



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 596 438

51 Int. Cl.:

C08F 265/06 (2006.01) C04B 24/26 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 03.05.2013 PCT/EP2013/059303

(87) Fecha y número de publicación internacional: 07.11.2013 WO13164471

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 03.05.2013 E 13721672 (7)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 14.09.2016 EP 2844680

(54) Título: Método para tratar arcilla y agregados arcillosos y composiciones destinadas a ello

(30) Prioridad:

04.05.2012 US 201261642665 P

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **09.01.2017**

(73) Titular/es:

GCP APPLIED TECHNOLOGIES INC. (100.0%) 62 Whittemore Avenue Cambridge, MA 02140, US

(72) Inventor/es:

KUO, LAWRENCE; TREGGER, NATHAN; LEE, HO y KWON, O-IL

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

DESCRIPCIÓN

Método para tratar arcilla y agregados arcillosos y composiciones destinadas a ello

5 Ámbito de la presente invención

10

15

25

30

35

40

45

50

55

La presente invención se refiere al tratamiento de agregados arcillosos empleados en la construcción y más en concreto al uso de un polímero injertado con carboxilato que tiene un peso molecular elevado y una baja relación de ácido carboxílico a grupos polioxialquileno.

Antecedentes de la presente invención

El hormigón, los morteros, el asfalto, los materiales base de carreteras, los fluidos y lodos de perforación de pozos y otros materiales de construcción contienen a menudo arcillas que lleva la arena, la piedra, la grava u otros áridos empleados para producir estos materiales de construcción o que están frecuentemente entremezclados con ellos. Las arcillas pueden afectar a las propiedades y/o al rendimiento de los materiales de construcción, porque absorben agua y agentes químicos utilizados para tratar estos materiales.

Un modo de mitigar los efectos perjudiciales de las arcillas es eliminarlas de los áridos por lavado. Sin embargo el lavado excesivo puede arrastrar una porción de finos (es decir, de áridos pequeños) que de otra manera favorece el rendimiento o potencia una característica deseada del material de construcción.

La patente WO 2010005117 revela la modificación de las propiedades de los materiales cementosos hidratables y más concretamente una mezcla química mejorada y un método para modificar morteros cementosos y hormigones, utilizando un compuesto policatiónico, un ácido hidroxicarboxílico o una sal del mismo, y un superplastificante de policarboxilato.

La patente US 20080060556 revela agentes suavizantes de arcillas basados en la combinación de un polímero catiónico y un polímero aniónico, en la cual el polímero aniónico es un polímero peine que lleva restos monoméricos de ácido carboxílico y de polialquilen glicol.

Un objetivo de la presente invención es mitigar los efectos perjudiciales de las arcillas que llevan los áridos y mejorar al mismo tiempo una o más propiedades de los materiales de construcción. La presente invención puede producir mejoras en las propiedades de los morteros y hormigones (p.ej. trabajabilidad, resistencia), asfaltos (p.ej. demanda de aglomerante), y materiales base de carreteras (p.ej. mejor fluidez). La reducción o la eliminación de etapas de lavado puede dejar un mayor contenido de finos beneficiosos en los materiales de construcción.

En las aplicaciones para pozos de gas y petróleo (que implican la fragmentación de rocas) la estabilización de las arcillas también puede servir para reducir las pérdidas de agua.

Resumen de la presente invención

Tal como se expone en las reivindicaciones, la presente invención se refiere a composiciones suavizantes de arcillas y métodos para modificar las arcillas contenidas (o "llevadas" o acarreadas) o mezcladas en partículas de materiales inorgánicos tales como áridos arenosos, piedra machacada (grava, piedras, etc.), escoria granulada y otros tipos de materiales inorgánicos particulados utilizados en la construcción y en materiales de construcción.

Los agentes suavizantes de arcillas de la presente invención se pueden incorporar a los áridos y materiales de construcción que lleven arcillas, como los morteros, hormigones, asfaltos, materiales base de carreteras y fluidos y lodos de perforación de pozos. Los agentes suavizantes de arcillas se pueden incorporar a áridos secos o húmedos.

En el caso de composiciones cementosas hidratables, los métodos y composiciones suavizantes de arcillas según la presente invención pueden mejorar la trabajabilidad sin necesidad de aumentar la demanda de agua de los sistemas aglutinantes cementosos. En el caso del tratamiento o lavado de materiales áridos las composiciones de la presente invención pueden reducir el trabajo que requiere la lixiviación y/o eliminación de la arcilla contenida en los áridos.

Como se ha resumido arriba, una composición modelo de la presente invención, basada en un polímero injertado con carboxilato, para el tratamiento de arcilla o de áridos que contienen arcillas, comprende:

(A) un primer componente representado por la estructura siguiente:

60

$$\begin{array}{ccc}
R^1 & R^3 \\
 \hline
 C & C \\
 \hline
 R^2 & C=0 \\
 \hline
 X
\end{array}$$

donde R^1 , R^2 y R^3 representan cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1 - C_3 , -COOH, -CH₂COOH o mezclas de ellos; X representa hidrógeno o un metal alcalino; y

(B) un segundo componente representado por la estructura siguiente:

5

10

15

20

25

30

35

50

donde R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 representan cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1 - C_3 , -COOH o mezclas de ellos; Y representa -O-, -COO-, -OOC-, -COHN- o -NHCO-; Z representa (CH_2)_n, siendo "n" un número entero de 0 a 6; y "m" un número entero de 25 a 200;

(C) opcionalmente un tercer componente que incluye una unidad repetida, polimerizada, de (met)acrilamida, N-alquil (met)acrilamida, N,N-dialquil (met)acrilamida, ácido 3-acrilamido-2-metilpropano sulfónico o sus sales y ácido estireno sulfónico o sus sales, o mezclas de ellos; y

en la cual la relación molar de dicho primer componente A a dicho segundo componente B está comprendida en el intervalo de 50:100 hasta 100:40, el peso molecular medio ponderal del polímero injertado con carboxilato está comprendido en el intervalo de 22.000 hasta 250.000; y cuando la relación molar de dicho primer componente A a dicho segundo componente B es mayor de 100:55 el peso molecular medio ponderal del polímero injertado con carboxilato está comprendido en el intervalo de 70.000 hasta 250.000.

Por consiguiente la presente invención también proporciona áridos, productos cementosos y composiciones mixtas que contienen la composición descrita de polímero injertado con carboxilato. En otras palabras, el polímero injertado con carboxilato arriba descrito se puede combinar con diferentes tipos de arena (natural o manufacturada), piedra machacada o grava, lodo de perforación de pozos u otros áridos utilizados en la construcción que lleven arcillas, a fin de obtener composiciones ilustrativas de la presente invención. Según otro ejemplo, el polímero injertado con carboxilato arriba descrito se puede combinar con un aglutinante cementoso (como p.ej. cemento Portland corriente, materiales arcillosos) para preparar una composición cementosa conforme a la presente invención. Según otro ejemplo más, el polímero injertado con carboxilato arriba descrito se puede combinar con al menos una mezcla química seleccionada del grupo constituido por agentes reductores de agua, retardantes de fraguado, acelerantes de fraguado, agentes aireantes, agentes desaireantes y mezclas de los mismos, para preparar una composición mixta conforme a la presente invención.

Por lo tanto la presente invención también ofrece métodos para tratar áridos que lleven arcillas, así como materiales de construcción y composiciones cementosas que contengan arcillas y áridos. Los métodos tipo para tratar arcillas o áridos que lleven arcillas consisten en introducir el polímero injertado con carboxilato arriba descrito en arcillas o áridos que lleven o en materiales de construcción que contengan áridos y arcillas (las cuales pueden haber sido aportadas por los áridos).

Las composiciones suavizantes de arcilla basadas en polímeros injertados con carboxilato conforme a la presente invención pueden incorporarse a los áridos portadores de arcillas en la mina o cantera de donde se obtienen y/o elaboran los áridos. Asimismo se pueden incorporar en la planta mezcladora de hormigón, donde los áridos se combinan con cemento para obtener composiciones de mortero u hormigón. También se pueden añadir en cualquier momento, antes, durante o después de estas operaciones. Las composiciones suavizantes de arcilla también se pueden incorporar a la piedra o roca machacada que está contaminada con arcilla, por ejemplo a grava o piedras trituradas de las canteras, que se preparan para servir de base de carreteras o para otros usos o aplicaciones en la construcción (p.ej. como fundamentos).

Las composiciones suavizantes de arcilla arriba descritas también pueden usarse en otros métodos de construcción, por ejemplo en el sector petrolífero, en el cual se utilizan fluidos (lodos) de perforación para los pozos de servicio, fluidos para desplazar los lodos y/o composiciones para cementar los pozos, a fin de inhibir el hinchamiento del

ES 2 596 438 T3

material arcilloso (esquisto o arcilla) que hay en la formación subterránea penetrada por la perforación del pozo.

Por tanto la presente invención se refiere a materiales de construcción que comprenden varios áridos, arcillas y el polímero injertado con carboxilato arriba descrito.

A continuación se describen más detalladamente otras ventajas y beneficios de la presente invención.

Descripción detallada de formas de ejecución preferidas

5

20

25

30

35

40

55

60

65

- La presente invención se refiere a composiciones suavizantes de arcillas y a métodos para tratar arcillas contenidas en áridos tales como arena, piedra machacada, grava triturada, lodos de perforación (u otros fluidos bombeados en las operaciones de perforación de pozos de petróleo o de gas) y otros áridos que contengan arcillas y se utilicen en materiales u operaciones de construcción o como parte de ellos.
- Además de composiciones suavizantes de arcillas que contienen el polímero injertado con carboxilato anteriormente resumido, la presente invención también proporciona composiciones de áridos (p.ej. materiales base de carreteras, asfaltos), composiciones cementosas que llevan áridos (p.ej. morteros, hormigones) y lodos o fluidos de perforación de pozos (algunos de los cuales pueden o no contener materiales cementosos y/o áridos, y/o se hacen fluir a través de roca o esquistos que llevan arcillas).

La presente invención se refiere al tratamiento de todos los tipos de arcillas. Las arcillas pueden incluir, sin limitarse a ellas, las arcillas expansivas del tipo 2:1 (tales como las de tipo esmectita), las del tipo 1:1 (como las caolinitas) o las del tipo 2:1:1 (como las cloritas). El término "arcillas" se ha referido a los silicatos de aluminio y/o de magnesio, incluyendo los filosilicatos que tienen una estructura laminar, pero el término "arcilla", tal como se usa aquí, también puede referirse a arcillas que no tienen tales estructuras, como es el caso de las arcillas amorfas.

La presente invención tampoco está limitada a las arcillas que absorben superplastificantes polioxialquilénicos (como los que contienen grupos de óxido de etileno ("EO") y/o de óxido de propileno ("PO")), sino que también incluyen arcillas que afectan directamente a las propiedades de los materiales de construcción, ya sea en su estado húmedo o endurecido. Las arcillas encontradas corrientemente en las arenas incluyen, por ejemplo, montmorillonita, illita, caolinita, moscovita y clorita, las cuales se incluyen en los métodos y composiciones de la presente invención.

Una vez tratadas por el método de la presente invención, las arenas y/o la piedra o grava trituradas que contienen arcilla se pueden usar en materiales cementosos, sean o no hidratables, incluyendo mortero, hormigón y asfalto para construcciones estructurales y aplicaciones constructivas, carreteras, cimientos, ingeniería y obra civil, y también en piezas moldeadas y prefabricadas.

Tal como se emplea aquí, el término "arena" significa y se refiere a partículas de árido utilizadas normalmente para materiales de construcción tales como hormigón, mortero y asfalto, las cuales son típicamente granos de tamaño medio comprendido entre 0 y 8 mm (p.ej. sin incluir el cero) y con mayor preferencia entre 2 y 6 mm. Los áridos arenosos pueden comprender minerales cálcicos, silíceos o de caliza silícea. Estas arenas pueden ser naturales (p.ej. procedentes de depósitos glaciales, aluviales o marinos típicamente erosionados, por lo cual las partículas tienen superficies lisas) o "elaboradas" mediante dispositivos mecánicos de trituración o molienda.

Tal como se emplea aquí, el término "cemento" incluye cemento hidratable y cemento Portland producido mediante la pulverización de un clínker formado por silicatos hidráulicos de calcio y una o más formas de sulfato cálcico (p.ej. yeso) como aditivo de molienda. Usualmente el cemento Portland se mezcla con uno o más materiales cementosos suplementarios tales como cenizas volantes, escoria de alto horno granulada, caliza, puzolanas naturales o mezclas de ellos, y se suministra en forma de mezcla. El término "cementoso" se refiere a materiales que llevan cemento Portland o que sirven de aglomerante para aglutinar áridos finos (p.ej. arena), áridos gruesos (p.ej. piedra, roca, grava triturada) o mezclas de ellos.

El término "hidratable" se refiere aquí a cemento o materiales cementosos que endurecen por interacción química con agua. El clínker del cemento Portland es una masa parcialmente fundida compuesta principalmente de silicatos de calcio hidratables. Los silicatos de calcio son fundamentalmente una mezcla de silicato tricálcico (3CaO•SiO₂, "C₃S" en la notación química del cemento) y silicato dicálcico (2CaO•SiO₂, "C₂S"), en la cual el primero es la forma dominante, con cantidades más pequeñas de aluminato tricálcico (3CaO•Al₂O₃, "C₃A") y aluminoferrito tetracálcico (4CaO•Al₂O₃•Fe₂O₃, "C₄AF"). Véase p.ej. Dodson, Vance H., Concrete Admixtures (Van Nostrand Reinhold, Nueva York NY, 1990), página 1.

El término "mortero" se refiere habitualmente a una mezcla cementosa hidratable compuesta por un aglomerante cementoso y un árido fino que suele ser arena, a la cual se añade agua para iniciar la hidratación del cemento y el fraguado de la mezcla. Un "hormigón" incluye el aglomerante cementoso, arena y además un árido grueso tal como piedra o roca triturada o grava. Tanto los morteros como el hormigón pueden contener adicionalmente uno o más aditivos químicos. Como la arena empleadas para hacer el mortero o el hormigón puede contener arcillas, dichos

morteros o hormigones se pueden describir como composiciones de áridos arcillosos o composiciones cementosas hidratables que contienen áridos y arcilla.

Como se ha resumido previamente, una composición modelo de polímero injertado con carboxilato conforme a la presente invención para el tratamiento de arcilla o de áridos que contienen arcillas comprende:

(A) un primer componente representado por la siguiente estructura:

$$\begin{array}{ccc}
R^1 & R^3 \\
 \hline
 C & C \\
 \hline
 R^2 & C = 0
\end{array}$$

donde R¹, R² y R³ representan cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C₁ - C₃, -COOH, -CH₂COOH o mezclas de ellos; X representa hidrógeno o un metal alcalino; y

(B) un segundo componente representado por la estructura siguiente:

$$\begin{array}{cccc}
R^4 & R^6 \\
 & C & C \\
 & & Y \\
 & & Z \\
 & & (CH - CH_2 - O)_{\overline{m}} R^8 \\
 & & & R^7
\end{array}$$

15

20

25

30

35

40

45

50

5

donde R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 representan cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1 - C_3 , -COOH o mezclas de ellos; Y representa -O-, -COO-, -OOC-, -COHN- o -NHCO-; Z representa (CH_2)_n, siendo "n" un número entero de 0 a 6; y "m" un número entero de 25 a 200;

(C) opcionalmente un tercer componente que incluye una unidad repetida, polimerizada, de (met)acrilamida, N-alquil (met)acrilamida, N,N-dialquil (met)acrilamida, ácido 3-acrilamido-2-metilpropano sulfónico o sus sales y ácido estireno sulfónico o sus sales, o mezclas de ellos; y

en la cual la relación molar de dicho primer componente A a dicho segundo componente B está comprendida en el intervalo de 0,5 a 1,5 y el peso molecular medio ponderal del polímero injertado con carboxilato está comprendido en el intervalo de 22.000 hasta 250.000.

En formas de ejecución preferidas, la composición de polímero injertado con carboxilato arriba descrita comprende además, al menos, una unidad repetida de los compuestos identificados como componente "C", seleccionada entre las unidades repetidas, polimerizadas, de (met)acrilamida, N-alquil (met)acrilamida, N,N-dialquil (met)acrilamida, ácido 3-acrilamido-2-metilpropano sulfónico o sus sales y ácido estireno sulfónico o sus sales, o mezclas de ellos.

En las composiciones preferidas de polímero injertado con carboxilato, la relación molar del componente A al componente B está comprendida entre 0,75 hasta 1,5 y el peso molecular medio ponderal de dicha composición de polímero injertado con carboxilato está comprendido preferiblemente en el intervalo de 70.000 hasta 150.000. El peso molecular medio numérico de dicho componente B está comprendido en el intervalo de 1.000 hasta 10.000, preferiblemente en el intervalo de 1.500 hasta 7.500 y con mayor preferencia en el intervalo de 2.000 hasta 5.000.

El polímero injertado con carboxilato según la presente invención se puede formar por polimerización directa de un monómero de carboxilato, como componente A, con un macromonómero polioxialquilénico, como componente B, opcionalmente con un monómero insaturado, como componente C, o bien injertando grupos polioxialquileno en un polímero carboxílico.

Los monómeros de carboxilato del componente A se pueden escoger, por ejemplo, de una lista que incluye ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídridos o sales de estos ácidos, o mezclas de ellos.

Como ejemplos de macromonómeros polioxialquilénicos del componente B cabe citar, sin limitarse a ellos, acrilatos de polioxialquileno, metacrilatos de polioxialquileno, maleatos de polioxialquileno, fumaratos de polioxialquileno, alcoholes insaturados C_2 hasta C_7 polioxialquilados, N-polioxialquilen acrilamida, N-polioxialquilen metacrilamida o mezclas de ellos.

ES 2 596 438 T3

Como ejemplos de monómeros insaturados del componente C cabe mencionar, sin limitarse a ellos, acrilamida, metacrilamida, N-alquil acrilamida, N-alquil metacrilamida, N,N-dialquil acrilamida, N,N-dialquil metacrilamida, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido 3-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, ácido estireno sulfónico, sales de dichos ácidos, o mezclas de ellos.

5

10

15

20

25

Alternativamente, el polímero injertado con carboxilato según la presente invención se puede preparar injertando grupos polioxialquileno en un polímero de ácido carboxílico o anhídrido. El polímero carboxílico incluye homo- o copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídridos o sales de estos ácidos o mezclas de ellos. La unión química del polioxialquileno y el polímero carboxílico puede ser de tipo éster, amida, imida o mezclas de ellos.

En los métodos y composiciones preferidas de la presente invención, los polímeros injertados con carboxilato según la presente invención tienen poca o ninguna capacidad reductora de agua cuando se emplean en composiciones cementosas hidratables como hormigones, morteros y cementos. En otras palabras, los polímeros iniertados con carboxilato según la presente invención no deben ser superplastificantes y con mayor preferencia no deben tener la capacidad de aumentar significativamente el asentamiento, ya sea al principio o a lo largo del tiempo. Cualquier aumento del asentamiento de las composiciones cementosas plásticas hidratables tales como cemento, mortero u hormigón debería ser de 0-4 pulgadas (medido según la norma del cono de asentamiento invertido), con mayor preferencia menor de 3 pulgadas y sobre todo menor de 2 pulgadas, para un rango de dosificación normal (es decir, de 0,08 hasta 0,15% de peso de polímero seco por peso de cemento seco), en comparación con una mezcla de hormigón utilizada como control, que no contiene ningún aditivo reductor de agua. Asimismo se prefiere que el asentamiento del hormigón plástico que contiene los polímeros injertados con carboxilato de la presente invención no aumente a lo largo del tiempo. Por tanto los modelos de composiciones suavizantes de arcillas, composiciones cementosas y composiciones de áridos según la presente invención contienen una proporción del polímero injertado con carboxilato que aumenta el asentamiento 0-4 pulgadas, preferiblemente 0-3 pulgadas y con mayor preferencia 0-2 pulgadas (aplicando una norma de cono de asentamiento como p.ej. la ASTM C143, cuya última actualización fue en 2010 según creían los presentes inventores, pero que ha usado el mismo cono durante muchos años).

Las composiciones modelo de áridos según la presente invención contienen diversos áridos que llevan arcillas y la composición de polímero injertado con carboxilato arriba descrita. Los áridos pueden comprender, por ejemplo, aquellos que llevan arcillas, incluyendo arena natural o elaborada, piedra triturada, grava triturada, roca triturada, esquisto triturado o mezclas de ellos. Estas composiciones de áridos pueden contener además un aglomerante cementoso.

El polímero injertado con carboxilato se puede usar en los diversos áridos que llevan arcillas, en una proporción del 0,1% al 100% en peso respecto al peso seco de la arcilla contenida en los diversos áridos y preferiblemente en una proporción del 1% al 50% en peso respecto al peso seco de la arcilla contenida en dichos áridos.

Las composiciones modelo de aditivos según la presente invención comprenden el polímero suavizante de arcillas injertado con carboxilato arriba descrito y uno o más aditivos químicos corrientes. Los aditivos incluyen sin limitación agentes reductores de agua (tales como sulfonato de lignina, condensado de sulfonato de naftaleno formaldehido (NSFC), condensado de sulfonato de melamina formaldehido (MSFC), polímeros peine de policarboxilato (que contienen grupos de óxido de alquileno tales como óxido de etileno ("EO") y/o de óxido de propileno ("PO"), ácido glucónico y/o gluconato, y similares), retardantes del fraguado, acelerantes del fraguado, desespumantes, agentes aireantes, agentes surfactantes y mezclas de ellos.

Se prefieren los aditivos que incluyen polímeros de tipo EO-PO, p.ej. con grupos EO y/o PO, y grupos de ácido policarboxílico y/o sus sales.

Como ejemplos de dispersantes (aditivos) de cemento contemplados para usar en los métodos y composiciones de la presente invención cabe citar los polímeros de EO-PO y los polímeros peine de EO-PO descritos por ejemplo en las patentes US 6,352,952 B1 y 6,670,415 B2 de Jardine y otros, donde se mencionan los polímeros revelados en la patente US 5,393,343 (asignada a W. R. Grace & Co.-Conn.). Otro ejemplo de polímero dispersante de cemento que también lleva grupos EO/PO se obtiene por polimerización de anhídrido maleico y un polialquileno etilénicamente polimerizable, tal como se revela en la patente US 4,471,100. En la patente US 5,661,206 y en la patente 6,569,234 también se revelan polímeros dispersantes de cemento que contienen grupos EO/PO. La proporción de los citados dispersantes de cemento a base de policarboxilato empleados en el hormigón puede ser conforme al uso corriente (p.ej. 0,05% hasta 0,25% en peso de polímero activo respecto al peso de material cementoso).

60 La dosificación de los aditivos dispersantes y de cualquier otro tipo de aditivos a las composiciones de la presente invención dependerá de la aplicación, naturaleza y calidad del cemento, de la proporción agua/cemento, de la temperatura, de los objetivos de la aplicación, de los demás aditivos utilizados y de otros factores que suele tener en cuenta el trabajador/artesano de la construcción.

Bajo la marca comercial "ADVA", la firma Grace Construction Products, Cambridge, MA, vende aditivos reductores de agua adecuados para usar con los polímeros injertados con carboxilato de la presente invención.

Por lo tanto una composición modelo de aditivos para modificar una composición cementosa comprende:

- (i) al menos un aditivo químico elegido del grupo formado por reductores de agua, retardantes del fraguado, acelerantes del fraguado, agentes aireantes, agentes desaireantes y mezclas de ellos, y
- (ii) una composición de polímeros injertados con carboxilato para el tratamiento de arcillas o de áridos que llevan arcilla, que comprende:
 - (A) un primer componente representado por la siguiente estructura:

$$\begin{array}{ccc}
R^1 & R^3 \\
 \hline
 C & C \\
 \hline
 R^2 & C = 0
\end{array}$$

10

5

donde R^1 , R^2 y R^3 representan cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1 - C_3 , -COOH, -CH $_2$ COOH o mezclas de ellos; X representa hidrógeno o un metal alcalino; y

(B) un segundo componente representado por la estructura siguiente:

$$\begin{array}{ccc}
R^4 & R^6 \\
 & C & C \\
R^5 & Y \\
Z & (CH-CH_2-O)_{\overline{m}} R^8 \\
R^7 & R^7
\end{array}$$

15

donde R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 representan cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1 - C_3 , -COOH o mezclas de ellos; Y representa -O-, -COO-, -OOC-, -COHN- o -NHCO-; Z representa (CH₂)_n, siendo "n" un número entero de 0 a 6; v "m" un número entero de 25 a 200:

20

(C) opcionalmente un tercer componente que incluye una unidad repetida, polimerizada, de (met)acrilamida, N-alquil (met)acrilamida, N,N-dialquil (met)acrilamida, ácido 3-acrilamido-2-metilpropano sulfónico o sus sales y ácido estireno sulfónico o sus sales, o mezclas de ellos;

en la cual la relación molar de dicho primer componente A a dicho segundo componente B está comprendida en el intervalo de 0,5 hasta 1,5 y el peso molecular medio ponderal del polímero injertado con carboxilato está comprendido en el intervalo de 22.000 hasta 250.000.

25

Un método modelo de la presente invención para tratar arcillas o áridos con contenido de arcillas consiste en incorporar el polímero injertado con carboxilato arriba descrito a arcillas o áridos que contengan arcillas (como los áridos de morteros u hormigones, áridos de asfaltos, áridos de bases de carreteras), en una proporción del 0,1% al 100% en peso respecto al peso seco de la arcilla tratada.

30

35

El polímero injertado con carboxilato también tiene preferiblemente un peso molecular medio ponderal de 22.000 hasta 250.000 y con mayor preferencia superior a 70.000, medido por cromatografía acuosa de permeación en gel (GPC) con poli(etilenglicol) como patrón de calibración. Se utilizó un sistema Waters de la serie 1500 equipado con tres columnas y un detector de índice de refracción. La firma Waters Corporation comercializa columnas de GPC con las marcas ULTRAHYDROGEL[®] 120, ULTRAHYDROGEL[®] 250 y ULTRAHYDROGEL[®] 500. Las condiciones del proceso de GPC son las siguientes: nitrato potásico acuoso 0,1 M como disolvente de elución, caudal 0,8 ml/min, volumen de inyección 10 µl y temperatura de la columna a 30°C.

40

En otros ejemplos de formas de ejecución, los polímeros injertados con carboxilato se introducen en la arcilla contenida en los áridos (como p.ej. áridos de morteros u hormigones, áridos de asfaltos, áridos de bases de carreteras) en la proporción del 0,1% al 100% (arriba citada), preferiblemente en una proporción del 1% al 50% y con mayor preferencia en una proporción del 2% al 25% en peso respecto al peso seco de la arcilla contenida en dichos áridos.

45

50

Se entiende que la descripción anterior de una composición de áridos es válida para muchos áridos con contenido de arcilla que pueden estar secos y amontonados (p.ej. formando pilas de suministro en la mina, en la cantera o en la planta de hormigón, en un lugar de preparación para depositarlos como base de carreteras, etc.) o pueden estar formando parte de una lechada húmeda de cemento (p.ej. hormigón, mortero). En cuanto a las composiciones de áridos secos según la presente invención que contienen el polímero injertado con carboxilato (depositado sobre los

ES 2 596 438 T3

áridos o mezclado con ellos), un método modelo de la presente invención para modificar composiciones cementosas consiste en combinar un aglomerante cementoso con el árido seco que lleva el polímero injertado con carboxilato.

En otros modelos de formas de ejecución las composiciones de aditivos comprenden al menos un aditivo químico seleccionado del grupo formado por agentes reductores de agua que llevan oxialquileno, agentes reductores de la contracción o mezclas de ellos, en combinación con dicho polímero injertado con carboxilato. Los métodos modelo de la presente invención consisten en combinar dichas composiciones de aditivos con un aglomerante cementoso hidratable antes, durante o después de mezclar dicho aglomerante cementoso con los áridos que llevan las arcillas, para crear un mortero u hormigón.

10

15

5

Para los materiales de construcción en general, los polímeros injertados con carboxilato según la presente invención se pueden incorporar a los áridos (p.ej. arena) con contenido de arcillas en la mina o en la cantera; en la planta mezcladora de hormigón, donde los áridos se combinan con cemento para formar mortero u hormigón hidratable; o en una planta de asfalto, donde los áridos con contenido de arcillas se combinan con un aglomerante asfáltico. Los polímeros injertados con carboxilato de la presente invención también se pueden incorporar a los áridos en la planta mezcladora de hormigón, antes de añadir el aglomerante cementoso, o a mortero u hormigón seco o húmedo que contenga los áridos. Además el polímero se puede usar junto con aditivos convencionales de hormigón tales como los agentes reductores de agua (superplastificantes), retardantes de fraguado, acelerantes de fraguado, agentes aireantes, agentes desaireantes, agentes reductores de contracción, agentes de control de fisuras, agentes para aumentar la resistencia, fibras y similares.

20

En cuanto a las aplicaciones para pozos de gas y petróleo, las poliaminas hidrosolubles funcionalizadas de la presente invención se pueden introducir en la lechada acuosa de cemento, fluido o lodo de perforación de pozos, que a su vez estabiliza las formaciones arcillosas subterráneas.

25

30

35

Como se ha mencionado en el resumen, el polímero injertado con carboxilato arriba descrito también se puede usar en las perforaciones de pozos, por ejemplo en los lodos de perforación y/o en las composiciones de cimentación de los pozos perforados y en los métodos de mantenimiento de los mismos. Los recursos naturales, como el gas, el petróleo y el agua, que se encuentran en formaciones subterráneas suelen extraerse perforando un pozo hasta la formación subterránea, a la vez que se hace circular un fluido de perforación (también llamado lodo de perforación) a través del tubo de perforación y de la barrena que luego asciende a la superficie por el pozo excavado. El fluido de perforación sirve para lubricar la barrena y extraer los detritos hacia la superficie. Normalmente, una vez excavado el pozo hasta la profundidad deseada la barrena y el tubo de perforación se extraen del pozo, dejando en él el fluido de perforación para proporcionar presión hidrostática sobre la formación penetrada y evitar que de ella entren fluidos en el pozo excavado. Luego el trabajo de perforación prosigue instalando un tramo de tubería, p.ej. de revestimiento, en el pozo excavado. A continuación suele realizarse la cimentación principal, bombeando una lechada de cemento a través del tramo de tubería en sentido descendente y al interior de la corona circular entre el tramo de tubería y las paredes del pozo excavado, de manera que el lodo de perforación es desplazado y la lechada de cemento fragua formando una masa endurecida (es decir una envoltura) y sellando la corona circular.

40

Los presentes inventores creen que el polímero injertado con carboxilato arriba descrito es adecuado para usarlo como agente suavizante de arcilla en composiciones acuosas de fluidos (lodos) de perforación y/o en composiciones de cimentación. Una de las ventajas o propósitos de hacerlo es la estabilización de las formaciones arcillosas tales como esquistos y/o arcillas en el pozo excavado, que de lo contrario serían debilitadas y arrastradas por el agua del lodo de perforación acuoso. Debido a la saturación y a la poca permeabilidad de una formación de esquistos, la penetración de un pequeño volumen de fluido de perforación en dicha formación puede producir un considerable incremento de la presión del fluido intersticial cerca de la pared del pozo, disminuyendo por lo tanto la eficacia del soporte cimentado y empeorando la estabilidad del pozo.

50

45

Así, la presente invención también se refiere a un método de mantenimiento de un pozo excavado que consiste en introducir en una formación del mismo un fluido de mantenimiento acuoso (p.ej. un lodo de perforación, un fluido espaciador, un fluido de desplazamiento de lodos, una composición cementosa o una combinación de los mismos) que contiene el polímero injertado con carboxilato arriba descrito.

Además del polímero injertado con carboxilato la composición modelo de lodo de perforación o de cemento también puede contener composiciones cementosas convencionales, surfactantes o combinaciones de ellas. Por ejemplo, la composición cementosa puede llevar un cemento de tipo hidráulico (como se ha definido anteriormente) que incluya calcio, aluminio, silicio, oxígeno y/o azufre, el cual fragua y endurece por reacción con agua. Como ejemplos de cementos hidráulicos cabe citar, sin limitarse a ellos, los cementos Portland (p.ej. cementos Portland de las clases A, C, G y H), los cementos puzolánicos, los cementos de aluminato cálcico, los cementos silíceos, los cementos de alta alcalinidad y combinaciones de ellos.

65

Aunque la presente invención se describe basándose en un número limitado de formas de ejecución, con ellas no se intenta limitar el alcance de la presente invención tal como está descrita y reivindicada aquí. Existen modificaciones y variaciones de las formas de ejecución descritas. Más concretamente, los siguientes ejemplos se ofrecen como una

ilustración específica de formas de ejecución de la invención reivindicada. Debe comprenderse que la presente invención no está limitada a los detalles concretos revelados en los ejemplos.

A no ser que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes citados en los ejemplos, tanto aquí como más adelante, se refieren al peso en seco.

Ejemplo 1

5

10

15

20

25

30

En un reactor equipado con un termómetro, agitador, tubo de entrada de nitrógeno, condensador de reflujo y dos dispositivos de goteo se introdujeron 164,41 g de agua destilada. El reactor se purgó con nitrógeno y se calentó hasta 86°C. Se prepararon dos soluciones separadas. La solución A contenía 105,5 g de agua destilada, 2,65 g de persulfato amónico y 8,84 g de peróxido de hidrógeno al 35%. La solución B contenía 428,42 g de solución acuosa de polioxietilen metil éter metacrilato (Mw = 3.068, solución al 60,9%), 5,29 g de ácido metacrilico, 7,96 g de ácido acrílico y 1,77 g de ácido 3-mercaptopropiónico.

Manteniendo la temperatura de reacción alrededor de 86°C se añadieron gota a gota ambas soluciones A y B a lo largo de unos periodos de 3,5 horas y 3,0 horas, respectivamente. Tras la adición la reacción prosiguió durante 2 horas a 86°C y luego se enfrió la mezcla. Para neutralizar la mezcla se añadieron 6,7 g de solución acuosa al 50% de hidróxido sódico a 70°C. El material resultante se designa como P-9.

La medición por cromatografía acuosa de permeación en gel (GPC) del polímero resultante injertado con carboxilato dio un peso molecular medio ponderal de 139.000 para el pico de polímero, usando polietilenglicol (PEG) como patrón de calibración. Las columnas de GPC utilizadas se obtuvieron de Waters Corporation, Massachusetts, USA, y tenían las marcas comerciales ULTRAHYDROGEL® 120, ULTRAHYDROGEL® 250 y ULTRAHYDROGEL® 500. Las condiciones del proceso de GPC fueron las siguientes: nitrato potásico acuoso 0,1 M como disolvente de elución, caudal 0,8 ml/min, volumen de inyección 10 µl, temperatura de la columna a 30°C y detección mediante el índice de refracción para un sistema Waters de la serie 1500.

Empleando los métodos anteriores se sintetizaron muestras de polímero de carboxilato designadas como "P-#" y se resumieron sus características en comparación con polímeros comerciales (de referencia) designados como "R-#" en la siguiente tabla 1.

Tabla 1

Descripción	Relación molar A/B	Peso molecular del componente B	Pico de polímero [Mw, k]
P-1	1,2	3000	139
P-2	2,0	2000	21
P-3	1,5	2000	20
P-4	2,0	5000	19
P-5	1,5	5000	20
P-6	2,0	2000	54
P-7	1,5	2000	44
P-8	1,2	3000	47
P-9	2,0	5000	79
P-10	1,5	2000	10
P-11	1,5	5000	15
P-12	1,3	3000	49
P-13	1,5	5000	69
P-14	1,5	5000	83
P-15	1,5	5000	104
P-16	1,5	5000	143
R-1	4,3	2000	37
R-2	2,3	2000	38

Ejemplo 2

Para demostrar que los polímeros iniertados con carboxilato según la presente invención tienen la capacidad de minimizar los aumentos de asentamiento se usó arena exenta de arcillas para preparar muestras de hormigón. Las muestras de hormigón incluyeron un control que no contenía polímero injertado con carboxilato, sino un polímero de policarboxilato comercial (del estado técnico anterior, usado como referencia), y un polímero sintético con carboxilato injertado conforme a la presente invención. En este ejemplo los polímeros injertados con carboxilato eran del rango inferior de pesos moleculares del pico principal correspondientes a los polímeros de policarboxilato comercialmente disponibles.

La mezcla de hormigón diseñada incluía los siguientes componentes: cemento - 391 kg/m3 con un equivalente de álcali del 0,49% y un contenido de óxido cálcico libre del 1,39%; arena - 800 kg/m³; piedra - 1068 kg/m³; agua - 157

9

35

40

45

kg/m³ para una relación de agua a cemento de 0,40. La dosificación de los polímeros (tanto del polímero injertado con carboxilato según la presente invención como del polímero de policarboxilato comercialmente disponible) fue del 0,11% de materia activa/peso de cemento. Cada mezcla de hormigón se trató con agente desaireante.

El procedimiento de mezcla fue el siguiente: (1) mezclar la arena, la piedra y el agua durante un minuto; (2) agregar el cemento y mezclar durante dos minutos; (3) incorporar el polímero y mezclar durante dos minutos; (4) parar el mezclador y dejar tres minutos en reposo; y (5) volver a mezclar durante dos minutos. Una vez terminada la mezcla se midió el asentamiento, el contenido de aire y la resistencia a la compresión de las muestras de hormigón después del 1º, 7º y 28º día. Los resultados están indicados en la tabla 2.

Tabla 2

Polímero	Asentamiento	Aire	Resistencia a la compresión (MPa) tras		
Politiero	(mm)	(%)	1 día	7 días	28 días
Blanco	10	2,7	24	35	41
R-1	220	1,6	26	39	48
R-2	250	1,5	27	44	49
P-2	200	3,0	26	43	48
P-3	60	3,7	21	39	46
P-4	40	3,2	20	35	42
P-5	10	3.3	21	38	44

Para minimizar los aumentos de asentamiento los presentes inventores encontraron que la relación molar A/B debe reducirse por debajo de 2,0 (P-2 comparado con P-3) o que el peso molecular del componente B debe aumentarse por encima de 2000 (P-2 comparado con P-4). Los presentes inventores encontraron que el polímero injertado con carboxilato de menor relación molar A/B y mayor peso molecular del componente B producía el asentamiento más bajo (P-5).

20 Ejemplo 3

A fin de seguir demostrando la capacidad del polímero injertado con carboxilato para minimizar los incrementos de asentamiento, los presentes inventores llevaron a cabo una segunda serie de ensayos usando el mismo diseño de mezcla y protocolo del ejemplo 2. En este ejemplo los polímeros sintéticos injertados con carboxilato eran del rango alto de pesos moleculares del pico principal correspondientes a los polímeros de policarboxilato comercialmente disponibles o superior a él. Los resultados están indicados en la tabla 3.

Tabla 3

Polímero	Asentamiento	Aire	Resistencia a la compresión (MPa) tras			
Politiero	(mm)	(%)	1 día	7 días	28 días	
Blanco	10	2,7	24	35	41	
R-1	220	1,6	26	39	48	
R-2	250	1,5	27	44	49	
P-6	230	1,7	24	43	49	
P-7	220	3,5	26	36	50	
P-8	90	2,5	24	41	47	
P-9	40	2,7	21	37	45	
P-1	30	3.0	20	35	41	

En este ejemplo, para lograr el menor aumento del asentamiento de la mezcla de hormigón, los presentes inventores encontraron que la relación molar A/B debe reducirse por debajo de 2,0 (P-6 y P-7 comparados con P-8) o que el peso molecular del componente B debe aumentarse por encima de 2000 (P-6 comparado con P-9). También se vio que aumentando el peso molecular del pico principal se minimizaba el asentamiento (P-9 comparado con P-1).

Ejemplo 4

A fin de demostrar la capacidad de los polímeros injertados con carboxilato según la presente invención para actuar como agentes suavizantes de arcilla, los presentes inventores probaron hormigón, usando arena dopada con arcilla, y compararon su comportamiento con el de un agente suavizante de arcillas conocido formado por policondensados de epiclorhidrina y dimetilamina (de aquí en adelante "EPI-DMA"). Los polímeros injertados con carboxilato usados como potenciales agentes suavizantes de arcilla se eligieron de manera que tuvieran poca capacidad de aumentar el asentamiento y un intervalo de pesos moleculares del pico principal.

45 La mezcla de hormigón diseñada incluía los siguientes componentes: cemento – 445 kg/m³ con un equivalente de álcali del 0,49% y un contenido de óxido cálcico libre del 1,39%; arena - 884 kg/m³; arcilla – montmorillonita sódica – 1,15 g/m³ (0,13% sobre arena sólida); piedra - 886 kg/m³; agua - 184 kg/m³ para una relación de agua a cemento de

25

15

30

35

40

10

0,41; superplastificante de policarboxilato formulado con un desespumante – 0,145% en peso sobre cemento sólido. La dosificación de agentes suavizantes de arcilla fue del 10% sobre arcilla sólida.

El procedimiento de mezcla fue el siguiente: (1) mezclar la arena, la arcilla, 1/3 del agua de mezclado y el agente suavizante de arcilla durante cinco minutos; (2) agregar la piedra y mezclar durante un minuto; (3) añadir el cemento y mezclar durante dos minutos; (4) incorporar el polímero y mezclar durante dos minutos; (5) parar el mezclador y dejar tres minutos en reposo; (6) volver a mezclar durante dos minutos. Una vez terminada la mezcla se midió el flujo de asentamiento (diámetro del esparcimiento), el contenido de aire y la resistencia a la compresión del hormigón después del 1º, 7º y 28º día. Los resultados están indicados en la tabla 4.

Tabla 4

Agente cuevizante de arcillo	Asentamiento	Aire	Resistencia a la compresión (MPa) tras		
Agente suavizante de arcilla	(mm)	(%)	1 día	7 días	28 días
EPI-DMA	640	1,9	25	38	51
P-10	480	2,8	26	41	48
P-11	560	2,4	26	38	48
P-3	580	2,4	26	37	49
P-2	630	2,1	27	41	47
P-12	650	2,1	25	42	46
P-13	670	2,0	26	40	48
P-14	650	2,1	25	39	47
P-15	650	2,0	25	42	49
P-16	690	1,8	26	40	49

Cuanto más alto fue el peso molecular del pico principal, más efectivo fue el polímero injertado con carboxilato para suavizar la arcilla. A un peso molecular del pico principal de 50.000 aproximadamente se superó el comportamiento del agente suavizante de arcilla conocido EPI-DMA.

Ejemplo 5

Con el fin de demostrar la capacidad del polímero injertado con carboxilato para minimizar el aumento del flujo de asentamiento, los presentes inventores probaron hormigón, usando el diseño de mezcla y el protocolo del ejemplo 4. Se compararon dos polímeros: P-6 - un típico policarboxilato reductor de agua - y P-1 - el polímero injertado con carboxilato. Las dosificaciones de cada uno de ellos se subieron del 10 al 40% sobre arena sólida y la segregación de la mezcla se comprobó visualmente. Los resultados están indicados en la tabla 5.

25

30

15

5

10

Tabla 5

Decis [9/ s/ sreille]	Flujo de asentamiento (mm)		Aire (%)		
Dosis [% s/ arcilla]	P-6	P-1	P-6	P-1	
0, con arcilla	480		2,5		
10	620	650	1,8	1,8	
20	700	670	1,5	1,6	
30	720*	710	0,9	1,5	
40	740*	710	1,8	1,5	
0, sin arcilla	710		1,4		
*indica una mezcla visit	olemente segrega	da			

Ambos polímeros mitigaron el efecto de la arcilla. A la dosis del 10% el P-1 fue más efectivo que el P-6. Sin embargo al subir la dosis, el flujo de asentamiento continuó aumentando más que el del hormigón sin arcilla, debido al efecto dispersante del P-6. Este incremento incontrolado de la trabajabilidad se traduce en una visible segregación del hormigón. En cambio el P-1, solo con propiedades suavizantes de la arcilla, restableció la trabajabilidad y no causó ninguna dispersión adicional.

Los ejemplos precedentes y las formas de ejecución solo se presentaron con fines ilustrativos y no pretendieron limitar el alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

- 1. Composición de polímero injertado con carboxilato para el tratamiento de arcilla o de áridos que contienen arcillas, la cual comprende:
 - (A) un primer componente representado por la estructura siguiente:

$$\begin{array}{cccc}
R^1 & R^3 \\
 \hline
 C & C \\
 \hline
 R^2 & C = 0
\end{array}$$

donde R¹, R² y R³ representan cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C₁ - C₃, -COOH, -CH₂COOH o mezclas de ellos; X representa hidrógeno o un metal alcalino; y

(B) un segundo componente representado por la estructura siguiente:

15

5

donde R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 representan cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1 - C_3 , -COOH o mezclas de ellos; Y representa -O-, -COO-, -OOC-, -COHN- o -NHCO-; Z representa (CH₂)_n, siendo "n" un número entero de 0 a 6; y "m" un número entero de 25 a 200;

- en la cual la relación molar de dicho primer componente A a dicho segundo componente B está comprendida en el intervalo de 0,5 hasta 1,5 y el peso molecular medio ponderal del polímero injertado con carboxilato, determinado por GPC tal como se ha revelado en la descripción, está comprendido en el intervalo de 22.000 hasta 250.000.
- 2. Composición de polímero injertado con carboxilato según la reivindicación 1, la cual comprende además un tercer componente (C) que incluye una unidad repetida, polimerizada, de (met)acrilamida, N-alquil (met)acrilamida, ácido 3-acrilamido-2-metilpropano sulfónico o sus sales y ácido estireno sulfónico o sus sales, o mezclas de ellos.
- 3. Composición de polímero injertado con carboxilato según la reivindicación 1 o 2, en la cual la relación molar de dicho primer componente A a dicho segundo componente B está comprendida entre 0,7 y 1,5.
 - 4. Composición de polímero injertado con carboxilato según cualquier reivindicación precedente, en la cual el peso molecular medio ponderal de dicho polímero injertado con carboxilato, determinado por GPC tal como se ha revelado en la descripción, está comprendido en el intervalo de 70.000 hasta 150.000.

35

40

45

5. Composición de polímero injertado con carboxilato según cualquier reivindicación precedente, en la cual el peso molecular medio numérico de dicho componente B, determinado por GPC tal como se ha revelado en la descripción, está comprendido en el intervalo de 1.000 hasta 10.000, en la cual el peso molecular medio numérico de dicho componente B está comprendido preferiblemente en el intervalo de 1.500 hasta 7.500, en la cual el peso molecular medio numérico de dicho componente B está comprendido con mayor preferencia en el intervalo de 2.000 hasta 5.000.

6. Composición de polímero injertado con carboxilato según cualquier reivindicación precedente, que cuando se

mezcla con una composición cementosa plástica hidratable produce un asentamiento de 0-4 pulgadas (0-100 mm), medido por el método del cono conforme a la norma ASTM C143.
7. Composición de áridos que incluye tipos diversos de árido con contenido de arcilla y el polímero injertado con

carboxilato según cualquier reivindicación precedente, en la cual estos diversos áridos son preferiblemente arena

50

8. Composición de áridos según la reivindicación 7, que además comprende un aglomerante cementoso.

natural o elaborada, piedra triturada, grava triturada, roca triturada, esquisto triturado o mezclas de ellos.

- 9. Composición de áridos según la reivindicación 7 u 8, en la cual los diversos áridos mencionados que llevan arcilla contienen dicho polímero injertado con carboxilato en una proporción del 0,1% al 100% en peso respecto al peso seco de arcilla contenida en dichos áridos, en la cual preferiblemente dicho polímero injertado con carboxilato está contenido en dichos áridos que llevan arcilla en una proporción del 1% al 50% en peso respecto al peso seco de arcilla contenida en dichos áridos.
- 10. Composición de aditivos para modificar una composición cementosa, que comprende:
 - (i) al menos un aditivo químico elegido del grupo formado por reductores de agua, retardantes del fraguado, acelerantes del fraguado, agentes aireantes, agentes desaireantes y mezclas de ellos, y
 - (ii) una composición de polímeros injertados con carboxilato para el tratamiento de arcillas o de áridos que llevan arcilla, que comprende:
 - (A) un primer componente representado por la siguiente estructura:

5

10

15

20

25

30

$$\begin{array}{ccc}
R^1 & R^3 \\
 \hline
 C & C \\
 \hline
 R^2 & C = O
\end{array}$$

donde R^1 , R^2 y R^3 representan cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1 - C_3 , -COOH, -CH $_2$ COOH o mezclas de ellos; X representa hidrógeno o un metal alcalino; y

(B) un segundo componente representado por la estructura siguiente:

$$\begin{array}{cccc}
R^4 & R^6 \\
 & C & C \\
R^5 & Y \\
Z & (CH-CH_2-O)_m R^8 \\
R^7 & R^7
\end{array}$$

donde R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 representan cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1 - C_3 , -COOH o mezclas de ellos; Y representa -O-, -COO-, -OOC-, -COHN- o -NHCO-; Z representa (CH₂)_n, siendo "n" un número entero de 0 a 6; y "m" un número entero de 25 a 200;

en la cual la relación molar de dicho primer componente A a dicho segundo componente B está comprendida en el intervalo de 0,5 hasta 1,5 y el peso molecular medio ponderal del polímero injertado con carboxilato, determinado por GPC tal como se ha revelado en la descripción, está comprendido en el intervalo de 22.000 hasta 250.000.

- 11. Composición de aditivos según la reivindicación 10, la cual comprende además un tercer componente (C) que incluye una unidad repetida, polimerizada, de (met)acrilamida, N-alquil (met)acrilamida, N,N-dialquil (met)acrilamida, ácido 3-acrilamido-2-metilpropano sulfónico o sus sales y ácido estireno sulfónico o sus sales, o mezclas de ellos.
- 35 12. Composición de aditivos según la reivindicación 10 u 11, en la cual al menos dicho aditivo químico es un reductor de agua seleccionado del grupo formado por sulfonato de lignina, condensado de sulfonato de naftaleno formaldehido, condensado de sulfonato de melamina formaldehido, polímeros peine de policarboxilato que contienen grupos de óxido de alquileno, gluconatos y mezclas de ellos.
- 40 13. Método para modificar áridos con contenido de arcillas, que consiste en: introducir en diferentes áridos que llevan arcilla la composición de polímero injertado con carboxilato según las reivindicaciones 1 a 9.
- 14. Método para modificar materiales cementosos que llevan áridos con contenido de arcillas, el cual consiste en:
 introducir en un aglomerante cementoso y en distintos áridos que llevan arcilla la composición de aditivos según la reivindicación 10, 11 o 12, o introducir en un aglomerante cementoso y en distintos áridos que llevan arcilla la composición de polímero injertado con carboxilato según las reivindicaciones 1 a 9.
- 50 15. Material de construcción que comprende: varios áridos, arcilla y la composición de polímero injertado con carboxilato según las reivindicaciones 1 a 9.