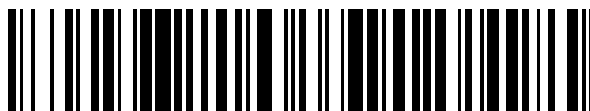


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 862 401**

51 Int. Cl.:

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: **08.03.2017 PCT/EP2017/055393**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.09.2017 WO17153449**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2017 E 17711585 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2020 EP 3426892**

54 Título: **Procedimiento para perforar a través de formaciones subterráneas**

30 Prioridad:

09.03.2016 IT UA20161500

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

07.10.2021

73 Titular/es:

**LAMBERTI SPA (100.0%)
via Piave 18
21041 Albizzate (VA), IT**

72 Inventor/es:

**MORONI, ALESSANDRO;
RICCABONI, MAURO;
ZANGARINI, NICOLA;
LANGELLA, VALENTINA;
FLORIDI, GIOVANNI y
LI BASSI, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 862 401 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

5 Procedimiento para perforar a través de formaciones subterráneas

CAMPO TÉCNICO

10 La invención se refiere a un procedimiento de perforación subterránea que utiliza una máquina perforadora de pantalla y una composición acuosa espumada.

ESTADO DE LA TÉCNICA

15 Las máquinas tuneladoras de escudos (SBM por sus siglas en inglés de "*shield boring machines*") se utilizan cada vez más en la perforación de formaciones subterráneas, por ejemplo para la excavación de un túnel, porque ofrecen muchas ventajas, como la capacidad de perforar de forma segura y rápida en una amplia variedad de estratos. Una máquina tuneladora de escudos comprende un cabezal de corte giratorio circular montado sobre un escudo cilíndrico de diámetro similar de manera que su eje de rotación coincide con el eje longitudinal del escudo. Dentro del escudo están contenidos todos los sistemas mecánicos, electromecánicos y electrónicos necesarios para el funcionamiento de la máquina junto con medios para alimentar con materiales al cabezal de corte y medios para transportar la tierra, típicamente con transportadoras de tornillo y cinta. Las SBM tienen la ventaja de minimizar las variaciones del campo de presión de la formación subterránea evitando daños a las estructuras anteriores y permitiendo reducir significativamente el tiempo de construcción del túnel y consecuentemente los costos de realización, haciéndolos aptos para su uso en áreas densamente urbanizadas.

20 Se pueden utilizar a través de cualquier elemento, desde roca dura hasta arena, pero no existe una máquina que sea adecuada para todo tipo de suelo. Por esta razón, se han desarrollado diferentes tipos de máquinas tuneladoras de escudos.

25 Por ejemplo, para suelos blandos y cohesivos, las máquinas tuneladoras de escudos con soporte de presión de tierra son una opción preferida. Las llamadas máquinas de balance de presión de tierras (EPBM por sus siglas en inglés de "*Earth Pressure Balance Machines*") convierten el material excavado en una pasta de suelo que se utiliza como medio de soporte plástico flexible para el cabezal de corte. Sin embargo, las EPBM no se consideran adecuadas para su uso en arcillas muy rígidas, en las que se pueden usar máquinas perforadoras de frente abierto, con aire comprimido para controlar las entradas de agua cuando se encuentran suelos más permeables; ni en arenas y gravas, que son demasiado permeables y no pueden formar una masa plástica, en donde las máquinas de escudo de lodos se convierten en lo adecuado.

30 Sin embargo, el campo de aplicación de las máquinas tuneladoras puede mejorarse enormemente mediante el acondicionamiento del suelo. Esto significa cambiar la plasticidad, textura y permeabilidad al agua del suelo mediante la inyección de varios agentes acondicionadores, lo que permite realizar la perforación con mayor rapidez y extraer el suelo con mayor facilidad.

35 Los agentes acondicionadores conocidos incluyen suspensiones espesas y poliméricas de bentonita. Sin embargo, pueden crear problemas en ciertos suelos, en gran parte porque aumentan apreciablemente el contenido de agua del suelo. Algunos suelos (como las arcillas) pueden volverse pegajosos y difíciles de quitar y pueden obstruir el cabezal de corte, lo que resulta en una pérdida sustancial de la eficiencia.

40 En un desarrollo más reciente, se han sugerido espumas como agentes acondicionadores, preferiblemente en combinación con las EPBM. Estas espumas permiten transformar el suelo excavado, dentro de la cámara de excavación, en una masa homogénea de baja densidad evitando la segregación de las partes más gruesas que provocarían el mal funcionamiento del tornillo sin fin y la pérdida de apoyo del cabezal de corte. Además, tienen la ventaja de que se aplica considerablemente menos fluido en el suelo por volumen dado y las fricciones de par y el calor en la cabeza de la SBM se reducen sensiblemente.

45 Una formulación típica para producir espuma comprenderá además del agente espumante, típicamente un tensioactivo, un agente estabilizador de espuma (estabilizador de espuma). De hecho, la espuma es, por su naturaleza, "metaestable" y el agente estabilizador de la espuma ayuda a mantenerla estable durante un período prolongado predecible. Estos son dos parámetros clave.

50 De hecho, cuando se trabaja con una EPBM, por ejemplo, es importante conocer el período total durante el cual la espuma sería estable en la mezcla espuma-suelo en la cámara de trabajo y el transportador de tornillo. Más allá de este período, el sistema puede colapsar, causando pérdida en los trabajos sobre el material a excavar y desestabilización, y posiblemente una pérdida catastrófica del top de equilibrio de la presión de la tierra.

Se han sugerido muchos polímeros diferentes, tanto sintéticos como naturales, para su uso como agentes estabilizadores de espuma en la tunelación de escudos con espuma.

5 En el documento WO 93/22538, el titular describe un agente espumante contra la presión de la tierra en la tunelación de escudo que también puede comprender uno o más (co)polímeros, naturales o sintéticos, tales como polialquilenglicoles, polisacáridos, proteínas y (co)polímeros que comprenden acrílico, metacrílico, acrilamida, carboxílico y/o unidades vinílicas, como poli (alcoholes vinílicos).

10 En el documento US 6,485,233, correspondiente a WO 99/18330, se hace referencia a un procedimiento de perforación de un túnel a través de un estrato por medio de un aparato de tunelización de escudo, el procedimiento comprende la etapa de inyectar en el estrato en la cara de corte, con un material acuoso que comprende: (a) de 0,005 a 0,05% en peso de un poli (óxido de etileno) de peso molecular medio ponderado de 2.000.000 a 8.000.000 y
15 (b) de 0,05 a 0,5% en peso de un tensioactivo polioxialquilen alquil éter sulfato y, opcionalmente, un reforzador de espuma.

El documento US 6,802,673 se refiere a un proceso de perforación de un túnel utilizando una tuneladora de escudos con balance de presión de tierras en la que se inyecta a un estrato que se perfora en el cabezal de corte, una solución acuosa espumada, caracterizada porque la solución acuosa contiene: (i) un sulfato- o tensioactivo aniónico
20 que contiene sulfonato, y (ii) condensado de beta-naftaleno sulfonato-formaldehído.

También se han utilizado ampliamente polisacáridos y derivados de polisacáridos como agentes estabilizadores de espuma.

25 El documento WO 2005/021932 describe el uso de una composición espumante que comprende goma guar, carboximetilcelulosa, ácido algínico o mezclas de los mismos en la tunelación de escudo con espuma.

El documento US 5,808,052 se refiere a éteres mixtos de celulosa solubles en agua, particularmente ternarios, preferiblemente iónicos, más particularmente a éteres mixtos de celulosa aniónicos solubles en agua, como aditivos
30 para fluidos de perforación, en donde la perforación se efectúa preferiblemente mediante la técnica de tunelación de escudos con presión de tierra.

El documento EP 0 761 747 reivindica una composición que comprende al menos un hidrocoloide no iónico, al menos un hidrocoloide iónico, ambos elegidos en particular entre los éteres polisacáridos, y al menos un material
35 tensioactivo.

La composición se puede utilizar como agente espumante en la construcción de túneles, en particular cuando se emplean técnicas de tunelación de escudos.

40 Los biopolímeros, como la goma de xantano, son ejemplos adicionales de estabilizadores de espuma.

Ahora se ha descubierto que la goma de tamarindo catiónica puede aumentar la producción de espuma y extender su duración más que estos estabilizadores de espuma de la técnica anterior.

45 Según la información de la que dispone el solicitante, la goma de tamarindo catiónica nunca se ha propuesto ni descrito en la bibliografía anterior como agente estabilizador de espuma.

SUMARIO DE LA INVENCION

50 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es un procedimiento de perforación a través de formaciones subterráneas utilizando una máquina tuneladora de escudos, comprendiendo el procedimiento el uso de una composición acuosa espumada que comprende:

- 55 (a) de 0,002 a 4,0% en peso (% en peso) de una goma de tamarindo catiónica y
(b) del 0,05 al 6,0% en peso de un tensioactivo.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Preferiblemente, la composición acuosa comprende: (a) de 0,005 a 3,0% en peso de una goma de tamarindo catiónica y (b) de 0,1 a 5% en peso de un tensioactivo. Más preferiblemente, la composición comprende: (a) de 0,01
65 a 1,0% en peso de una goma de tamarindo catiónica y (b) de 0,15 a 3% en peso de un tensioactivo. Normalmente, la composición acuosa de la invención comprende al menos un 80% en peso, preferiblemente al menos un 90% en peso de agua.

Preferiblemente, la goma de tamarindo catiónica de la invención tiene un grado catiónico de sustitución (DS_{cat} por sus siglas de "cationic degree of substitution") comprendido entre 0,01 y 1,0 y una viscosidad Brookfield® RV a una solución de agua al 4,0% en peso, 20 rpm y 20 °C por debajo de 2000 mPa*s.

Más preferiblemente, la goma de tamarindo catiónica tiene un DS_{cat} comprendido entre 0,05 y 0,55 y una viscosidad Brookfield® RV, medida a 20 °C y 20 rpm en una solución acuosa al 4,0% en peso, comprendida entre 15 y 1500 mPa*s.

En el presente texto, con la expresión "grado catiónico de sustitución", nos referimos al número medio de grupos hidroxilo sustituidos con un grupo catiónico en cada unidad anhidroglucosídica del polisacárido determinada mediante $^1\text{H-NMR}$.

El tamarindo (*Tamarindus Indica*) es un árbol alto de hoja perenne leguminosa que crece en los trópicos. La goma de tamarindo (polvo de tamarindo o polvo de grano de tamarindo) se obtiene extrayendo y purificando el polvo obtenido al moler las semillas de tamarindo.

La goma de tamarindo es una mezcla compleja que contiene un polisacárido xiloglucano (55-75% en peso), proteínas (16-22% en peso), lípidos (6-10% en peso) y ciertos componentes menores como fibras y azúcar.

La cadena principal del polisacárido consta de unidades de D-glucosa unidas con enlaces (1-4)- β similares a los de la celulosa, con una cadena lateral de una sola unidad de xilosa unida a cada segunda, tercera y cuarta unidad de D-glucosa a través de un enlace α -D-(1-6). Una unidad de galactosa se une a una de las unidades de xilosa a través del enlace β -D-(1-2).

Básicamente, hay dos grados diferentes de goma de tamarindo que se utilizan en aplicaciones industriales específicas como las industrias textil y farmacéutica: polvo de grano de tamarindo aceitado y polvo de grano de tamarindo desaceitado. Ambos son útiles para la realización de la presente invención. Otras gomas de tamarindo que han sido sometidas a otro tipo de tratamiento, tales como tratamientos enzimáticos o tratamientos físico-químicos, también son útiles para la realización de la presente invención.

La goma de tamarindo adecuada para obtener el derivado catiónico de la invención tiene preferiblemente una viscosidad Brookfield® RV, medida a 25 °C y 20 rpm en una solución de agua al 5,0% en peso, comprendida entre 100 y 30.000 mPa*s.

La cationización de polisacáridos es bien conocida en la técnica. Se pueden introducir sustituyentes catiónicos en la goma de tamarindo mediante la reacción de parte de los grupos hidroxilo de la goma de xiloglucano con agentes de cationización, tales como agentes alquilantes de amino terciario o amonio cuaternario. Los ejemplos de compuestos de amonio cuaternario incluyen, pero no se limitan a, sales de glicidiltrialquil amonio, sales de 3-halo-2-hidroxiopropiltrialquil amonio y sales de halo-alquiltrialquil amonio, donde cada alquilo puede tener, independientemente uno del otro, de 1 a 18 Átomos de carbón.

Ejemplos de tales sales de amonio son cloruro de glicidiltrimetilamonio, cloruro de glicidiltriethylamonio, cloruro de glicidiltripropilamonio, cloruro de glicidiletildimetilamonio, cloruro de glicidildietilmetilamonio y sus bromuros y yoduros correspondientes; cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropil trimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2- hidroxiopropiltriethylamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltripropilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiletildimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropilcocoalquilo, cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropilstearyl dimetil amonio y sus correspondientes bromuros y yoduros.

Ejemplos de sales de halo-alquiltrialquil amonio son bromuro de 2-bromoetiltrimetilamonio, bromuro de 3-bromopropiltrimetilamonio, bromuro de 4-bromobutiltrimetilamonio y sus correspondientes cloruros y yoduros.

También se pueden usar compuestos de amonio cuaternario tales como haluros de compuestos que contienen anillos de imidazolina.

En las realizaciones típicas de la invención, el agente cationizante es un compuesto de amonio cuaternario y preferiblemente es cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio. El sustituyente catiónico es en este caso un cloruro de un grupo propil éter de 2-hidroxi-3-trimetilamonio.

La goma de tamarindo catiónica de la invención también puede contener grupos sustituyentes adicionales tales como sustituyentes hidroxialquilo, en los que el alquilo representa un resto hidrocarbonado lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono (por ejemplo, hidroxietilo o hidroxipropilo, hidroxibutilo) o sustituyentes hidrófobos o sustituyentes carboxialquilo o combinaciones de los mismos.

El proceso para introducir un sustituyente hidroxialquilo en un polisacárido es bien conocido en la técnica.

Normalmente, la hidroxialquilación de un polisacárido se obtiene mediante la reacción con reactivos tales como

óxidos de alquileo, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y similares, para obtener grupos hidroxietilo, grupos hidroxipropilo o grupos hidroxibutilo, etc.

5 La goma de tamarindo catiónica de hidroxialquilo puede tener una sustitución molar de hidroxialquilo (MS por sus siglas en inglés de "*molar substitution*") comprendida entre 0,1 y 3,0, preferiblemente entre 0,1 y 2,0, más preferiblemente entre 0,1 y 1,5.

10 Con la expresión "sustitución molar de hidroxialquilo", nos referimos al número medio de sustituyentes hidroxialquilo en cada unidad anhidroglucosídica del polisacárido medido mediante ¹H-NMR.

La hidrofobización de la goma de tamarindo catiónica de la invención se consigue mediante la introducción de un grupo hidrófobo.

15 En los documentos EP 323 627 y EP 1 786 840 se presentan ejemplos de la introducción de grupos hidrófobos en polisacáridos.

20 Los agentes derivatizantes típicos que aportan un grupo hidrófobo incluyen haluros de alquenoilo y alquilo C₂-C₂₄ lineales o ramificados, epóxidos de alquilo y alquenoilo lineales o ramificados que contienen una cadena de hidrocarburo C₆-C₂₄ y alquil y alquencil glicidil éteres que contienen una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada C₄-C₂₄.

Un agente hidrofobizante de glicidil éter adecuado puede ser, por ejemplo, butil glicidil éter, t-butil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, dodecil glicidil éter, hexadecil glicidil éter, behenil glicidil éter y nonilfenil glicidil éter.

25 Los epóxidos de alquilo representativos incluyen, entre otros, 1,2-epoxi-hexano, 1,2-epoxi-octano, 1,2-epoxi-decano, 1,2-epoxi-dodecano, 1,2-epoxi-tetradecano, 1,2-epoxi-hexadecano, 1,2-epoxi octadecano y 1,2-epoxi eicosano.

30 Los ejemplos de agentes hidrofobizantes de haluro incluyen, pero no se limitan a, bromuros, cloruros y yoduros de etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, t-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, miristilo, hexadecilo, estearilo y behenilo.

Otros agentes derivatizantes adecuados para la modificación hidrófoba incluyen alquil- y alquencil-β-hidroxi-γ-cloropropil éteres y derivados epoxi de triglicéridos.

35 En una realización preferida de la invención, el sustituyente catiónico es cloruro de 2-hidroxi-3-trimetilamonio-propiléter y el sustituyente hidrófobo contiene una cadena de alquilo o alquenoilo lineal que contiene entre 6 y 24 átomos de carbono o una mezcla de tales alquilos o alquenoilos.

40 La goma de tamarindo catiónica modificada hidrófobamente de la invención puede tener un grado de sustitución hidrófoba (DS_H por sus siglas en inglés de "*hydrophobic degree of substitution*") de 1*10⁻⁵ hasta 5*10⁻¹, preferiblemente de 1*10⁻⁴ a 1*10⁻¹.

45 Con la expresión "grado de sustitución hidrófobo" se entiende el número medio de sustituyentes hidrófobos en cada unidad anhidroglucosídica del polisacárido medido mediante cromatografía de gases o ¹H-NMR.

En una realización particular adicional, la goma de tamarindo catiónica de la invención puede contener tanto sustituyentes hidroxialquilo como sustituyentes hidrófobos. En este caso, la MS está comprendida entre 0,1 y 3,0 y el DS_H está entre 1*10⁻⁵ y 5*10⁻¹.

50 En otra realización, la goma de tamarindo catiónica de la invención está carboxialquilada, con un grado de sustitución de carboxialquilo (DS_{AN}) que varía de 0,01 a 1,0.

55 Con la expresión "grado de sustitución carboxialquilo" se entiende el número medio de grupos hidroxilo sustituidos con un grupo carboxialquilo en cada unidad anhidroglucosídica del polisacárido medido mediante titulación.

Se pueden usar ácidos halocarboxílicos o sus sales para la preparación de goma de tamarindo catiónica carboxialquilo. El ácido halocarboxílico preferido es el ácido monocloroacético.

60 La goma de tamarindo catiónica de la presente invención se puede preparar mediante procesos conocidos. Por ejemplo, los sustituyentes catiónicos se pueden introducir mediante la reacción de la goma de tamarindo con el agente cationizante, en presencia de una base, tal como hidróxido de sodio.

65 La introducción de los diferentes sustituyentes (catiónicos, carboxialquil hidroxialquilo y/o hidrófobos) en la columna vertebral de la goma de tamarindo puede seguir cualquier orden.

Cuando la goma de tamarindo catiónica de la invención también contiene sustituyentes hidroxialquilo, también se pueden introducir en la última etapa, después de que se hayan producido la cationización y la hidrofobización

opcional. En un ejemplo de un proceso de producción, la goma de tamarindo catiónica se obtiene interviniendo de la siguiente manera: la goma de tamarindo, posiblemente dispersa en agua o un diluyente inerte que se puede elegir entre alcoholes alifáticos inferiores, cetonas o hidrocarburos líquidos, o mezclas de los anteriores, se trata a temperatura ambiente con un hidróxido alcalino en solución acuosa y luego se calienta hasta 50-90 °C.

5 El sistema de masa de reacción se ajusta luego a aproximadamente 50 °C y el agente cationizante y los agentes hidroxialquilantes opcionales, por ejemplo, óxido de etileno y/o óxido de propileno, o agentes carboxialquilantes y/o hidrofobizantes, se introducen en el reactor, posiblemente dispersos en forma de diluyentes orgánicos inertes. La reacción se completa ajustando la temperatura a 40-80 °C durante 1-3 horas.

10 En una realización de la invención, la goma de tamarindo catiónica se somete a un tratamiento adicional con una base después de la cationización, que permite producir derivados de polisacáridos catiónicos libres de compuestos tóxicos, como el cloruro de 3-cloro-2-hidroxi-propiltrimetil amonio o 2, cloruro de 3-epoxipropiltrimetil amonio. Este tratamiento de post-cationización se describe con mayor precisión en la solicitud de patente WO 2014/027120.

15 Después de la preparación, la goma de tamarindo catiónica se puede modificar mediante tratamiento con reactivos, como los cáusticos y los ácidos; o se puede oxidar con oxidantes bioquímicos, como la galactosa oxidasa; o se puede despolimerizar con oxidantes químicos, como peróxido de hidrógeno, o con reactivos enzimáticos. También se pueden utilizar opcionalmente reactivos tales como metabisulfito de sodio o sales inorgánicas de bisulfito.

20 En otra realización, la goma de tamarindo catiónica se modifica mediante procedimientos físicos utilizando máquinas de agitación de alta velocidad o procedimientos térmicos.

25 También se pueden usar combinaciones de estos reactivos y procedimientos. Estas modificaciones también se pueden realizar en la goma de tamarindo antes del proceso de derivatización.

En una realización preferida, la goma de tamarindo catiónica es una goma de tamarindo catiónica despolimerizada, que se ha despolimerizado usando productos químicos, tales como peróxido de hidrógeno o enzimas celulasa.

30 En una realización adicional, después de la derivatización catiónica se puede realizar una purificación de la goma de tamarindo para obtener un producto adecuado particularmente puro.

35 La etapa de purificación puede tener lugar mediante la extracción de las impurezas con agua o un disolvente acuoso-orgánico antes de una etapa de secado final para eliminar las sales y los subproductos formados durante la reacción.

40 En una realización preferida adicional, la goma de tamarindo catiónica de la presente invención se deja sin purificar (generalmente llamada "cruda" o de grado técnico) y que todavía contiene subproductos generados durante su preparación química (es decir, durante la cationización de la goma de tamarindo y la otra posibles derivatizaciones).

45 Esta goma de tamarindo catiónica no purificada puede contener de 4 a 65% en peso seco de subproductos, tales como agentes cationizantes y sus productos de degradación, por ejemplo cloruro de 2,3-dihidroxipropiltrimetilamonio, sales inorgánicas derivadas de la neutralización de las bases utilizadas para la reacción, glicoles y poliglicoles derivados de los óxidos de alqueno, etc.

50 En una realización particularmente preferida de la invención, la goma de tamarindo catiónica contiene solo sustituyentes catiónicos y tiene un DS_{cat} comprendido entre 0,1 y 0,45 y una viscosidad Brookfield® RV, medida a 20 °C y 20 rpm en una solución acuosa al 4,0% en peso, comprendida entre 100 y 1000 mPa*s.

55 En el procedimiento de la invención, se pueden usar tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfólicos y mezclas de los mismos como el tensioactivo b). Los tensioactivos adecuados son, por ejemplo, emulsionantes y dispersantes no iónicos, tales como:

- 60 • alcoholes alifáticos saturados e insaturados polialcoxilados, preferiblemente polietoxilados, de 8 a 24 átomos de carbono, derivados de los correspondientes ácidos grasos o de productos petroquímicos, y de 1 a 100, preferiblemente de 4 a 40 unidades de óxido de etileno (EO);
- arilalquilfenoles polialcoxilados, preferentemente polietoxilados, como por ejemplo triestirilfenol con un grado medio de etoxilación comprendido entre 8 y 80, preferentemente entre 16 y 40;
- 65 • alquilfenoles polialcoxilados, preferentemente polietoxilados, con uno o más radicales alquilo, como por ejemplo nonilfenol o tri-sec-butilfenol, con un grado de etoxilación comprendido entre 2 y 40, preferentemente entre 4 y 20;
- ácidos hidroxi-grasos o glicéridos de hidroxi-ácidos grasos polialcoxilados, preferiblemente polietoxilados, como por ejemplo aceite de ricino, con un grado de etoxilación comprendido entre 10 y 80;

- ésteres de sorbitán o sorbitol con ácidos grasos o ésteres de sorbitol o sorbitol polialcoxilados, preferiblemente polietoxilados;
- 5 • aminas polialcoxiladas, preferiblemente polietoxiladas;
- copolímeros de di y tri-bloques, por ejemplo de óxidos de alquileo, por ejemplo de óxido de etileno y óxido de propileno, que tienen un peso molecular medio entre 200 y 8000 g/mol, preferiblemente entre 1000 y 4000 g/mol;
- 10 • alquilpoliglicósidos o alquilpoliglicósidos polialcoxilados, preferiblemente polietoxilados.

15 Los tensioactivos no iónicos preferidos son alcoholes polietoxilados, preferiblemente de recursos renovables, tales como alcohol natural C₁₂-C₁₄ etoxilado (4-8 EO); triglicéridos polietoxilados de hidroxiaácidos grasos y copolímeros de bloques de óxido de etileno / óxido de propileno.

Los tensioactivos aniónicos también son adecuados, por ejemplo:

- 20 • tensioactivos polialcoxilados, preferiblemente polietoxilados, que están modificados iónicamente, por ejemplo, por conversión de la función hidroxilo terminal del bloque de óxido de alquileo en un éster sulfato o fosfato;
- 25 • sales de metales alcalinos y alcalinotérreos de ácidos alquilarilsulfónicos que tienen una cadena alquilo de cadena lineal o ramificada;
- sales de metales alcalinos y alcalinotérreos de éster sulfato o fosfato de alcoholes alifáticos saturados e insaturados C₈-C₂₄;
- 30 • sales de metales alcalinos y alcalinotérreos de alfa-olefina sulfonato C₈-C₂₄;
- sales de metales alcalinos y alcalinotérreos de ácidos parafina-sulfónicos y ácidos parafina-sulfónicos clorados;
- 35 • polielectrolitos, tales como lignosulfonatos, condensados de naftalensulfonato y formaldehído, poliestirenosulfonatos o polímeros insaturados o aromáticos sulfonados;
- ésteres aniónicos de alquilpoliglucósidos, tales como los descritos en el documento WO 2010/100039, por ejemplo sulfosuccinato o citrato de alquilpoliglucósido;
- 40 • sales de ácido sulfosuccínico, que se esterifican una o dos veces con alcoholes alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos lineales o ramificados, o sulfosuccinatos que se esterifican una o dos veces con aductos de alcoholes de (poli) óxido de alquileo.
- 45

Ejemplos de tensioactivos catiónicos y anfóteros son las sales de amonio cuaternario, los alquilaminoácidos y los anfotensidos de betaína o imidazolina.

50 En una realización preferida, el tensioactivo es un tensioactivo aniónico. Los tensioactivos aniónicos preferidos son, por ejemplo, tensioactivos polialcoxilados, preferiblemente polietoxilados, que están modificados iónicamente; sales de metales alcalinos y metales alcalinotérreos de éster sulfato o fosfato de alcoholes alifáticos saturados e insaturados C₈-C₂₄, y mezclas de los mismos.

55 En otra realización, el tensioactivo es un tensioactivo catiónico y, en particular, un anfotensido de betaína.

Según una realización preferida de la invención, la composición acuosa del procedimiento de la invención comprende de 0,01 a 10% en peso de un reforzador de espuma, que se puede elegir entre los alcoholes alquílicos de cadena larga, tales como los alcoholes C₈-C₂₂ lineales, óxidos de N-amina de cadena larga, glicoles, éteres de glicol y mezclas de los mismos. Ejemplos específicos son: alcohol n-dodecílico, alcohol n-tetradecílico, alcohol n-hexadecílico, alcohol cetílico, óxido de N-lauramina, óxido de N-miristamina, hexilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monobutílico de trietilenglicol y mezclas de los mismos.

65 En una realización adicional de la invención, la composición acuosa comprende de 0,001 a 1% en peso de un modificador de la reología. Para la realización de la presente invención se puede utilizar cualquier tipo de modificador de reología comúnmente utilizado en el sector, por ejemplo, un (co) polímero de acrilamida, una goma xantana, una goma guar y similares.

Opcionalmente, la composición acuosa también puede incluir otros aditivos, tales como lubricantes, inhibidores de corrosión, biocidas, agentes complejantes y mezclas de los mismos.

5 Habitualmente, la composición acuosa de la invención tiene una viscosidad Brookfield® LV, a 10 rpm y 20 °C, comprendida entre 2 y 500 mPa*s, preferiblemente entre 5 y 400 mPa*s.

10 La composición acuosa de acuerdo con el procedimiento de la invención se puede proporcionar como dos ingredientes separados, una goma de tamarindo catiónica y un tensioactivo, que se mezclan antes de su uso, pero, para una manipulación más conveniente, los dos ingredientes se disuelven en agua para formar un concentrado adecuado para diluir, espumar e inyectar. Normalmente, el concentrado comprenderá de 2 a 60%, preferiblemente de 15 a 50% en peso de tensioactivo más goma de tamarindo catiónica. Este concentrado se diluye para su uso con agua y luego se espuma por medios convencionales para dar una espuma que puede tener de 2 a 30 veces el volumen de la composición acuosa antes de la espumación.

15 En uso, la composición acuosa, espumada por medios convencionales, se puede inyectar desde los orificios del cabezal de corte al estrato que se perfora y/o pulveriza sobre el contenido de la cámara de excavación, que luego se saca de la cámara de excavación para su eliminación.

20 Las tasas de aplicación dependerán del suelo a acondicionar y del grado de plasticidad deseado. Normalmente, el volumen de espuma inyectada / aplicada es de aproximadamente 100 a aproximadamente 1200 L, preferiblemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 800 L, por metro cúbico de suelo.

25 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la estabilidad de la espuma obtenida con las composiciones acuosas según la invención.

EJEMPLOS

30 *Procedimientos de caracterización*

35 La viscosidad Brookfield® RV (RV Visc., MPa*s) de los tamarindos catiónicos y la goma de tamarindo desaceitada se midió en una solución al 4,0% en peso en agua a 20°C y 20 rpm. La viscosidad RV de las gomas de tamarindo se determinó en una solución al 5,0% en peso en agua a 20°C y 20 rpm. Se midió la viscosidad RV de la goma guar catiónica, casia catiónica y xantano en una solución al 1,0% en peso en agua a 20°C y 20 rpm.

40 La viscosidad Brookfield® LV de la carboximetilcelulosa se determinó en una solución al 1% en peso en agua a 20°C y 30 rpm. El pH de los derivados de polisacáridos se determinó mediante las mismas soluciones utilizadas para la medición de la viscosidad.

45 El volumen de espuma (FV por sus siglas en inglés de "*foam volume*") y la estabilidad de la espuma (FS por sus siglas en inglés de "*foam stability*") se determinaron agitando durante 60 segundos a alta velocidad con un mezclador Waring 100 mL de una solución al 2% en peso en agua del grifo de los diversos concentrados de los ejemplos (la concentración de esta solución es equivalente a las que se utilizan comúnmente en el sector). La composición espumada se transfiere luego a un cilindro graduado para evaluar el volumen de la espuma y la estabilidad de la espuma.

50 La FV representa el volumen en mL de espuma al final de la agitación. La FS es el tiempo en minutos que necesita la solución espumosa para regenerar 50 mL de líquido. Cuanto mayor sea el tiempo, mayor será la estabilidad de la espuma.

55 La viscosidad Brookfield® LV (LV Visc., MPa * s) de las soluciones al 2% en peso se determinó a 25°C y 30 rpm.

Ingredientes

60 La tabla 1 muestra los diversos agentes estabilizadores de espuma usados en los ejemplos junto con sus características.

Tabla 1

	Identidad	DS	RV Visc.	pH
Ejemplo 1	Goma de tamarindo catiónica	0,29	320	5,19
Ejemplo 2	Goma de tamarindo catiónica	0,21	640	5,39
Ejemplo 3	Goma de tamarindo catiónica	0,27	154	5,35
Ejemplo 4	Goma de tamarindo catiónica	0,2	404	5,95
Ejemplo 5	Goma de tamarindo catiónica	0,25	576	6,8
Ejemplo 6 *	Goma de tamarindo	-	18400	-
Ejemplo 7 *	Chicle de tamarindo desaceitado	-	5800	-
Ejemplo 8 *	Guar catiónico despolimerizado	0,19	47	
Ejemplo 9 *	Cassia catiónica	0,37	90	5,88
Ejemplo 10 *	Guar catiónico	0,16	1790	9,15
Ejemplo 11 *	Goma xantana	-	3360	-
Ejemplo 12 *	Carboximetilcelulosa	0,86	1500 ^a	9,20
Ejemplo 13 *	Metilhidroxietilcelulosa **	-	-	-
Ejemplo 14 *	MEZCLA***	-	-	-
* Comparativo ** Walocel MKX 25000 PF 25 L, de DOW *** MIX = mezcla 50/50 carboximetilcelulosa / metil hidroxietilcelulosa ^a LV Brookfield Viscosidad de una solución de agua al 1% en peso				

5

El contenido activo de la goma de tamarindo catiónica estaba comprendido en el intervalo de 65 a 75% en peso, mientras que para los poligalactomananos catiónicos estaba en el intervalo de 75 a 80% en peso. La goma de xantano tenía un contenido activo en torno al 85-90% en peso. La carboximetilcelulosa es una CMC purificada y tiene un contenido activo > 95% en peso.

10

Los otros ingredientes fueron:

15

- Laureth sulfato de sodio (CAS: 9004-82-4; 27% en peso en agua, tensioactivo 1).
- Lauril sulfato de sodio (29% en peso en agua, tensioactivo 2).
- Laureth sulfato de sodio (CAS 68891-38-3; 70% en peso en agua, tensioactivo 3).
- Alcohol lineal C₁₂-C₁₄.
- Éter monobutílico de trietilenglicol (BTG).
- Hexilenglicol.

20

Pruebas de rendimiento

25

Todos los agentes acondicionadores de los ejemplos se prepararon simplemente mezclando los diversos ingredientes.

30

Se prepararon dos concentrados que contenían 73% en peso de Tensioactivo 1, 1% en peso de los agentes estabilizadores de espuma del ejemplo 5 y del ejemplo comparativo 11 y hasta 100% en peso de agua

También se preparó un concentrado (virgen) que comprende solo el tensioactivo (73% en peso) y agua.

La tabla 2 muestra el volumen de espuma (FV) y los valores de estabilidad de la espuma (FS) obtenidos de estos tres concentrados después de la dilución de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente.

5

Tabla 2

	Virgen	Ejemplo 11 *	Ejemplo 5
PS (ml)	340	300	540
TS (min)	2'40"	3'48"	5'21"
*Comparativo			

10

La goma de tamarindo catiónica muestra un rendimiento general significativamente mejor en comparación con la goma de xantano.

Para evaluar el comportamiento de diferentes gomas de tamarindo catiónico, se prepararon concentrados según la receta de la tabla 3. Se utilizó el tamarindo catiónico de los ejemplos 1-4.

15

Tabla 3

Ingrediente	% peso
Hexilenglicol	7,00
Surfactante 1	43
Alcohol lineal C ₁₂ -C ₁₄	0,50
Agente estabilizador de espuma	0,50
Agua	hasta 100

20

El rendimiento de los concentrados diluidos se muestra en la tabla 4.

25

Tabla 4

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
FV (ml)	580	580	560	540
FS (min)	9'	7'20"	8'	7'

30

Los valores de FV y FS demuestran que los rendimientos de las composiciones espumantes según la invención pueden aumentarse añadiendo un reforzador de espuma y eligiendo oportunamente el tamarindo catiónico.

La tabla 5 muestra los rendimientos de los concentrados obtenidos con los agentes estabilizadores de espuma del ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 6-10. Los concentrados se prepararon usando la misma cantidad de ingredientes de la tabla 3, con la excepción de los agentes estabilizadores de espuma para los que se usó una concentración del 1% en peso.

35

Tabla 5

	Ej. 1	Ej. 8 *	Ej. 9 *	Ej. 10 *	Ej. 6 *	Ej. 7 *	Ej. 12 *	Ej. 13 *	Ej. 14 *
FV (ml)	600	330	460	570	460	410	350	330	380
FS (min)	8'	3'33"	5'26"	7'30"	4'50"	4'25"	4'53"	3'55"	4'30"
LV Visc.	38	27	35	2000	20	20	3000	4100	2000
*Comparativo									

5 La comparación entre las prestaciones del tamarindo catiónico y las gomas de tamarindo demuestra que la introducción de un grupo catiónico en la cadena polisacárido aumenta tanto el volumen catiónico como su estabilidad. Además, los resultados de los diferentes polisacáridos catiónicos confirman que las gomas de tamarindo dan mejores resultados generales que los poligalactomananos. Los valores más cercanos de FV y FS se obtuvieron con el concentrado comparativo que contiene el guar catiónico del ejemplo 10, que, sin embargo, da a la solución diluida una viscosidad demasiado alta para la aplicación. Los derivados de celulosa mostraron peores rendimientos generales y alta viscosidad.

10 Finalmente, se evaluaron los rendimientos en presencia de diferentes tensioactivos. Las pruebas se realizaron diluyendo y espumando concentrados preparados con el Tensioactivo 1-3 (43% en peso, 40% en peso y 16% en peso para el Tensioactivo 1, 2 y 3 respectivamente), 7% en peso de BTG, 1% en peso del agente estabilizador de espuma del ejemplo 1 y hasta el 100% en peso de agua.

15 La tabla 6 muestra los valores de FV y FS obtenidos de estas pruebas.

20

Tabla 6

	Surfactante 1	Surfactante 2	Surfactante 3
FV (ml)	600	550	510
FS (min)	8'	11'20"	6'50"

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para perforar a través de formaciones subterráneas utilizando una máquina tuneladora de escudos, el procedimiento comprende el uso de una composición acuosa espumada que comprende: (a) de 0,002 a 4,0% en peso (% en peso) de una goma de tamarindo catiónica y (b) de 0,05 al 6,0% en peso de un tensioactivo.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1), en el que la composición acuosa comprende: (a) de 0,005 a 3,0% en peso de una goma de tamarindo catiónica y (b) de 0,1 a 5,0% en peso de un tensioactivo.
3. El procedimiento de la reivindicación 1), en el que la goma de tamarindo catiónica tiene un grado catiónico de sustitución (DS_{cat}) de 0,01 a 1,0 y una viscosidad Brookfield RV a una solución acuosa al 4,0% en peso, 20 rpm y 20 °C por debajo de 2000 mPa*s.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 3), en el que la goma de tamarindo catiónica tiene un DS_{cat} de 0,05 a 0,55 y una viscosidad Brookfield RV, a una solución acuosa al 4,0% en peso, 20 rpm y 20°C, de 15 a 1500 mPa*s.
5. El procedimiento de la reivindicación 1), en el que el tensioactivo es un tensioactivo aniónico.
- 20 6. El procedimiento de la reivindicación 5), en el que el tensioactivo aniónico se elige entre tensioactivos polialcoxilados que son sales de metales alcalinos y alcalinotérreos modificadas iónicamente de sulfato o éster fosfato de alcoholes alifáticos saturados e insaturados C_8-C_{24} y mezclas de los mismos.
- 25 7. El procedimiento de la reivindicación 1), en el que la composición acuosa comprende además: c) del 0,01 al 10% en peso de un reforzador de espuma.
8. El procedimiento de la reivindicación 7), en el que el reforzador de espuma se elige entre alcohol n-dodecílico, alcohol n-tetradecílico, alcohol n-hexadecílico, alcohol cetílico, óxido de N-lauramina, óxido de N-miristamina, hexilenglicol, dietilenglicol monobutil éter, éter monobutílico de trietilenglicol y mezclas de los mismos.