



10 ES	11	NUMERO	10 A 1
	21		
	22	FECHA DE PRESENTACION	

457.905

PATENTE DE INVENCION

F.C. 8.VII.78

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 677.355	15 de Abril 1.976	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09K // E02D	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UNA COMPOSICION PARA EL TRATAMIENTO DE FORMACIONES TERRESTRES"

71 SOLICITANTE (S) AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Berdan Avenue, Township of Wayne, Esta de New Jersey, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES) WILLIAM J. CLARKE

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO
--

- 5 JUL. 1978

Concedido el presente en virtud de acuerdo con los datos que aparecen en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA.

Esta invención se refiere a un procedimiento de obtención de una composición útil para el tratamiento de formaciones terrestres, a base de una dispersión acuosa de acrilamida, metilénbisacrilamida y tierra de diatomeas natural no calcinada.

Durante varios años se catalizaron e inyectaron en formaciones terrestres mezclas de acrilamida y metilénbisacrilamidas dispersadas en un medio acuoso en el que la solución acuosa se catalizaba con una cantidad suficiente del catalizador de polimerización para hacer que la mezcla de acrilamida monomérica y bisacrilamida monomérica formara un material substancialmente gelificado en la formación terrestre y por lo tanto bloqueara la permeación de agua en el área del gel. Las soluciones acuosas de esta mezcla de monómero se han utilizado con varios aditivos para lograr diversos efectos en las formaciones terrestres. Estos usos varían desde la estabilización del suelo, impermeabilización de superficies de hormigón o mampostería, composiciones de cemento hidráulico, para la prevención de pérdidas de gas durante las operaciones de perforación de gas y otras perforaciones tal como en los pozos de petróleo o similares.

La presente invención está dentro del campo de tratamiento de formaciones terrestres, y más particularmente, las formaciones terrestres alrededor de conexiones de cloacas sanitarias que están rellenas con dicho gel para controlar las infiltraciones de agua subterránea. La invención cubre también dicho gel en una aplicación para el suelo en seco en el que no hay agua en la conexión de cloacas de tormentas y el suelo alrededor de la cloaca está seco.

La idea de utilizar mezclas de acrilamida y metilénbisacrilamida en soluciones acuosas para la estabilización del suelo se desarrolló a comienzos de 1950. Se hace referencia

a las Patentes Norteamericanas Nº 2.801.983, 2.801.984; 2.809.985; 2.868.753; 2.940.729; 3.056.757; 3.136.360 y 3.223.163.

Esta invención proporciona una composición que comprende una solución acuosa que contiene desde aproximadamente 5% hasta aproximadamente 20%, en peso, basado en el peso total de la solución de una mezcla de (A) desde aproximadamente 80% a 99,5%, en peso, de acrilamida monomérica y de manera correspondiente (B) desde aproximadamente 20% a 0,5% en peso, de metilénbisacrilamida monomérica en la que los porcentajes en peso de dichos monómeros igualan el 100% y (C) desde aproximadamente 4% a 20%, en peso, de una tierra de diatomeas natural no calcinada, 80% de la cual, que tiene un tamaño de partícula comprendido entre $2\ \mu$ y $10\ \mu$ y el porcentaje en peso de dicha tierra de diatomeas está basada en el peso total de la solución. Esta invención provee también un procedimiento para usar esta composición en estado catalizado para el tratamiento de formaciones terrestres. Esta invención provee también composiciones de materia que contienen las mezclas de los monómeros en solución acuosa que contiene dicha tierra de diatomeas natural no calcinada en conjunto con una sal de metal inorgánica, hidrata soluble en agua en la que dicho metal está seleccionado del grupo que consiste en metales alcali-notérreos, aluminio y cromo en ciertos porcentajes.

La acrilamida monomérica se utiliza en combinación con la metilénbisacrilamida monomérica en una relación de peso de entre aproximadamente 80% a 99,5%: 20% a 0,5% respectivamente donde estos porcentajes se dan en peso e igualan 100%. Se prefiere utilizar la acrilamida en una relación de peso que varía entre 85% y 96% y la metilénbisacrilamida de manera correspondiente entre aproximadamente 15% y 48%. Para obtener resultados óptimos, la acrilamida se utiliza en una relación en peso de 95% y la metilénbisacrilamida se utiliza de manera correspondiente en una relación en peso de 5% donde los porcentajes están

siempre basados en el peso total de los dos materiales monoméricos. La cantidad de la mezcla de estos monómeros en la solución acuosa puede variar entre aproximadamente 5% y 20%, en peso, basado en el peso total de la solución de la mezcla de monómero en el agua. Se prefiere utilizar entre aproximadamente 8% y 15%, en peso, de los monómeros basado en el peso total de la mezcla de monómero en solución. La mezcla de la acrilamida monomérica y la metilencrilamida monomérica es un material que se obtiene en el comercio y se designa como AM-9 para abreviar. Cyanamid AM-9 es una marca utilizada por American Cyanamid Company, para identificar su lechada química.

La tierra de diatomeas utilizada en la composición de la presente invención es una tierra de diatomeas natural no calcinada, 80% de la cual, tiene un tamaño de partícula comprendido entre aproximadamente 2μ y 10μ y se utiliza en una cantidad que varía entre aproximadamente 4% a 20% en peso basado en el peso total de la solución de AM-9. Cuando se recupera primero un material de tierra de diatomeas de la naturaleza, se lava y se vende con sus propiedades naturales o se calcina para cambiar sus propiedades. Cuando el material de tierra de diatomeas debe ser calcinado, se introduce en un horno y el horno se calienta a una temperatura que varía entre aproximadamente 926°C y $1037,78^{\circ}\text{C}$, por un período de tiempo que varía entre aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 60 minutos. Durante esta etapa de calcinación, los materiales orgánicos contenidos dentro de la tierra de diatomeas natural se queman y el tamaño de partículas de la tierra de diatomeas cambia. El tamaño de partícula aumenta como resultado de la etapa de calcinación. Las propiedades de superficie de la tierra de diatomeas cambian también durante la etapa de calcinación lo que hace que el material calcinado se molidifique de una dispersión en agua muy rápidamente. La tierra de diatomeas no calcinada se asienta muy lentamente en agua en compara-

ción con la tierra de diatomeas calcinada. Este cambio en las propiedades de superficie de la tierra de diatomeas hace que se solidifique muy rápidamente el equipo de lechada que se utiliza en el campo. Para los propósitos de la presente invención, se necesita un sistema de tierra de diatomea que no se solidifique para dar un sistema práctico para poder aplicar esta lechada química a las conexiones de cloacas en el campo. Es una teoría que durante la etapa de calcinación en horno secador las propiedades de superficie de la tierra de diatomeas cambian, las partículas se aglomeran y su área de superficie se reduce. Estas partículas de tierra de diatomeas más grande filtran los sólidos no disueltos de la solución MA-9 y permiten que la solución restante penetre más dentro de la masa estabilizada; aumentando de tal modo la pérdida de fluido.

En la Patente Norteamericana nº 3.136.360 a nombre de Ramos y McLaughlin, los materiales de diatomeas, revelados son materiales de tierra de diatomeas calcinado y utilizan estos materiales porque están interesados en aumentar substancialmente la pérdida de fluido de su composición en las formaciones terrestres que tratan. Cuando se utilizan tamaños de partículas más grandes que tierra de diatomeas calcinada, la tendencia a "cegarse" es mínima, y por lo tanto, los fluidos pueden penetrar a través del tamaño de partícula de los aglomerados y esto da como resultado una pérdida de fluido aumentada. La expresión "cegarse" se utiliza para identificar la situación en la que se rellenan los huecos con partículas pequeñas y por lo tanto se evita que el fluido se pierda. El uso de la tierra de diatomea calcinada de tamaño de partícula más grande, mejora marcadamente la penetración de la solución AM-9 a la formación terrestre mientras que cuando se usa un material de tierra de diatomea no calcinada de un tamaño de partícula mucho menor, la composición total ciega los huecos rellenándolos y reduce la penetración. La

composición total, una vez cegada, permanece donde se inyecta en la formación terrestre, y se gelifica allí debido a la presencia del material catalítico y el gel resultante protege las cañerías de las cloacas. Ramos y otros manifiestan que utilizan el material coadyuvante de filtro inerte en agua finamente dividido en cantidad suficiente para aumentar substancialmente la pérdida de fluido de dicha composición en la formación a ser tratada. Ramos y otros utilizan porcentajes relativamente pequeños de su material de tierra de diatomeas calcinado. La cantidad más grande que Ramos y otros utilizan es de 10 gramos lo cual calculado es de aproximadamente 1% basado en una solución total de 1.000 gramos. Esta cantidad menor que Ramos y otros utilizan es 0,75 gramos lo cual es aproximadamente 0,075%. Estas cantidades se muestran en la Tabla I de la Patente de Ramos y otros antes citada. Ramos y otros, por lo tanto, utiliza porcentaje menores de material de tierra de diatomeas calcinada de tamaño de partícula más grande mientras que en la presente invención se utilizan cantidades muy superiores de tierra de diatomeas no calcinada de un tamaño de partícula menor con un propósito completamente distinto, es decir, reducir la penetración y mantener la composición en donde se requiere hasta que sea gelificado y, por lo tanto, proteger las cañerías de las cloacas que rodean para evitar la infiltración de agua subterránea. La cantidad de tierra de diatomeas natural no calcinada utilizada en la composición de la presente invención varía entre aproximadamente 4% y 20%, en peso, basado en el peso total de la solución AM-9. Se prefiere utilizar entre aproximadamente 8% y 15% del material de tierra de diatomeas no calcinada, en peso, basada en el peso total de la solución acuosa AM-9.

En lo que precede se hace referencia a la Patente Estadounidense nº 3.056.757 que revela y reivindica el uso de ciertas sales metálicas solubles en agua hidratadas inorgánicas

y en una solución de AM-9 en la que dicho metal está seleccionado del grupo que consiste en metales alcalinotérreos, aluminio y cromo y dicha sal está presente en una relación de peso de dicha mezcla de monómero a dicha sal en la gama comprendida entre aproximadamente 1:1,5 a aproximadamente 1:12 respectivamente. Esto significa que cuando hay un 5% de AM-9 en la solución acuosa, uno puede utilizar tan poco como 7,5% de la sal en la solución. La cantidad superior de sal de metal que puede utilizarse en la composición de la presente invención puede ser tan elevada como aproximadamente 240% en peso, basado en la cantidad total de la mezcla de monómero presente en la solución. La Patente antes citada muestra el uso de porcentajes que varían entre aproximadamente 0% a aproximadamente 40% en peso, de cloruro de calcio basado en el peso total del gel del AM-9.

La sal de metal soluble en agua, hidratada, sólida, inorgánica, tal como cloruro de calcio que se utiliza en combinación con dicha tierra de diatomeas se utiliza de preferencia en una cantidad que varía entre 5% y 10%, en peso, basado en el peso total de la solución acuosa de la mezcla de monómeros.

El catalizador utilizado en la composición de la presente invención justo antes de su uso e inyección en la formación terrestre puede ser cualquiera de una pluralidad de catalizadores bien conocidos y combinados de catalizadores que sea han utilizado con composiciones de AM-9 en un período de años. Uno de los sistemas de catalizadores utilizados más frecuentemente es el sistema redox que comprende una mezcla de persulfato de amonio y tiosulfato de sodio a una mezcla de persulfato de amonio y bisulfito de sodio. La cantidad de catalizador utilizado puede variar considerablemente dependiendo del tipo de gel que se desea producir y de la velocidad de la gelificación. Estos gels pueden formar lechadas, un sólido gomoso sólido espeso o un sólido rígido. Ordinariamente, se utiliza-

rían aproximadamente 0,01% a aproximadamente 10,0% en peso, basado en el peso total de la mezcla de monómero polimerizable. Se prefiere utilizar aproximadamente 1% a aproximadamente 2% en peso, de una misma base. Si se desea, puede utilizarse cualquiera de una cantidad de catalizadores de peróxido convencionalmente asequeables como material catalítico para la polimerización de la mezcla de monómero; tal como peróxido de benzoílo, hidróxido butil terciario, butilhidroperóxido terciario y similares. La Patente Estadounidense 2.940.729 ilustra una cantidad de materiales catalíticos adicionales que pueden utilizarse en la composición de la presente invención inmediatamente antes de su uso.

El tipo de material terrestre que puede tratarse con la composición de la presente invención puede ser arena, caolinita, arcilla Ventura, tierra superficial de Connecticut y similares. Cuando las composiciones de la presente invención se utilizan cerca de tuberías de cloacas; más particularmente, tuberías de cloacas de tormenta, tales tuberías deben estar frecuentemente incrustadas en piedra triturada. Es en tal aplicación que el cloruro de calcio pueda ser más eficaz ya que el uso de cloruro de calcio en combinación con la tierra de diatomeas natural no calcinada permite el control del encogimiento en la aplicación de suelo seco en el que no hay agua y en la conexión de cloaca de tormenta en donde el suelo o piedra triturada alrededor de la conexión de cloaca está seco. La tierra de diatomeas natural no calcinada utilizada en la composición de la presente invención proporciona una resistencia aumentada al gel producido finalmente in situ, especialmente cuando se usa en formaciones terrestres compuestas principalmente de piedra triturada, conexiones de cloaca incrustadas en dicha piedra triturada.

De modo que el concepto de la presente invención pueda comprenderse más completamente, se dan los siguientes Ejemplos en los que todas las partes se dan en peso a menos que se

indique lo contrario.

EJEMPLO 1

5 En un recipiente de mezclado adecuado, se introdu-
ce 342 partes de agua, 95 partes de acrilamida monomérica, 5 par-
tes de metilénbisacrilamida, 8 partes de dimetilaminopropionitri-
lo y 50 partes de un material de tierra de diatomeas natural no
10 calcinado que puede adquirirse en el comercio que tiene un tama-
ño de partícula de aproximadamente 80% entre 2μ - 10μ . Los cua-
tro materiales se mezclan conjuntamente para hacer una mezcla
substantialmente homogénea. En un recipiente de mezclados
separados se introducen 440 partes de agua, 50 partes del mismo
tipo de tierra de diatomeas no calcinada y se introducen en el
primer tanque de mezclado y 10 partes de persulfato de amonio.
15 Los ingredientes en el segundo tanque de mezclado se mezclan
profundamente en conjunto para producir una suspensión estable
substantialmente homogénea. Las dos mezclas se retiran separa-
damente de sus tanques de mezclado se mezclan conjuntamente jus-
to antes del tiempo en que se inyectan a la formación del suelo
alrededor de una conexión de cloaca para dirigir la infiltración
20 de agua subterránea dentro de la conexión. La temperatura del
suelo es de aproximadamente $15,56^{\circ}\text{C}$ y el tiempo de gelificación
a esta temperatura es de aproximadamente 30 seg. El resultado
es que las conexiones de cloaca están incrustadas en la piedra
triturada, la lechada requerida con la viscosidad aumentada, que
25 tiene la resistencia requerida y la acción de cegado necesario
para hacer que la lechada se gelifique íntimamente en la conexión
de cloaca.

EJEMPLO 2

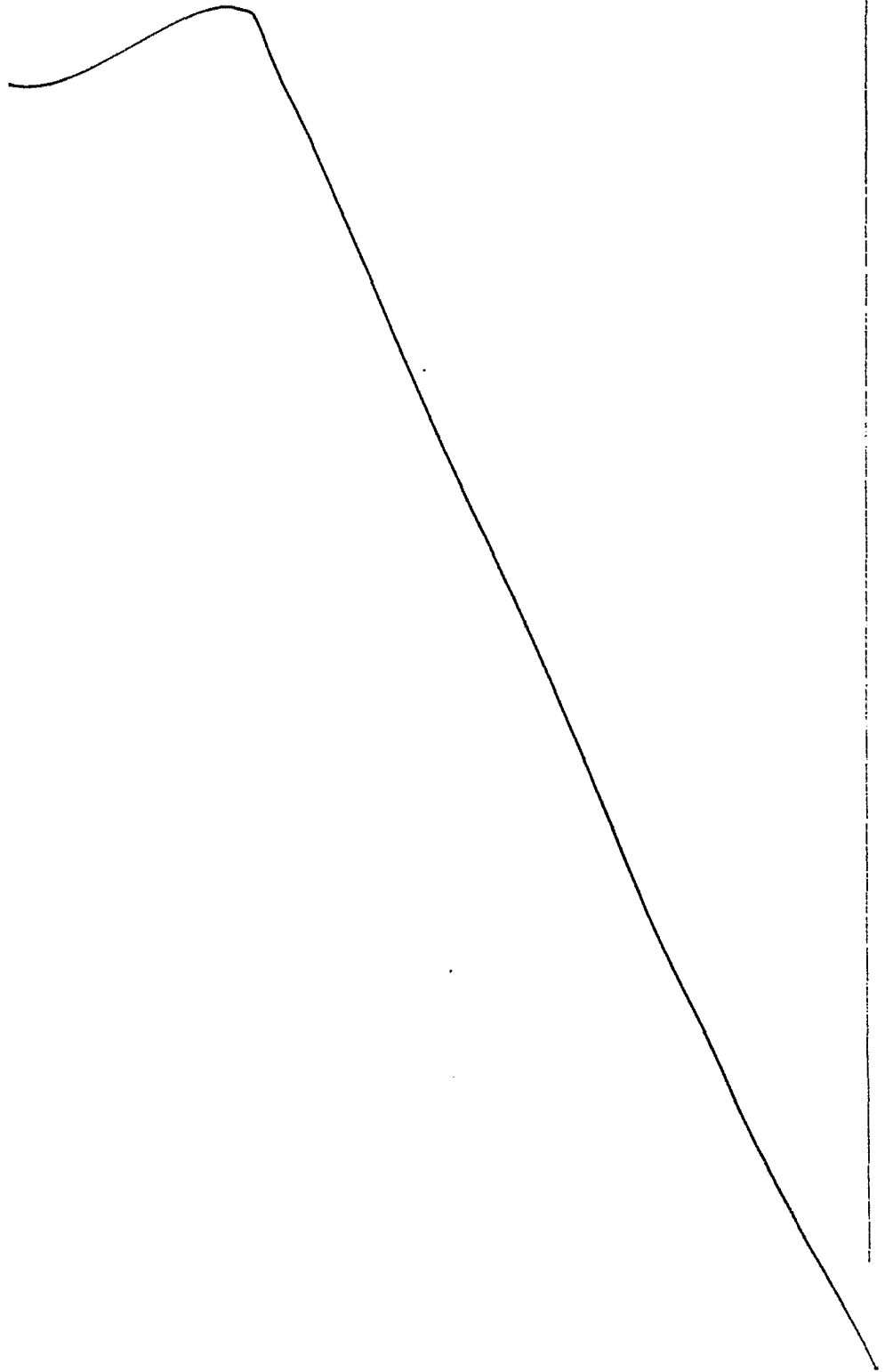
30 En un recipiente de mezclado adecuado se introdu-
cen 266 partes de agua, 95 partes de acrilamida monomérica, 5

partes de metilenbisacrilamida, 4 partes de dimetilaminopropionitrilo, 100 cloruro de calcio y 30 partes de tierra de diatomeas natural no calcinada que tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 80%, entre 2 a 10 μ . Los componentes se mezclan cuidadosamente conjuntamente para hacer una suspensión estable. En un recipiente de mezcla separado, se introducen 353 partes de agua, 8 partes de persulfato de amonio, 100 partes de cloruro de calcio y 40 partes del mismo material de tierra de diatomeas natural no calcinada que puede adquirirse en el comercio, utilizado en el primer tanque que tiene un promedio de tamaño de partícula aproximadamente 80%, entre 2 μ y 10 μ . Los contenidos del segundo recipiente de mezclado se mezclan cuidadosamente para producir una suspensión estable. Los contenidos de los dos recipientes de mezclado se mezclan luego conjuntamente, en el momento de ser usados, y se introducen en la formación terrestre que tiene una temperatura de aproximadamente 15,56°C, y la composición gelifica en aproximadamente 20 segundos. La lechada resultante tiene una viscosidad de resistencia aumentada y una acción cegante de modo que hace que la lechada se gelifique íntimamente a la conexión de cloaca.

A las composiciones de la presente invención pueden agregarse sólidos inertes o activos, incluyendo polímeros, copolímeros, agentes de ligaduras cruzadas, inhibidores, inhibidores de raíz, estabilizadores de la vida de almacenamiento para el líquido AM-9 y similares. Esto se hace para aumentar la utilidad del sistema de lechada de base AM-9 para controlar la infiltración en las conexiones de cloaca, para controlar el flujo de agua subterránea, estabilizar sólidos y aumentar la resistencia de los suelos estabilizados.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son

susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES
=====

5 1. Procedimiento de obtención de una composición para el tratamiento de formaciones terrestres, caracterizado porque se disuelve en agua de 5 a 20% en peso, basado en el peso total de la solución, de una mezcla de (A) aproximadamente 80% a 99,5%, en peso, de acrilamida monomérica y de manera correspondiente (B) de aproximadamente 20% a 0,5% en peso de metilénbisa-
10 crilamida monomérica en donde los porcentajes en peso de dichos monómeros totalizan 100%, y (C) de aproximadamente 4% a 20%, en peso, de una tierra de diatomeas natural no calcinada, 80% de la cual tiene un tamaño de partícula comprendido entre aproximadamente 2 μ y 10 μ , estando basado el porcentaje en peso de dicha tierra de diatomeas en el peso total de la solución.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se disuelve la mezcla de monómero en una cantidad de 10% a 15%, en peso.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de acrilamida es de aproximadamente 85% a 96%, y la cantidad de metilénbisacrilamida es, de manera correspondiente, de aproximadamente 15% a 48%.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la mezcla de monómeros se disuelve en una cantidad de aproximadamente 10% a 15% en peso, basado en el peso total de la solución.

25 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora una cantidad eficaz de catalizador a la mezcla de monómero.

6

5 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha tierra de diatomeas está presente en una cantidad comprendida entre aproximadamente 5% y 10% en peso basado en el peso total de la solución acuosa de mezcla de monómero.

10 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora en la solución acuosa una sal de metal soluble en agua, hidratada, inorgánica donde dicho metal está seleccionado del grupo que consiste en metales alcalino-térreos, aluminio y cromo y dicha sal está presente en una relación de peso de dicha mezcla de monómero a dicha sal en la gama de entre aproximadamente 1:1,5 a 1:12 respectivamente.

15 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicha sal de metal soluble en agua, hidratada, inorgánica es cloruro de calcio.

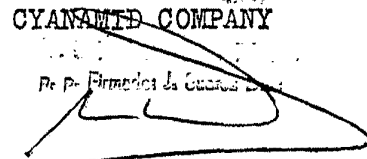
20 9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicha sal de metal soluble en agua, hidratada, sólida, inorgánica se combina con dicha tierra de diatomeas en una cantidad de aproximadamente 5% a 10% en peso, basado en el peso total de la solución acuosa de mezcla de monómero.

25 10. "Procedimiento de obtención de una composición para el tratamiento de formaciones terrestres", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 2 de Mayo 1970
AMERICAN CYANAMID COMPANY

Per. p. Firmados de Guano S. A.



de