % de estabilizador de la espuma B. Al cabo de 102 segundos se había logrado la obturación de los agujeros de salida. Tampoco pudo observarse escape de agua por los agujeros de salida
15. después de 24 horas bajo una presión de agua de 5,5 bares.

Ejemplo 3

20. Se mezclaron íntimamente y se inyectaron en el recipiente irrigado por el agua volúmenes iguales de HMDI y poliol I a los que se había añadido 0,5 % de di-etil-hexoato de di-n-butil-estaño y 1,3 % de estabilizador de la espuma A. Al cabo de 130 segundos se había logrado la obturación de los agujeros de salida. Tampoco se observó escape de agua después de 24 horas.



140

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de patente alemana nº P 24 48 958.5 del 15 de Octubre de 1974.

5. 1.- Procedimiento para preparar un sistema poliuretánico insensible al agua, constituido por un componente de isocianato y un componente de poliol y caracterizado por constituirse la composición de isocianato y poliol precursora del poliuretano con un contenido de un acelerador catalizador de la reacción entre los grupos de isocianato y los grupos OH de poliol, y un contenido de un estabilizador de la espuma.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la composición precursora de poliuretano comprende de 0,1 a 2% en peso, y preferentemente de 0,5 a 1 % en peso, de acelerador, así como de 0,5 a 5 % en peso, y preferentemente de 0,5 a 2% en peso, de estabilizadores de la espuma.
15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en calidad de acelerador se seleccionan preferentemente sales de ácidos carbónicos.
20. 4.- Procedimiento para preparar un sistema poliuretánico insensible al agua.
25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 12 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de los



dibujos reglamentarios.

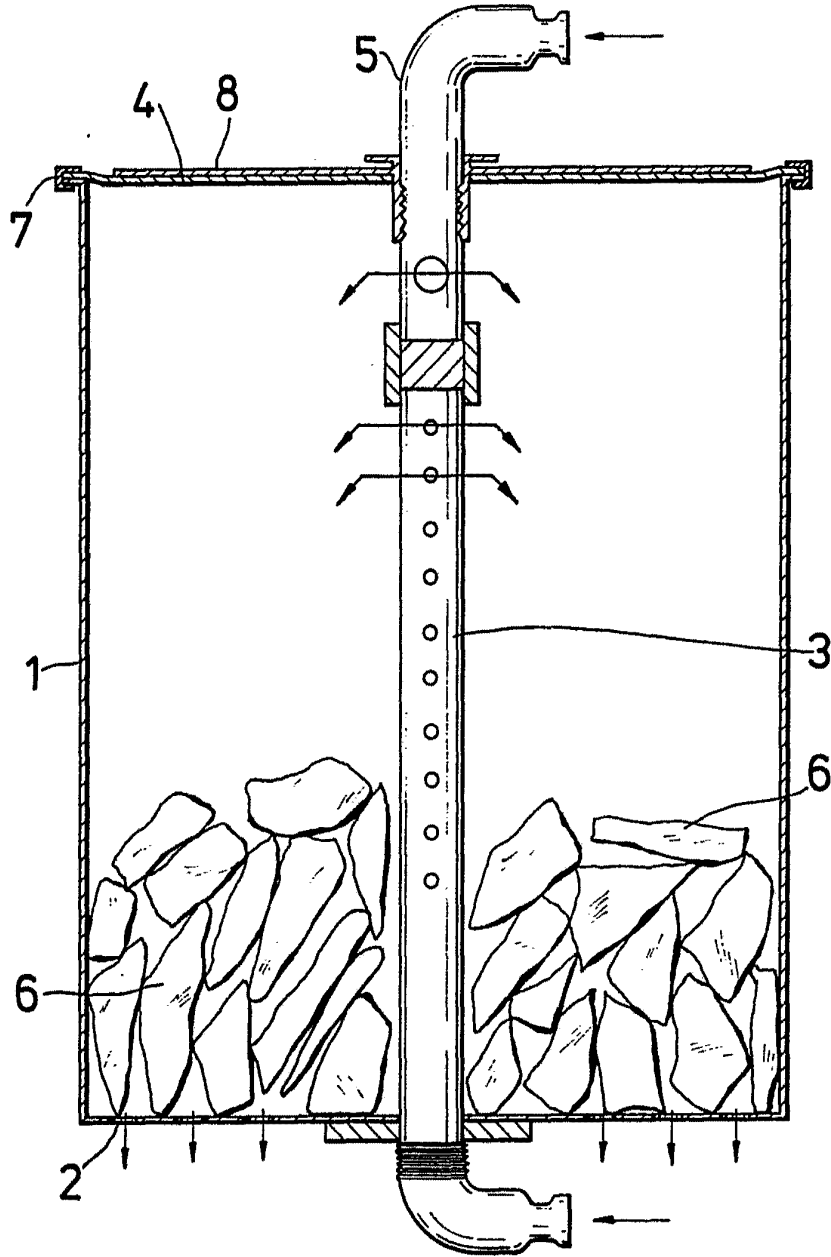
Madrid, a 14 Octubre 1975

p.a.

JAIMÉ ISERN
p. p.
[Handwritten signature]

Firmado: JOSE L. MORA

Case A/B 1657/75



Madrid, a 14 OCT. 1975

p.a. *[Signature]*
JAIME IZERRA