

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 790**

51 Int. Cl.:

E21B 43/02 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2005** **E 05707073 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015** **EP 1709291**

54 Título: **Agente de consolidación y su uso para la consolidación de cuerpos moldeados y formaciones geológicas que consisten en materiales porosos o en partículas**

30 Prioridad:

29.01.2004 DE 102004004615

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

28.09.2015

73 Titular/es:

**LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN
GEMEINNÜTZIGE GMBH (100.0%)
CAMPUS D2 2
66123 SAARBRÜCKEN, DE**

72 Inventor/es:

**ENDRES, KLAUS;
SCHMIDT, HELMUT y
REINHARD, BERND**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 546 790 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

Agente de consolidación y su uso para la consolidación de cuerpos moldeados y formaciones geológicas que consisten en materiales porosos o en partículas

5 La invención se refiere a una composición para la consolidación de cuerpos moldeados y formaciones geológicas que consisten en materiales porosos y en partículas.

10 La preparación de materiales compuestos a partir de sistemas en partículas con aglutinantes adecuados es, en particular, difícil cuando los materiales compuestos, en comparación con rellenos exentos de aglutinantes, no deben perder porosidad de una forma destacada. Así, se pueden fabricar materiales compuestos porosos, por ejemplo, con aglutinantes poliméricos orgánicos, pero se ha demostrado que es poco posible obtener la porosidad inicial íntegramente. En caso de un uso de aglutinantes reducido se pueden fabricar, ciertamente, sistemas porosos, debido a la propiedad de los polímeros orgánicos en presencia de disolventes orgánicos de hincharse o de disolverse, pero estos materiales compuestos no son adecuados para muchas aplicaciones, especialmente a temperaturas elevadas y en el entorno de líquidos orgánicos.

15 El uso de aglutinantes puramente inorgánicos que, por ejemplo, se pueden obtener mediante el proceso de sol-gel, produce ciertamente una unión en la que se obtiene íntegramente una porosidad correspondiente en el cuerpo moldeado, pero el sistema unido es muy frágil, quebradizo y no es suficientemente resistente frente a cargas mecánicas tales como cargas de cizallamiento o cargas elevadas de presión.

20 Un sector especial de la consolidación de materiales en partículas es la extracción de petróleo, en la que se excavan a menudo perforaciones en formaciones geológicas no consolidadas. A este respecto, en el caso de la extracción de petróleo en alta mar se trata de formaciones geológicas que contienen arena que deben consolidarse para evitar la introducción de arena y otras partículas rocosas en la perforación, con el daño asociado a la misma en las instalaciones de extracción de petróleo y de contaminación del petróleo extraído. Para la consolidación de almacenamientos de arena de este tipo se usa habitualmente un procedimiento en tres etapas. En primer lugar se inyecta un aglutinante de resina sintética a través de una sonda, fraguándose este mediante inyección de un sistema de activación. En una tercera etapa se inyecta un sistema para controlar la permeabilidad y para eliminar el exceso de aglutinante de resina.

30 Un objetivo de la invención era proporcionar un agente de consolidación para cuerpos moldeados y formaciones geológicas que consisten en materiales porosos y en partículas, por ejemplo formaciones geológicas que contienen arena, que ofrezca una buena fuerza de unión con una flexibilidad suficiente y una porosidad no esencialmente reducida y que conserve sus propiedades de unión, también en el caso de materiales en partículas contaminados, particularmente también en caso de partículas no desengrasadas o que contengan petróleo.

Un objeto de la invención es un agente de consolidación exento de partículas para cuerpos moldeados y formaciones geológicas que consisten en materiales porosos o en partículas que contienen un hidrolizado o precondensado de

35 (a) al menos un organosilano de la fórmula general (I)



en la que los restos R son iguales o diferentes y representan grupos no disociables por hidrólisis, los restos X son iguales o diferentes y representan grupos disociables por hidrólisis o grupos hidroxilo y n tiene el valor 1, 2 o 3, preferentemente 1 o 2; y

40 (b) al menos un silano hidrolizable de la fórmula general (II)



en la que los restos X tienen el significado anterior, conteniendo el hidrolizado o precondensado un producto de reacción de (a1) un alquilsilano, (a2) un arilsilano y (b) un éster del ácido ortosilícico.

45 Ejemplos adecuados de grupos disociables por hidrólisis X son hidrógeno, halógeno (F, Cl, Br o I, particularmente Cl o Br), alcoxi (por ejemplo, alcoxi C₁₋₆, tal como, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi y n-, i-, sec- o terc-butoxi), ariloxi (preferentemente ariloxi C₆₋₁₀, tal como, por ejemplo, fenoxi), alcariloxi, por ejemplo benzoiloxi, aciloxi (por ejemplo, aciloxi C₁₋₆, preferentemente aciloxi C₁₋₄, tal como, por ejemplo, acetoxi o propionoxi) y alquilcarbonilo (por ejemplo, alquilcarbonilo C₂₋₇ tal como acetilo). También son adecuados NH₂, amino mono- o disustituido con alquilo, arilo y/o aralquilo, siendo ejemplos para los restos alquilo, arilo y/o aralquilo los indicados anteriormente para R, amido tal como benzamido o grupos aldoximo o cetoximo. Dos o tres grupos X también pueden estar unidos entre sí, por ejemplo en complejos Si-poliol con glicol, glicerina o brencatequina. Los grupos mencionados pueden contener, dado el caso, sustituyentes tales como halógeno, hidroxilo, alcoxi, amino o epoxi.

Restos disociables por hidrólisis X preferentes son halógenos, grupos alcoxi y grupos aciloxi. Restos disociables por hidrólisis X particularmente preferentes son grupos alcoxi C₂₋₄, particularmente etoxi.

Restos no disociables por hidrólisis R son alquilo (por ejemplo alquilo C₁₋₂₀, particularmente alquilo C₁₋₄, tal como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo y terc-butilo), arilo (particularmente arilo C₆₋₁₀, tal como fenilo y naftilo) y grupos aralquilo y alcarilo correspondientes, tales como tolilo y bencilo, y grupos alquilo C₃-C₁₂, tales como ciclopropilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

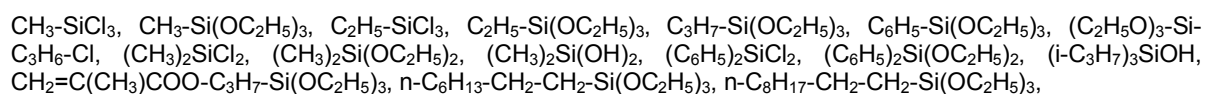
5 Los restos R pueden presentar sustituyentes habituales, que pueden ser grupos funcionales, mediante los cuales, según se precise, también es posible una reticulación del condensado mediante grupos orgánicos. Sustituyentes habituales son, por ejemplo, halógeno (por ejemplo cloro o flúor), epóxido (por ejemplo glicidilo o glicidiloxi), hidroxilo, éter, éster, amino, monoalquilamino, dialquilamino, anilino dado el caso sustituido, amida, carboxi, alqueno, alquino, acrílico, acrílico, metacrílico, metacrílico, mercapto, ciano, alcoxi, isocianato, aldehído, ceto, alquilcarbonilo, anhídrido de ácido y ácido fosfórico. Estos sustituyentes están unidos por medio de grupos puente divalentes, particularmente grupos puente de alqueno o de arileno, que pueden estar interrumpidos con grupos oxígeno o NH, al átomo de silicio. Los grupos puente contienen, por ejemplo, de 1 a 18, preferentemente de 1 a 8 y particularmente de 1 a 6 átomos de carbono. Los grupos puente divalentes mencionados se derivan de restos alquilo o arilo monovalentes mencionados anteriormente. Naturalmente, el resto R puede presentar también más de un grupo

15 funcional.

Ejemplos preferentes para restos no disociables por hidrólisis R con grupos funcionales, por medio de los cuales es posible una reticulación, son un resto glicidilo o un glicidiloxi-alquileo (C₁₋₂₀), tal como β-glicidiloxietilo, γ-glicidiloxipropilo, δ-glicidiloxibutilo, ε-glicidiloxipentilo, ω-glicidiloxihexilo y 2-(3,4-epoxiciclohexietilo, un resto (met)acriloxi-alquileo (C₁₋₆), por ejemplo (met)acriloximetilo, (met)acriloxietilo, (met)acriloxipropilo o (met)acriloxibutilo, y un resto 3-isocianatopropilo. Ejemplos de restos R sustituidos con flúor son 1H,1H,2H,2H-perfluorooctilo o 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctilo. Son restos particularmente preferentes γ-glicidiloxipropilo y (met)acriloxipropilo. A este respecto (met)acriloxi representa acriloxi y metacriloxi.

Restos R preferentes son grupos alquilo con preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, particularmente metilo y etilo, así como restos arilo tales como fenilo.

25 Ejemplos de organosilanos de la fórmula general (I) son compuestos de las fórmulas siguientes, siendo particularmente preferentes los alquilsilanos y particularmente metiltrietoxisilano:



Ejemplos de silanos hidrolizables de la fórmula general (II) son $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{O}-n\text{ o } i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ y $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. De estos silanos hidrolizables es particularmente preferente el tetraetoxisilano.

Los silanos pueden prepararse según procedimientos conocidos; véase W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone". Verlag Chemie GmbH. Weinheim/Bergstraße (1968).

35 Para preparar el agente de consolidación se usa preferentemente al menos el 30 % en moles, preferentemente al menos el 45 % en moles y particularmente al menos el 55 % en moles de organosilanos de la fórmula (I) con al menos un grupo no disociable por hidrólisis. El resto son compuestos hidrolizables, particularmente los silanos hidrolizables de la fórmula (II) que no presentan grupos no disociables por hidrólisis. Para el cálculo de las relaciones de cantidades se entiende por compuestos o silanos hidrolizables en general los compuestos monoméricos. Cuando se usan compuestos ya precondensados (dímeros, etc.) que se explican más adelante como materiales de partida, se deben convertir a los monómeros correspondientes.

El agente de consolidación se prepara usando un alquilsilano tal como metiltrietoxilano (MTEOS), un arilsilano tal como feniltrietoxisilano y un éster de ácido ortosilícico tal como tetraetoxisilano (TEOS).

45 Dado el caso pueden usarse para la preparación del agente de consolidación también compuestos metálicos hidrolizables de elementos que son diferentes del Si. Estos pueden reemplazar hasta el 50 % en moles de los compuestos de silano (II) hidrolizables. Preferentemente, estos son compuestos metálicos de la fórmula general (III)



50 en la que M es un metal de los grupos principales III a V o de los grupos de transición II a IV del sistema periódico de los elementos, X se define como en la fórmula (I), pudiendo reemplazarse dos grupos X por un grupo oxo y a corresponde a la valencia del elemento.

Ejemplos de compuestos metálicos son compuestos de elementos M formadores de vidrio o cerámica de los grupos principales III a V y/o de los grupos de transición II a IV del sistema periódico de los elementos. Estos son preferentemente compuestos hidrolizables de Al, B, Sn, Ti, Zr, V o Zn, particularmente aquellos de Al, Ti o Zr, o mezclas de dos o más de estos elementos. También pueden usarse, por ejemplo, compuestos hidrolizables de

elementos de los grupos principales I y II del sistema periódico (por ejemplo Na, K, Ca y Mg) y los grupos de transición V a VIII del sistema periódico (por ejemplo, Mn, Cr, Fe y Ni). También pueden usarse compuestos hidrolizables de los lantánidos.

Compuestos metálicos preferentes son, por ejemplo, los alcóxidos de Na, K, Al, Zr y Ti. Compuestos metálicos hidrolizables adecuados son, por ejemplo, $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{O}-\text{sec-C}_4\text{H}_9)_3$, AlCl_3 , $\text{AlCl}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{2-ethylhexoxy})_4$, ZrCl_4 , $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Zr}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, ZrOCl_2 , $\text{Zr}(\text{2-ethylhexoxy})_4$, así como compuestos de Zr, que presentan restos acomplejantes, tales como, por ejemplo, restos β -dicetona y (met)acrilato, metanolato de sodio, acetato de potasio, ácido bórico, BCl_3 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, SnCl_4 , $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, VOCl_3 y $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$.

Los hidrolizados o precondensados del agente de consolidación se obtienen a partir de los silanos o compuestos hidrolizables por hidrólisis y condensación. Por hidrolizados o precondensados se entiende, a este respecto, particularmente compuestos hidrolizados o al menos parcialmente condensados de los compuestos de partida hidrolizables. En lugar de los compuestos monoméricos hidrolizables también pueden usarse compuestos ya precondensados. Oligómeros preferentemente solubles en el medio de reacción de este tipo pueden ser, por ejemplo, condensados parciales de bajo peso molecular de cadena lineal o cíclicos (por ejemplo, poliorganosiloxanos) con un grado de condensación de, por ejemplo, aproximadamente 2 a 100, particularmente aproximadamente 2 a 6.

Los hidrolizados o precondensados se obtienen preferentemente mediante hidrólisis o condensación de los compuestos de partida hidrolizables según el procedimiento de sol-gel. En el procedimiento de sol-gel los compuestos hidrolizables se hidrolizan y al menos se condensan parcialmente con agua, dado el caso en presencia de catalizadores ácidos o básicos. Preferentemente, la hidrólisis y la condensación se realizan en presencia de catalizadores de condensación ácidos (por ejemplo ácido clorhídrico, ácido fosfórico o ácido fórmico) a un valor del pH de preferentemente 1 a 3. El sol que se va a formar puede ajustarse mediante parámetros adecuados, por ejemplo, grado de condensación, disolvente o valor del pH, a la viscosidad deseada para el agente de consolidación.

Otras unidades individuales del procedimiento sol-gel se describen, por ejemplo, por C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, Nueva York, Sidney (1990).

Para la hidrólisis y la condensación pueden usarse cantidades estequiométricas de agua, pero también cantidades inferiores o superiores. Preferentemente se usa una cantidad de agua subestequiométrica, con respecto a los grupos hidrolizables presentes. La cantidad de agua usada para la hidrólisis y la condensación de los compuestos hidrolizables es preferentemente de 0,1 a 0,9 y de modo particularmente preferente de 0,25 a 0,75 moles de agua por mol de grupos hidrolizables presentes. Frecuentemente se logran resultados particularmente buenos con menos de 0,5 moles de agua, particularmente de 0,35 a 0,45 moles de agua por mol de grupos hidrolizables presentes.

Antes de su uso el agente de consolidación puede activarse mediante la adición de una cantidad de agua adicional.

El agente de consolidación según la invención está presente habitualmente en forma exenta de partículas como solución o emulsión. Puede contener aditivos habituales, por ejemplo disolventes tales como agua, alcoholes, preferentemente alcoholes alifáticos inferiores (alcoholes $\text{C}_1\text{-C}_8$), tales como metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol y 1-butanol, cetonas, preferentemente dialquilcetonas inferiores, tales como acetona y metilisobutilcetona, éteres, preferentemente dialquileteres inferiores, tales como dietiléter, o monoéteres de dioles, tales como etilenglicol o propilenglicol, con alcoholes $\text{C}_1\text{-C}_8$, amidas, tales como dimetilformamida, tetrahidrofurano, dioxano, sulfóxidos, sulfatos o butilglicol y sus mezclas. Preferentemente se usan agua y alcoholes. También pueden usarse disolventes de alto punto de ebullición, por ejemplo poliéteres tales como trietilenglicol, dietilglicoldietiléter y tetraetilglicoldimetiléter. En algunos casos se usan también otros disolventes, por ejemplo, parafinas ligeras (éter de petróleo, alcanos y cicloalcanos), compuestos aromáticos, compuestos heteroaromáticos e hidrocarburos halogenados.

Otros aditivos habituales son, por ejemplo, colorantes, pigmentos, reguladores de la viscosidad y tensioactivos. Para la preparación de emulsiones del agente de consolidación puede recurrirse a los emulsionantes estabilizantes habituales de emulsiones de silicio tales como, por ejemplo Tween® 80 y Brij® 30.

Para la preparación de cuerpos moldeados consolidados se puede combinar el agente de consolidación con un material en partículas que se va a consolidar o recubrirse el material que se va a consolidar con el agente de consolidación. La consolidación propia (endurecimiento) puede realizarse, por ejemplo, térmicamente mediante el suministro de calor. Otro tipo de endurecimiento es el suministro de catalizadores de condensación, que producen una reticulación de los grupos SiOH o grupos metal-OH inorgánicamente reticulables con formación de una red inorgánica. Para ello son adecuados catalizadores de condensación, por ejemplo bases, pero también iones fluoruro o alcóxidos de metales que reaccionan rápidamente tales como, por ejemplo, alcoholatos de titanio, alcoholatos de estaño o alcoholatos de circonio. Si se usan compuestos de partida con grupos polimerizables o policondensables tales como, por ejemplo, grupos metacriloxi o grupos epóxido puede iniciarse el proceso de polimerización, de poliadición o de policondensación mediante la adición de iniciadores térmicos o iniciadores radicalarios.

El agente de consolidación según la invención es adecuado para la consolidación de sólidos inorgánicos discretos en forma de polvo, granulado, aglomerado, fibra o en partículas similares. Estos pueden ser, por ejemplo, partículas de tamaño submilimétrico o también partículas en el intervalo milimétrico o superior. Otros sólidos que pueden usarse son, por ejemplo microesferas huecas de vidrio o fibras tales como las que se usan, por ejemplo, para la preparación de pastillas de freno. Se consideran tanto materiales naturales que pueden ser, por ejemplo, de naturaleza mineral, como también metales o, por ejemplo, cuerpos moldeados fabricados artificialmente a partir de polvo metálico muy fino, de polvos, de vidrio o de combinaciones de los mismos tales como, por ejemplo, vitrocerámica o cermet.

Un tipo particular de cuerpos moldeados consolidados es los denominados "agentes apuntalantes" usados en la extracción de petróleo en alta mar, es decir, aglomerados que se introducen en canales de la formación geológica con yacimientos de petróleo para dejar estos libres y estabilizar la capacidad de extracción.

El agente de consolidación según la invención puede usarse ventajosamente en la extracción de petróleo, particularmente en la extracción de petróleo en alta mar, infiltrando o inyectando el agente de consolidación en la formación geológica con yacimientos de petróleo y endureciendo el agente de consolidación térmicamente, mediante el suministro de catalizadores de condensación y/o iniciadores de la polimerización.

El agente de consolidación según la invención posibilita, debido a su constitución química, una consolidación rápida y eficaz de las formaciones geológicas con yacimientos de petróleo, que en su mayor parte contienen arena. En este contexto, se ha demostrado que el uso de alcóxidos de fenilsilano es particularmente adecuado. Esto se basa posiblemente en que estos compuestos, debido al impedimento estérico de los grupos fenilo y de los efectos electrónicos presentan grupos OH que no reaccionan rápidamente, que se unen de forma particularmente buena con la superficie de materiales inorgánicos. Se ha hallado también que dichos sistemas son también particularmente buenos para partículas contaminadas con petróleo, dado que el agente de consolidación puede infiltrarse en la capa de petróleo dispuesta sobre la superficie inorgánica y desprenderla, con lo que se posibilitan uniones puente entre partículas de granulado adyacentes. Esto último tiene el efecto adicional de que dichos sistemas también son adecuados para desprender grasas y aceites de superficies inorgánicas y, por ejemplo, mejorar la descarga de dichas sustancias de las enjutas de rellenos de arena o también de formaciones geológicas. Se logra, con ello, realizar procesos de unión en arenas petrolíferas y purificar dichas arenas de petróleo.

Los siguientes ejemplos explican la invención.

Ejemplo 1

Preparación de un agente de consolidación exento de partículas para la consolidación de arenas petrolíferas

Se mezclan 13,75 g de metiltrietoxisilano (MTEOS) y 64,33 g de tetraetoxisilano (TEOS) y se hacen reaccionar intensamente con 22,15 g de agua desionizada y 0,22 ml de ácido clorhídrico concentrado (37 %). Después del punto final de la reacción la mezcla de reacción supera un máximo de temperatura de 73 °C. Después de enfriar la mezcla de reacción a 58 °C se añade otra mezcla de silano constituida por 22,1 g de feniltrietoxisilano, 49,1 g de MTEOS y 19,1 g de TEOS a la preparación y se agita adicionalmente durante 5 minutos. Después de estar en reposo durante la noche la preparación se ajusta con 0,25 ml de una solución etanólica de etanolato de Na (21 %) a un valor del pH de 3.

Antes del procesamiento se añade al agente de consolidación el 5 % en peso de agua para la activación. El agente de consolidación activado puede usarse para consolidar arenas petrolíferas. Para ello se mezclan homogéneamente 100 g de arena H33 con 10 g de una mezcla que contiene petróleo/agua subterránea (relación en peso 8:2), se añaden 12 g de agente de consolidación activado a la arena pretratada de este modo y se distribuyen homogéneamente. Después de evaporar el etanol se dispone la mezcla obtenida en un molde, se compacta en una prensa y se endurece durante la noche a 150 °C. Los cuerpos moldeados obtenidos muestran resistencias a la compresión en la región de 2,3 MPa, así como después de una extracción de 4 horas del petróleo con tolueno y secado a 120 °C durante la noche una porosidad de entre el 36 y el 40 %.

Ejemplo 2

Preparación de un agente de consolidación exento de partículas para la consolidación de arena

Se mezclan 13,75 g de MTEOS y 64,33 g de TEOS y se hacen reaccionar intensamente con 22,15 g de agua desionizada y 0,22 ml de ácido clorhídrico concentrado (37 %). Después del punto final de la reacción la mezcla de reacción supera un máximo de temperatura de 73 °C. Después de enfriar la mezcla de reacción a 58 °C se añade otra mezcla de silano constituida por 22,1 g de feniltrietoxisilano, 49,1 g de MTEOS y 19,1 g de TEOS a la preparación y se agita adicionalmente durante 5 minutos. Después de estar en reposo durante la noche la preparación se ajusta con 0,25 ml de una solución etanólica de etanolato de Na (21 %) a un valor del pH de 3.

Antes del procesamiento se añade al agente de consolidación el 5 % en peso de agua para la activación. El agente de consolidación activado puede usarse para consolidar arena. Para ello se añaden, por ejemplo, a 100 g de arena 12 g de agente de consolidación activado y se mezcla homogéneamente. Después de evaporar el etanol se dispone la mezcla obtenida en un molde, se compacta en una prensa y se endurece durante la noche a 150 °C.

Ejemplo 3

Preparación de un agente de consolidación exento de partículas para la consolidación de granulados

5 Se mezclan 13,75 g de MTEOS y 64,33 g de TEOS y se hacen reaccionar intensamente con 22,15 g de agua desionizada y 0,22 ml de ácido clorhídrico concentrado (37 %). Después del punto final de la reacción la mezcla de reacción supera un máximo de temperatura de 73 °C. Después de enfriar la mezcla de reacción a 58 °C se añade otra mezcla de silano constituida por 22,1 g de feniltrietoxisilano, 49,1 g de MTEOS y 19,1 g de TEOS a la preparación y se agita adicionalmente durante 5 minutos. Después de estar en reposo durante la noche la preparación se ajusta con 0,25 ml de una solución etanólica de etanolato de Na (21 %) a un valor del pH de 3.

10 Antes del procesamiento se añade al agente de consolidación el 5 % en peso de agua para la activación. El agente de consolidación activado puede usarse para consolidar granulado. Para ello se añaden a 100 g de granulado 12 g de agente de consolidación activado y se mezcla homogéneamente. Después de evaporar el etanol se dispone la mezcla obtenida en un molde, se compacta en una prensa y se endurece durante la noche a 150 °C.

Ejemplo 4

15 Preparación de un agente de consolidación exento de partículas para la consolidación de granulados que contienen petróleo

20 Se mezclan 13,75 g de MTEOS y 64,33 g de TEOS y se hacen reaccionar intensamente con 22,15 g de agua desionizada y 0,22 ml de ácido clorhídrico concentrado (37 %). Después del punto final de la reacción la mezcla de reacción supera un máximo de temperatura de 73 °C. Después de enfriar la mezcla de reacción a 58 °C se añade otra mezcla de silano constituida por 22,1 g de feniltrietoxisilano, 49,1 g de MTEOS y 19,1 g de TEOS a la preparación y se agita adicionalmente durante 5 minutos. Después de estar en reposo durante la noche la preparación se ajusta con 0,25 ml de una solución etanólica de etanolato de Na (21 %) a un valor del pH de 3.

25 Antes del procesamiento se añade al agente de consolidación el 5 % en peso de agua para la activación. El agente de consolidación activado puede usarse para consolidar granulados que contienen petróleo. Para ello se mezclan homogéneamente 100 g del granulado con 10 g de una mezcla que contiene petróleo/agua subterránea (relación en peso de 8:2). Al granulado pretratado de este modo se añaden a continuación 15 g de agente de consolidación activado y se distribuyen homogéneamente. Después de evaporar el etanol se dispone la mezcla obtenida en un molde, se compacta en una prensa y se endurece durante la noche a 150 °C.

Ejemplo 5

30 Preparación de un medio de recubrimiento para modificar el comportamiento de humectación de piedras arenosas porosas frente al petróleo

35 a) Se ajustan 236 g del agente de consolidación del ejemplo 1 mediante la adición del 5 % de agua a valor de R_{OR} (mol de agua por mol de grupo hidrolizable) de 0,6. Después de 5 min de agitación se añaden a la preparación 7,45 g de 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltietoxisilano (FTS). La preparación se agita durante otros 30 minutos y a continuación se ajusta mediante la adición de 0,31 ml de una solución etanólica de etanolato de Na (21 % en peso) a un valor del pH de aproximadamente 3.

Para usar como agente de consolidación regulador de la humectación para piedras arenosas porosas se diluyen 100 g de la preparación con 220 g de dietilenglicolmonoetiléter.

REIVINDICACIONES

1. Agente de consolidación exento de partículas para cuerpos moldeados y formaciones geológicas que consisten en materiales porosos o en partículas, que contienen un hidrolizado o precondensado de

(a) al menos un organosilano de la fórmula general (I)



en la que los restos R son iguales o diferentes y representan grupos no disociables por hidrólisis, los restos X son iguales o diferentes y representan grupos disociables por hidrólisis o grupos hidroxilo y n tiene los valores 1, 2 o 3; y

(b) al menos un silano hidrolizable de la fórmula general (II)



en la que los restos X tienen el significado anterior, conteniendo el hidrolizado o el precondensado un producto de reacción de (a1) un alquilsilano, (a2) un arilsilano y (b) un éster del ácido ortosilícico.

2. Agente de consolidación según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el hidrolizado o el precondensado se han preparado en presencia de un compuesto metálico de la fórmula general (III)



en el que M es un metal de los grupos principales III a V o de los grupos de transición II a IV del sistema periódico de los elementos, X se define como en la fórmula (I), pudiendo estar reemplazados dos grupos X por un grupo oxo y a corresponde a la valencia del elemento.

3. Agente de consolidación según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se ha preparado según el procedimiento de sol-gel con una cantidad de agua estequiométrica, con respecto a los grupos hidrolizables presentes.

4. Agente de consolidación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se ha activado antes de su uso mediante la adición de una cantidad de agua.

5. Agente de consolidación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque está presente como solución o emulsión.

6. Procedimiento de fabricación de cuerpos moldeados consolidados, **caracterizado porque** se combina un agente de consolidación exento de partículas que contiene un hidrolizado o un precondensado de

(a) al menos un organosilano de la fórmula general (I)



en la que los restos R son iguales o diferentes y representan grupos no disociables por hidrólisis, los restos X son iguales o diferentes y representan grupos disociables por hidrólisis o grupos hidroxilo y n tiene los valores 1, 2 o 3; y dado el caso

(b) al menos un silano hidrolizable de la fórmula general (II)



en la que los restos X tienen el significado anterior, con un material poroso o en partículas que se va a consolidar o el material que se va a consolidar se recubre con el agente de consolidación y el agente de consolidación se endurece.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el hidrolizado o el precondensado contienen un producto de reacción de (a1) un alquilsilano, (a2) un arilsilano (b) un éster del ácido ortosilícico.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizado porque** el agente de consolidación se activa antes de su uso mediante la adición de una cantidad de agua.

9. Cuerpo moldeado consolidado que puede obtenerse según el procedimiento de una de las reivindicaciones 6 a 8.

10. Procedimiento de consolidación de formaciones geológicas porosas o en partículas, **caracterizado porque** un agente de consolidación exento de partículas que contiene un hidrolizado o un precondensado de

(a) al menos un organosilano de la fórmula general (I)



en la que los restos R son iguales o diferentes y representan grupos no dissociables por hidrólisis, los restos X son iguales o diferentes y representan grupos dissociables por hidrólisis o grupos hidroxilo y n tiene los valores 1, 2 o 3; y dado el caso

- 5 (b) al menos un silano hidrolizable de la fórmula general (II)



en el que los restos X tienen el significado anterior, se infiltra o se inyecta en la formación geológica y se endurece el agente de consolidación.

- 10
11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** el hidrolizado o el precondensado contienen un producto de reacción de (a1) un alquilsilano, (a2) un arilsilano y (b) un éster del ácido ortosilícico.
 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado porque** el agente de consolidación se activa antes de su uso mediante la adición de una cantidad de agua.
 13. Procedimiento de consolidación de formaciones geológicas, **caracterizado porque** se introducen en canales dentro de la formación geológica cuerpos moldeados consolidados según la reivindicación 9.