

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 778**

51 Int. Cl.:  
**C04B 24/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05802965 .3**  
96 Fecha de presentación: **21.09.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1799624**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.06.2007**

54 Título: **Procedimiento de inertización de impurezas**

30 Prioridad:  
**21.09.2004 FR 0409968**  
**28.06.2005 FR 0506596**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2012**

73 Titular/es:  
**LAFARGE**  
**61, RUE DES BELLES FEUILLES**  
**75116 PARIS, FR**

72 Inventor/es:  
**JACQUET, Alain;**  
**VILLARD, Emmanuel y**  
**WATT, Olivier**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 376 778 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**

Procedimiento de inertización de impurezas

La presente invención se refiere a un procedimiento de inertización de impurezas nocivas tales como las arcillas en composiciones hidráulicas.

- 5 A veces es difícil controlar de manera constante las propiedades de las composiciones hidráulicas. La calidad de las materias primas está a menudo en el origen de estas variaciones. En particular, se ha comprobado que las arenas o más específicamente las impurezas contenidas en las arenas, tales como las arcillas, pueden generar fluctuaciones de propiedades de composiciones hidráulicas.
- 10 En determinados casos, estas fluctuaciones son debidas a una disminución de la eficacia de los plastificantes de tipo polímero con estructura de peine, denominados también superplastificantes.
- Según el documento WO 98/58887, la absorción de estos polímeros por arcillas esponjosas de tipo 2:1 presentes en las arenas está en el origen de esta disminución de eficacia.
- 15 Se conoce cómo eliminar las arcillas y otras impurezas de las arenas mediante lavado con agua. El agua sucia se trata a continuación con un agente de floculación que permite acelerar la separación líquido sólido y recuperar así un agua limpia. Este agua se recicla a continuación para realizar de nuevo un lavado de las arenas. Esta solución sin embargo es costosa en cuanto a los equipos y necesita un aporte de agua importante. Además, las arenas lavadas contienen generalmente floculante residual, que presenta efectos nefastos en las propiedades de las composiciones hidráulicas.
- La solicitud JP 9-221346 propone neutralizar el efecto negativo del floculante residual de tipo aniónico añadiendo un polímero catiónico.
- 20 Otra solución consiste en no separar las arcillas de las arenas sino en inertizar las arcillas en las arenas. El documento WO 98/58887 propone la utilización de agentes que modifican la actividad de la arcilla, por ejemplo disminuyendo su capacidad de absorción o realizando una preabsorción. El documento propone otra utilización de cationes inorgánicos u orgánicos, cuyas (poli)aminas cuaternarias en su caso alcoxiladas.
- 25 No obstante, los agentes descritos no proporcionan todavía entera satisfacción en cuanto a la eficacia. Así, es necesario añadir una dosis elevada de agentes para tratar los materiales con un contenido importante en impurezas. Una dosis elevada implica costos que hacen poco interesante el procedimiento en el plano industrial.
- Además, al contrario de lo que enseña el documento WO 98/58887, las arcillas diferentes, de tipo 1:1, por ejemplo, pueden engendrar igualmente una reducción de la calidad de las composiciones hidráulicas.
- 30 El objetivo de la presente invención consiste pues en proponer un procedimiento de preparación de composiciones hidráulicas útil para reducir los efectos indeseables relacionados con la presencia de impurezas nocivas tales como las arcillas. En particular, se investiga un procedimiento tal que sea sencillo, rápido, fiable y poco costoso y no necesite equipos sofisticados.
- Este objetivo se consigue mediante la utilización de polímeros catiónicos específicos. Así, la invención tiene por objeto principalmente un procedimiento de inertización de arcillas en las arenas destinadas a la preparación de composiciones hidráulicas, que comprende una etapa que consiste en añadir a la composición o a uno de sus constituyentes un polímero un polímero catiónico que presenta una densidad de cargas catiónicas superior a 0,5 meq/g y una viscosidad intrínseca inferior a 1 dl/g.
- 35 En el contexto de esta exposición, por el término "polímero" se entiende un compuesto que conlleva más de dos unidades monoméricas, idénticas o diferentes, que presentan un orden específico o no.
- 40 Por el término "cationicidad" se entiende la densidad de cargas positivas alcanzadas por un compuesto. La cationicidad puede medirse por valoración coloidal.
- Por la expresión "viscosidad intrínseca" se entiende el valor límite de la viscosidad reducida  $\eta/c$  a dilución infinita del polímero. Éste valor está correlacionado con el peso molecular medio de un polímero.
- 45 Por la expresión "composición hidráulica", se entiende toda composición que presenta una toma hidráulica, y muy particularmente los morteros y hormigones destinados al conjunto de mercados de la construcción (edificación, ingeniería civil o planta de prefabricación).
- Por el término "arena", se entiende los granulados de un tamaño granulométrico medio comprendidos entre 0 y 6 mm, con preferencia entre 0 y 4 mm. Pueden ser de naturaleza completamente mineral, calcárea, silíceo o sílico-calcárea u otras. Esta definición engloba también cargas u otros materiales inorgánicos específicos susceptibles de estar presentes

en las composiciones hidráulicas.

5 Por el término "arcillas" se entiende los silicatos de aluminio y/o de magnesio, principalmente los filosilicatos con estructura en láminas, por lo general espaciadas alrededor de 7 a 14 Angströms. Este término apunta no obstante también arcillas de otros tipos, principalmente las arcillas amorfas. Entre las arcillas encontradas frecuentemente en las arenas pueden mencionarse principalmente la montmorillonita, la illita, la caolinita, la moscovita y la clorita. Las arcillas pueden ser de tipo 2:1 pero también de tipo 1:1 (caolinita) o 2:1:1 (clorita).

La invención se basa en la comprobación que los polímeros catiónicos que presentan una densidad de carga catiónica y un peso molecular específicos, con preferencia junto con polímeros aniónicos, son particularmente eficaces para inertizar las impurezas en las composiciones hidráulicas.

10 Según la invención, los polímeros catiónicos útiles para optimizar el efecto de inertizante presentan una cationicidad superior a 0,5 meq/g, con preferencia superior a 1 meq/g, y en particular superior a 2 meq/g.

Según la invención, el polímero catiónico presenta además un peso molecular expresado por una viscosidad intrínseca inferior a 1 dl/g, con preferencia inferior a 0,8 dl/g, y en particular a 0,6 dl/g.

15 Los polímeros catiónicos pueden presentar una estructura lineal, en peine o ramificada. Preferentemente, son de estructura lineal.

Los grupos catiónicos pueden ser principalmente grupos fosfonio, piridinio, sulfonio y amina cuaternaria, siendo estos últimos los preferidos. Estos grupos catiónicos pueden estar situados en la cadena del polímero o como grupo pendiente.

Se conocen numerosos polímeros catiónicos como tales.

20 Dichos polímeros pueden obtenerse directamente por uno de los procedimientos de polimerización conocidos, tales como la polimerización por radicales, la policondensación o la poliadición.

Pueden prepararse también por modificación después de la síntesis de un polímero, por ejemplo por injerto de grupos que llevan una o varias funciones catiónicas en la cadena polimérica que lleva grupos reactivos apropiados.

La polimerización se realiza a partir de al menos un monómero que lleva un grupo catiónico o un precursor adaptado.

25 Los polímeros catiónicos obtenidos a partir de monómeros que llevan grupos amina e imina son particularmente útiles. El nitrógeno puede cuaternizarse después de la polimerización de manera conocida, por ejemplo por alquilación con ayuda de un compuesto alquilante, por ejemplo por cloruro de metilo, o en medio ácido por protonación.

Los polímeros catiónicos que contienen grupos catiónicos de amina cuaternaria son particularmente apropiados.

30 Entre los monómeros que llevan ya una función de amina cuaternaria catiónica, se pueden citar principalmente las sales de dialdialquil-amonio, los (met)acrilatos de dialquilaminalquilo cuaternizados, y las (met)acrilamidas N-sustituidas por un dialquilaminoalquilo cuaternizado.

La polimerización puede realizarse con monómeros no iónicos, preferentemente de cadena corta, que llevan 2 a 6 átomos de carbono. Los monómeros aniónicos pueden asimismo estar presentes en la medida en que no afectan a los grupos catiónicos.

35 En cuanto a la modificación de los polímeros por injerto, se pueden citar los polímeros naturales injertados, tales como los almidones catiónicos.

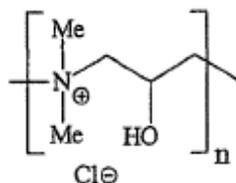
De manera ventajosa el polímero catiónico que contiene grupos cuya cationicidad no se manifiesta más que en medio ácido. Los grupos de aminas terciarias, catiónicos por protonación en medio ácido, son particularmente preferidos. La ausencia de carácter iónico en las composiciones hidráulicas de tipo hormigón o mortero que presentan un pH alcalino permite mejorar todavía su robustez frente a otros compuestos iónicos, principalmente aniónicos.

40 A modo de ejemplo, se puede citar polímeros catiónicos de la familia de las polivinilaminas, las cuales pueden obtenerse por polimerización de la N-vinilformamida, seguida de hidrólisis. Las polivinilaminas cuaternizadas pueden prepararse como se describe en la patente de EE.UU. 5.292.441. Son también apropiados los polímeros de tipo polietilamina. Estos últimos son protonizados por cuaternización.

45 Se prefieren particularmente los polímeros catiónicos obtenidos por policondensación de epiclorhidrina con una mono- o dialquilamina, principalmente la metilamina o la dimetilamina. Su preparación ha sido descrita por ejemplo en las patentes de EE.UU. n° 3.738.945 y de EE.UU. n° 3.725.312.

El motivo del polímero catiónico obtenido por policondensación de dimetilamina y de epiclorhidrina puede representarse

de la forma siguiente:



Asimismo son apropiados los polímeros de tipo poliacrilamida modificados por la reacción de Mannich tal como la poliacrilamida N-sustituida por un grupo dimetilaminometilo.

5 Asimismo son apropiados los polímeros catiónicos obtenidos por policondensación de diciandiamida y formaldehído. Estos polímeros y su procedimiento de obtención se describen en la patente FR 1 042 284.

10 Así, la invención tiene por objeto asimismo un procedimiento de inertización de arcillas en arenas destinadas a la preparación de composiciones hidráulicas, caracterizado porque en la producción de la arena, la arena se pone en contacto con un polímero que puede obtenerse por condensación de diciandiamida con formol, en su caso en presencia de otros compuestos.

Según un modo de realización preferido el polímero puede obtenerse por condensación de diciandiamida con formol en presencia de :

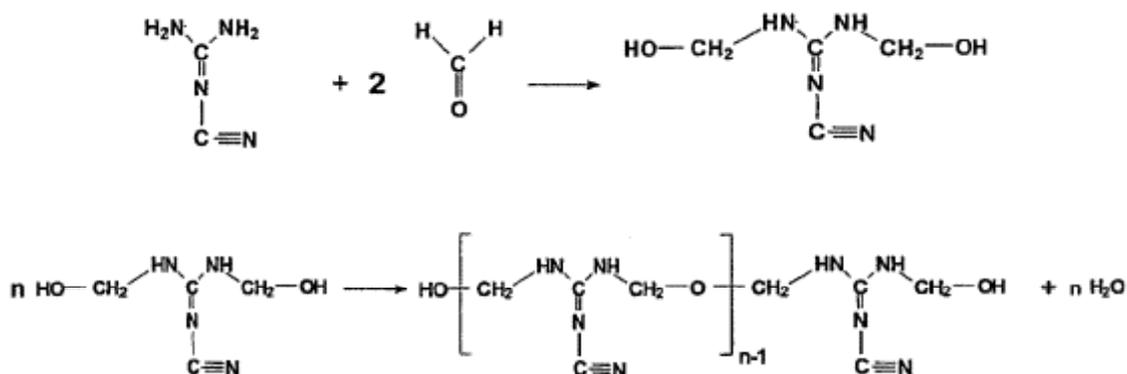
- A) un polialquilenglicol; y/o
- B) un policarboxilato polialcoxilado; y/o
- 15 C) un derivado de amonio.

La configuración química exacta del polímero así obtenido no se conoce con precisión. Se describirá pues a continuación esencialmente mediante su procedimiento de preparación.

#### Procedimiento de preparación

20 El polímero puede obtenerse por condensación de la diciandiamida con formol, en su caso en presencia de otros compuestos, principalmente de un polialquilenglicol (A), de un policarboxilato polialcoxilado (B) y/o de un agente de cuaternización (C).

La reacción de condensación entre la diciandiamida y el formol requiere 2 moles de formol por 1 mol de diciandiamida, según el esquema de reacción (I) siguiente:



25 Así, la reacción molar entre formol y diciandiamida está comprendida preferentemente en el intervalo entre 0,8:1 y 4:1, en particular entre 1:1 y 3:1. Un exceso molar superior a 4 no aporta ventajas adicionales, pero puede conducir a una toma en masa indeseable.

Se prefiere particularmente realizar la reacción en ligero exceso estequiométrico de formol, con una relación molar entre formol y diciandiamida comprendida en el intervalo entre 2,2:1 y 2,8:1.

5 Preferentemente, el polímero se obtiene por condensación de formol con diciandiamida en presencia de compuestos adicionales. En efecto, esto permite modular las propiedades del polímero, su solubilidad en el agua y su afinidad por las arcillas.

El polialquilenglicol (compuesto A) es un compuesto preferentemente de fórmula (I):



en la que:

$R^1$  es un grupo alquilo de  $C_1$  a  $C_4$ , preferentemente un grupo etilo y/o propilo;

10  $R^2$  y  $R^3$  son independientemente uno del otro un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de  $C_1$  a  $C_4$ , preferentemente un grupo metilo; y

$n$  es un número de 25 a 1000.

A modo de ejemplo, puede tratarse de polietilenglicol, polipropilenglicol, de un copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno o de una mezcla de estos diferentes compuestos. Preferentemente, se trata de polietilenglicol.

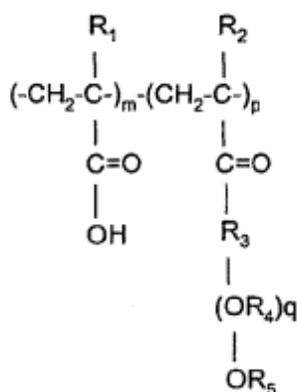
15 El peso molecular del compuesto A oscila preferentemente entre 1000 y 35000.

Se ha demostrado por medidas de viscosidad que la presencia del compuesto A modifica la estructura del polímero así formado así como sus rendimientos.

La cantidad de compuesto A empleada en la reacción dado el caso es en principio inferior a la de los reactivos principales diciandiamida y formol.

20 Así, la mezcla de reacción contiene generalmente 0 a 10%, preferentemente 0,5 a 3, y muy particularmente 0,8 a 1% en peso de compuesto A.

25 El policarboxilato polialcoxilado (compuesto B) es un polímero peine que lleva una cadena principal hidrocarbonada a la que están unidos a la vez grupos laterales carboxílicos y grupos hidroxilados, en particular grupos de óxido de propileno (OP), grupos de óxido de etileno (OE), y/o combinaciones de éstos. Los grupos laterales pueden ser iónicos y no iónicos. Se trata preferentemente de un compuesto de fórmula (II) siguiente:



en la que:

$R^1$  y  $R^2$  son, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;

30  $R^3$  y  $R^4$  son, independientemente el uno del otro un grupo alquileo de  $C_1$  a  $C_4$ , preferentemente un grupo etileno, propileno o una de sus combinaciones;

$R^5$  es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de a  $C_4$ , preferentemente un grupo metilo;

m es un número entero de 2 a 100;

p es un número entero de 2 a 100;

q es un número entero de 1 a 100.

5 El índice de éster del compuesto B, dado por la relación  $p/(m+p)$ , puede estar comprendido entre 10 y 60%, y en particular entre 20 y 40%.

De manera ventajosa, la mezcla de reacción contiene 0,1 a 10%, preferentemente 0,5 a 5, y muy particularmente 0,5 a 2% en peso del compuesto B:

10 El derivado de amonio (compuesto C) tiene por función principal aumentar el carácter iónico del polímero aportando funciones catiónicas. El carácter iónico del polímero contribuye en gran medida a su solubilidad en agua y a su afinidad por las arcillas, y es por consiguiente ventajoso a la vista de la aplicación prevista.

Preferentemente, el ión amonio del derivado de amonio presenta la fórmula (IV) siguiente:



en la que

los grupos  $\text{R}^6$  son idénticos o diferentes y significan H o un grupo alquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ .

15 Entre los derivados de amonio apropiados se pueden citar principalmente los halogenuros de amonio tales como el cloruro amónico, el bromuro amónico y el yoduro amónico, el sulfato amónico y el acetato amónico, prefiriéndose el cloruro amónico.

20 La cantidad de compuesto C empleada puede variar en grandes proporciones. No obstante, la relación molar entre el compuesto C y la dicianidamida es preferentemente de 1 a 1,5, y muy particularmente de 1,1 a 1,3. Por lo general, la mezcla de reacción contiene de 1 a 10%, preferentemente de 3 a 8, y muy particularmente de 6 a 8% en peso del compuesto C.

La reacción de condensación tiene lugar en un disolvente apropiado, siendo el agua particularmente preferida.

25 La cantidad de disolvente en la mezcla de reacción se selecciona de manera que permita la disolución de diferentes compuestos. A modo indicativo, la mezcla de reacción puede contener 10 a 80% en peso, con preferencia de 20 a 70% en peso de disolvente.

Generalmente, es preferible limitar la cantidad de agua en la mezcla de reacción, a fin de desplazar el equilibrio de la reacción de condensación hacia el producto deseado. Si se desea un producto diluido, es ventajoso por consiguiente añadir el complemento de agua después de la reacción.

30 Puede ser interesante añadir otros adyuvantes clásicos en las polimerizaciones, tales como agentes de terminación molecular. Estos compuestos permiten controlar el tamaño de las moléculas sintetizadas y por consiguiente su masa molar y disminuir así el índice de polidispersión. entre los agentes de terminación apropiados se puede citar principalmente el ácido sulfámico.

35 La reacción de condensación se desarrolla rápidamente, generalmente en el espacio de 30 minutos a alrededor de 4 horas. La velocidad de reacción depende de la temperatura, que puede estar comprendida entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición de la mezcla de reacción. Preferentemente, está comprendido entre 20 y 95°C, preferentemente entre 60 y 70°C. A temperatura más baja, el tiempo de reacción será mayor. Un mantenimiento prolongado a temperatura elevada es a veces indeseable, puesto que puede conducir a la degradación del producto.

40 Ventajosamente, el polímero se emplea directamente al final de la reacción, sin purificación previa. Por consiguiente puede contener otros productos además del polímero esperado según el esquema de reacción (I) indicado a continuación.

El polímero obtenido sirve en concreto para neutralizar los efectos nefastos de las arcillas contenidas en determinadas arenas. Presenta además las ventajas siguientes:

- permite reducir la cantidad de agua o de fluidificante necesaria para la obtención de una fluidez deseada;
- es eficaz con diferentes arcillas;
- no perturba las características del mortero en caso de sobredosis;

45

- no perturba las resistencias mecánicas, ni a corto plazo ni a largo plazo;
- no presenta efecto retardador de toma;
- es estable en el tiempo y resiste al calor y al gel.

Los polímeros pueden utilizarse según la aplicación prevista, en forma de sólido (granulado, bolas), líquido o emulsión.

- 5 La dosificación es particularmente deseada para formas líquidas. Por otra parte, habida cuenta del peso molecular relativamente pequeño de las macromoléculas seleccionadas, es posible utilizar soluciones acuosas a concentraciones elevadas de polímero sin problema relacionado con fuertes viscosidades. Es particularmente interesante utilizar concentraciones en polímero elevadas para reducir los costes (transporte, almacenamiento). La concentración en polímero catiónico en solución puede variar, pero está comprendida generalmente entre 20 y 80% en peso.
- 10 El procedimiento descrito es útil para las arcillas presentes en determinados constituyentes de las composiciones incluidas. Estas impurezas pueden afectar las propiedades de las composiciones, que llevan superplastificantes o no.
- El contenido en impurezas del o de los constituyentes no está limitado si no es por consideraciones económicas. De este hecho, se tratarán generalmente las materias que tienen un contenido en arcilla de 0,5 a 5% en peso.
- 15 El tratamiento de los materiales que contienen arcillas es particularmente fácil y rápido. En efecto, el polímero presenta una afinidad importante con las arcillas, que se hinchan o no. Así, basta en principio poner en contacto el polímero con el material para asegurar un inertizado de las arcillas contenidas en éste. Generalmente es suficiente una puesta en contacto de algunos segundos.
- De manera ventajosa, el polímero catiónico se pone en contacto con el material por pulverización del polímero en solución acuosa.
- 20 En el caso de un material específico, se mezcla durante o después del tratamiento a fin de asegurar un buen reparto del polímero y obtener un material tratado de manera homogénea.
- Las arcillas son una fuente de impurezas frecuente en las arenas. Además, según una forma de realización de la invención, la arena se trata con la composición.
- 25 Preferentemente la arena se pone en contacto con el polímero por pulverización del producto en solución acuosa sobre la arena.
- Se trata preferentemente la arena seca. Así, la arena presenta preferentemente una humedad inferior al 10% en peso. En efecto, se ha comprobado que la eficacia del polímero disminuye con el índice de agua de la arena. El tratamiento de la arena tiene lugar por consiguiente preferentemente en la cantera.
- 30 A fin de asegurar un buen reparto del polímero y de obtener una arena tratada de manera homogénea, preferentemente se mezcla la arena.
- La pulverización puede tener lugar en un recipiente, por ejemplo en una máquina con deflectores a la salida de una cinta transportadora. Esta forma de realización garantiza además una pequeña pérdida del producto. En la variante, es previsible pulverizar una solución de polímero en un mezclador colocado a la salida de la banda, asimismo puede estar previsto preparar una mezcla previa de una pequeña cantidad de arena con el producto después de añadir ésta mezcla previa a la arena.
- 35 El polímero se aplica preferentemente sobre la arena en una cantidad apropiada para asegurar el inertizado completo de las arcillas presentes en la arena y evitar por consiguiente la sobredosis de superplastificante.
- No obstante, puede preverse un tratamiento parcial y la aplicación en cantidad superior no deteriora las propiedades buscadas de la composición hidráulica. Así, no es necesario dosificar previamente a la cantidad de arcilla presente en la arena para determinar la cantidad necesaria de polímero.
- 40 En efecto, la cantidad de polímero necesaria para el inertizado depende principalmente del índice en arcillas de la arena. asimismo puede variar en función de la naturaleza de las arcillas presentes. A modo indicativo, el tratamiento de una arena generalmente es suficiente con una dosis de 2 a 20%, preferentemente de 5 a 10% en peso en polímero con relación al peso en arcilla seca en la arena.
- 45 El polímero catiónico puede añadirse a uno o varios constituyentes que contienen las impurezas indeseables. Puede añadirse asimismo en el momento de la preparación de la composición hidráulica, por ejemplo en el agua de amasado.
- El polímero catiónico puede utilizarse por consiguiente tanto en cantera así como en la planta de hormigón.

El tratamiento directo de los constituyentes, por ejemplo en cantera de la arena, será no obstante generalmente más eficaz de hecho está favorecido.

5 Los constituyentes tratados de este modo pueden utilizarse de manera habitual, principalmente para la preparación de composiciones con toma hidráulica. Son útiles en la preparación de composiciones hidráulicas que presentan propiedades constantes.

En particular, las arenas tratadas de este modo son útiles en la preparación de composiciones hidráulicas, en las que las arcillas pueden coartar la eficacia de los superplastificantes. Pueden utilizarse habitualmente para la preparación de composiciones de toma hidráulica.

10 Se comprueba que este procedimiento de tratamiento es muy versátil. En efecto, proporciona resultados muy satisfactorios para diferentes hormigones. Además, su eficacia no está limitada a una clase de arcilla específica.

Las composiciones hidráulicas que comprenden arenas con un contenido de arcilla tratadas con un polímero presentan propiedades reológicas comparables con las preparadas con arenas exentas de arcilla, sin sobredosis de superplastificante, y por consiguiente de coste inferior.

15 Este procedimiento permite por consiguiente reducir la cantidad de agua o de fluidificante necesario para la obtención de una fluidez deseada.

Además, la composición descrita no perturba convenientemente las características de las composiciones, incluso en caso de sobredosis. En particular, no se observan efectos de arrastre de aire o retardador de la toma. Además, el empleo del procedimiento descrito no afecta las demás características de las composiciones hidráulicas como la maleabilidad y su mantenimiento en el tiempo, las resistencias mecánicas a corto y largo plazo o el tiempo de toma.

20 El procedimiento descrito permite tratar constituyentes incluso muy contaminados. En efecto, el polímero catiónico descrito es eficaz a baja dosis, y hace así económicamente viable el inertizado de las arcillas a escala industrial. Por otra parte, el polímero catiónico es estable en el tiempo y resiste al calor y al gel.

Por último, el procedimiento no necesita el empleo de un equipo específico.

25 Resulta de ello que el procedimiento descrito puede ser eficaz en una gran variedad de condiciones, para diferentes tipos de composiciones hidráulicas y de arcillas.

La invención se describe a continuación con más detalle por medio de los ejemplos siguientes, dados a modo no restrictivo.

### Ejemplos

Los polímeros catiónicos se caracterizan por su cationicidad y peso molecular.

30 a) Cationicidad

La cationicidad o densidad de cargas catiónicas (en meq/g) representa la cantidad de cargas (en mmoles) que lleva 1 g de polímero. Esta propiedad se mide por valoración coloidal mediante un polímero aniónico en presencia de un indicador coloreado sensible a la ionicidad del polímero en exceso.

35 En los ejemplos siguientes, la cationicidad se ha determinado de la manera siguiente. En un recipiente adaptado, se introducen 60 ml de una solución tampón de fosfato de sodio a 0,001 M – pH 6 y 1 ml de solución de azul de o-toluidina a  $4,1 \times 10^{-4}$  M y después se dosifican 0,5 ml de solución de polímero catiónico.

Esta solución se valora con una solución de polivinilsulfato de potasio hasta el viraje del indicador.

Se obtiene la cationicidad mediante la relación siguiente:

$$\text{Cationicidad (meq/g)} = (V_{\text{epvsk}} \times N_{\text{pvsk}}) / (V_{\text{pc}} \times C_{\text{pc}})$$

40 En la que:

$V_{\text{pc}}$  es el volumen de solución del polímero catiónico;

$C_{\text{pc}}$  es la concentración de polímero catiónico en solución;

$V_{\text{epvsk}}$  es el volumen de la solución de polivinilsulfato de potasio; y

$N_{\text{pvsk}}$  es la normalidad de la solución de polivinilsulfato de potasio.

b) Viscosidad intrínseca

Las mediciones de la viscosidad intrínseca de polímeros catiónicos se realizan en una solución de NaCl 3 M, con un viscosímetro capilar de tipo Ubbelohde, a 25°C.

5 Se mide el tiempo de vaciado en el tubo capilar entre 2 marcas del disolvente y de soluciones de polímero a diferentes concentraciones. Se calcula la viscosidad reducida dividiendo la viscosidad específica por la concentración de la solución de polímero. Se obtiene la viscosidad específica para cada concentración, dividiendo la diferencia entre los tiempos de vaciado de la solución de polímero y de disolvente, por el tiempo de vaciado del disolvente. Trazando la recta de la viscosidad reducida en función de la concentración de la solución de polímero, se obtiene una recta. La intersección de esta recta con la ordenada corresponde a la viscosidad intrínseca para una concentración igual a cero.

10 c) Preparación de un mortero

En el bol de un mezclador Perrier, se prepara un mortero de la composición indicada en la tabla 1.

Se introduce la arena, después el agua de pre-humectación agitando a pequeña velocidad (140 rpm). Se deja reposar durante 4 minutos antes de introducir los ligantes (hormigón y carga). Las arenas utilizadas son las indicadas en la tabla 1. Se mezcla de nuevo durante 1 minuto a pequeña velocidad y después se añade poco a poco el agua de amasado con el superplastificante añadido. Por último, se mezcla todavía 21 minutos a 280 rpm.

15 Se evalúa la eficacia de inertización midiendo la expansión de los morteros preparados de este modo. Se añade el inertizante a la arena. Se añade el plastificante al agua de amasado. La relación E/C se mantiene constante para diferentes series de ensayos.

Tabla 1 : Composición del mortero nº 1 (con superplastificante)

	Cantidad (kg/m <sup>2</sup> )
Cemento CEM I 52.5 N segunda NE 197	382
Carga BL 200 (Granicalcium OMYA)	268
Arena < 1 mm BL 200 (Granicalcium OMYA)	103
Arena 0,1 – 0,5 mm (Granicalcium OMYA)	229
Arena 1 – 2,5 mm (Granicalcium OMYA)	350
Arena 2 - 4 mm (Granicalcium OMYA)	257
Superplastificante (Glénium 27 de MBT)	6
Agua de pre-humectación	84
Agua de amasado	158
Agua total	269

Tabla 2 : Composición del mortero nº 1 (sin superplastificante)

	Cantidad (kg/m <sup>2</sup> )
Cemento CEM I 52.5 N segunda NE 197	380
Cenizas volantes (Carling)	162
Arena < 1 mm BL 200 (Granicalcium OMYA)	254
Arena 0,1 – 0,5 mm (Granicalcium OMYA)	435
Arena 0,5 – 1 mm (Granicalcium OMYA)	145
Arena 1 – 2,5 mm (Granicalcium OMYA)	145
Arena 2 – 4 mm (Granicalcium OMYA)	435
Agua de pre-humectación	84
Agua de amasado	260
Agua total	344

d) Medición de la maleabilidad del mortero

Se mide la expansión de un mortero de la manera siguiente.

- 5 Se llena un molde sin fondo de forma troncocónica de reproducción a escala 0,5 del cono de Abrams (véase la norma NF 18-451, 1981) de las dimensiones siguientes:
- |  |              |
|--|--------------|
| diámetro del círculo de la base superior | 50 ± 0,5 mm  |
| diámetro del círculo de la base inferior | 100 ± 0,5 mm |
| altura                                   | 50 ± 0,5 mm  |

10 de un mortero recién preparado en tres capas de volumen idéntico, después se pica entre cada capa con el mortero 15 veces con ayuda de una mano de almirez de acero de 6 mm de diámetro y con extremo esférico. Se enrasa la superficie superior del cono y después se eleva el cono verticalmente. Se mide la expansión a intervalos de tiempo determinados (5 y 60 min.) según cuatro diámetros a 45° con un calibrador. El resultado de la medida de la expansión es la media de 4 valores a ± 1 mm.

15 Los ejemplos A, B, C y de 1 a 18 se realizan con la formulación de mortero nº 1.

Ejemplos A, B y B' (ejemplos de comparación)

Para evaluar el efecto nefasto de las arcillas en las composiciones hidráulicas se compara la maleabilidad de un mortero preparado con una arena sin arcilla (ejemplo A), y con 1% de montmorillonita en peso con relación al peso de la arena de montmorillonita y caolinita (ejemplos B y C).

20 Los resultados se reúnen en la tabla 3 a continuación. Se comprueba que las arcillas tienen un efecto nefasto sobre la expansión. Estos ensayos demuestran además que la caolinita tiene un efecto nefasto, aunque menos pronunciado que la montmorillonita.

Ejemplo 1

Se prepara un polímero catiónico por condensación de diciandiamida (DCDA) y de formol de la forma siguiente.

5 En un reactor en esmalte provisto de un termostato y de un agitador, se introducen 20,3 partes en peso de agua, 11,7 partes en peso de cloruro amónico, 18,2 partes en peso de diciandiamida, después 48,8 partes en peso de formol (solución acuosa al 37% en peso) a temperatura ambiente.

Se calienta la mezcla a 95°C agitando durante dos horas. El producto obtenido presenta un extracto seco de alrededor del 48%. Después del almacenamiento, el producto se diluye a 20% de extracto seco.

El polímero obtenido presenta una cationicidad de 2,5 meq/g y una viscosidad intrínseca de 0,06 de dl/g.

10 Se prepara a continuación un mortero como se indica en el párrafo (c), pero con una arena añadida de 1% en peso de montmorillonita y añadiendo la composición después del agua de pre-humectación.

Se mide la expansión a los 5 y 60 minutos después de la preparación del mortero como se indica en el párrafo (d). Una dosis del 8% en peso calculado en polímero seco con relación al peso de la arcilla permite obtener la expansión del mortero sin arcilla. Los resultados se reúnen en la tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Ejemplo	Cationi- cidad [meq/g]	IV [dl/g]	Dosis (% peso polímero seco/peso arcilla)	Expansión en 5 min. (mm)	Expansión en 60 min. (mm)	Impureza (% p./p. de arena)
A	-	-	-	320	320	-
B	-	-	-	185	185	1% montmorillonita
C	-	-	-	255	255	1% caolinita
1	2,5	0,06	8	315	315	1% montmorillonita
2	2,5	0,06	8	315	310	1% caolinita
3	7,3	0,04	5,5	315	320	1% montmorillonita
4	7,3	0,04	5,5	320	315	1% caolinita
5	7,3	0,04	5,5	315	315	2% nontmorillonita
6	7,3	0,07	6,5	325	325	1% montmorillonita
7	7,3	0,12	8	320	315	1% montmorillonita
8	6,2	0,5	8	320	320	1% montmorillonita
9	9,7	0,16	8	310	310	1% montmorillonita
10	-	-	15	195	-	1% montmorillonita
11	-	-	15	260	-	1% caolinita
12	-	-	18	185	-	1% montmorillonita

						montmorillonita
13	-	-	18	255	-	1% caolinita
14	-	-	15	210	-	1% montmorillonita
15	-	-	15	265	-	1% caolinita
16	-	-	15	Sin efecto		1% montmorillonita
17	-	-	18	Sin efecto		1% caolinita
18			15	Sin efecto	-	1% montmorillonita

Ejemplo 2

Se repite el ejemplo 1, salvo que se sustituye la montmorillonita añadida a la arena por la caolinita.

- 5 Los resultados se reúnen en la tabla 3 anteriormente. Se comprueba que la expansión del mortero sin arcilla se obtiene con una dosis del 8% en peso calculado en polímero seco con relación al peso de arcilla de polímero catiónico.

Ejemplo 3

Se repite el ejemplo 1, salvo que se añade a modo de polímero catiónico la poliamina epiclorhidrina-dimetilamina (EPI-DMA) (FL-2250 de SNF).

Los resultados se reúnen en la tabla 3 anteriormente.

- 10 La expansión del mortero sin arcilla se consigue con una dosis de 5,5% en peso de polímero catiónico calculado en polímero seco con relación al peso de arcilla. Comparado con el ejemplo 1, este polímero catiónico, que presenta una densidad catiónica más elevada asociada a una viscosidad intrínseca más baja, es eficaz a una dosis netamente inferior.

Ejemplo 4

- 15 Se repite el ejemplo 3, salvo que se sustituye la montmorillonita añadida a la arena por la caolinita.

Los resultados se reúnen en la tabla 3 anteriormente. La expansión del mortero sin arcilla se obtiene con una dosis de 5,5% en peso calculado en polímero seco con relación al peso de arcilla del polímero catiónico. Así, los efectos nefastos de la caolinita desaparecen con una dosis de polímero catiónico equivalente al utilizado en el caso de la montmorillonita.

Ejemplo 5

- 20 Se repite el ejemplo 3, salvo que se añade 2% en peso de montmorillonita en lugar de 1%.

Los resultados se reúnen en la tabla 3 anteriormente. La dosis de 5,5% en peso calculado en polímero seco con relación al peso de arcilla permite inertizar incluso un índice de 2% en peso de montmorillonita.

Ejemplo 6

- 25 Se repite el ejemplo 3, salvo que se sustituye el polímero catiónico por una poliamina epiclorhidrina-dimetilamina (EPI-DMA) de masa molecular superior (FL-2350 de SNF).

Los resultados se reúnen en la tabla 3 anteriormente. Se consigue la expansión del mortero sin arcilla se alcanza con una dosis de 6,5% en peso de polímero catiónico calculado en polímero seco con relación al peso de arcilla. Esta dosis es superior a la del polímero utilizado en los ejemplos anteriores, de masa molecular más pequeña.

Ejemplo 7

Se repite el ejemplo 6, salvo que se sustituye el polímero catiónico por el mismo polímero de masa molecular superior (poliamina epíclorhidrina-dimetilamina (EPI-DMA) (FL-2550 de SNF)).

- 5 Los resultados se reúnen en la tabla 3 anteriormente. Se consigue la expansión del mortero sin arcilla se alcanza con una dosis de 8% en peso de polímero catiónico, calculada en polímero seco con relación al peso de arcilla. Esta dosis es superior a la del polímero utilizado en el ejemplo anterior, de masa molecular más pequeña.

Ejemplo 8

Se repite el ejemplo 1, salvo que se sustituye el polímero catiónico por cloruro de poli(dialildimetil) amonio (PDDC) (FL-4440 de SNF).

- 10 Los resultados se reúnen en la tabla 3 anteriormente. Se obtiene una expansión equivalente a la obtenida para una arena sin arcilla con una dosis de 8% en peso de polímero, calculada en polímero seco con relación al peso de arcilla.

Comparado con el ejemplo 1, este polímero catiónico, que presenta una densidad catiónica más elevada asociada a una viscosidad intrínseca más elevada, es eficaz a una dosis equivalente.

Ejemplo 9

- 15 Se repite el ejemplo 1, salvo que se añade a modo de polímero catiónico la polietilenimina acidificada (Lupasol G35 de BASF).

Los resultados se reúnen en la tabla 3 anteriormente. Se comprueba que una expansión equivalente a la obtenida para una arena sin arcilla se consigue con una dosis de 8% en peso de polímero catiónico, calculada en polímero seco con relación al peso de arcilla.

- 20 Comparado con el ejemplo 1, este polímero catiónico, que presenta una densidad catiónica más elevada asociada a una viscosidad intrínseca más elevada, es eficaz a una dosis equivalente.

Ejemplo 10 (ejemplo de comparación)

Se repite el ejemplo 1, salvo que se sustituye el polímero catiónico por nitrato de calcio.

- 25 Los resultados se reúnen en la tabla 3 anteriormente. Incluso una dosis de 15% en peso con relación al peso de arcilla no permite alcanzar la expansión obtenida para una arena sin arcilla.

Ejemplo 11 (ejemplo de comparación)

Se repite el ejemplo 10, salvo que se sustituye la montmorillonita por la caolinita.

Los resultados se reúnen en la tabla 3 anteriormente. Incluso una dosis de 15% en peso de nitrato de calcio con relación al peso de arcilla no permite alcanzar la expansión obtenida para una arena sin arcilla.

- 30 Ejemplo 12 (ejemplo de comparación)

Se repite el ejemplo 1, salvo que se sustituye el polímero catiónico por el bromuro de cetilmetilamonio (CTB).

Los resultados se reúnen en la tabla 3 anteriormente. Incluso una dosis de 18% en peso con relación al peso de arcilla no permite alcanzar la expansión obtenida para una arena sin arcilla.

Ejemplo 13 (ejemplo de comparación)

- 35 Se repite el ejemplo 12, salvo que se sustituye la montmorillonita por la caolinita.

Los resultados se reúnen en la tabla 3 anteriormente. Incluso una dosis del 18% en peso con relación al peso de arcilla no permite alcanzar la expansión obtenida para una arena sin arcilla.

Ejemplo 14 (ejemplo de comparación)

Se repite el ejemplo 1, salvo que se sustituye el polímero catiónico por bromuro de tetrabutilamonio (TTB).

- 40 Los resultados se reúnen en la tabla 3 anteriormente. Incluso una dosis del 15% en peso en relación al peso de arcilla no permite alcanzar la expansión obtenida para una arena sin arcilla.

Ejemplo 15 (ejemplo de comparación)

Se repite el ejemplo 14, salvo que se sustituye la montmorillonita por la caolinita.

Los resultados se reúnen en la tabla 3 anteriormente. Incluso una dosis del 15% en peso con relación al peso de arcilla no permite alcanzar la expansión obtenida para una arena sin arcilla.

5 Ejemplo 16 (ejemplo de comparación)

Se repite el ejemplo 1, salvo que se sustituye el polímero catiónico por polietilenglicol (PEG 1000).

Los resultados se reúnen en la tabla 3 anteriormente. Incluso una dosis del 15% en peso en relación al peso de arcilla queda sin efecto sobre la expansión.

Ejemplo 17 (ejemplo de comparación)

10 Se repite el ejemplo 16, salvo que se sustituye la montmorillonita por la caolinita.

Los resultados se reúnen en la tabla 3 anteriormente. Incluso una dosis del 18% en peso en relación al peso de arcilla queda sin efecto sobre la expansión.

Ejemplo 18 (ejemplo de comparación)

Se repite el ejemplo 1, salvo que se sustituye el polímero catiónico por hexametáfosfato de sodio.

15 Los resultados se reúnen en la tabla 3 anteriormente. Incluso una dosis del 15% en peso en relación al peso de arcilla queda sin efecto sobre la expansión.

Los ejemplos D,E, F y del 20 al 24 se realizan con la formulación del mortero nº 2.

Ejemplos D, E y F (ejemplos de comparación)

Se repiten los ejemplos A, B y C respectivamente, salvo que se suprime el superplastificante.

20 Los resultados se reúnen en la tabla 4 a continuación. Se comprueba al principio que las arcillas tienen un efecto nefasto sobre la expansión, incluso en ausencia de superplastificante. El efecto nefasto de la caolinita es menos pronunciado que el de la montmorillonita.

Ejemplos 20 a 24

Se repiten los ejemplos 1 a 5, salvo para suprimir el superplastificante.

25 Los resultados se resumen en la tabla 4 a continuación. Los polímeros catiónicos permiten alcanzar los valores respectivos de expansión del mortero preparado sin arcilla. En comparación, los polímeros que presentan una cationicidad elevada asociada a una débil viscosidad presentan una dosis más interesante.

Tabla 4

Ejemplo	Cationi- cidad [meq/g]	IV [dl/g]	Dosis (% peso polímero seco/peso arcilla)	Expansión en 5 min. (mm)	Expansión en 60 min. (mm)	Impureza (% p./p. de arena)
D	-	-	-	200	165	-
E	-	-	-	125	100	1% montmorillonita
F	-	-	-	160	120	1% caolinita
20	2,5	0,06	10	190	160	1% montmorillonita
21	2,5	0,06	10	200	165	1% caolinita

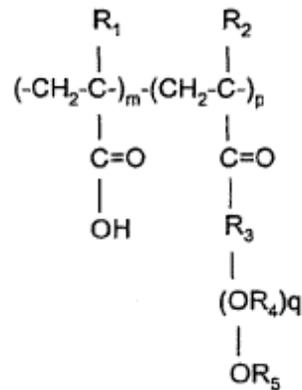
Ejemplo	Cationi- cidad [meq/g]	IV [dl/g]	Dosis (% peso polímero seco/peso arcilla)	Expansión en 5 min. (mm)	Expansión en 60 min. (mm)	Impureza (% p./p. de arena)
22	7,3	0,04	9	195	160	1% montmorillonita
23	7,3	0,04	9	195	165	1% caolinita
24	7,3	0,04	9	190	165	2% montmorillonita

Los ensayos demuestran que los polímeros que tienen una cationicidad elevada y un peso molecular pequeño permiten inertizar de manera eficaz las arcillas presentes en las composiciones hidráulicas. Además, los ejemplos de comparación muestran que los compuestos descritos por la técnica anterior no son comparables con los polímeros catiónicos descritos desde el punto de vista de funcionamiento y robusted.

5

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de inertización de arcillas en las arenas destinadas a la preparación de composiciones hidráulicas, que comprende una etapa que consiste en añadir a la composición o a uno de sus constituyentes un polímero catiónico que presenta una densidad de cargas catiónicas superior a 0,5 meq/g y una viscosidad intrínseca inferior a 1 dl/g, realizándose la medida de viscosidad intrínseca en una solución de NaCl a 3 moles/l, con un viscosímetro capilar de tipo Ubbelohde, a 25°C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero presenta una densidad de cargas catiónicas superior a 2 meq/g.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero presenta una viscosidad intrínseca inferior a 0,6 dl/g.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el polímero catiónico es lineal.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el polímero catiónico contiene grupos catiónicos en la cadena principal.
- 15 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polímero catiónico contiene grupos de aminas cuaternarias.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polímero se prepara por condensación de epíclorhidrina con una dialquilamina.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la dialquilamina es la dimetilamina.
- 20 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polímero puede obtenerse por condensación de dicianidamida con formol, en presencia de:
- A) un polialquilenglicol.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6 o 9, en el que el polímero puede obtenerse por condensación de dicianidamida con formol, en presencia de:
- 25 B) un policarboxilato polialcoxilado.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, 9 o 10, en el que el polímero puede obtenerse por condensación de dicianidamida con formol, en presencia de:
- C) un derivado de amonio.
- 30 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el polialquilenglicol es un compuesto de fórmula (I) siguiente:
- $$R^2-O[R^1-O]_n-R^3$$
- en la que:
- R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>;
- R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son independientemente uno del otro un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; y
- 35 n es un número de 25 a 1000.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 12, en el que la relación molar entre formol y dicianidamida está comprendida en el intervalo entre 0,8:1 y 4:1.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 13, en el que el polialquilenglicol es un polietilenglicol.
- 40 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 14, en el que el policarboxilato polialcoxilado tiene la fórmula (II) siguiente:



en la que:

$R^1$  y  $R^2$  son, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;

$R^3$  y  $R^4$  son, independientemente el uno del otro un grupo alquileo de  $C_1$  a  $C_4$ ;

5  $R^5$  es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de a  $C_4$ ;

m es un número entero de 2 a 100;

p es un número entero de 2 a 100; y

q es un número entero de 2 a 100.

10 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 15, en el que el policarboxilato polialcoxilado tiene un índice de éster de 10 a 60%.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 16, en el que el ión amonio del derivado de amonio presenta la fórmula (IV) siguiente:



en la que los grupos  $R^6$  son idénticos o diferentes y significan H o un grupo alquilo de  $C_1$  a  $C_6$ .

15 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 17, en el que el derivado de amonio es el cloruro amónico, el bromuro amónico y el yoduro amónico, el sulfato amónico o el acetato amónico.

19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 18, en el que la relación molar entre el compuesto C y la dicianidamida es de 1 a 1,5.

20 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 19, en el que la composición hidráulica es un hormigón o un mortero.

21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 20, en el que la composición hidráulica no contiene superplastificante.

22. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 21, en el que el polímero catiónico se añade por pulverización de una solución acuosa.

25 23. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 22, en el que el polímero se añade en cantera.

24. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 22, en el que el polímero se añade en la planta de hormigón.