

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningsskrift nr. 123904

Int. Cl. E 02 d 3/14 Kl. 84c-3/14

Patentsøknad nr. 804/68

Inngitt 2.3.1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 14.1.1969

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 31.1.1972

Prioritet begjært fra: 12.7.1967 USA,
nr. 652.703

ITT Industries, Inc.,
320 Park Avenue, New York, N.Y. 10022, USA.

Oppfinnere: Lloyd Eugene Van Blaricom, 1020 Olympic Avenue,
Shelton, Wash., Harvey Rudolph Deweyert, 1826
Stevens Street, Shelton, Wash. og Norman Herbert
Smith, 4201 Lancelot Drive, Concord, Calif., USA.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S.

Vandig, geldannende støpesammensetning for stabilisering av jord, sand og/eller grus og en fremgangsmåte til fremstilling av sammensetningen.

Foreliggende oppfinnelse angår en vandig, geldannende støpesammensetning for stabilisering av jord, sand og/eller grus samt en fremgangsmåte for fremstilling av sammensetningen.

Støping av porøs masse som f.eks. jord, sand, grus og visse faste avfallsmaterialer med stivnende eller geldannende væsker for å stabilisere nevnte masser, er av interesse for en rekke forskjellige felter. Det kan f.eks. nevnes at jordstøping brukes for å lette utgravningen av tunneler, grøfter og gruveganger, for å stoppe strømmen av vann og gass inn i og rundt kjellere, grøfter, pipelines, dammer, tunneler, gruver, oljebrønner, etc. samt for å bedre jordsbelastningsbærende egenskaper for konstruksjon av bygninger, veier, rullebaner etc. Det er innlysende at de optimale karakteristika som er ønskelige i støpeløsningene og i de ferdige støpte masser, vil variere meget sterkt etter formålet ved støpingen.

En støpeanvendelse av spesiell interesse i bygningsindustrien og gruveindustrien er en temporær stivning av løse, sandige eller vannholdige jordmasser for derved å lette tunnelutdrivning og/eller graving av annen type. For dette formål bør støpeløsningen fortrinnsvis ha så lav viskositet som mulig og en nøyte regulerbar geltid varierende fra et par sekunder til en time eller mer, noe som ville lette inntrengningen og en nøyaktig plasering av støpen i massene. Fortrinnsvis bør støpe-massen også være ugjennomtrengelig innen et relativt bredt område med hensyn til forandringer av massenes sammensetning og deres pH. Ideelt bør støpen så snart den er på plass stivne til en støpt struktur med betydelig styrke på et minimum av tid for derved å redusere den nødvendige tid for tunnelutdrivning og gravingen til et minimum. Ettersom tunnelutdrivningen utføres i et lukket rom, bør støpesystemet ordinært være fritt for alle toksiske forbindelser og sterke lukter. Forat den støpte struktur lett skal kunne bearbeides, er det endelig ønskelig at strukturen har en vesentlig styrke, men ikke at den er så hard som betong eller stein. Mens støpesystemet ifølge foreliggende oppfinnelse er av generell interesse i forbindelse med støping som sådan, så er den av spesiell interesse og brukbarhet for de forannevnte formål.

Tidligere ble all støping utført med sement-vannblandinger, med eller uten tilsatte akselleratorer, retarderende forbindelser, sand etc. Som nevnt ovenfor, så er slike sementsuspensjoner ikke tilfredsstillende for mange formål. En nøyaktig plasering er vanskelig, og i mange tilfeller umulig. De er videre følsomme overfor massenes sammensetning og pH. Selve stivningen er sen, og når den finner sted, så har den støpte formasjon en tendens til å bli for hard. Som et resultat av dette ble det utviklet trykkstøpingssystemer basert på polymeriske organiske geler, f.eks. av den type som dannes ved katalytiske kromgeling av lignosulfonater. Det kanskje mest typiske system av disse er beskrevet i US patent nr. 2 874 545. Dette krom-gelet-lignosulfonat-system representerer en forbedring fremfor sementsuspensjoner i de tilfeller hvor det støpte materiale skal fjernes fra massene. Systemet kan imidlertid ikke betraktes som fullt ut tilfredsstillende. Når man f.eks. bruker effektive konsentrasjoner av det geldannende middel, så har viskositeten en tendens til å bli for høy, slik at man får vanskeligheter med inntrengning og nøyaktig plasering. Støpe-massen er videre følsom overfor pH, og må holdes på den sure siden selv i alkaliske masser. Endelig er geltiden vanskelig å regulere nøyaktig, og gelstyrken bygges opp relativt langsomt, noe som forårsaker kostbare forsinkelser.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en vandig geldannende støpesammensetning, for stabilisering av jord, sand og/eller grus, kjennetegnet ved at den omfatter en vandig løsning inneholdende (a) fra 25 til 45 vektprosent av et sulfonert polyfenolisk materiale ekstrahert fra nåletrébark og/eller quebrachoved, og (b) fra 5 til 40% av et vannløselig dikromat basert på vekten av det sulfonerte polyfenoliske materiale, og (c) fra 5 til 25% boraks basert på vekten av det sulfonerte polyfenoliske materiale, og hvor nevnte geldannende støpesammensetning har en pH på mellom 8 og 10.5, fortrinnsvis mellom 8 og 9.5.

Sammensetningen har en minimumsviskositet som nesten er så lav som for vann for dermed å oppnå nøyaktig inntrengning og anbringelse. Videre er sammensetningen relativt utfølsom overfor forandringer i omgivelsene og dens geltid lar seg lett og nøyaktig reguleres i et område fra et par sekunder til en time eller mer. Gelstyrken bygges meget raskt opp slik at man eliminerer unødvendige forsinkelser ved tunnelutdrivning og graving av grøfter osv., og sammensetningen avgir ingen ubehagelige eller giftige gasser.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det videre tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av støpesammensetningen og denne fremgangsmåte foretas ved at man i en masse av fast, partikkelformet materiale fordeler støpesammensetningen som har den ovenfor angitte pH-verdi og innhold. Når man skal støpe, blandes egnede løsningsmengder av de ovennevnte materialer sammen, og den ferdige blanding injiseres øyeblikkelig inn i eller blandes med de masser som skal støpes, hvorefter dikromatforbindelsen etter en forutbestemt geltid, får det polyfenoliske materiale til å danne en gel in situ mens boraksen letter reguleringen og geltiden. Boraksen gjør også at støpesammensetningen lettere fester seg på det partikkelformede materiale, noe som fører til økt styrke, spesielt når man fremstiller relativt permanente støpte strukturer. Det fremgår av det ovennevnte at foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en ny støpesammensetning som har betydelig styrke, men ikke er så hard som betong eller stein, som er relativt billig å bruke, har lett regulerbare stivnetider, varierende fra ca. 1 sekund til 2 eller flere timer etter injeksjon, er relativt ikke-toksisk, ikke-korroderende, ikke-viskøs og luktløs, og som tilveiebringer støpte strukturer som er ekstremt sterke, stabile, vannresistente og lett plaserbare.

Det sulfonerte polyfenoliske materiale som anvendes i foreliggende oppfinnelse, fremstilles ved å koke nåletrébark, f.eks. fra ett eller flere av de følgende trær: Western hemlock, Douglas furu,

Amabilis furu, Sitka gran og Southern yellow pine (*Pinus eschinata*, *taeda*, *caribaea*, *elliotti* og *rigida* var. *serotina*) med et salt av svovelsyring som f.eks. natriumsulfit eller med en blanding av natriumsulfit og natriumbisulfit, fortrinnsvis ved den fremgangsmåte som er beskrevet i US patent nr. 2 831 022. Vandige ekstrakter av quebrachoved av den type som anvendes i brønnboringindustrien, kan sulfoneres på lignende måte og anvendes i foreliggende oppfinnelse. Det resulterende sulfonerte polyfenoliske materiale blir fortrinnsvis gjort nøytralt eller svakt alkalisk ved at det tilsettes en alkalisk løsning, f.eks. en løsning av natriumhydroksyd.

Ved en typisk fremstilling ble den malte barken kokt i et lukket kar med natriumsulfit (eller med en blanding av natriumsulfit og natriumbisulfit) ved en konsistens på ca. 19% og en pH på 5.85. Mengden av kokekjemikaliet tilsvarende et forhold av SO_2 til tørrbark på 0.07. Kokingen utføres i ca. 30 minutter ved 170°C . Det resulterende vandige ekstrakt blir frasilt, barken presset, hvorefter den samlede væske fra frasilingen og pressingen blir hensatt for å lette fjerning av bunnfall. Ekstraktet blir deretter nøytralisert til pH 8.0 med NaOH-løsning, fordampet til ca. et innhold på 45% faste stoffer og deretter sprøytetørket. I en typisk anvendelse av quebrachoved-ekstrakt, blir et quebracho-ekstrakt av den type som anvendes ved boring av oljebrønner, oppløst i kaldt vann til en løsning på ca. 35 vektprosent. Denne løsning blir så tilsatt natriumsulfit i en mengde som tilsvarende 14 % SO_2 basert på vekten av quebrachoved-ekstraktet. Blandingen blir deretter oppvarmet til ca. 150°C i 30 minutter for å sulfitere quebracho-ekstraktet, hvorefter løsningen nøytraliseres til pH 8.0 med NaOH-løsning, fordampes og sprøytetørkes slik det er beskrevet ovenfor.

Nåletrébark og quebrachoved er kjent for å inneholde vesentlige mengder av polymeriske flavanoid-forbindelser som er kopolymere av polyhydroksey-flavon-3-oler og polyhydroksey-flavon-3,4-dioler. Disse kondenserte garvesyrelignende polymere, som ellers har ganske like karakteristika, varierer fra lavmolekylære, vannløselige garvesyrer via alkoholløselige floabafener, høymolekylære fenoliske syrer som ikke er løselige i nøytrale løsningsmidler. Forbindelser av denne type kan etter sulfonering anvendes i foreliggende oppfinnelse.

Støpesammensetningen fremstilles ved å tilsette en tilstrekkelig mengde dikromat til at det dannes en sterk gel (dvs. en gel tilstrekkelig til å konsolidere en masse av partikkelformede faste stoffer til en sterk, stabil, vannresistent fast støpt struktur). Effekten

av de prosessvariable på geldannelseshastigheten, det tidspunkt ved hvilket geldannelsen vil skje, samt styrken på den dannede gel, står i et innbyrdes forhold til hverandre. Jo høyere konsentrasjonen enten er av det sulfonerte polyfenoliske materiale eller dikromatforbindelsen i støpeløsningen, jo raskere vil geldannelsen skje og jo raskere vil gelen utvikle styrke. Boraks tilsettes støpesammensetningen for å forsinke det tidspunkt ved hvilket geldannelsen begynner å skje. For hvert enkelt formål kan mengden av hver bestanddel variere meget sterkt. For de fleste formål har man imidlertid funnet at de foretrukne forhold av de anvendte kjemikaler ligger i området fra 25 til 45 % av det sulfonerte polyfenoliske materiale og fra 5 til 40 % natriumdikromat basert på vekten av det sulfonerte polyfenoliske materiale. Boraks senker og gir en regulering av reaksjonshastigheten mellom det sulfonerte polyfenoliske materiale og dikromatet som ellers er for raskt for praktiske formål. For oppfinnelsens formål kan man anvende et vannløselig kromat, som f.eks. natriumkromat, istedenfor eller sammen med et vannløselig dikromat. Alt avhengig av konsentrasjonen av det sulfonerte polyfenoliske materiale og dikromatet eller kromatet, vil en tilsetning av fra ca. 5 til ca. 25 % boraks basert på vekten av det sulfonerte polyfenoliske materiale gi en tilfredsstillende regulering av geltiden uten at gelstyrken blir påvirket. Man anvender en pH varierende fra 8 til 10.5, fortrinnsvis fra 8 til 9.5. Skjønt stigende temperaturer gir raskere geldannelse, så har støpesystemet tilstrekkelig bredde til at man lett kan regulere geldannelsen ved de temperaturer som vanligvis forekommer i forbindelse med støping.

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse utføres ved å blande sammen egnede mengder av (a) en vandig løsning inneholdende det sulfonerte polyfenoliske materiale og (b) en vandig løsning inneholdende det løselige dikromat (f.eks. et kromat og/eller et dikromat) og boraks ved å anvende en blandeventil og deretter umiddelbart injisere nevnte blanding inn i de porøse faste masser som skal støpes. Ved støping av jordmasser blir f.eks. rør innsatt i massen, hvorefter blandingen under trykk pumpes inn i nevnte masse. Rørene trekkes deretter langsomt opp av jorden ettersom støpesammensetningen diffunderer ut fra hullene etter rørene. De mest anvendbare mengder av de ovennevnte materialer kan lett bestemmes av fagfolk i hvert enkelt tilfelle.

De følgende eksempler illustrerer foreliggende oppfinnelse.

Eksempel 1

Det ble fremstilt en 35 vektprosent løsning av et sulfonert

123904

polyfenolisk materiale ekstrahert fra Western hemlock bark og fremstilt ved den fremgangsmåte som er beskrevet ovenfor. 100 g av denne lösning ble brukt i hver prøve, hvorefter varierende mengder av en 50 % natriumdikromatlösning ble tilsatt såvel som varierende mengder boraks. Geltiden ble bestemt som den tid da blandingen ikke lenger ville flyte. Styrkeprøver ble utført med et penetrometer. De følgende resultater illustrerer styrkeoppbygningen med tiden, effekten av økende mengder dikromat samt den modererende effekt av boraks på gelledningstiden.

Tabell I. Boraks ikke tilsatt - pH 8

<u>Tid</u>	<u>ML. 50 % Na₂Cr₂O₇ tilsatt</u>	<u>Geldannelse Tid, sekunder</u>	<u>Penetrometer Avlesning, kg/cm²</u>
15 minutter	4,1	85	6,8
30 "	"	"	9,3
60 "	"	"	8,9
4 timer	"	"	12,5
24 "	"	"	19,0
48 "	"	"	17,1
15 minutter	5,85	34	14,3
30 "	"	"	18,5
60 "	"	"	18,5
4 timer	"	"	22,4
24 "	"	"	27,0
48 "	"	"	25,4
15 minutter	11,65	8	25,4
30 "	"	"	27,9
60 "	"	"	33,6
4 timer	"	"	42,7
24 "	"	"	50,0
48 "	"	"	47,0

Tabell II. 3 g boraks tilsatt/100 g sulfonert polyfenolisk lösning.

<u>Tid</u>	<u>ML. 50 % Na₂Cr₂O₇ tilsatt</u>	<u>Geldannelse Tid, sekunder</u>	<u>Penetrometer Avlesning, kg/cm²</u>
15 minutter	4,1	173	4,3

Tabell II. Fortsettelse

Tid	Ml. 50 % $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tilsatt	Geldannelse Tid, sekunder	Penetrometer Avlesning, kg/cm ²
30 minutter	4,1	173	5,2
60 "	"	"	6,7
4 timer	"	"	11,4
24 "	"	"	12,8
48 "	"	"	12,8
15 minutter	5,85	74	10,0
30 "	"	"	11,8
60 "	"	"	15,7
4 timer	"	"	19,2
24 "	"	"	23,6
48 "	"	"	26,0
15 minutter	11,65	19	24,2
30 "	"	"	26,4
60 "	"	"	32,0
4 timer	"	"	45,5
24 "	"	"	47,5
48 "	"	"	57,0

Tabell III. 7,5 g boraks/100 g sulfonert polyfenolisk løsning.

Tid	Ml. 50 % $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tilsatt	Geldannelse Tid, sekunder	Penetrometer Avlesning, kg/cm ²
15 minutter	4,1	1874	1,4
30 "	"	"	2,4
60 "	"	"	2,8
4 timer	"	"	5,4
24 "	"	"	7,8
48 "	"	"	7,8
15 minutter	5,85	725	2,4
30 "	"	"	4,5
60 "	"	"	6,4
4 timer	"	"	11,4

123904

8

Tabell III. Fortsettelse

Tid	Ml. 50 % $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tilsatt	Geldannelse Tid, sekunder	Penetrometer Avlesning, kg/cm ²
24 timer	5,85	725	17,8
48 "	"	"	18,5
15 minutter	11,65	90	14,3
30 "	"	"	20,0
60 "	"	"	23,0
4 timer	"	"	34,0
24 "	"	"	51,5
48 "	"	"	53,2

Eksempel 2

Dette eksempel illustrerer effekten av varierende konsentrasjon av det sulfonerte polyfenoliske materiale samt de styrker som ble oppnådd når gelene ble fylt med sand. I alle tilfeller er 24-timers styrken angitt.

<u>Tabell IV. Prøveblanding</u>	- 50 g sulfonert polyfenolisk løsning
	- 2,5g boraks
	- 150 g sand (8-16 mesh)
	- 4 ml 50 % $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -løsning

<u>Konsentrert sulfonert polyfenolisk løsning</u>	<u>Penetrometer- prøve, kg/cm²</u>
35 %	292
30 %	200
25 %	129

Eksempel 3

Det var ønskelig å grave en kloakkledning under en større vei i nærheten av Baltimore i Maryland. Veien var bygget over et område som var sterkt vannholdig og bestod av leire, sand og mudder. Etterat utgravningen var startet, oppdaget man nokså raskt at sidene i grøften seg inn, og at denne innsigning var relativt rask.

Man fremstilte da en støpeløsning ved å anvende den kjemiske

støpesammensetning ifølge foreliggende oppfinnelse. Det ble fremstilt en løsning hvor 224 kg av et sulfonert polyfenolisk materiale ble oppløst i 450 liter vann, hvorefter løsningen ble tilsatt vann inntil den hadde fått et totalvolum på 1120 liter. Det ble videre fremstilt en annen løsning ved at 68 kg natriumdikromat-dihydrat og 11,2 kg boraks ble oppløst i vann, og denne løsning ble også fortynnet til et totalvolum på 1120 liter.

Disse løsninger ble så pumpet gjennom en blandeventil i et forhold på 6 volumer av den sulfonerte polyfenoliske løsning til 1 volum av dikromat-boraksløsningen, og så via rør inn i massene. Etter at gelen var dannet og herdnet, kunne så utgravningen fortsette. Vannstrømmen hadde i dette tilfelle stoppet helt opp og det var ingen utglidning av grøftesidene. Selv etter en henstand over en weekend, var det enda ingen utglidning eller utstrømning av vann.

Eksempel 4

Prøver av malt bark fra Western hemlock, Douglas furu, Amabilis furu, Sitka gran og Southern yellow pine ble kokt i et lukket kar med en vandig løsning av natriumsulfit og bisulfit (ca. 0,0175 og 0,0525 SO_2 : bark, henholdsvis) i 25 minutter ved 170°C . På lignende måte ble en prøve av malt redwoodbark kokt i en vandig løsning av natriumsulfit alene (ca. 0,07 SO_2 : bark) i 30 minutter ved 150°C . Endelig ble en prøve av et kommersielt ekstrakt av quebrachoved sulfonert ved at det ble kokt i en vandig løsning av natriumsulfit (ca. 0,055 SO_2 : quebrachoe ekstrakt) i 30 minutter ved 150°C . Hver av de vandige sulfonerte polyfenoliske ekstraktløsninger ble så siktet gjennom en 325-mesh sikt og konsentrert ved fordampning til et innhold på ca. 45 % faste stoffer, tilsatt NaOH løsning til en pH på 8,5 og deretter forstøvningstørket.

For prøveformål ble de forannevnte pulveriserte polyfenoliske materialer hver oppløst i vann og tilstrekkelig boraks til at man fikk fremstilt løsninger inneholdende 30 % av det sulfonerte polyfenoliske materiale og 16 % boraks (i forhold til vekten av nevnte polyfenoliske materiale). pH i hver løsning ble så justert til 9,0. En gel ble deretter fremstilt ved at 100 ml's prøver ble tilsatt enten 25 ml eller 50 ml av en 20 % løsning av $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ved romtemperatur, hvorefter gelstyrken ble bestemt med et penetrometer ved tidsintervaller på 15, 60, 240 og 2880 minutter. De oppnådde resultater er angitt i tabell V.

123904

10

Tabell IV.

Kilde for sulfonert polyfenolisk materiale	Ml. 20% Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·H ₂ O tilfødt	Geltid, Minutter: Sekunder		Gelstyrke, kg/cm ² Tid i minutter		
		15	15	60	240	2880
Hemlock bark	25	17 : 35	--	2,1	5,5	11,2
" "	50	2 : 10	2,2	3,5	6,4	8,5
Douglas furu bark	25	45 :	--	0,5	2,6	9,1
" " "	50	4 : 28	0,9	2,9	4,7	7,5
Amabilis furu bark	25	31 : 15	--	1,1	3,5	8,6
" " "	50	3 : 40	1,4	3,2	4,3	6,9
Granbark	25	30 :	--	1,5	5,0	11,3
" "	50	3 : 40	1,8	3,8	5,1	7,2
Southern Pine bark	25	20 :	--	1,5	5,0	10,6
" " "	50	3 : 50	2,0	3,8	5,4	8,3
Redwood bark	25	1 : 35	3,5	7,1	11,2	14,5
" "	50	0 : 12	5,8	8,6	11,1	12,5
Quebracho ved	25	1 : 30	10,0	19,4	24,9	26,0
" "	50	: 30	8,6	19,1	20,0	22,8

P a t e n t k r a v

1. Vandig, geldannende støpesammensetning for stabilisering av jord, sand og/eller grus, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter en vandig løsning inneholdende (a) fra 25 til 45 vektprosent av et sulfonert polyfenolisk materiale ekstrahert fra nåletrebark og/eller quebrachoved, og (b) fra 5 til 40 % av et vannløselig dikromat basert på vekten av det sulfonerte polyfenoliske materiale, og (c) fra 5 til 25 % boraks basert på vekten av det sulfonerte polyfenoliske materiale, og hvor nevnte geldannende støpesammensetning har en pH på mellom 8 og 10.5, fortrinnsvis mellom 8 og 9.5.
2. Fremgangsmåte for fremstilling av en vandig geldannende støpesammensetning ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man i en masse av fast, partikkelformet materiale fordeler en vandig, geldannende støpesammensetning som har en pH på mellom 8 og 10.5 og inneholder (a) fra 25 til 45 vektprosent av et sulfonert polyfenolisk materiale ekstrahert fra nåletrebark og/eller quebrachoved, (b) fra 5 til 40 % av et vannløselig dikromat basert på vekten av det sulfonerte polyfenoliske materiale, for å få dannet en sterk gel med nevnte sulfonerte polyfenoliske materiale, samt (c) fra 5 til 25 % boraks, basert på vekten av det sulfonerte polyfenoliske materiale, for å regulere geltiden.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det partikkelformede materiale er jord.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 2.874.545, 2.934.511