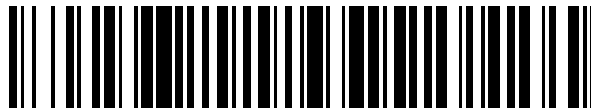


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 950**

51 Int. Cl.:

B22C 1/22 (2006.01)
C09K 17/28 (2006.01)
C09K 17/40 (2006.01)
C09K 8/575 (2006.01)
C09K 8/508 (2006.01)
C09K 8/512 (2006.01)
C04B 26/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2009 E 09782317 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013 EP 2328699**

54 Título: **Proceso para aglutinar materiales de óxidos inorgánicos, no compactos, con resinas eterificadas de urea-formaldehído así como composiciones curadas de materiales de este tipo y resinas eterificadas de urea-formaldehído.**

30 Prioridad:

29.08.2008 EP 08163293

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.10.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**NITSCHKE, CHRISTIAN y
SPINDLER, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 424 950 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

Proceso para aglutinar materiales de óxidos inorgánicos, no compactos, con resinas eterificadas de urea-formaldehído así como composiciones curadas de materiales de este tipo y resinas eterificadas de urea-formaldehído

5 La presente invención se refiere a un proceso para aglutinar materiales de óxidos inorgánicos, no compactos, con formulaciones curables que comprenden resinas eterificadas de urea-formaldehído así como composiciones que pueden obtenerse mediante el proceso.

10 En la exploración de petróleo y gas, los hidrocarburos y las mezclas de hidrocarburo-agua acostumbradas se encuentran frecuentemente en capas no consolidadas de arena y roca. Durante la extracción, de la formación rocosa pueden liberarse partículas de arena con la mezcla de hidrocarburo - agua debido a las fuerzas de cizallamiento que aparecen durante la producción. Las partículas de arena pueden penetrar, por ejemplo, en la columna de explotación, en los dispositivos de bombeo sumergidos y en los instalados sobre la superficie, así como a separadores de agua y sistemas de tubería instalados, y allí conducir a una corrosión, una abrasión o perturbaciones en las funciones o reducciones funcionales.

15 Además se conoce que las perforaciones de producción pueden estimularse rompiendo roca que contiene hidrocarburo (conocido como fracturación). Con el fin de mantener las grietas obtenidas abiertas durante un período prolongado aún en condiciones de producción, a las grietas generadas se bombean agentes de soporte tales como, por ejemplo, partículas de arena o de bauxita. Tal como se ha descrito tales partículas también pueden liberarse de las grietas. Junto a los problemas ya descritos, esto puede conducir adicionalmente a que las fisuras formadas en la roca se cierren nuevamente y la tasa de extracción del hidrocarburo producido descienda significativamente.

20 En el estado de la técnica se conocen diversas técnicas para impedir la liberación de arena junto con la mezcla de hidrocarburo-agua al agujero de perforación, a la columna de explotación subsiguiente y al equipo utilizado.

25 De esta manera, ejemplo, en la perforación de producción pueden instalarse empaques de grava y filtros de arena mecánicos con el fin de suprimir el transporte de arena afuera del agujero de perforación. Estos sistemas se describen, por ejemplo, en CA 2,314,392 o US 2008 217 002 A1.

30 Por otra parte, una resina muy fluida puede bombearse hacia la capa de arena no consolidada y curarse allí. En los sistemas descritos en el estado de la técnica puede adicionarse un agente de curado apropiado según la temperatura en el agujero de perforación, por ejemplo una mina orgánica. La resina puede bombearse a la formación junto con el agente de curado, directamente en forma líquida o aplicada en un soporte, como por ejemplo pequeñas partículas de arena. La resina aglutina de manera puntual en tal caso los granos de arena presentes en la formación de tal modo que los granos de arena ya no pueden liberarse pero que sin embargo sea posible para el hidrocarburo fluir a través de la arena ahora consolidada.

35 La resina curada tiene que ser estable frente a la hidrólisis durante un período prolongado en el agujero de perforación a las temperaturas que rigen en los reservorios de almacenamiento y además no debe poder disolverse por el hidrocarburo extraído.

De esta manera, GB 1,172,116 o GB 1,453,001 describen, por ejemplo, el empleo de sistemas de resinas con base en alcohol de furfuro los cuales se bombean a la formación en un solvente orgánico. DE 28 43 452 y CA 2 637 696 describen sistemas a base de resinas epóxicas.

40 En otros campos de la industria también existe la necesidad de consolidar partículas inorgánicas por medio de medidas adecuadas como, por ejemplo, en la minería con el fin de impedir el desprendimiento de rocas sueltas al excavar o para proteger la roca de la intemperie o de la oxidación. De esta manera, CA 2 497 722 describe la utilización de sistemas de resinas elastoméricas de dos componentes que se aplican a la superficie de la roca y conducen allí a la formación de película.

45 Otros ejemplos comprende la prevención de generación de polvo o la consolidación de suelos. De esta manera, RU 2151301 describe la prevención de desarrollo de polvo aglutinando el polvo con butiral de polivinilo y arena.

50 La consolidación de arena en aplicaciones por encima de la tierra también es de gran interés industrial. De esta manera se producen cuerpos moldeados, también llamados moldes, para las más diversas aplicaciones, por ejemplo para fundición de metal, hechos de arena con la ayuda de aglutinantes. Así, las solicitudes CN 1075114 A, DE 24 00 908, DE 1012035 y JP 02 197 348 A2 describen la aplicación de resinas urea-formaldehído para preparar cuerpos moldeados en cuyo caso se emplean diferentes proporciones molares entre urea y formaldehído y diferentes agentes de curado.

Además es conocido adicionar otros aditivos para mejorar las propiedades de aplicación de tales cuerpos de moldeado, por ejemplo alcohol de furfurilo (DE 1160141), hacer reaccionar resinas de urea-formaldehído en sulfonatos (Yang, Ming et al. Beijing Huagong Daxue Xuebao, Ziran Kexueban (2003), 30(4), 81 - 84) o adicionar aditivos que contienen fenol (CS 247931).

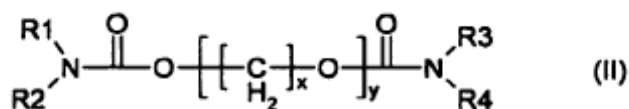
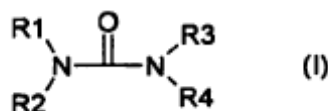
5 La consolidación de capas de arena, tanto arriba como debajo de la tierra, por medio de sistemas de urea-formaldehído es divulgada en US 2006 240995, US 6,311,773, RU 2048950 y US 5,670,567.

Es objetivo de la invención encontrar un proceso mejorado para aglutinar partículas inorgánicas de óxido no compactadas, principalmente de dióxido de silicio, con ayuda de resinas para una las más diversas aplicaciones. En este caso deben emplearse preferiblemente resinas a base de agua.

10 Por consiguiente, se encontró un proceso para aglutinar materiales de óxidos inorgánicos, no compactados, seleccionados del grupo de

- Materiales que comprende partículas de materiales de óxidos inorgánicos, y

15 • Materiales de óxidos inorgánicos que tienen poros, grietas, fracturas o fisuras, en cuyo caso los materiales inorgánicos se ponen en contacto con una composición curable que comprende al menos una resina curable, seguido de curado térmico de la resina y en cuyo caso la resina es una resina eterificada de urea-formaldehído la cual comprende unidades estructurales de la fórmula general (II) o (I) y (II)



donde

- los residuos R1, R2, R3 y R4 representan sustituyentes seleccionados del grupo de H, -CH₂-OH y -CH₂-OR',

20 • R' representa un residuo de hidrocarburo alifático con 1 a 10 átomos de carbono,

- x representa un número de 2 a 8, y

- y representa un número de 1 a 20

con la condición de que al menos uno de los residuos R¹, R², R³ y R⁴ sea un residuo -CH₂-OR',

25 La cantidad de composición curable es de 0,5 a 60 % en peso respecto de los materiales inorgánicos y el curado se efectúa a una temperatura de más de 0°C a 280°C.

Además, se encontraron composiciones de partículas inorgánicas y de una resina endurecida las cuales pueden obtenerse mediante el proceso descrito.

30 En otra modalidad de la invención, la invención se refiere a una composición sólida que puede obtenerse mezclando una o varias resinas eterificadas de urea y formaldehído, uno o varios agentes de curado con partículas de dióxido de silicio, agua y/u otro solvente, así como curando la mezcla obtenida a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas.

En otra modalidad de la invención, la invención se refiere al uso de resinas eterificadas de urea-formaldehído así como de uno o varios agentes de curado para la producción de composiciones de arena sólidas, resistentes al agua.

Sobre la invención debe exponerse en particular lo siguiente:

Para implementar la invención se emplea una composición curable que comprende al menos una resina eterificada de aminoplasto, a saber una resina eterificada de urea-formaldehído.

5 Las resinas de aminoplasto son conocidas fundamentalmente por el especialista. Se tratan de productos de policondensación con peso molecular relativamente bajo, constituidos por compuestos que tienen grupos NH y compuestos de carbonilo. Ejemplos de compuestos que tienen grupos NH adecuados comprenden: urea, melamina, uretano o amina aromática. Los compuestos de carbonilo son preferiblemente formaldehído, pero también pueden ser aldehídos o cetonas superiores.

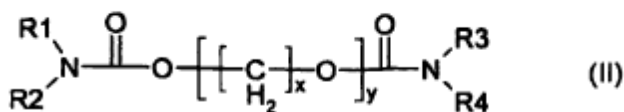
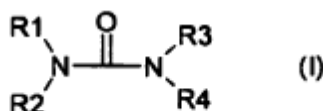
10 Las resinas eterificadas de aminoplasto también son conocidas fundamentalmente por el especialista. Se obtienen esterificando total o parcialmente los grupos OH de resinas de aminoplasto con alcoholes. Alcoholes adecuados son principalmente monoalcoholes alifáticos de C₁ a C₁₀, preferiblemente monoalcoholes alifáticos de C₁ a C₄ así como dialcoholes de C₁ a C₁₀. Los ejemplos abarcan metanol, etanol, butanol, 1,2-etandiol o 1,4-butandiol. Preferiblemente pueden emplearse resinas de aminoplasto eterificadas que tienen grupos uretano. Estas pueden obtenerse empleando dialcoholes de C₁ a C₁₀, al menos parcialmente, para la eterificación o compuestos esterificados con monoalcoholes transesterificando después con dialcoholes. Las resinas de aminoplasto eterificadas se encuentran comercialmente disponibles.

15 Para su empleo, las resinas eterificadas de aminoplasto también puede modificarse además con otros aditivos. Ejemplos de aditivos de este tipo comprenden 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, (3-glicidoxipropilo)trimetoxisilano, politetrahidrofurano o resinas de fenol-formaldehído.

20 Las resinas de aminoplasto y la resina que aminoplasto eterificadas pueden curar para aplicarse a duroplastos. Por lo regular, para esto se usa un agente de curado, preferiblemente similar a un agente de curado ácido, sin que el uso de agentes de curado se requieran obligatoriamente en cada caso. Los agentes de curado adecuados para las resinas de aminoplasto son conocidos por el especialista. Los ejemplos de agentes de curado adecuados comprenden ácidos inorgánicos u orgánicos y/o sus sales. Ejemplos de agentes de curado de este tipo comprenden cloruro de amonio, nitrato de amonio o ácido maleico. Obviamente también pueden emplearse mezclas de dos o más agentes de curado.

Las resinas de urea-formaldehído se obtienen haciendo reaccionar urea y formaldehído con eterificación a continuación. Las resinas de urea y formaldehído eterificadas se encuentran disponibles comercialmente.

Las resinas de urea formaldehído eterificadas preferidas obtienen unidades estructurales de la fórmula general (I) y/o (II).

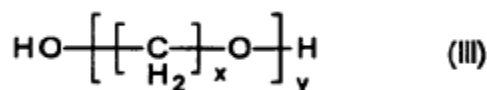


30 En tal caso, los residuos R₁, R₂, R₃ y R₄ representan sustituyentes seleccionados del grupo de H, -CH₂-OH y -CH₂-OR', con la condición de que al menos uno de los residuos R¹, R², R³ y R⁴ sea un residuo -CH₂-OR'.

35 En la fórmula de arriba R' representa un residuo de hidrocarburo alifático con 1 a 10 átomos de carbono, principalmente un residuo con 1 a 4 átomos de carbono. R' representa preferiblemente un residuo metilo, etilo o n-butilo, particularmente preferible un residuo metilo o n-butilo.

En la fórmula (II) x representa un número de 2 a 8, preferiblemente 4 e y representa un número de 1 a 20, preferiblemente 1 a 10.

40 Los compuestos de la fórmula (I) se obtiene haciendo reaccionar urea con formaldehído así como al menos un monoalcohol alifático con 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono en condiciones conocidas por el especialista. Los compuestos de la fórmula (II) pueden obtenerse ventajosamente haciendo reaccionar compuestos de la fórmula (I) adicionalmente con un dialcohol de la fórmula general (III).



Una reacción de este tipo también se conoce como carbamatización. Obviamente, el dicho dialcohol también puede emplearse ya desde el principio para la eterificación. Dialcoholes preferidos comprende 1,4-butandiol así como politetrahydrofurano con un grado de polimerización medio de 1 a 20, preferiblemente 1 a 10.

- 5 Para el especialista en el campo de las reacciones de condensación es claro que en una reacción de este tipo se obtiene una mezcla de diferentes compuestos (I) o (II). Además, una tal mezcla también puede contener urea no convertida. La mezcla puede emplearse por lo regular sin purificación adicional, pero obviamente también es posible de una manera dirigida aislar compuestos con una fórmula (I) o (II) muy determinada.

- 10 Para producir las resinas eterificadas de urea y formaldehído, la urea y el formaldehído se usan en una proporción molar de 1:1 a 1:4. El monoalcohol empleado para eterificar se emplea preferiblemente en una proporción molar de 0,1 : 1 a 1:1 respecto del formaldehído empleado. El dialcohol puede emplearse opcionalmente en una proporción molar de 0,1 : 1 a 0,7 : 1 respecto de la urea. En la siguiente tabla se recopilan proporciones molares típicas así como proporciones molares preferidas:

		Urea	:	Formaldehído	:	Monoalcohol	:	Dialcohol
	mínimo	1	:	1	:	0,1	:	opcional 0,1
	máximo	1	:	4	:	4	:	opcional 0,7
preferible	mínimo	1	:	1,5	:	0,5	:	0,1
	máximo	1	:	3,0	:	1,9	:	0,5
particularmente	mínimo	1	:	1,7	:	0,5	:	0,35
preferible	máximo	1	:	2,5	:	1,2	:	0,55

- 15 Para llevar a cabo la invención se emplean preferiblemente resinas eterificadas de urea y formaldehído que contienen compuestos de la fórmula general (II), es decir aquellos que se sintetizan usando dialcoholes. Resinas eterificadas de urea-formaldehído de este tipo contienen, por consiguiente, grupos uretano; por consiguiente, también se denominan resinas carbamatizadas.

- 20 Obviamente también pueden emplearse mezclas de todos, resinas diferentes eterificadas de urea-formaldehído. Además, junto a las resinas eterificadas de urea y formaldehído también pueden emplearse opcionalmente otras resinas curables. En tales mezclas, la cantidad de resina eterificada de urea-formaldehído debe ser, sin embargo, del 50% en peso respecto de la cantidad de todas las resinas empleadas, preferiblemente al menos 75% en peso, particularmente preferible al menos 90% en peso y muy particularmente preferible como resina de emplearse exclusivamente resinas eterificadas de urea-formaldehído. Ejemplos de otras resinas curables comprenden resinas de fenol-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, resinas eterificadas de melamina-formaldehído o resinas de melamina-urea-formaldehído.

- 30 Las resinas eterificadas de urea y formaldehído que se emplean, de acuerdo con la invención puede emplearse como tales, es decir sin solventes adicionales. Pero para su empleo, también pueden emplearse disueltas o dispersas en solventes adecuados. Respecto de los solventes no existen restricciones fundamentales algunas, excepto que las resinas deben poder disolverse o dispersarse en los mismos en medida suficiente. Los solventes adecuados son principalmente agua y solventes orgánicos polares, principalmente solventes orgánicos miscibles con agua. Ejemplos de solventes adecuados comprenden agua, metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol y i-butanol. Como solvente particularmente se prefiere agua. La concentración de la resina puede determinarse por el especialista de acuerdo con el propósito de aplicación deseado.

- 35 Las resinas eterificadas de urea y formaldehído que se emplean pueden contener además otros aditivos. Ejemplos de tales aditivos comprenden silanos o siloxanos, diaminas, ácido dicarboxílico, dioles, polioles o polieteroles. Ejemplos de aditivos de este tipo comprenden butandiol, dietilenglicol, trietilenglicol o polietilenglicoles, preferiblemente aquellos que tienen un peso molecular promedio en número M_n de no más de 1000 g/mol, politetrahydrofuranos, preferiblemente aquellos con un peso molecular promedio en número M_n de no más de 1000 g/mol, glicerina tal como 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano o (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano. La proporción de peso de aditivos de este tipo a la resina empleada es, si están presentes, por lo regular de 1 a 20 % en peso respecto de la cantidad de todas las resinas la cantidad se determina por el especialista según las propiedades deseadas.

Para curar las resinas eterificadas de urea y formaldehído, fundamentalmente a las composiciones curables pueden introducirse los agentes de curado usuales conocidos por el especialista, aunque no se requiere obligatoriamente el uso de agentes de curado separados en cada caso. Principalmente temperaturas por encima de 100°C puede ser posible prescindir de la adición de un agente de curado separados, mientras que a temperaturas por debajo de 100 °C, la presencia de un agente de curado por lo regular es necesaria o al menos ventajosa. Agentes de curado adecuados comprenden principalmente, por ejemplo, agentes de curado ácidos tales como ácidos inorgánicos u orgánicos y/o sus sales tales como, por ejemplo, ácido maleico o anhídrido maleico, ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido fórmico, ácido fosfórico, cloruro de amonio, bromuro de amonio, nitrato de amonio, fosfato de amonio o sulfato de amonio. También pueden emplearse obviamente mezclas de dos o más agentes de curado. Ha demostrado ser principalmente ventajoso emplear mezclas de dos agentes de curado diferentes si debe haber una reticulación a bajas temperaturas, por ejemplo temperaturas de 15 a 40°C. El tipo y la cantidad del agente de curado se seleccionan por el especialista según las propiedades deseadas de la composición curable. Por medio de la cantidad del agente de curado, por ejemplo, la velocidad deseada de curado puede determinarse por el especialista. Ha demostrado ser ventajoso, si está presente, una cantidad de 0,1 a 20 % en peso respecto de la resina, preferiblemente una cantidad de 0,1 a 10 % en peso.

Particularmente ventajosas son combinaciones de agentes de curado de un ácido, principalmente ácido maleico o anhídrido maleico, ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido fórmico, ácido fosfórico así como una sal de amonio, principalmente cloruro de amonio, bromuro de amonio, nitrato de amonio, fosfato de amonio o sulfato de amonio. Los agentes de curado pueden emplearse en proporción de peso 1:9 a 9:1, preferiblemente 1:4 a 4:1 y particularmente preferible en porciones aproximadamente iguales. Combinaciones particularmente ventajosas comprenden anhídrido maleico/nitrato de amonio, anhídrido maleico/sulfato de amonio, anhídrido maleico/fosfato de amonio, anhídrido maleico/bromuro de amonio, ácido fosfórico/nitrato de amonio, ácido fosfórico/sulfato de amonio, ácido fosfórico/fosfato de amonio, ácido fosfórico/bromuro de amonio, ácido metanosulfónico/nitrato de amonio, ácido metanosulfónico /sulfato de amonio, ácido metanosulfónico /fosfato de amonio, ácido metanosulfónico/bromuro de amonio, ácido fórmico/nitrato de amonio, ácido fórmico/sulfato de amonio, ácido fórmico/fosfato de amonio así como ácido fórmico/bromuro de amonio.

Las composiciones curables descritas de resinas, así como opcionalmente de agentes de curado y otros componentes, se usan de acuerdo con la invención para aglutinar materiales de óxidos inorgánicos no compactados, preferiblemente para aglutinar partículas de óxidos inorgánicos. En este caso se generan composiciones sólidas que comprenden una resina curada así como materiales de óxidos inorgánicos, no consolidados, preferiblemente partículas de óxidos inorgánicos.

El término "materiales de óxidos inorgánicos" debe abarcar todos los tipos de materiales de óxidos inorgánicos, en cuyo caso el término también debe comprender materiales con grupos hidroxilo. Los materiales inorgánicos pueden provenir tanto de fuentes naturales o pueden ser materiales preparados de modo sintético. Ejemplos de materiales de óxidos inorgánicos comprenden dióxido de silicio y silicato, por ejemplo minerales silicatos tales como cuarzo, feldespatos, aluminosilicatos, arcillas o filosilicatos. Además pueden ser, por ejemplo, óxido de aluminio o hidróxido de aluminio tales como, por ejemplo, bauxita o aluminatos. También pueden ser obviamente mezclas de diferentes materiales.

Por el término "no consolidado" por una parte deben entenderse materiales que comprenden materiales de óxidos inorgánicos. Estos pueden ser, por ejemplo, materiales de volumen grueso compuestos de materiales de óxidos inorgánicos como, por ejemplo, arena, grava por rocas; o bien polvos finos de materiales de óxidos inorgánicos tales como pigmentos.

Las partículas de óxidos inorgánicos tienen por lo regular un tamaño de grano de menos de 20 mm, preferiblemente en menos de 5 mm, sin que la invención se restrinja estos tamaños de grano. Los datos sobre el tamaño de grano se refieren a los tamaños de partícula determinados mediante un análisis de tamiz. Por lo tanto no se trata necesariamente de tamaños de partículas primarias sino que las partículas también pueden ser aglomerados de partículas más pequeñas. Pueden emplearse preferiblemente partículas con un tamaño de grano de 0,01 mm a 2 mm, particularmente preferible de 0,1 a 1 mm. Para el especialista es claro que se trata de valores medios. Las mezclas de diferentes partículas también pueden tener obviamente distribuciones de tamaños de partícula bimodales o polimodales.

Para la implementación de la invención pueden emplearse preferiblemente partículas de dióxido de silicio, principalmente de arena, principalmente aquellas que tienen un tamaño de partícula de aproximadamente 0,1 mm a 1,3 mm. Las partículas preferidas de dióxido de silicio tienen un grado de pureza de 80 a 100 % en peso respecto de la cantidad total de partículas de dióxido de silicio e impurezas. Las impurezas son, además de las partículas de dióxido de silicio, por ejemplo, feldespato o arcillas.

Por el término "no consolidado" también deben entenderse materiales de óxidos inorgánicos que tienen poros, grietas, fracturas o fisuras. Ejemplos de materiales de este tipo comprenden capas de rocas que tienen poros,

grietas o fisuras. Aun cuando dichas capas de rocas aparecen microscópicamente como una estructura consolidada, la estabilidad de las mismas puede perjudicarse, en algunos casos considerablemente, por poros, grietas, fracturas o fisuras.

5 Para incrementar la invención, la composición curable descrita hecha de resinas y opcionalmente de agentes de curado y otros componentes se pone en contacto con los materiales de óxidos inorgánicos no consolidados. El modo de "poner en contacto" depende de la distribución de los materiales de óxidos inorgánicos que deben aglutinarse con la resina.

10 Si el material es un lecho suelto de partículas de óxidos inorgánicos, pueden mezclarse simplemente con la composición curable, opcionalmente usando equipos de mezcla adecuados. Las mezclas obtenidas pueden voltearse después en una forma deseada y curar.

15 Si se trata de materiales de óxidos inorgánicos no consolidados o de partículas de óxidos inorgánicos que ya se han dispuesto de una manera inmóvil en un sitio determinado como, por ejemplo, hendiduras de arena, caminos de arena, formaciones subterráneas hechos de arena u otras partículas de óxidos inorgánicos a través de las cuales debe perforarse, o un material de roca suelta a través del cual debe perforarse, entonces el uso de equipos de mezclado naturalmente no es posible. En este caso, la composición curable puede rociarse sobre el material que va a consolidarse, o forzarse o inyectarse dentro del material que va a consolidarse.

20 La cantidad de la composición curable que se usa para aglutinar se determina por el especialista según las propiedades deseadas de la composición sólida constituida por resina curada así como partículas de óxidos inorgánicos. Esta depende, por ejemplo, de la resistencia deseada. Una cantidad de 0.5 a 60% en peso de resina, respecto de las partículas de óxidos inorgánicos, principalmente 1 a 40% en peso, preferiblemente 2 a 25% en peso y particularmente preferible 3 a 15% en peso, ha demostrado ser efectiva.

25 Para aglutinar los materiales inorgánicos, óxidos, no consolidados, la resina curable se cura a continuación a temperaturas de más de 0°C a 280°C, preferiblemente de 5 a 200°C y particularmente preferible de 10 a 180°C. El curado depende también de la distribución de las partículas de óxidos inorgánicos que deben aglutinarse. Para curar, los cuerpos moldeados móviles pueden calentarse en un horno adecuado, por ejemplo. La temperatura de curado puede adecuarse en tal caso a la naturaleza del agente de curado. En el caso de materiales de óxidos inorgánicos, no consolidados, dispuestos en un sitio determinado de manera inmóvil, la temperatura de curado por lo regular resulta automáticamente por la temperatura que rigen el sitio, por ejemplo la temperatura de la formación de arena subterránea. En tanto sea técnicamente posible, el especialista también puede introducir calor para curado en
30 formaciones inmóviles de este tipo.

El proceso de acuerdo con la invención puede usarse para aglutinar los tipos más diversos y las distribuciones más diversas de partículas de óxidos inorgánicos no consolidadas.

35 A manera de ejemplo, pueden producirse cuerpos moldeados hechos de partículas de óxidos inorgánicos, preferiblemente de dióxido de silicio o de arena. Además, pueden consolidarse, por ejemplo, hendiduras de arena, zanjas o caminos por medio del proceso de la invención y el proceso pueden emplearse para consolidar rocas y en construcción de túneles.

De manera particularmente ventajosa el proceso pueden emplearse en la extracción de petróleo y de gas natural. Los ejemplos comprenden aglutinar formaciones de arena a través de las cuales se perfora. Para este propósito la composición curable descrita se bombea a la capa de arena subterránea, no consolidada y allí se cura.

40 En tal caso, puede procederse por ejemplo de tal manera que después que se haya perforado a través de la capa de arena o que se haya producido el agujero de perforación, se inyecta la composición curable a la formación que va a tratarse con ayuda de bombas. Para este propósito, según el tipo de resina usada, por lo regular se emplea una composición curable que contiene adicionalmente al menos un solvente, preferiblemente agua. La concentración de la resina en la composición curable debe ajustarse aquí de tal modo que la presión hidráulica generada por la bomba
45 sea suficiente para inyectar la mezcla de resina a la formación que se va a consolidar y para quien la composición curable pueda penetrar suficientemente lejos dentro de la formación. Por lo tanto, para esta aplicación ha demostrado ser efectivo emplear composiciones curables cuya viscosidad no sobrepasa 30 mPas, preferiblemente 10 mPas, respectivamente medida a 25 °C. La concentración de la resina en composiciones curables de este tipo por lo regular es de 5 a 50% en peso respecto de la suma de todos los componentes de la composición curable.

50 Cuando la composición curable empleada contiene un agente de curado, el agente de curado de la composición se mezcla con la resina antes de introducir la formulación a la formación. El tipo y la cantidad del agente de curado deben seleccionarse en este caso de tal modo que la reticulación se efectúe solamente después de ubicar la composición curable en la formación. Dependiendo de la formación, esto sucede 1 a 6 horas después de haber mezclado la composición curable.

Puede impedirse la pérdida de materiales de soporte después de estimular bombeando a la glorieta la composición descrita después de ubicar el material de soporte. La resina curada así mismo en las grietas e impide de esta manera que el material de soporte sea expelido de la grieta durante la producción del hidrocarburo.

5 Otras aplicaciones comprenden aplicaciones en minería con el fin de impedir el desprendimiento de rocas sueltas al excavar o de proteger la roca de la intemperie o de la oxidación.

Además, el proceso puede usarse para impedir la generación de polvo o para estabilizar los suelos, por ejemplo en minería pero también en la consolidación de carreteras no asfaltadas.

10 Las resinas eterificadas de urea-formaldehído usadas tienen una serie de ventajas frente a los sistemas no eterificados. Por ejemplo, tienen una estabilidad ostensiblemente mejorada frente al agua, salmuera y solventes orgánicos y por consiguiente pueden emplearse particularmente bien para tareas en la extracción de petróleo y gas natural donde se ponen en contacto tanto con agua (salada) como con hidrocarburos.

15 Con alcoholes de cadena corta, principalmente con metanol, las resinas eterificadas de urea-formaldehído tienen una suficiente hidro-solubilidad a fin de poder emplearse en concentraciones industrialmente prácticas. En composiciones de curado de este tipo, es posible prescindir de la adición de solventes orgánicos para la aplicación y es posible operar con composiciones acuosas.

Además, se ha encontrado que el tiempo de fraguado de las composiciones curables empleadas puede ajustarse exactamente con sistemas de curado a base de ácido lo cual se requiere por lo regular para aplicaciones subterráneas.

Los siguientes ejemplos deben ilustrar la invención con mayor detalle:

20 1. Serie de experimentos (ejemplos comparativos)

Para una primera serie de experimentos se emplearon resinas eterificadas de aminoplasto usuales en el comercio:

Resina 1 comercial, resina de melamina-formaldehído eterificada con metanol a un grado elevado, disuelta en una mezcla de metanol-agua, contenido de sólidos aproximadamente de 81 a 85 % en peso

25 Resina 2 comercial, resinas de urea-formaldehído eterificada con metanol, carbamatizada (es decir que el producto contiene unidades estructurales de la fórmula (II)), libre de solvente

Resina 3 comercial, resinas de urea y formaldehído eterificadas con metanol, carbamatizada, disuelta en agua, contenido de sólidos aproximadamente de 75 a 79 % en peso

Resina 4 comercial, resina de urea-formaldehído eterificada con metanol, no carbamatizada, disuelta en agua, contenido de sólidos cerca de 75 a 79 % en peso

30 Resinas modificadas:

Se prepararon además resinas modificadas con aditivos. Para este propósito, cada una de las resinas 1 a 4 se mezcló con los aditivos deseados y se calentó por dos horas a una temperatura de 80 °C y valor de pH de 7 a 8. Los aditivos usados así como las cantidades usadas (proporciones de peso) se indican respectivamente en la tabla 1.

Preparación de composiciones de arena curadas (procedimiento general):

35 Respectivamente 8 g de la resina seleccionada así como 0,24 g de la gente de curado seleccionado se mezclaron entre sí. Después se adicionó arena (tamaño de partículas cerca de 0,3 a 0,8 mm) y se entremezclan. La mezcla se comprimió en un molde y curó por una noche a 57°C. Después se retiró del molde la composición curada para otras pruebas. Los cuerpos moldeados obtenidos tenían las dimensiones 8 cm x 1 cm x 0,5 cm. Las resinas y agentes de curado usados respectivamente se recopilan en la tabla 1.

40 Ensayos de aplicación industrial

Con las muestras se realizaron los siguientes ensayos:

Apariencia y resistencia

ES 2 424 950 T3

Se evaluaron cualitativamente en cada caso la apariencia y la resistencia de los cuerpos moldeados.

Resistencia al agua

Fase 1:

- 5 Para determinar la resistencia al agua, las muestras se almacenaron a una temperatura de 80 °C en agua durante dos horas y luego se secaron. Después del almacenamiento en agua, se determinaron cualitativamente a su vez la apariencia y la resistencia de los cuerpos moldeados. Lo importante es principalmente si los cuerpos moldeados pasaron la prueba o se desintegraron.

Después las muestras (cuando aún era posible) se almacenaron nuevamente en agua a temperatura ambiente durante 20 días (fase 2).

- 10 A continuación se almacenaron las muestras en agua por dos meses a 80 °C y se anotó el tiempo hasta el deterioro de las muestras (fase 3).

Los resultados se enumeran respectivamente en la tabla 1.

Flexibilidad:

- 15 Las propiedades mecánicas de las muestras también se midieron, a saber la resistencia a la flexión (*flexural strenght*) y la tensión de ruptura (*breaking stress*). Las mediciones se realizaron de acuerdo con ISO 178 en muestras de 80 mm x 10 mm x 5 mm. Al medir, la distancia entre los dos puntos de carga fue de 64 mm, la velocidad de flexión fue de 2 mm/min, y se midió a temperatura ambiente.

Las muestras medidas, así como los resultados obtenidos, se recopilan en la tabla 2.

- 20 Tabla 1: Composición de las composiciones de arena curadas, producidas, así como ensayos de estabilidad en agua

Ejemplo No.	Resina	Agente de curado	Apariencia después de retirar del molde	Ensayo de estabilidad en agua		
				Fase 1	Fase 2	Fase 3
I-1	Resina 1	NH ₄ Cl	o.k.	-	-	-
I-2	Resina 1	NH ₄ NO ₃	o.k.	-	-	-
I-3	Resina 1	Ácido maleico	o.k.	o.k.	o.k.	1 Día
I-4	Resina 2	NH ₄ Cl	o.k.	o.k.	o.k.	> 2 Meses
I-5	Resina 2	NH ₄ NO ₃	o.k.	o.k.	o.k.	> 2 Meses
I-6	Resina 2	Ácido maleico	o.k.	-	-	-
I-7	Resina 2 + 3- Aminopropiltrimetoxisilano (1:0,11)	NH ₄ Cl	o.k.	o.k.	o.k.	> 2 Meses
I-8	Resina 2 + 3- Aminopropiltrimetoxisilano (1:0,05)	NH ₄ Cl	o.k.	o.k.	o.k.	> 2 Meses
I-9	Resina 2 + 3- Aminopropiltrimetoxisilano (1:0,05)	NH ₄ NO ₃	o.k.	o.k.	o.k.	> 2 Meses
I-10	Resina 3 + 3- Aminopropiltrimetoxisilano (1:0,05)	NH ₄ Cl	o.k.	o.k.	o.k.	> 2 Meses
I-11	Resina 3 + 3- Aminopropiltrimetoxisilano (1:0,05)	NH ₄ NO ₃	o.k.	o.k.	o.k.	> 2 Meses
I-12	Resina 3 + 3- Aminopropiltrióxido de silano (1:0,13)	NH ₄ Cl	o.k.	o.k.	o.k.	1 Día
I-13	Resina 4 + Etilenglicol (1:0,6)	Ácido maleico	o.k.	o.k.	o.k.	1 Día

ES 2 424 950 T3

Ejemplo No.	Resina	Agente de curado	Apariencia después de retirar del molde	Ensayo de estabilidad en agua		
				Fase 1	Fase 2	Fase 3
I-14	Resina 4 + 3-Aminopropiltriethoxisilano (1:0,6)	Ácido maleico	o.k.	o.k.	o.k.	1 Día
I-15	Resina 2 +Resina de fenol-formaldehído (1:0,1)	NH ₄ Cl	o.k.	o.k.	o.k.	> 2 Meses
I-16	Resina 2 +Resina de fenol-formaldehído (1:0,1)	NH ₄ NO ₃	o.k.	o.k.	o.k.	> 2 Meses
I-17	Resina 2 +Resina de fenol-formaldehído (1:0,1)	Ácido maleico	Blanda pero aún o.k.	-	-	-
I-18	Resina 2 + Poli-THF (1:0,1)	NH ₄ Cl	o.k.	o.k.	o.k.	> 2 Meses
I-19	Resina 2 + Poli-THF (1:0,08)	NH ₄ NO ₃	o.k.	o.k.	o.k.	> 2 Meses
I-20	Resina 2 + 3-Aminopropiltriethoxisilano + Poli-THF (1:0,1:0,1)	NH ₄ Cl	o.k.	o.k.	o.k.	> 2 Meses
I-21	Resina 2 + 3-Aminopropiltriethoxisilano + Poli-THF (1:0,1:0,1)	NH ₄ NO ₃	o.k.	o.k.	o.k.	> 2 Meses

Tabla 2: Resultados de los ensayos mecánicos

Ejemplo No.	Resina	Agente de curado	Resistencia a la flexión σ_m [MPa]	Tensión de ruptura σ_r [MPa]
II-1	Resina 1	Ácido maleico	3,1	3,09
II-2	Resina 2	NH ₄ Cl	3,72	1,86
II-3	Resina 2	NH ₄ NO ₃	3,43	1,71
II-4	Resina 2	Ácido maleico	1,02	0
II-5	Resina 3	NH ₄ Cl	4,19	2,09
II-6	Resina 3	NH ₄ NO ₃	4,72	2,35
II-7	Resina 3	Ácido maleico	1,43	0
II-8	Resina 2 +Resina de fenol-formaldehído (1:0,1)	NH ₄ Cl	5,48	2,74
II-9	Resina 2 +Resina de fenol-formaldehído (1:0,1)	Ácido maleico	1,18	0
II-10	Resina 2 + Poli-THF (1:0,1)	NH ₄ Cl	3,93	3,08
II-11	Resina 2 + Poli-THF (1:0,08)	NH ₄ NO ₃	3,14	1,57
II-12	Resina 2 + Poli-THF (1 :0,08)	Ácido maleico	0,53	0
II-13	Resina 2 + 3-Aminopropiltrimetoxisilano (1:0,05)	NH ₄ Cl	3,21	1,6
II-14	Resina 2 + 3-Aminopropiltrimetoxisilano (1:0,05)	NH ₄ NO ₃	4,17	2,08
II-15	Resina 2 + 3-Aminopropiltrimetoxisilano (1:0,05)	Ácido maleico	0,64	0
II-16	Resina 2 + 3-Aminopropiltriethoxisilano (1:0,11)	NH ₄ Cl	3,75	1,88
II-17	Resina 2 + 3-Aminopropiltrimetoxisilano (1:0,11)	Ácido maleico	1,5	0
II-18	Resina 2 + 3-Aminopropiltrimetoxisilano + Resina de fenol-formaldehído	NH ₄ Cl	3,65	1,83

ES 2 424 950 T3

Ejemplo No.	Resina	Agente de curado	Resistencia a la flexión σ_m [MPa]	Tensión de ruptura σ_r [MPa]
II-19	Resina 2 + 3- Aminopropiltrimetoxisilano + Resina de fenol-formaldehído	NH ₄ NO ₃	3,19	1,59
II-20	Resina 2 + 3- Aminopropiltrimetoxisilano + Resina de fenol-formaldehído	Ácido maleico	3,54	1,77
II-21	Resina 2 + 3- Aminopropiltriethoxisilano + Poli-THF (1:0,1:0,1)	NH ₄ Cl	0,42	0
II-22	Resina 2 + 3- Aminopropiltriethoxisilano + Poli-THF (1:0,1:0,1)	NH ₄ NO ₃	1,14	0
II-23	Resina 2 + 3- Aminopropiltriethoxisilano + Poli-THF (1:0,1:0,1)	Ácido maleico	0,67	0
II-24	Resina 2 + Etilenglicol	NH ₄ NO ₃	0,14	0
II-25	Resina 2 + Etilenglicol	Ácido maleico	0,74	0
II-26	Resina 3 + 3- Aminopropiltriethoxisilano (1: 0,13)	NH ₄ Cl	Demasiado blanda	Demasiado blanda
II-27	Resina 3 + 3- Aminopropiltriethoxisilano (1: 0,13)	Ácido maleico	1,16	0
II-28	Resina 4	NH ₄ Cl	quebrada antes del ensayo	
II-29	Resina 4	Ácido maleico	2,27	0
II-30	Resina 4 + 3- Aminopropiltrimetoxisilano	NH ₄ Cl	0,91	0
II-31	Resina 4 + 3- Aminopropiltrimetoxisilano	Ácido maleico	3,12	1,55
II-32	Resina 4 + 3- Aminopropiltriethoxisilano	NH ₄ NO ₃	0,46	0
II-33	Resina 4 + 3- Aminopropiltriethoxisilano	Ácido maleico	2,43	1,21
II-34	Resina 4 + Etilenglicol	NH ₄ Cl	2,63	1,32
II-35	Resina 4 + Etilenglicol	Ácido maleico	3,43	1,71

2. Serie de experimentos (ejemplos de acuerdo con la invención)

Para los experimentos se sintetizaron las siguientes resinas de urea-formaldehído:

5 Resina 5: resina de urea-formaldehído eterificada con n-butanol constituida por urea (1 mol), formaldehído (1,8 mol), n-butanol (0,6 mol) y 1,4-butandiol (0,5 mol), solución en n-butanol (aproximadamente 60 % en peso de resina)

Resina 6: resina de urea-formaldehído eterificada con metanol constituida por urea (1 mol), formaldehído (2,3 mol), metanol (0,6 mol) y 1,4-butandiol (0,5 mol), libre de solventes

Resina 7: resina de urea-formaldehído eterificada con metanol constituida por urea (1 mol), formaldehído (2,2 mol), metanol (1,0 mol) y 1,4-butandiol (0,5 mol), solución en agua (aproximadamente 75 % en peso de resina)

10 Resina 8: resina de urea-formaldehído eterificada con n-butanol constituida por urea (1 mol), formaldehído (2,3 mol), n-butanol (1,3 mol), Solución en n-butanol (aproximadamente 85 % en peso de resina)

Preparación de las piezas de muestra usadas

Para producir las piezas de muestra se mezclaron respectivamente 5 g de la resina seleccionada con 1 g de una solución acuosa del agente de curado (35 % en peso de agente de curado en agua) a temperatura ambiente.

ES 2 424 950 T3

5 Cuando se usaron dos agentes de curado se emplearon estos en la proporción 1:1. Luego se agregó arena (tamaño de partícula de aproximadamente 0,3 a 0,8 mm) y se entremezclaron. Usando moldes de silicona, se prepararon piezas de muestra en forma de varilla con una longitud de 8 cm, ancho de 1 cm y espesor de 0.4 cm a partir de la mezcla y estas se curaron durante una hora a 140 °C. Después de curar, se retiraron las muestras del molde. Las muestras preparadas se recopilan en la tabla 3.

En otra serie de experimentos el curado de las muestras se realizó a temperatura ambiente.

Preparación de piezas de muestra con resinas modificadas:

10 Se mezclaron respectivamente 10 g de las resinas 5, 6 o 7 con 2 g de una solución acuosa del agente de curado (anhídrido maleico/nitrato de amonio en proporción 1:1, 35% en peso en agua) y 1 g de un aditivo seleccionado. A continuación se adicionaron 100 g de arena (tamaño de partícula de aproximadamente 0,3 a 0,8 mm) y se entremezclaron. Si se usan silanos como aditivos, entonces estos no se adicionan a la resina sino se mezclan directamente con la arena y después se dejan secar parcialmente durante 10 minutos. Se producen piezas de prueba (varillas) que curan por una hora a 140 °C.

Serie de concentración

15 La resina 7 se mezcló en la cantidad respectivamente deseada respectivamente con 20% en peso de una solución del agente de curado (35 % en peso de ácido p-toluenosulfónico). A continuación se adicionaron respectivamente 50 g de harina, se prepararon las piezas de prueba (varillas) y se curó por una hora a 140 °C. Se varió la proporción harina/resina. Las pruebas preparadas se recopilan en la tabla 11.

Ensayos de aplicación industrial:

20 Resistencia al aceite

A temperatura ambiente, en petróleo, se almacenó respectivamente $\frac{1}{2}$ pieza de muestra (es decir, longitud 4 cm, ancho 1 cm, espesor 0,4 cm). Diariamente se verificó revolviendo ligeramente con una varilla para ebullición si la pieza muestra aún estaba estable o si se desintegró en partes individuales o totalmente. Los resultados se recopilan en la tabla 3.

25 Resistencia al agua

En cada caso se almacenó $\frac{1}{2}$ de pieza muestra (es decir, longitud 4 cm, ancho 1 cm, grosor 0,4 cm) a temperatura ambiente en 100 ml de agua. Diariamente se verificó revolviendo ligeramente con una varilla para ebullición si la pieza muestra aún estaba estable o se había desintegrado en partes individuales o totalmente. Los resultados se recopilan en la tabla 4.

30 Resistencia a salmuera

El ensayo se realizó tal como en el caso del ensayo de resistencia al agua sólo que se usó una solución salina como medio de prueba (89,4g de NaCl, 52,94g de CaCl₂.2H₂O, 15,06g de MgCl₂.6H₂O disueltos en 1 l de H₂O destilada). Los resultados de las muestras curadas a 140 °C se representan en la tabla 5, los de las muestras curadas a temperatura ambiente se muestran en la tabla 7.

35 Resistencia a la flexión

Tal como se describió previamente, además se determinó la resistencia la flexión de las muestras de acuerdo con la DIN EN ISO 178. Los resultados de las muestras curadas a 140 °C se recopilan en la tabla 6, los de las muestras curadas a temperatura ambiente en la tabla 8, una serie de concentración en la tabla 11.

Temperatura de descomposición:

40 La temperatura de descomposición de las muestras individuales se determinó por medio de DSC. Los resultados se recopilan en la tabla 9.

Los experimentos de aplicación industrial con las resinas modificadas se recopilan en la tabla 10.

Tabla 3: Curado a 140°C, resistencia en aceite, agente de curado en proporción 1:1

Agente de curado	Resina 5	Resina 6	Resina 7	Resina 8
------------------	----------	----------	----------	----------

	eterificada con butanol, con diol	eterificada con metanol, con diol	eterificada con metanol Solución acuosa	eterificada con butanol, sin diol
Anhídrido maleico / Nitrato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	*
Anhídrido maleico / Sulfato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	1 -4 Días
Anhídrido maleico / Fosfato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	1 -4 Días
Anhídrido maleico / Bromuro de amonio	11 bis 12 Días	> 3 Meses	> 3 Meses	*
ácido p-toluenosulfónico	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	*
Ácido metanosulfónico / Nitrato de amonio	< 1 Día	> 3 Meses	> 3 Meses	*
Ácido metanosulfónico / Sulfato de amonio	< 1 Día	> 3 Meses	> 3 Meses	*
Ácido metanosulfónico / Fosfato de amonio	< 1 Día	> 3 Meses	> 3 Meses	*
Ácido metanosulfónico / Bromuro de amonio	< 1 Día	5 bis 6 Días	> 3 Meses	1 -4 Días
Ácido fórmico / Nitrato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	*
Ácido fórmico / Sulfato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	< 1 Día
Ácido fórmico / Fosfato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses
Ácido fórmico / Bromuro de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	*
Ácido fosfórico / Nitrato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	*
*: La muestra ya se había quebrado al retirarla del molde de silicona, no fue posible el ensayo de resistencia en aceite				

Tabla 4: Curado a 140°C, resistencia en agua, agente de curado en proporción 1:1

Agente de curado	Resina 5	Resina 6	Resina 7	Resina 8
	eterificada con butanol, con diol	eterificada con metanol, con diol	eterificada con metanol Solución acuosa	eterificada con butanol, sin diol
Anhídrido maleico / Nitrato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	*
Anhídrido maleico / Sulfato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	2 -3 Días
Anhídrido maleico / Fosfato de amonio	> 3 Meses	8 -9 Días	8 -9 Días	3 -6 Días
Anhídrido maleico / Bromuro de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	*
Ácido p-toluenosulfónico	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	*
Ácido metanosulfónico / Nitrato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	*
Ácido metanosulfónico / Sulfato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	10 -13 Días	*
Ácido metanosulfónico / Fosfato de amonio	10 -13 Días	8 -9 Días	8 -9 Días	*
Ácido metanosulfónico /	> 3 Meses	8 -9 Días	10 -13 Días	2 -3 Días

Agente de curado	Resina 5	Resina 6	Resina 7	Resina 8
	eterificada con butanol, con diol	eterificada con metanol, con diol	eterificada con metanol Solución acuosa	eterificada con butanol, sin diol
Bromuro de amonio				
Ácido fórmico / Nitrato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	*
Ácido fórmico / Sulfato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	10 bis 13 Días	3 -6 Días
Ácido fórmico / Fosfato de amonio	> 3 Meses	8-9Días	> 3 Meses	> 3 Meses
Ácido fórmico / Bromuro de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	*
Ácido fosfórico / Nitrato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	*
*: La muestra ya se había quebrado al retirarla del molde de silicona, no fue posible el ensayo de resistencia en agua				

Tabla 5: Curado a 140°C, resistencia en salmuera, agente de curado en proporción 1:1

Agente de curado	Resina 5	Resina 6	Resina 7	/Resina 8
	eterificada con butanol, con diol	eterificada con metanol, con diol	eterificada con metanol Solución acuosa	eterificada con butanol sin diol
Anhídrido maleico / Nitrato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	*
Anhídrido maleico / Sulfato de amonio	> 3 Meses	8-11 Días	> 3 Meses	< 1 Día
Anhídrido maleico / Fosfato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	5-6 Días	1-4 Días
Anhídrido maleico / Bromuro de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	*
ácido p-toluenosulfónico	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	*
Ácido metanosulfónico / Nitrato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	*
Ácido metanosulfónico / Sulfato de amonio	> 3 Meses	8 -11 Días	> 3 Meses	*
Ácido metanosulfónico / Fosfato de amonio	8-11	6 -7 Días	6-7 Días	*
Ácido metanosulfónico / Bromuro de amonio	8-11	> 3 Meses	> 3 Meses	<1 Día
Ácido fórmico / Nitrato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	*
Ácido fórmico / Sulfato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	11-12 Días	1-4 Días
Ácido fórmico / Fosfato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	4 -5 Días	< 1 Día
Ácido fórmico / Bromuro de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	*
Ácido fosfórico / Nitrato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	*
*: La muestra ya se había quebrado al retirarla del molde de silicona no fue posible el ensayo de resistencia en salmuera				

Tabla 6: Curado a 140°C, resistencia a flexión σ_m [MPa], agente de curado en proporción 1:1

Agente de curado	Resina 5	Resina 6	Resina 7	Resina 8
	eterificada con butanol, con diol	eterificada con metanol, con diol	eterificada con metanol Solución acuosa	Eterificada con butanol sin diol
Anhídrido maleico / Nitrato de amonio	1,80	9,05	9,62	*
Anhídrido maleico / Sulfato de amonio	4,74	6,19	7,37	1,38
Anhídrido maleico / Fosfato de amonio	5,61	7,53	5,92	4,15
Anhídrido maleico / Bromuro de amonio	2,87	9,36	5,97	*
Ácido p-toluenosulfónico	6,56	8,18	9,96	*
Ácido metanosulfónico / Nitrato de amonio	0,89	6,80	6,46	*
Ácido metanosulfónico / Sulfato de amonio	0,34	4,68	3,98	*
Ácido metanosulfónico / Fosfato de amonio	0,70	3,58	6,36	*
Ácido metanosulfónico / Bromuro de amonio	0,19	4,39	3,76	0,56
Ácido fórmico / Nitrato de amonio	3,32	9,04	7,60	*
Ácido fórmico / Sulfato de amonio	5,25	6,79	7,32	1,77
Ácido fórmico / Fosfato de amonio	3,92	5,07	3,66	2,81
Ácido fórmico / Bromuro de amonio	4,10	7,13	9,50	*
Ácido fosfórico / Nitrato de amonio	1,59	7,54	6,71	*

*: La muestra ya se había quebrado al retirarla del molde de silicona, no fue posible el ensayo, los valores por encima de 7 MPa se distinguen con negrita

Tabla 7: Curado a temperatura ambiente, resistencia en salmuera, agente de curado en proporción 1:1

Agente de curado	Resina 5	Resina 6	Resina 7	Resina 8
	eterificada con butanol, con diol	eterificada con metanol, con diol	eterificada con metanol solución acuosa	eterificada con butanol sin diol
Anhídrido maleico / Nitrato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	9 -10 Días
Anhídrido maleico / Sulfato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses
Anhídrido maleico / Fosfato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	5 -6	> 3 Meses
Anhídrido maleico / Bromuro de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	9 -10 Días
ácido p-toluenosulfónico	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses
Ácido metanosulfónico / Nitrato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	7 -8 Días
Ácido	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses

Agente de curado	Resina 5	Resina 6	Resina 7	Resina 8
	eterificada con butanol, con diol	eterificada con metanol, con diol	eterificada con metanol solución acuosa	eterificada con butanol sin diol
metanosulfónico / Sulfato de amonio				
Ácido metanosulfónico / Fosfato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses
Ácido metanosulfónico / Bromuro de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses
Ácido fórmico / Nitrato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses
Ácido fórmico / Sulfato de amonio	*	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses
Ácido fórmico / Fosfato de amonio	*	*	*	*
Ácido fórmico / Bromuro de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses
Ácido fosfórico / Nitrato de amonio	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses
*: La muestra ya se había quebrado al retirarla del molde de silicona no fue posible el ensayo de resistencia en salmuera				

Tabla 8: Curado a temperatura ambiente, resistencia la flexión σ_m [MPa], agente de curado en proporción 1:1

Agente de curado	Resina 5	Resina 8	Resina 7
	eterificada con butanol, con diol	eterificada con metanol, con diol	eterificada con metanol, solución acuosa
Anhídrido maleico / Nitrato de amonio	-	5,51	5,71
Anhídrido maleico / Sulfato de amonio	-	-	2,89
Anhídrido maleico / Fosfato de amonio	-	1,13	1,13
Anhídrido maleico / Bromuro de amonio	-	6,12	6,83
ácido p-toluenosulfónico	5,56	9,53	8,83
Ácido metanosulfónico / Nitrato de amonio	3,75	6,47	7.77
Ácido metanosulfónico / Sulfato de amonio	2,47	7,02	7,07
Ácido metanosulfónico / Fosfato de amonio	1,81	6,78	5,44
Ácido metanosulfónico / Bromuro de amonio	4,67	8,23	8,56
Ácido fórmico / Nitrato de amonio	-	7,09	-
Ácido fórmico / Sulfato de amonio	*	-	-
Ácido fórmico / Fosfato de amonio	*	*	*
Ácido fórmico / Bromuro de amonio	-	8,73	-
Ácido fosfórico / Nitrato de amonio	-	-	-
*: La muestra ya se había quebrado al retirarla del molde de silicona -: no se realizó el ensayo, los valores por encima de 7 MPa se distinguen con negrita			

Tabla 9: Temperatura de descomposición de las piezas de muestra con arena o de las muestras de comparación sin arena, medidas por medio de DSC

Agente de curado	Resina 5	Resina 6	Resina 7	Resina 8
	eterificada con butanol, con diol	eterificada con metanol, con diol	eterificada con metanol Solución acuosa	eterificada con butanol sin diol
Anhídrido maleico / Nitrato de amonio, curada a 140°C	274°C	268°C	263°C	232°C
Anhídrido maleico / Nitrato de amonio, curada a temperatura ambiente	268°C	281°C	271°C	230°C
Nitrato de amonio, curada a 140°C, solo resina, sin arena	266°C	280°C	273°C	210°C

Tabla 10: Resultados de los experimentos de aplicación industrial con resinas modificadas

Aditivo	Resistencia en aceite		
	Resina 5	Resina 6	Resina 7
Butandiol	< 1 Día	> 3 Meses	> 3 Meses
Politetrahydrofurano	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses
Glicerina	< 1 Día	> 3 Meses	> 3 Meses
Dietilenglicol	< 1 Día	> 3 Meses	> 3 Meses
3-Aminopropiltriethoxisilano	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses
3-Aminopropiltrimethoxisilano	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses

Aditivo	Resistencia en salmuera		
	Resina 5	Resina 6	Resina 7
Butandiol	< 1 Día	> 3 Meses	> 3 Meses
Politetrahydrofurano	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses
Glicerina	< 1 Día >	> 3 Meses	< 1 Día
Dietilenglicol	< 1 Día	> 3 Meses	< 1 Día
3-Aminopropiltriethoxisilano	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses
3-Aminopropiltrimethoxisilano	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses

Aditivo	Resistencia en agua		
	Resina 5	Resina 6	Resina 7
Butandiol	< 1 Día	> 3 Meses	< 1 Día
Politetrahydrofurano	< 1 Día	> 3 Meses	> 3 Meses
Glicerina	< 1 Día	> 3 Meses	< 1 Día
Dietilenglicol	< 1 Día	> 3 Meses	< 1 Día
3-Aminopropiltriethoxisilano	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses
3-Aminopropiltrimethoxisilano	> 3 Meses	> 3 Meses	> 3 Meses

5

Aditivo	Resistencia a la flexión [MPa]		
	Resina 5	Resina 6	Resina 7
Butandiol	0,31	4,43	1,66
Politetrahydrofurano	1,48	13,88	9,82
Glicerina	0,10	3,45	0,69
Dietilenglicol	0,28	3,70	1,70
3-Aminopropiltriethoxisilano	5,56	14,67	12,09
3-Aminopropiltrimethoxisilano	6,12	12,94	14,64

Tabla 11: Resistencia a la flexión de las muestras dependiendo de la cantidad de resina usada; en dos valores indicados se efectuó respectivamente una determinación doble de la resistencia a la flexión; esto da una impresión del error de medición

Resina 7 cantidad respecto de la arena [% en peso]	Resistencia a la flexión [MPa]
----------------------------------------------------	--------------------------------

Resina 7 cantidad respecto de la arena [% en peso]	Resistencia a la flexión [MPa]
3 % en peso	7,2 / 8,6
7 % en peso	14.3 / 12.8
10 % en peso	16,5
15 % en peso	27,6
25 % en peso	29,2 / 27,8

5 Los ejemplos muestran que las resinas 5, 6 y 7 que tienen unidades estructurales (II) logran en todas las pruebas mejores resultados que la resina 8 que no tiene unidades estructurales (II). Las piezas de muestra con resina 8 en muchos casos no pueden sacarse del molde sin problemas y luego muestran también por lo regular una baja resistencia frente al agua, aceite y salmuera. Incluso la resistencia a la temperatura de las muestras con las resinas 5, 6 y 7 es mejor.

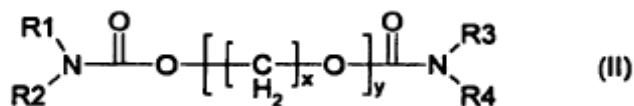
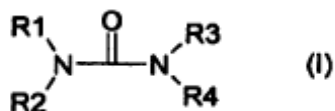
Con cantidad creciente de la resina respecto de la arena, la resistencia a la flexión de las muestras primero crece mucho pero una cantidad de más del 15% en peso casi no provoca un mejoramiento.

REIVINDICACIONES

1. Método para aglutinar materiales de óxidos inorgánicos no consolidados seleccionados de grupo de

- materiales que comprenden partículas de materiales de óxidos inorgánicos y
- materiales de óxidos inorgánicos que presentan poros, grietas, fracturas o fisuras,

5 poniendo en contacto los materiales inorgánicos con una composición curable que comprende al menos una resina de aminoplasto eterificada, curable, seguido de curado de la resina, **caracterizado porque** la resina de aminoplasto eterificada es una resina eterificada de urea-formaldehído que comprende unidades estructurales de las fórmulas generales (I) o (I) y (II)



10

en cuyo caso

- los residuos R1, R2, R3 y R4 representan sustituyentes seleccionados del grupo de H, -CH₂-OH y -CH₂-OR',
- R' representa un residuo de hidrocarburo alifático con 1 a 10 átomos de carbono
- x representa un número de 2 a 8, y
- y representa un número de 1 a 20

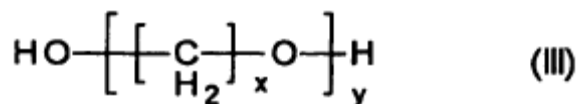
15

Con la condición de que al menos uno de los residuos R1, R2, R3 y R4 sea un residuo -CH₂-OR',

y en cuyo caso la cantidad de la composición curable es de 0,5 % en peso respecto de los materiales inorgánicos y el curado se efectúa a una temperatura de más de 0°C a 280°C.

20

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los compuestos de la fórmula (II) se obtienen haciendo reaccionar compuestos de la fórmula (I) adicionalmente con un dialcohol de la fórmula general



3. Método según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la composición curable comprende además al menos un solvente.

4. Método según la reivindicación 3, **caracterizado porque** el solvente es agua o una mezcla de agua-alcohol.

25

5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la composición curable comprende además al menos un agente ácido de curado.

6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** los materiales inorgánicos, oxídicos, no consolidados son dióxido de silicio y/o minerales de silicato.

7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** los materiales de óxidos inorgánicos no consolidados son partículas inorgánicas de óxidos.

8. Método según la reivindicación 7, **caracterizado porque** las partículas de óxidos inorgánicos presentan un tamaño de grano de 0,01 a 2 mm.

5 9. Método según la reivindicación 7 o 8, **caracterizado porque** se mezclan las partículas de óxidos inorgánicos con la composición curable, se moldea en una pieza moldeada y se cura.

10. Composición sólida constituida por partículas inorgánicas y una resina curada que puede obtenerse mediante un método según una de las reivindicaciones 1 a 8.