

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 809 123**

51 Int. Cl.:

C09K 8/02 (2006.01)

E21D 9/06 (2006.01)

C09K 8/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2016 PCT/EP2016/050837**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2016 WO16113421**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2016 E 16701577 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2020 EP 3245269**

54 Título: **Composiciones de formación de espuma con un material inorgánico en forma de partículas**

30 Prioridad:

15.01.2015 EP 15290008

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.03.2021

73 Titular/es:

**IMERTECH SAS (100.0%)
43, quai de Grenelle
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**GREENHILL-HOOPER, MICHAEL;
COLLARD, GILLES;
NEETHLING, STEPHEN JOHAN y
BRITO PARADA, PABLO RAFAEL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 809 123 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de formación de espuma con un material inorgánico en forma de partículas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones acuosas para formar espumas. Las espumas se pueden usar en una variedad de aplicaciones como, por ejemplo, en la excavación de túneles (perforación, taladrado). La invención se refiere además al uso de materiales inorgánicos en forma de partículas en la formación de espumas, y procedimientos para mejorar la estabilidad de la espuma.

Antecedentes de la invención

10 Las espumas acuosas se emplean durante la excavación de túneles de gran diámetro a través de suelos arcillosos utilizando máquinas perforadoras de túneles (TBM). Las espumas se usan como un medio para agregar fluidos para llenar la cámara de perforación y ayudar a mantener la presión sin agregar demasiada agua. Además, ayudan a evitar que la arcilla obstruya el cabezal de corte de la máquina y también las cintas transportadoras que sacan la escombra excavada. El mecanismo de cómo funciona la espuma no se entiende bien, pero parece que la espuma evita que los grumos de arcilla entren en contacto entre sí, diluye la arcilla y evita que los grumos se hidraten hasta el punto en que
15 la arcilla se vuelva pegajosa. También se cree que la espuma actúa como lubricante.

Los documentos WO2004/025080, US 2004/110643, US 5 858 928 y US 2004/005987 divulgan diversos fluidos de perforación acuosos para formar una espuma que comprende al menos un tensioactivo y aditivos adicionales.

20 Un problema con las espumas estabilizadas con tensioactivo es que, al entrar en contacto con la arcilla, el tensioactivo y el agua asociada con la espuma son atraídos y adsorbidos por la arcilla de alta área de superficie y el resultado es una vida mucho más corta para la espuma debido al colapso. Esto lleva a que se requieran grandes cantidades de espuma para reemplazar la espuma colapsada, lo cual causa problemas con la evacuación de líquidos desde el orificio perforado, el requisito de suministro rápido de espuma al orificio perforado, y para suministrar y mantener grandes cantidades de composición de espuma en el sitio de perforación. Además, después del tiempo de inactividad de la máquina perforadora de túneles, a menudo se descubre que la espuma se ha descompuesto al arrancar la TBM.

25 El documento WO 01/12952 A1 divulga una solución acuosa espumada para su uso en excavaciones de túneles, que contiene un tensioactivo aniónico y un condensado de sulfonato de β -naftaleno -formaldehído (BNS). En este caso se requieren cantidades muy grandes de solución de tensioactivo, presumiblemente debido a la falta de estabilidad de la solución espumada.

Por lo tanto, el estado de la técnica constituye un problema.

30 Breve descripción de la invención

La presente invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

35 En particular, la presente invención se realiza mediante una composición acuosa para formar una espuma; la composición comprende un tensioactivo y un material inorgánico en partículas, como se define en las reivindicaciones, y opcionalmente uno o más polímeros, tales como polímeros acondicionadores de suelo y/o polímeros que aumentan la viscosidad, y/o agentes anti- asentamiento. Según ciertas formas de realización de la presente invención, los tensioactivos en la composición acuosa se absorben sobre el material inorgánico en partículas. Según la presente invención, se ha encontrado que la estabilidad de la espuma aumenta en comparación con las composiciones de la técnica anterior. Se cree que la estabilidad mejorada es causada por la presencia del material inorgánico en partículas.

40 Según una forma de realización, el tensioactivo de la composición de la invención puede comprender uno o más tensioactivos aniónicos, o uno o más tensioactivos catiónicos, o uno o más tensioactivos anfóteros, o uno o más tensioactivos no iónicos, una o más aminas de ácidos grasos, o cualquier combinación de los mismos. Tales tensioactivos son particularmente útiles en la aplicación como espumas de perforación de túneles.

De acuerdo con una forma de realización, el tensioactivo es un tensioactivo aniónico tal como, por ejemplo, una sal de sodio de un sulfato de alcohol etoxilado de C₁₂ a C₁₄ tal como, por ejemplo, lauril éter sulfato de sodio.

45 Según una forma de realización, el tensioactivo es un tensioactivo catiónico como, por ejemplo, un haluro de alquil trimetilamonio tal como bromuro de tetradecil trimetilamonio o cloruro de dicododimetilamonio, o metosulfato de sebo-étil hidroxietilamonio dihidrogenado, o un éster de amonio cuaternario polimérico.

El material inorgánico en forma de partículas es talco; por ejemplo, talco microcristalino, talco macrocristalino, talco microlaminar o una mezcla de los mismos.

50 Según una forma de realización, el material inorgánico en forma de partículas tiene un d₅₀ de 10 μ m o inferior, tal como 5 μ m o inferior, de modo que varía de 0.5 a 3.0 μ m, tal como aproximadamente 1.0 μ m o aproximadamente 2.0 μ m; por ejemplo, es un talco que tiene un d₅₀ de 10 μ m o inferior, como 5 μ m o inferior, de modo que varía de 0.5 a 3.0

µm, como aproximadamente 1.0 µm o aproximadamente 2.0 µm. Se descubrió que estas partículas tenían propiedades particularmente ventajosas.

Según una forma de realización, la relación de tensioactivo a agua está en el intervalo de 0.05 a 5% en peso. Se encontró que tales niveles de tensioactivo condujeron a espumas particularmente estables.

- 5 Según una forma de realización, la relación de polvo inorgánico en forma de partículas a agua está en el intervalo de 1 a 60% en peso. Se descubrió que tales niveles de polvo inorgánico en forma de partículas conducían a espumas particularmente estables, y que el nivel de tensioactivo utilizado podía reducirse al mismo tiempo.

- 10 La relación en peso de polvo inorgánico en forma de partículas a tensioactivo está en el intervalo de 500:1 a 1:1. Se descubrió que tales niveles de material inorgánico en forma de partículas condujeron a espumas particularmente estables, y que el nivel de tensioactivo utilizado podría reducirse al mismo tiempo. Según algunas formas de realización, la relación en peso de polvo inorgánico en forma de partículas a tensioactivo está en el intervalo de 250:1 a 2:1, como por ejemplo en el intervalo de 150:1 a 5:1, como por ejemplo aproximadamente 100:1, o aproximadamente 100:3, o aproximadamente 30:1.

- 15 De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, la composición acuosa puede comprender un contaminante como, por ejemplo, arcilla.

También es parte de la presente invención el uso de un mineral inorgánico en forma de partículas, como se divulga en las reivindicaciones, en la preparación de una espuma para la excavación de túneles, o en otras aplicaciones de uso final que usan espumas acuosas, como en la preparación de una espuma para usar en cosméticos.

- 20 También es parte de la presente invención un procedimiento para la prevención de la obstrucción de un aparato de perforación ancho en la perforación de un túnel por escombra excavada, que comprende el uso de un material inorgánico en forma de partículas, como se describe en las reivindicaciones, en una espuma acuosa.

- 25 También es parte de la presente invención un procedimiento para preparar una composición acuosa de acuerdo con la invención, que comprende las etapas de proporcionar un tensioactivo, proporcionar un material inorgánico en forma de partículas, como se divulga en las reivindicaciones, proporcionar agua, opcionalmente, proporcionar uno o más polímeros, tales como polímeros acondicionadores de suelos, y/o polímeros que aumentan la viscosidad y/o agentes anti-sedimentación, y mezclar los componentes provistos en cualquier orden. De acuerdo con esta forma de realización, la mezcla puede llevarse a cabo en cualquier orden deseado. Por ejemplo, el tensioactivo proporcionado se puede mezclar primero con agua, y el material inorgánico en forma de partículas se puede mezclar más tarde. Por ejemplo, el material inorgánico en forma de partículas proporcionado se puede mezclar primero con agua, y el tensioactivo se puede mezclar más tarde. Por ejemplo, el material inorgánico en forma de partículas y el tensioactivo pueden combinarse en estado seco y agregarse al agua. Por ejemplo, cualquiera de los componentes opcionales proporcionados puede mezclarse en cualquier etapa, en estado seco, húmedo o acuoso.

- 35 También es parte de la presente invención un procedimiento para estabilizar una espuma acuosa, que comprende las etapas de proporcionar un tensioactivo, proporcionar un material inorgánico en forma de partículas, como se divulga en las reivindicaciones, opcionalmente, proporcionar uno o más polímeros, tales como polímeros acondicionadores de suelos, y/o polímeros que aumentan la viscosidad y/o agentes anti-sedimentación, y mezclar dichos componentes en una espuma acuosa. Dichos componentes provistos pueden mezclarse en la espuma en cualquier orden.

También es parte de la presente invención el uso de tensioactivo y material inorgánico en forma de partículas para estabilizar una espuma acuosa.

- 40 También es parte de la presente invención una composición que comprende un tensioactivo y un material inorgánico en forma de partículas y, opcionalmente, uno o más polímeros, tales como polímeros acondicionadores de suelos, y/o polímeros que aumentan la viscosidad y/o agentes anti-sedimentación, en donde dicha composición comprende 5 % en peso de agua o menos; como, por ejemplo, 3% en peso de agua o menos; como, por ejemplo, 1% en peso de agua o menos; como, por ejemplo, 0.5% en peso de agua o menos; como, por ejemplo, 0.3% en peso de agua o menos; como, por ejemplo, 0.1 % en peso de agua o menos. Por ejemplo, la composición puede estar esencialmente seca. Según una forma de realización, dicha composición seca puede comprender talco como material inorgánico en forma de partículas y el tensioactivo es un tensioactivo catiónico, tal como bromuro de tetradecil trimetilamonio o cloruro de dicodimetilamonio.

- 50 Se entiende que la siguiente descripción se refiere a formas de realización ejemplares de la presente invención y no limitará el alcance de las reivindicaciones.

Descripción detallada de la invención

La presente invención de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas proporciona una composición acuosa para la formación de una espuma, en particular una espuma para usar en la excavación de túneles. Las espumas acuosas se usan en la excavación de túneles en fondo subterráneo arcilloso para ayudar a evacuar la escombra excavada. Se

crea que las espumas ayudan a evitar que los grumos de arcilla entren en contacto entre sí y formen aglomerados que pueden obstruir el sistema de evacuación.

De acuerdo con la presente invención, se descubrió que se pueden formar espumas más estables mediante la adición de materiales inorgánicos en forma de partículas a las composiciones formadoras de espuma acuosas. En particular, se descubrió que las espumas formadas según la presente invención no colapsan tan fácilmente como las espumas del estado de la técnica y mantienen su estructura espumosa durante un período de tiempo más largo. Mientras que, en las pruebas de laboratorio, se descubrió que las espumas del estado de la técnica pierden aproximadamente el 80% o más de su masa inicial por el drenaje de agua dentro de los 10 minutos posteriores a la formación, se descubrió que las espumas formadas de acuerdo con la presente invención mantienen hasta el 90% de su masa inicial masa después de 60 minutos. Estos valores se obtuvieron utilizando el procedimiento descrito en la sección de Ejemplos de la presente descripción.

Sin pretender vincularse a una teoría, se cree que los materiales inorgánicos en forma de partículas permanecen en la interfaz agua-aire de las burbujas de espuma para mejorar la estabilidad de la espuma. Por lo tanto, la relación de tensioactivo a material inorgánico en forma de partículas necesita ser equilibrada. Cuando hay demasiado tensioactivo, se absorbe en el material inorgánico en forma de partículas y hace que se mueva a la fase acuosa, lejos de la interfaz. En una forma de realización particular, el tensioactivo está por encima de la concentración crítica de micelas para una buena formación de espuma.

Según la presente invención, los tensioactivos se absorben sobre los materiales inorgánicos en forma de partículas en la composición acuosa. Tales tensioactivos también se conocen como colectores. Por ejemplo, un tensioactivo catiónico puede adherirse a una superficie cargada negativamente de una partícula inorgánica, como el talco.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición acuosa para formar una espuma; la composición comprende un tensioactivo, un material inorgánico en forma de partículas y, opcionalmente, uno o más polímeros, tales como polímeros acondicionadores de suelos y/o polímeros que aumentan la viscosidad. Dicha composición puede estar lista para formar espuma, o puede ser un concentrado que requiere dilución con agua adicional antes de la formación de espuma. La composición también puede ser una composición seca que requiere la adición de agua para formar una composición acuosa que puede usarse en la formación o estabilización de una espuma.

Polímero acondicionador de suelos

Los polímeros acondicionadores de suelos son conocidos en la técnica y están destinados a prevenir la hinchazón de las arcillas, cuando son evacuadas del sitio de excavación. Se pueden seleccionar de poliacrilatos u otros polímeros, en cantidades conocidas por el experto en la materia. Típicamente, se emplean polímeros de poli(acrilamida parcialmente hidrolizada) (PHPA) como, por ejemplo, "Drillam MV" (proporcionado por Lamberti SpA), así como los polímeros de poli(óxido de alquileno) como, por ejemplo, "MasterRoc SLF P1" (proporcionado por BASF).

Tensioactivos

Los tensioactivos o agentes espumantes, por ejemplo, para su uso en espumas para la excavación de túneles, son conocidos en la técnica. En ciertas formas de realización, el tensioactivo comprende o es uno o más tensioactivos aniónicos, o uno o más tensioactivos anfóteros, o uno o más tensioactivos catiónicos, o uno o más tensioactivos no iónicos, o combinaciones de los mismos.

Los tensioactivos aniónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, lauril sulfato de amonio, lauril éter sulfato de amonio, lauril sulfato de trietilamina, lauril éter sulfato de trietilamina, lauril sulfato de trietanolamina, lauril éter sulfato de trietanolamina, lauril sulfato de monoetanolamina, lauril éter sulfato de monoetanolamina, lauril sulfato de dietanolamina, lauril éter sulfato de dietanolamina, sulfato sódico de monoglicérido láurico, lauril sulfato de sodio, lauril éter sulfato de sodio, lauril sulfato de potasio, lauril-sarcosinato sódico, lauroil-sarcosinato sódico, lauril-sulfato de potasio, tridecileter sulfato sódico, metil lauroil taurato sódico, lauroil isetionato sódico, lauril éter sulfosuccinato de sodio, tridecibencenosulfonato sódico, dodecil bencenosulfonato sódico, lauril anfoacetato sódico, lauril sulfoacetato sódico, cocoil-isetionato sódico, metil cocoil taurato sódico y sus mezclas. El tensioactivo aniónico puede ser, por ejemplo, un sulfonato alifático, tal como un alcanosulfonato primario de C₈-C₂₂, alcano-disulfonato primario de C₈-C₂₂, alquenosulfonato de C₈-C₂₂, hidroxialcano-sulfonato de C₈-C₂₂ o alquil-gliceril éter sulfonato.

Los tensioactivos catiónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, haluros de alquiltrimetilamonio o haluros de dialquil dimetilamonio, en los que el grupo alquilo puede comprender de 8 a 24 átomos de carbono como, por ejemplo, 10 o 12 o 14 o 16 o 18 o 20 o 22 átomos de carbono, como el bromuro de tetradeciltrimetilamonio o cloruro de dicododimetilamonio. Otros tensioactivos catiónicos adecuados son especies de amonio cuaternario tales como metosulfato de seboetilhidroxietilamonio dihidrogenado o un éster de amonio cuaternario polimérico como se describe en el documento US 8,936,159 B2, cuyos contenidos se incorporan aquí como referencia. Sin querer vincularse a una teoría, se cree que un surfactante catiónico probablemente actuará más como lo hace un colector en los sistemas de flotación. Por lo tanto, dada la carga negativa en las superficies de las partículas en condiciones de pH casi neutro, es probable que un tensioactivo catiónico se adsorba más fuertemente sobre las partículas que un tensioactivo aniónico.

- Los tensioactivos anfóteros adecuados incluyen, pero no se limitan a, derivados de compuestos alifáticos de amonio cuaternario, fosfonio y sulfonio, en los que los radicales alifáticos pueden ser de cadena lineal o ramificada, y en donde uno de los sustituyentes alifáticos contiene desde aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono y un sustituyente contiene un grupo aniónico, por ejemplo, carboxilo, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato. Los anfóteros ilustrativos son coco dimetil carboximetil betaína, cocoamidopropilbetaína, cocobetaína, oleil betaína, cetil dimetil carboximetil betaína, lauril bis-(2-hidroxietyl)carboximetil betaína, estearil bis-(2-hidroxietyl) carboximetil betaína, oleil dimetil gamma-carboxipropil betaína, lauril bis-(2-hidroxietyl) alfa-carboxietyl betaína y sus mezclas. Las sulfobetaínas pueden incluir estearil dimetil sulfopropil betaína, lauril dimetil sulfoetyl betaína, lauril bis-(2-hidroxietyl) sulfopropil betaína y sus mezclas.
- Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen alcoholes, ácidos, amidas o alquilfenoles reaccionados con óxidos de alquileo, especialmente óxido de etileno, ya sea solo o con óxido de propileno. Ejemplos de no iónicos son condensados de óxido de alquileoetileno de C₆-C₂₂, los productos de condensación de alcoholes de C₈-C₁₈ alifáticos primarios o secundarios lineales o ramificados con óxido de etileno, y productos hechos por condensación de óxido de etileno con los productos de reacción de óxido de propileno y etilendiamina. Otros no iónicos incluyen óxidos de amina terciaria de cadena larga. Otros no iónicos son los tensioactivos basados en cocoamida y producidos por reacción de cocoamida con una amina de alcohol, como la etanolamina. Ejemplos de no iónicos incluyen cocoamida MEA y cocoamida DEA. Otros no iónicos adecuados incluyen alquilpoliglucósidos tales como decilglucósido, laurilglucósido y octilglucósido.
- En ciertas formas de realización, el tensioactivo es un lauril sulfato de sodio (dodecil sulfato de sodio, SDS) o un lauril éter sulfato de sodio (SLES). En ciertas formas de realización, el tensioactivo es bromuro de tetradeciltrimetilamonio (TTAB) o cloruro de dicododimetilamonio.
- El tensioactivo debe estar presente en la composición acuosa de acuerdo con un aspecto de la presente invención en una cantidad inferior o superior a la concentración crítica de micelas (CMC). CMC se define como la concentración de tensioactivos por encima de la cual se forman las micelas y todos los tensioactivos adicionales agregados al sistema van a las micelas. Si hay demasiado tensioactivo presente en la composición, puede mover el material inorgánico en forma de partículas a la fase acuosa, evitando que ejerza sus propiedades estabilizadoras de espuma. Por lo tanto, la relación entre el tensioactivo y el material inorgánico en forma de partículas debe equilibrarse. Las composiciones del estado de la técnica pueden requerir una relación de tensioactivo a agua de hasta 5.0% en peso.
- En ciertas formas de realización, la relación de tensioactivo a agua en la composición según la invención está en el intervalo de 0.01 a 5% en peso. Por ejemplo, la relación de tensioactivo a agua en la composición puede estar en el intervalo de 0.05 a 4% en peso, tal como por ejemplo 0.1 a 3% en peso, tal como por ejemplo aproximadamente 0.05% en peso, aproximadamente 0.3% en peso, aproximadamente 0.5% en peso, aproximadamente 1% en peso, aproximadamente 2% en peso, aproximadamente 3% en peso, aproximadamente 4% en peso, o aproximadamente 5% en peso.
- Material inorgánico en forma de partículas**
- De acuerdo con la presente invención, la estabilidad de las espumas formadas a partir de la composición acuosa inventiva se mejora por la presencia de un material inorgánico en forma de partículas, tal como se divulga en las reivindicaciones.
- A menos que se indique lo contrario, las propiedades de tamaño de partícula a las que se hace referencia en el presente documento para los materiales inorgánicos en forma de partículas se miden de manera bien conocida por sedimentación del material en forma de partículas en una condición completamente dispersa en un medio acuoso usando una máquina Sedigraph 5100 suministrada por Micromeritics Instruments Corporation, Norcross, Georgia, EE. UU. (Sitio web: www.micromeritics.com), denominada en este documento como una "unidad Micromeritics Sedigraph 5100". Dicha máquina proporciona mediciones y una gráfica del porcentaje acumulado en peso de partículas que tienen un tamaño, denominado en la técnica como el 'diámetro esférico equivalente' (e.s.d), menor que los valores de e.s.d dados. El tamaño medio de partícula d₅₀ es el valor determinado de esta manera de la partícula e.s.d en la que hay un 50% en peso de las partículas que tienen un diámetro esférico equivalente menor que ese valor d₅₀. El tamaño de partícula de corte superior d₉₀ es el valor determinado de esta manera de la partícula e.s.d en la que hay 90% en peso de las partículas que tienen un diámetro esférico equivalente menor que ese valor de d₉₀.
- El material inorgánico en forma de partículas debe tener un intervalo de tamaños de partícula que lo haga adecuado para la formación de espuma, aunque el intervalo de tamaños de partícula no debe estar específicamente limitado. Por ejemplo, el material inorgánico en forma de partículas puede tener un tamaño medio de partícula d₅₀ de aproximadamente 0.01 µm a aproximadamente 1 µm, siempre que se puedan formar espumas estables con dicho material en forma de partículas. Por ejemplo, el material inorgánico en forma de partículas puede tener un d₅₀ no mayor de aproximadamente 500 µm; por ejemplo, no mayor de aproximadamente 250 µm, o no mayor de aproximadamente 100 µm, o no mayor de aproximadamente 50 µm. En ciertas formas de realización, el material inorgánico en forma de partículas tiene un d₅₀ de no más de aproximadamente 25 µm; por ejemplo, no más de aproximadamente 10 µm, o no más de aproximadamente 5 µm, o no más de aproximadamente 1 µm. En ciertas formas de realización, el material

inorgánico en forma de partículas tiene una d_{50} de aproximadamente 0.05 μm a aproximadamente 5 μm , por ejemplo; o de aproximadamente 0.1 μm a aproximadamente 2.5 μm , o de aproximadamente 0.5 μm a aproximadamente 1 μm .

5 En ciertas formas de realización, el material inorgánico en forma de partículas puede tener un d_{90} no mayor de aproximadamente 1 mm; por ejemplo, no mayor de aproximadamente 500 μm , o no mayor de aproximadamente 400 μm , o no mayor de aproximadamente 300 μm , o no mayor de aproximadamente 200 μm , o no mayor de aproximadamente 100 μm . En ciertas formas de realización, el material inorgánico en forma de partículas tiene un d_{90} de no más de aproximadamente 50 μm ; por ejemplo, no más de aproximadamente 20 μm , o no más de aproximadamente 10 μm , o no más de aproximadamente 5 μm . En ciertas formas de realización, el material inorgánico en forma de partículas tiene un d_{90} de aproximadamente 0.5 μm a aproximadamente 10 μm , por ejemplo, o de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 7.5 μm , o de aproximadamente 2.5 μm a aproximadamente 5 μm .

15 El material inorgánico en forma de partículas es talco o una combinación de talco y un material inorgánico en forma de partículas que se selecciona del grupo que consiste en perlita, bentonita, wollastonita, un carbonato o sulfato de metal alcalinotérreo, tal como carbonato de calcio, por ejemplo, carbonato de calcio natural y/o carbonato de calcio precipitado, carbonato de magnesio, dolomita, yeso, aluminosilicato tal como caolín, mica, tierra de diatomeas, vermiculita, piedra pómez, hidróxido de magnesio, trihidrato de aluminio, óxido de zinc y combinaciones de los mismos.

20 El material inorgánico en forma de partículas es talco, tal como un talco macrocristalino, o un talco microcristalino, o un talco macrolaminar, o una combinación de los mismos. El tamaño de las plaquetas individuales, es decir, el diámetro mediano medido por el procedimiento Sedigraph, de una plaqueta de talco individual (unos pocos miles de hojas elementales) puede variar de aproximadamente 1 μm a más de 100 μm , dependiendo de las condiciones de formación del depósito. El tamaño de las plaquetas individuales determina la laminaridad del talco. Un talco altamente laminar tendrá grandes plaquetas individuales, mientras que un talco microcristalino tendrá pequeñas plaquetas. Aunque todos los talcos pueden denominarse laminares, su tamaño de plaquetas difiere de un depósito a otro. Los cristales pequeños proporcionan un mineral compacto y denso, conocido como talco microcristalino. Los cristales grandes vienen en capas de papel, conocidas como talco macrocristalino. Los depósitos de talco microcristalino conocidos se encuentran en Montana (Yellowstone) y en Australia (Three Springs). En una estructura microcristalina, las partículas elementales de talco están compuestas de placas pequeñas en comparación con las estructuras macrocristalinas, que están compuestas de placas más grandes.

25 De acuerdo con ciertas formas de realización, el material inorgánico en forma de partículas es un talco microcristalino que tiene un d_{90} de aproximadamente 50 μm o menos, como por ejemplo 30 μm o menos, como por ejemplo 20 μm o menos, como por ejemplo 10 μm o menos, como por ejemplo, alrededor de las 5 μm , y d_{50} de aproximadamente 20 μm o menos, como por ejemplo 10 μm o menos, como por ejemplo 5 μm o menos, como por ejemplo 3 μm o menos, como por ejemplo alrededor de 3 μm o aproximadamente 1 μm .

30 Como se discutió anteriormente, las cantidades de surfactante y material inorgánico en forma de partículas necesita ser equilibrado para evitar que el material inorgánico en forma de partículas se mueva a la fase acuosa por el surfactante, lejos de la interfaz agua-aire de las burbujas de espuma, evitando que desarrolle sus propiedades estabilizadoras de espuma.

35 De acuerdo con ciertas formas de realización, la relación de polvo inorgánico en forma de partículas a agua en la composición acuosa según la presente invención puede estar en el intervalo de 1 a 60% en peso, como por ejemplo en el intervalo de 2% en peso a 50% en peso, o en el intervalo de 3% en peso a 20% en peso, o en el intervalo de 4 a 10% en peso, como por ejemplo aproximadamente 4% en peso, o aproximadamente 5% en peso, o aproximadamente 6% en peso, o aproximadamente 8% en peso, o aproximadamente 10% en peso, o aproximadamente 12% en peso.

Componentes adicionales

40 Los polímeros que aumentan la viscosidad son conocidos por el experto en la materia. Los agentes anti-sedimentación son conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, se puede emplear atapulgita ("Attagei 40", BASF).

45 Debe observarse que la presente invención puede comprender cualquier combinación de las características y/o limitaciones a las que se hace referencia en el presente documento, excepto las combinaciones de tales características que son mutuamente excluyentes. La descripción anterior está dirigida a formas de realización particulares de la presente invención con el fin de ilustrarla. Sin embargo, será evidente para un experto en la materia que son posibles muchas modificaciones y variaciones de las formas de realización descritas en el presente documento. Todas estas modificaciones y variaciones están destinadas a estar dentro del alcance de la presente invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Relación de expansión de espuma (FER)

50 Se descubrió además que las composiciones según la presente invención tenían propiedades espumantes satisfactorias a excelentes. Se pudieron obtener relaciones de expansión de espuma (FER) de cerca de 12.5 o más con agua corriente estándar, e incluso de 12.5 a casi 18 con agua desmineralizada.

Ejemplos

Ejemplos 1-3 (comparativos) y Ejemplo 4 (según la invención)

Se ensayaron diversos materiales inorgánicos en forma de partículas para sus propiedades de estabilización de espuma.

5 Se mezclaron varios materiales inorgánicos en forma de partículas (10% en peso) en una solución de espuma de 0.3% en peso de lauril éter sulfato de sodio (MEYCO SLF 30, proporcionado por BASF) en agua, y las composiciones resultantes se mezclaron usando un generador de espuma de laboratorio. Las espumas resultantes (60 g) se introdujeron en una celda de embudo con una frita y un colector en la parte inferior, y se dejaron reposar. Cualquier descomposición de la espuma se midió midiendo la cantidad de agua recogida debajo de la celda de embudo.

10 Los materiales inorgánicos en forma de partículas ensayados se muestran en la Tabla I:

Tabla I:

Ejemplo	Mineral
1	CaCO ₃
2	Dolomita
3	Caolín
4	Talco
Comp.	ninguno

La cantidad de agua recogida se observó durante 30 minutos. Los resultados se muestran en la Tabla II. Los valores mostrados son valores porcentuales de la espuma que queda dentro de la celda de embudo, y pueden verse como una medida de la estabilidad de la espuma a lo largo del tiempo.

15

Tabla II:

Time (min)	0	1	2	3	4	5	7.5	10	15	30
Ej. comp.	100	85	63	47	38	34	26	22	16	11
Ej. 1	100	100	98	96	93	89	80	72	60	45
Ej. 2	100	99	96	91	85	80	66	56	43	18
Ej. 3	100	96	86	75	65	59	46	38	27	13
Ej. 4	100	100	100	100	100	100	100	100	99	95

Se encontró que todos los materiales inorgánicos en forma de partículas conducen a una mejor estabilidad de la espuma. Para el Ejemplo 4 (talco), la estabilidad después de 60 minutos fue del 91%. El talco usado en el Ejemplo 4 es un talco microcristalino que tiene un d₉₀ de 5 µm y un d₅₀ de 1 µm.

20

Ejemplo 5

El talco del Ejemplo 4 se probó adicionalmente en diversas concentraciones de tensioactivo. El procedimiento de prueba fue el mismo que en los Ejemplos 1 a 4, y el agente espumante empleado nuevamente fue lauril éter sulfato de sodio (MEYCO SLF 30, proporcionado por BASF). Los parámetros de prueba variables se muestran en la Tabla III.

25

Tabla III:

Ejemplo	Parámetros
Comp. 5a	0.1 % en peso de SLES, sin talco
Comp. 5b	0.3 % en peso de SLES, sin talco
Comp. 5c	1.0 % en peso de SLES, sin talco

ES 2 809 123 T3

Ejemplo	Parámetros
Ej. 5a	0.1 % en peso de SLES, 10 % en peso de talco
Ej. 5b	0.3 % en peso de SLES, 10 % en peso de talco
Ej. 5c	1.0 % en peso de SLES, 10 % en peso de talco

La cantidad de agua recogida se observó durante 30 minutos. Los resultados se muestran en la Tabla IV. Los valores mostrados son valores porcentuales de la espuma que queda dentro de la celda de embudo, y pueden verse como una medida de la estabilidad de la espuma a lo largo del tiempo.

5

Tabla IV:

Tiempo (min)	0	1	2	3	4	5	7.5	10	15	30
Comp. 5a	100	86	64	48	39	34	26	19	14	7
Comp. 5b	100	85	63	47	38	34	26	22	16	11
Comp. 5c	100	83	64	49	37	34	27	23	16	11
Ej. 5a	100	92	87	83	80	78	73	70	66	62
Ej. 5b	100	100	100	100	100	100	100	100	99	95
Ej. 5c	100	95	82	70	59	49	35	28	20	12

10

Se encontró que el uso de talco conduce a una mejor estabilidad de la espuma, a cualquier concentración de tensioactivo. Sin embargo, para el Ejemplo 5c (alta concentración de tensioactivo), la estabilidad es solo marginalmente más alta que en el Ejemplo Comparativo 5c correspondiente. Con esto se muestra que el requisito para el uso de tensioactivos se reduce cuando se emplea talco. Además, la adición de cantidades excesivas de tensioactivo puede reducir el efecto estabilizador del talco.

Ejemplos 6 y 7

15

Las espumas se ensayaron en presencia de diversas cantidades de talco y bromuro de tetradeciltrimetilamonio (TTAB), usando agua desmineralizada (Ejemplo 6) o agua corriente estándar (Ejemplo 7). El talco utilizado fue un talco microcristalino proporcionado por Imerys Talco con un área de superficie BET de 21 m²/g (ISO 9277) y un tamaño mediano de partícula de 1.1 μm (por Sedigraph – ISO 13317-3). Se usó TTAB como una solución madre acuosa al 5%. Las espumas se prepararon combinando talco y solución madre de TTAB y preparando hasta 100 g usando agua desmineralizada o de grifo. Las composiciones resultantes se mezclan usando un generador de espuma de laboratorio. Las espumas resultantes se envasaron en una celda de embudo con una frita y un colector en la parte inferior, y se dejaron reposar. Cualquier descomposición de la espuma se midió midiendo la cantidad de agua recogida debajo de la celda de embudo. Los parámetros de prueba variables se muestran en la Tabla V.

20

Tabla V:

Ejemplo	Parámetros
Ej. 6a	0.05 % en peso de TTAB, 2.5 % en peso de talco
Ej. 6b	0.05 % en peso de TTAB, 5 % en peso de talco
Ej. 6c	0.10 % en peso de TTAB, 2.5 % en peso de talco
Ej. 6d	0.10 % en peso de TTAB, 5 % en peso de talco
Ej. 6e	0.15 % en peso de TTAB, 2.5 % en peso de talco
Ej. 6f	0.15 % en peso de TTAB, 5 % en peso de talco
Ej. 7a	0.05 % en peso de TTAB, 2.5 % en peso de talco
Ej. 7b	0.05 % en peso de TTAB, 5 % en peso de talco

ES 2 809 123 T3

Ej. 7c	0.10 % en peso de TTAB, 2.5 % en peso de talco
Ej. 7d	0.10 % en peso de TTAB, 5 % en peso de talco
Ej. 7e	0.15 % en peso de TTAB, 2.5 % en peso de talco
Ej. 7f	0.15 % en peso de TTAB, 5 % en peso de talco

5 La cantidad de agua recogida se observó durante 30 minutos. Los resultados se muestran en la Tabla VI. Los valores mostrados son valores porcentuales de la espuma que queda dentro de la celda de embudo, y se puede ver como una medida de la estabilidad de la espuma a lo largo del tiempo. Los valores mostrados en la columna "FER" indican las relaciones de expansión de espuma obtenidas.

Tabla VI:

Tiempo (min)	0	5	10	15	20	25	30	FER
Ej. 6a	100	79	72	67	66	65	64	10
Ej. 6b	100	82	76	73	70	69	68	17.7
Ej. 6c	100	90	78	69	63	59	56	3.5
Ej. 6d	100	91	83	78	76	73	71	8.7
Ej. 6e	100	88	69	55	44	36	31	2.9
Ej. 6f	100	100	96	87	81	75	70	4.3
Ej. 7a	100	70	62	58	56	54	53	6.2
Ej. 7b	100	77	71	67	66	64	63	12.3
Ej. 7c	100	89	74	63	55	49	46	2.4
Ej. 7d	100	91	82	76	73	70	68	5.3
Ej. 7e	100	94	77	58	48	41	38	1.7
Ej. 7f	100	99	95	86	80	75	71	3.0

Se encontró que todos los ejemplos conducen a una mejor estabilidad de la espuma en comparación con los ejemplos comparativos (véase Tabla II antes).

10 **Ejemplo 8**

15 La espuma acuosa obtenida en el Ejemplo 6d anterior (que comprende 0.10% en peso de TTAB y 5% en peso de talco) se mezcló con arcilla. Se descubrió que la estabilidad de la espuma no se redujo sustancialmente mediante la adición de hasta 65% en peso de arcilla. Este hallazgo fue respaldado por mediciones de la tensión superficial en composiciones espumadas que incluyen agua, TTAB, talco y/o arcilla, como se ilustra en la Tabla VII. El aumento de la tensión superficial tras la adición de arcilla puede indicar que cualquier espuma residual no adsorbida en el talco es absorbida por la arcilla y se desorbe de la interfaz de aire/agua o superficie de la burbuja.

Tabla VII:

Composición espumada	Tensión superficial
Agua + TTAB (0.1 % en peso)	42.7 mN/m
Agua + TTAB (0.1 % en peso) + Talco (3 % en peso)	52.1 mN/m
Agua + TTAB (0.1 % en peso) + Talco (3 % en peso) + arcilla (3 % en peso)	80.3 mN/m

REIVINDICACIONES

1. Composición acuosa para formar una espuma; la composición comprende un tensioactivo y un material inorgánico en forma de partículas y, opcionalmente, uno o más polímeros, tales como polímeros acondicionadores de suelos, y/o polímeros que aumentan la viscosidad y/o agentes anti-sedimentación, en la que el tensioactivo se absorbe sobre el material inorgánico en forma de partículas, en la que dicho material inorgánico en forma de partículas es talco o una combinación de talco y un material inorgánico en forma de partículas seleccionado del grupo que consiste en perlita, bentonita, wollastonita, un carbonato o sulfato de metal alcalinotérreo, como el carbonato de calcio, por ejemplo, carbonato de calcio natural y/o carbonato de calcio precipitado, carbonato de magnesio, dolomita, yeso, aluminosilicato como caolín, mica, tierra de diatomeas, vermiculita, piedra pómez, hidróxido de magnesio, trihidrato de aluminio u óxido de zinc,
- 5
10
- caracterizado porque la relación en peso del polvo inorgánico en forma de partículas al tensioactivo está en el intervalo de 500:1 a 1:1.
2. Composición acuosa según la reivindicación 1, en la que el tensioactivo comprende uno o más tensioactivos aniónicos, o uno o más tensioactivos catiónicos, o uno o más tensioactivos anfóteros, o uno o más tensioactivos no iónicos, una o más aminas de ácido graso, o cualquier combinación de los mismos.
- 15
3. Composición acuosa según la reivindicación 2, en la que el tensioactivo es un tensioactivo aniónico tal como, por ejemplo, una sal sódica de un sulfato de alcohol etoxilado de C₁₂ a C₁₄ tal como, por ejemplo, lauril éter sulfato de sodio.
4. Composición acuosa según la reivindicación 2, en la que el tensioactivo es un tensioactivo catiónico tal como, por ejemplo, un haluro de alquil trimetilamonio tal como bromuro de tetradeciltrimetilamonio o cloruro de dicododimetilamonio, o metosulfato de sebo-etil-hidroxiethylamonio dihidrogenado, o un éster de amonio cuaternario polimérico.
- 20
5. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho talco es un talco microcristalino, talco macrocristalino, talco microlaminar o una mezcla de los mismos.
- 25
6. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho talco es un talco microcristalino que tiene un d₅₀ de 10 µm o inferior, tal como 5 µm o inferior, tal como un intervalo de 0.5 a 3.0 µm, tal como aproximadamente 1.0 µm, o aproximadamente 2.0 µm, medido de acuerdo con el procedimiento mencionado en la descripción.
- 30
7. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación de tensioactivo a agua está en el intervalo de 0.05 a 5% en peso.
8. Composición acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación de polvo inorgánico en forma de partículas a agua está en el intervalo de 1 a 60% en peso.
9. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el material inorgánico en forma de partículas es una mezcla de perlita y talco.
- 35
10. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende además un contaminante, como por ejemplo arcilla.
11. Uso de un mineral inorgánico en forma de partículas en la preparación de una espuma utilizada en la excavación de túneles, en el que dicho material inorgánico en forma de partículas es talco o una combinación de talco y un material inorgánico en forma de partículas seleccionado del grupo que consiste en perlita, bentonita, wollastonita, un carbonato o sulfato de metal alcalinotérreo, como carbonato de calcio, por ejemplo, carbonato de calcio natural y/o carbonato de calcio precipitado, carbonato de magnesio, dolomita, yeso, aluminosilicato como caolín, mica, tierra de diatomeas, vermiculita, piedra pómez, hidróxido de magnesio, trihidrato de aluminio u óxido de zinc, y en el que la espuma comprende un tensioactivo y la relación en peso de polvo inorgánico en forma de partículas a tensioactivo está en el intervalo de 500:1 a 1:1.
- 40
12. Procedimiento para evitar la obstrucción de un aparato de perforación ancho en la perforación de túneles por escombra excavada, que comprende el uso de un material inorgánico en forma de partículas en una composición acuosa, tal como una suspensión acuosa o una espuma acuosa, en el que dicho material inorgánico en forma de partículas es talco o una combinación de talco y un material inorgánico en forma de partículas seleccionado del grupo que consiste en perlita, bentonita, wollastonita, un carbonato o sulfato de metal alcalinotérreo, como el carbonato de calcio, por ejemplo, carbonato de calcio natural y/o carbonato de calcio precipitado, carbonato de magnesio, dolomita, yeso, aluminosilicato tal como caolín, mica, tierra de diatomeas, vermiculita, piedra pómez, hidróxido de magnesio, trihidrato de aluminio u óxido de zinc, y en el que la composición acuosa comprende un tensioactivo y la proporción en peso de polvo inorgánico en forma de partículas a tensioactivo está en el intervalo de 500:1 a 1:1.
- 45
50

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicha composición acuosa se usa en la preparación de una espuma.

14. Procedimiento de preparación de una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende las etapas de

5 proporcionar un tensioactivo;

proporcionar un material inorgánico en forma de partículas, en el que dicho material inorgánico en forma de partículas es talco o una combinación de talco y un material inorgánico en forma de partículas seleccionado del grupo que consiste en perlita, bentonita, wollastonita, un carbonato o sulfato de metal alcalinotérreo, tal como carbonato de calcio, para ejemplo, carbonato de calcio natural y/o carbonato de calcio precipitado, carbonato de magnesio, dolomita, yeso, aluminosilicato como caolín, mica, tierra de diatomeas, vermiculita, piedra pómez, hidróxido de magnesio, trihidrato de aluminio u óxido de zinc, en donde la relación en peso de polvo inorgánico en forma de partículas al tensioactivo está en el intervalo de 500:1 a 1:1;

proporcionar agua;

15 opcionalmente, proporcionar uno o más polímeros, tales como polímeros acondicionadores de suelos, y/o polímeros que aumentan la viscosidad y/o agentes anti-sedimentación; y

mezclar los componentes provistos en cualquier orden.

15. Procedimiento para estabilizar una espuma acuosa, que comprende las etapas de proporcionar un tensioactivo, proporcionar un material inorgánico en forma de partículas; opcionalmente, proporcionar uno o más polímeros, tales como polímeros acondicionadores de suelo, y/o polímeros que aumentan la viscosidad y/o agentes anti-sedimentación. y mezclar dichos componentes en una espuma acuosa en cualquier orden, en donde dicho material inorgánico en forma de partículas es talco o una combinación de talco y un material inorgánico en forma de partículas seleccionado del grupo que consiste en perlita, bentonita, wollastonita, un carbonato o sulfato de metal alcalinotérreo, como carbonato de calcio, por ejemplo, carbonato de calcio natural y/o carbonato de calcio precipitado, carbonato de magnesio, dolomita, yeso, aluminosilicato como caolín, mica, tierra de diatomeas, vermiculita, piedra pómez, hidróxido de magnesio, trihidrato de aluminio u óxido de zinc, y en donde la relación en peso de polvo inorgánico en forma de partículas a tensioactivo está en el intervalo de 500:1 a 1:1.

16. Uso de un tensioactivo y un material inorgánico en forma de partículas para estabilizar una espuma acuosa, en donde dicho material inorgánico en forma de partículas es talco o una combinación de talco y un material inorgánico en forma de partículas seleccionado del grupo que consiste en perlita, bentonita, wollastonita, carbonato o sulfato de metal alcalinotérreo como el carbonato de calcio, por ejemplo, carbonato de calcio natural y/o carbonato de calcio precipitado, carbonato de magnesio, dolomita, yeso, aluminosilicato como caolín, mica, tierra de diatomeas, vermiculita, piedra pómez, hidróxido de magnesio, trihidrato de aluminio, óxido de zinc, y en donde la relación en peso de polvo inorgánico en forma de partículas a tensioactivo está en el intervalo de 500:1 a 1:1.

17. Composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, con la condición de que la composición sea una composición seca, o una composición que no comprenda sustancialmente agua, como por ejemplo 5% en peso de agua o menos.

18. Composición según la reivindicación 17, en la que el material inorgánico en forma de partículas es talco y el tensioactivo es un tensioactivo catiónico, tal como bromuro de tetradecil trimetilamonio o cloruro de dicodimetilamonio.