

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 868**

51 Int. Cl.:

C04B 24/38 (2006.01)

C04B 20/02 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C08L 95/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.10.2010** **PCT/FR2010/052160**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2011** **WO2011045528**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2010** **E 10784330 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016** **EP 2488464**

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

30 Prioridad:

14.10.2009 FR 0904923

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.05.2017

73 Titular/es:

LAFARGE (100.0%)
61, rue des Belles Feuilles
75116 Paris, FR

72 Inventor/es:

HOANG, LÊ-CHIÊN y
GHILARDI, SERGE

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 613 868 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.

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de inertización de impurezas nocivas tales como las arcillas de los granulados en composiciones hidráulicas de cemento o hidrocarbonadas bituminosas.

10 A veces, es difícil controlar de manera constante las propiedades reológicas de las composiciones hidráulicas de cemento o de las propiedades de adhesión entre un aglutinante hidrocarbonado y los granulados de las composiciones hidrocarbonadas. La calidad de las materias primas es frecuentemente el origen de estas variaciones. En particular, se ha constatado que las arenas, o más particularmente las impurezas contenidas en las arenas, tales como las arcillas, pueden generar unas fluctuaciones de propiedades reológicas de las composiciones hidráulicas o de las propiedades de adhesión entre un aglutinante hidrocarbonado y los granulados de las composiciones hidrocarbonadas.

15 Para las composiciones hidráulicas, estas fluctuaciones se pueden deber a una bajada de la eficacia de superplastificantes de tipo polímero aniónico con estructura en peine, por ejemplo los policarboxilato de polióxido de alquileño (PCP).

20 Durante la producción de granulados, en particular de arenas, se conoce eliminar las arcillas y otras impurezas de los granulados mediante lavado con agua. El agua sucia se trata después mediante un agente de floculación que permite acelerar la separación líquido-sólido y recuperar así un agua limpia. Este agua se recicla después para realizar de nuevo un lavado de las arenas. Esta solución es, no obstante, costosa en términos de equipamientos y necesita una aportación de agua importante.

25 Otra solución consiste en no separar las arcillas de las arenas, sino en inertizar las arcillas en las arenas. El documento WO 2006032785 propone la utilización de agentes que modifican la actividad de la arcilla, por ejemplo disminuyendo su capacidad de absorción o realizando una pre-absorción. El documento WO 2006032785 describe en particular la utilización de polímeros catiónicos que comprenden unos grupos de aminas cuaternarias. Sin embargo, la utilización de los productos utilizados en los ejemplos descritos en este documento puede conllevar la adición de una cantidad importante de cloro en la composición hidráulica. Esto no es deseable en la medida en la que las normas imponen generalmente una cantidad máxima de cloro en las composiciones hidráulicas (la norma NF EN 206-1 prevé una cantidad máxima del 1% de iones de cloruro Cl^- con respecto al cemento para los hormigones no armados y una cantidad máxima del 0,1% de iones cloruro Cl^- con respecto al cemento para los hormigones con armadura metálica) o hidrocarbonadas a causa de la propiedad corrosiva del cloro.

35 El objetivo de la presente invención consiste por lo tanto en proponer un procedimiento de preparación de composiciones hidráulicas o hidrocarbonadas útiles para reducir los efectos indeseables relacionados con la presencia de impurezas nocivas tales como las arcillas y que permite reducir la introducción de cloro en la composición hidráulica o hidrocarbonada.

40 Este objetivo se alcanza mediante la utilización de polímeros catiónicos específicos. Así, la invención tiene por objeto principalmente un procedimiento de inertización de impurezas, tales como arcillas en unos granulados destinados a la preparación de composiciones hidráulicas o hidrocarbonadas, que comprende una etapa que consiste en añadir a la composición o a uno de sus constituyentes un polímero catiónico que corresponde a por lo menos un derivado de un polímero natural o de origen natural seleccionado de entre el grupo que comprende la dextrina (en particular la dextrina amarilla y la dextrina blanca) y el quitosano.

45 Ventajosamente, los polímeros catiónicos según la invención se pueden obtener a partir de productos ampliamente disponibles en la naturaleza.

La invención ofrece, como otra ventaja, que el polímero catiónico según la invención sea soluble en el agua, lo que facilita su utilización.

50 La invención ofrece, como otra ventaja, que la eficacia de inertización del polímero catiónico según la invención es poco sensible a la naturaleza de la arcilla.

Otra ventaja de la presente invención es que el polímero catiónico según la invención no conlleva ningún aumento de la viscosidad de la composición hidráulica o hidrocarbonada.

60 Otra ventaja de la presente invención es que se reduce la dosificación del polímero catiónico según la invención en la composición hidráulica o hidrocarbonada.

65 Finalmente, la invención tiene como ventaja poder ser realizada en la industria de la construcción, la industria química (adyuvantes), la industria del cemento, en los mercados de la construcción (edificios, ingeniería civil, carreteras o plantas de prefabricación) o en las centrales de hormigón.

Otras ventajas y características de la invención aparecerán claramente a partir de la lectura de la descripción y de los ejemplos dados a título puramente ilustrativos y no limitativos siguientes.

- 5 En la presente descripción, se entiende por el término "polímero" un compuesto que comprende más de dos unidades monoméricas, idénticas o diferentes, que presentan un orden particular o no, lineales y/o ramificadas.

Por el término "cationicidad" se entiende designar la densidad de cargas positivas llevadas por un compuesto.

- 10 Por la expresión "grado de sustitución (DS)" se entiende según la invención el número medio de mol de grupo que tiene una o varias funciones catiónicas (por ejemplo de nitrógeno cuaternario) unido a una unidad de glucosa y/o de glucosamina. El valor de DS puede variar de 0 a 3.

- 15 Por la expresión "grado de polimerización (DP)" se entiende, según la invención, el número de unidades constitutivas (unidades de repetición) del polímero. De manera general, un polímero comprende generalmente varias macromoléculas que pueden tener unos grados de polimerización diferentes. Mediante la expresión "grado de polimerización medio en número (DPM)" se entiende según la invención la relación entre el número total de unidades constitutivas (unidades de repetición) y el número total de macromoléculas.

- 20 Mediante la expresión "composición hidráulica" se entiende definir cualquier composición que presenta un ajuste hidráulica, y muy particularmente los morteros y hormigones destinados al conjunto de los mercados de la construcción (edificio, ingeniería civil o plantas de prefabricación).

- 25 Mediante la expresión "aglutinante hidráulico" se entiende, según la presente invención, un material pulverulento que, mezclado con agua, forma una pasta que fragua y endurece tras reacciones y procesos de hidratación, y que después del endurecimiento, conserva su resistencia y su estabilidad, incluso bajo el agua.

- 30 Por el término "hormigón" se entiende una mezcla de aglutinante hidráulico (por ejemplo cemento), granulados, agua, eventualmente aditivos, y eventualmente adiciones minerales, como por ejemplo el hormigón de altos rendimientos, el hormigón de muy altos rendimientos, el hormigón de auto-colocación, el hormigón autonivelante, el hormigón autocompactante, el hormigón fibroso, el hormigón listo para el uso o el hormigón coloreado. Por el término "hormigón" se entienden también los hormigones que han sufrido una operación de acabado tal como el hormigón abujardado, el hormigón desactivado o lavado, o el hormigón pulido. Se entiende también según esta definición el hormigón pretensado. El término "hormigón" comprende los morteros. En este caso preciso, el hormigón comprende una mezcla de aglutinante hidráulico, de arena, de agua y eventualmente de aditivos y eventualmente de adiciones minerales. El término "hormigón" según la invención designa indistintamente el hormigón fresco o el hormigón endurecido.

- 40 Mediante la expresión "composición hidrocarbonada" se entiende, según la presente invención, una composición que comprende por lo menos un aglutinante hidrocarbonado y unos granulados, como por ejemplo un hormigón bituminoso, unas gravas de asfalto, asfalto, o revestimientos superficiales a base de emulsión de betún. Una composición hidrocarbonada según la invención puede además comprender unos aditivos habituales, como por ejemplo unos dopantes de adhesividad o unas fibras (de vidrio, de celulosa o de amianto, por ejemplo). Una composición hidrocarbonada según la invención puede además comprender unos materiales reciclados, como por ejemplo unas tablillas de techo, de vidrio o de hormigón.

- 45 Mediante la expresión "aglutinante hidrocarbonado" se entiende según la presente invención una sustancia compuesta de una mezcla de hidrocarburos, muy viscosa, incluso sólida a temperatura ambiente. Un aglutinante hidrocarbonado según la invención puede ser, por ejemplo, un betún natural o un betún en bruto derivado del petróleo (betunes puros NF EN 12591, betunes especiales de grado "duro" NF EN 13924, etc.).

Según la invención, el término "granulados" designa unas gravas, unas gravillas y/o arena.

- 55 Mediante el término "arena" se entiende definir unos granulados de un tamaño granulométrico medio comprendido entre 0 y 6 mm, preferentemente entre 0 y 4 mm. Pueden ser de cualquier naturaleza mineral, calcárea, silícea o silicocalcárea u otra. Esta definición abarca también unos polvos de relleno u otros materiales inorgánicos particulares susceptibles de estar presentes en unas composiciones hidráulicas.

- 60 Mediante el término "impurezas", se entienden unas impurezas susceptibles de degradar unas propiedades de las composiciones hidráulicas o hidrocarbonadas, en particular unas propiedades reológicas de las composiciones hidráulicas o unas propiedades de adhesión entre un aglutinante hidrocarbonado y los granulados de composiciones hidrocarbonadas. Se puede tratar de compuestos que tienen una capacidad elevada de absorción de moléculas orgánicas. Se puede tratar de arcillas presentes a nivel de los granulados. Se puede tratar también de finos, de adiciones minerales, etc.

- 65 Mediante el término "arcillas" se entiende unos silicatos de aluminio y/o de magnesio, en particular los filosilicatos

con estructura en hojas, típicamente espaciados por aproximadamente de 7 a 14 Angströms. Este término tiene también como objetivo unas arcillas de otros tipos, en particular las arcillas amorfas, arcillas hinchables o no hinchables. Entre las arcillas encontradas frecuentemente en las arenas se pueden mencionar en particular la montmorillonita, la illita, la caolinita, la moscovita y la clorita.

La invención tiene como objetivo un procedimiento de inertización de impurezas en unas composiciones hidráulicas o hidrocarbonadas, que comprenden una etapa que consiste en añadir a la composición o a uno de sus constituyentes un polímero catiónico que corresponde a por lo menos un derivado de un polímero natural o de origen natural seleccionado de entre el grupo que comprende la dextrina y el quitosano.

Los inventores han puesto en evidencia que varios parámetros deben ser tomados en cuenta para obtener un polímero catiónico que corresponde a por lo menos un derivado de un polímero natural o de origen natural y adaptado para inertizar unas impurezas en unas composiciones hidráulicas o hidrocarbonadas. Entre los parámetros puestos en evidencia por los inventores, aparecen el peso molecular o la masa molar del polímero catiónico, la densidad de cargas catiónicas del polímero catiónico y la ramificación del polímero catiónico.

De manera ventajosa, el porcentaje medio de cargas catiónicas por unidad de repetición es superior a 0,1, preferentemente superior a 0,5, aún más preferentemente superior a 0,7.

De manera ventajosa, el polímero catiónico según la invención tiene un grado de polimerización medio en número comprendido entre 4 y 3000, en particular entre 10 y 2000, preferentemente entre 50 y 500.

De manera ventajosa, el polímero catiónico según la invención tiene una masa molecular inferior a 500000 g/mol, preferentemente inferior a 100000 g/mol.

De manera ventajosa, el polímero catiónico según la invención tiene una estructura lineal o ramificada.

Además, los inventores han demostrado que, de manera ventajosa, con un polímero catiónico que corresponde a por lo menos un derivado de un polímero natural o de origen natural seleccionado de entre el grupo que comprende la dextrina o el quitosano, la utilización del polímero se facilita en la medida en la que el polímero catiónico es soluble en agua. Preferentemente, el polímero catiónico tiene una solubilidad superior al 70% en agua a 20°C.

Los inventores han demostrado que una inertización eficaz de las impurezas no se obtiene con todos los derivados de polímero natural o de origen natural. En particular, los inventores han puesto en evidencia que una inertización de las impurezas no se obtiene utilizando un polímero catiónico que corresponde al almidón catiónico. En efecto, no es posible producir almidón catiónico con una cantidad de cargas suficiente para obtener la inertización de las impurezas de las composiciones hidráulicas o hidrocarbonadas. Además, el almidón no es soluble en agua a 25°C. Además, la adición de almidón a una composición hidráulica o hidrocarbonada conlleva un aumento de la viscosidad de la composición hidráulica o hidrocarbonada, lo que generalmente no es deseable.

La dextrina y el quitosano son unos polisacáridos. Los polisacáridos son unos polímeros formados de varias osas (o monosacáridos) que tienen por fórmula general $[-C_x(H_2O)_y]_n$ en la que x es superior o igual a 4, y es generalmente igual a x-1 y n es superior o igual a 2. Se distinguen dos categorías de polisacáridos: los homopolisacáridos constituidos del mismo monosacárido y los heteropolisacáridos formados de diferentes monosacáridos.

El almidón es un polisacárido que corresponde a una mezcla de dos homopolímeros, la amilosa y la amilopectina, que están compuestas de unidades D-anhidroglucopiranosas (o AGU, acrónimo inglés por "Anhydroglucose Unit"). Las unidades AGU están unidas entre sí por unas uniones α (1-4) y unas uniones α (1-6), siendo estas últimas el origen de ramificaciones en la estructura de la molécula. Estos dos homopolímeros difieren por su grado de ramificación y su grado de polimerización. La amilosa es un polisacárido lineal y representa del 17 al 30% de la mezcla en las ramificaciones y su grado de polimerización. La amilosa es un polisacárido lineal y representa del 17 al 30% de la mezcla en los almidones ordinarios, más del 50% de la mezcla para los almidones particulares y menos del 1% para los almidones cerosos. La masa molar de la amilosa está generalmente comprendida entre 40000 y 500000 g/mol, incluso más. El grado de polimerización medio en número de amilosa está comprendido entre 300 y 3000, incluso más. La amilopectina es un polisacárido ramificado con cortas ramas cada 11 a 30 unidades AGU por medio de uniones α (1-6). La amilopectina representa del 70 al 80% de la mezcla en los almidones ordinarios, menos del 50% para los almidones particulares y más del 99% para los almidones cerosos. Su masa molar puede ir de 1000000 a 10000000 g/mol y su nivel de ramificación es del orden del 5%. El grado de polimerización medio en número de la amilopectina está comprendido entre 10000 y 100000.

Las dextrinas se obtienen por desecación o hidrólisis ácida del almidón. El tratamiento térmico conlleva una hidrólisis parcial de las uniones α (1-4) glicosídicas en los primeros tiempos de la reacción seguida por una reestructuración de las moléculas debido a la aparición de nuevas uniones glicosídicas α (1-4), α (1-6), β (1-2), β (1-6) de manera que las unidades D-anhidroglucopiranosas (AGU) pueden estar unidas juntas por otros tipos de enlaces que los enlaces α (1-4) y α (1-6). Las dextrinas se pueden obtener por vía química o enzimática. Corresponden por lo tanto a una

mezcla de polímeros ramificados compuestos de unidades D-anhidoglucopiranosas (AGU). La masa molar de la dextrina es generalmente inferior a 500000 g/mol. El grado de polimerización medio en número de la dextrina está comprendido entre 4 y 3000.

5 El quitosano (o el chitosán) es un poliósido compuesto de la distribución aleatoria de D-glucosamina (unidad desacetilizada) y de N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada) unidas en β -(1-4). Se puede producir por desacetilación química (en medio alcalino) o enzimática de la quitina.

10 De manera ventajosa, el polímero catiónico según la invención es un polisacárido catiónico, preferentemente un polisacárido catiónico ramificado.

Según un ejemplo de realización de la invención, el porcentaje medio de cargas catiónicas por unidad de glucosa del polisacárido catiónico es superior a 0,1, preferentemente superior a 0,5, aún más preferentemente superior a 0,7.

15 De manera ventajosa, el polímero catiónico según la invención es un polisacárido catiónico que tiene un grado de polimerización medio en número comprendido entre 4 y 3000, en particular entre 10 y 2000, preferentemente entre 30 y 300.

20 De manera ventajosa, el polímero catiónico según la invención es un polisacárido catiónico que tiene una masa molar inferior a 500000 g/mol, en particular inferior a 100000 g/mol, preferentemente inferior a 50000 g/mol.

De manera ventajosa, el polisacárido catiónico según la invención tiene una estructura lineal o ramificada, preferentemente ramificada con los enlaces α (1-3), α (1-4), α (1-6), β (1-2), β (1-6), etc. entre las unidades de glucosa.

25 De manera ventajosa, los polisacáridos catiónicos considerados en la presente invención derivan de polisacáridos naturales, los polisacáridos naturales son, de manera ventajosa, biodegradables, biocompatibles y son abundantes en la naturaleza.

30 De manera ventajosa, el polímero catiónico según la invención es una dextrina. Entre las dextrinas, se distinguen en particular las dextrinas blancas y las dextrinas amarillas que se diferencian por el intervalo de viscosidad, la solubilidad en agua fría, el color y el porcentaje de azúcar reductor. Las dextrinas amarillas tienen generalmente una masa molar más baja que las dextrinas blancas.

35 De manera ventajosa, la dextrina según la invención tiene un porcentaje de solubilidad en agua a 20°C superior al 70%, preferentemente superior al 90%, aún más preferentemente superior al 95%.

40 De manera ventajosa, la dextrina según la invención tiene un porcentaje de azúcares reductores inferiores al 20%, preferentemente inferior al 10%, aún más preferentemente inferior al 5% (el porcentaje de azúcares reductores se puede medir según el método de Fehling).

45 La masa molar de la dextrina amarilla está comprendida entre 500 g/mol y 50000 g/mol. El grado de polimerización medio en número de la dextrina amarilla está comprendido entre 3 y 300. El porcentaje de insolubilidad es inferior al 10%, preferentemente inferior al 5%. El porcentaje de azúcar reductor de la dextrina amarilla está comprendido entre el 2 y el 6%.

La masa molar de la dextrina blanca está comprendida entre 50000 g/mol y 500000 g/mol. El grado de polimerización medio en número de la dextrina blanca está comprendido entre 300 y 3000. El porcentaje de azúcar reductor de la dextrina blanca está comprendido entre el 4 y el 10%.

50 Las dextrinas amarilla y blanca se preparan por la dextrinización (también denominada dextrinificación) de los almidones. Esta transformación comprende una etapa de hidrólisis y una etapa de reasociación (condensación y transglucosilación) formando nuevos enlaces entre unas unidades de glucosa. Las dextrinas amarillas se puede preparar mediante calentamiento del almidón a temperaturas comprendidas entre 135 y 180°C durante 8 a 14 horas en presencia de ácido como catalizador. Las dextrinas blancas se pueden preparar por calentamiento de almidón a temperaturas comprendidas entre 120 y 130°C durante de 3 a 7 horas en presencia de un catalizador ácido. De manera ventajosa, el polímero catiónico según la invención es una dextrina amarilla.

60 Preferentemente, los polímeros catiónicos se obtienen por modificación post-sintética del polímero natural o de origen natural, por ejemplo por injerto de grupos que llevan una o varias funciones catiónicas sobre el polímero natural o de origen natural que lleva unos grupos reactivos apropiados.

Preferentemente, la operación de injerto puede comprender:

- unas reacciones de eterificación;
- unas reacciones de esterificación;
- unas reacciones cuaternización; y/o

- unas reacciones de oxidorreducción y/o de aminación reductora.

Preferentemente, los polímeros catiónicos se obtienen por modificación post-sintética de un polisacárido, por ejemplo por injerto de grupos que tienen una o varias funciones catiónicas en una cadena polimérica que lleva unos grupos reactivos apropiados. De manera ventajosa, el polisacárido catiónico según la invención tiene un grado de sustitución comprendido entre 0,05 y 3, preferentemente comprendido entre 0,2 y 2,5, aún más preferentemente comprendido entre 0,5 y 1,5, en particular superior a 0,6, en particular superior a 0,7.

Preferentemente, la operación de injerto comprende unas reacciones de eterificación o de esterificación. En este caso, los grupos que tienen una o varias funciones catiónicas pueden ser, en particular, unos grupos fosfonio, piridinio, sulfonio y amina cuaternaria. Preferentemente, los grupos que tienen una o varias funciones catiónicas son unos grupos amina cuaternaria. Preferentemente, el polímero catiónico es un polisacárido sustituido por unos grupos amina cuaternaria.

La reacción del polímero natural o de origen natural con el compuesto de amina cuaternaria se efectúa generalmente en presencia de una base y, preferentemente, en medio acuoso. Sin embargo, otros disolventes próticos o apróticos, por ejemplo unos alcoholes, preferentemente el etanol, el propanol o el isopropanol o unas amidas tales como la dimetilformamida (DMF), pueden también ser utilizados solos o en mezcla con agua.

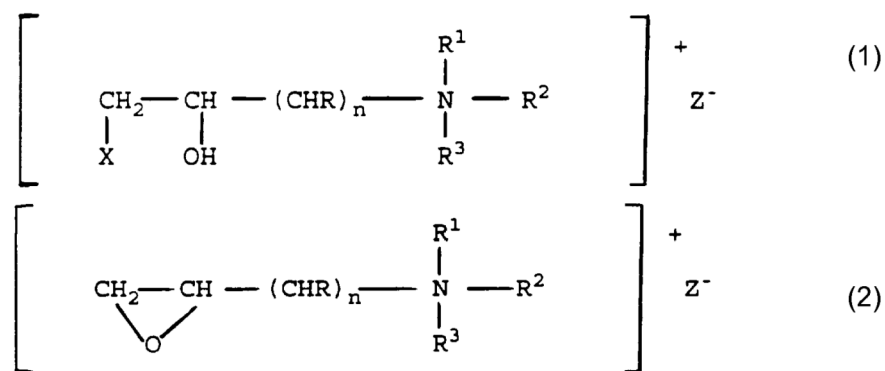
Son particularmente apropiados los polisacáridos catiónicos que comprenden unos grupos catiónicos de amina cuaternaria.

Según un ejemplo de procedimiento de producción del polímero catiónico, se hace reaccionar un polisacárido con un compuesto de amina cuaternaria que comprende por lo menos un grupo adecuado para reaccionar con unos grupos hidroxilos o aminas del polisacárido para proporcionar un polisacárido con un grado de sustitución de por lo menos 0,05.

La reacción de injerto con el compuesto de amina cuaternaria se puede efectuar en una sola etapa o en dos etapas, o en un número mayor de etapas con o sin etapas intermedias de separación y de purificación del producto. En cada etapa, la reacción se efectúa poniendo en contacto el polisacárido con la base, preferentemente en medio acuoso.

La temperatura de reacción para cada etapa puede ser de 15 a 120°C, preferentemente de 20 a 100°C, para por lo menos algunas etapas, y la duración total de la reacción global puede ser, por ejemplo, de 1 a 48 horas.

Según un ejemplo de realización de la invención, en el caso en el que la operación de injerto de los grupos amina cuaternaria sobre el polímero natural o de origen natural comprende unas reacciones de eterificación, los grupos amina cuaternaria pueden derivar de un compuesto de amina cuaternaria según una de las fórmulas (1) o (2):

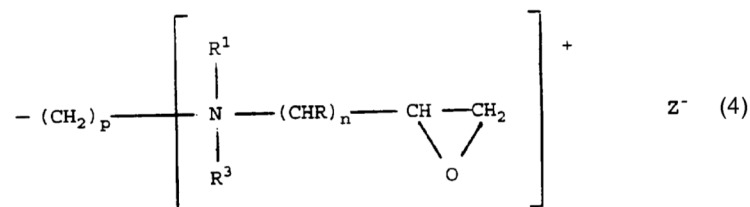
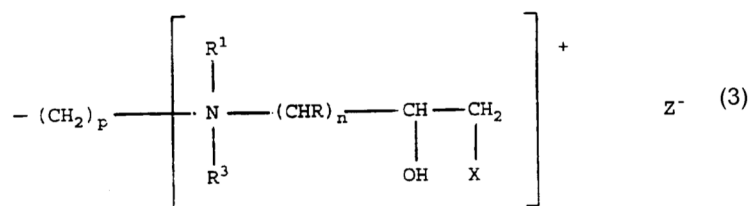


en las que n es un número entero de 1 a 16;

X es un halógeno, en particular el flúor, el cloro, el bromo o el yodo, preferentemente cloro;

Z es un anión inorgánico, por ejemplo un halogenuro (el flúor, el cloro, el bromo o el yodo, preferentemente el cloro), un nitrato, un nitrito, un fosfato, un sulfato o un hidroxilo, o un anión orgánico, por ejemplo un carboxilato tal como un acetato o un propionato, siendo el anión preferentemente no halogenado.

R, R¹, R² y R³, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno el hidrógeno o un radical orgánico, pudiendo R² además ser un grupo según la fórmula (3) o (4):



en las que p es un número entero comprendido entre 2 y 10, y n, R, R¹, R², R³, X y Z son tales como se han definido anteriormente.

Preferentemente, R, R¹, R² y R³, son cada uno hidrógeno. Cuando uno de estos grupos es un radical orgánico, R, R¹, R² y R³, son cada uno de manera ventajosa un grupo alquilo, hidroxialquilo, alquenilo o arilo. Unos grupos orgánicos importantes aumentan el peso molecular del producto de manera que se prefieren unos grupos más pequeños. Preferentemente R, R¹, R² y R³, son cada uno hidrógeno o un grupo alquilo, hidroxialquilo, alquenilo o arilo que comprenden hasta 10 átomos de carbono. De manera ventajosa, el grupo orgánico es el metilo o el hidroximetilo.

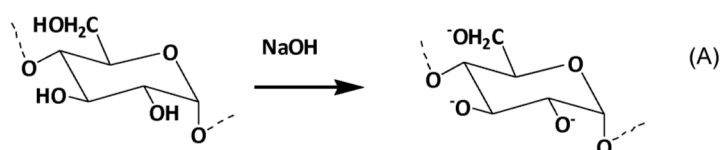
Según un ejemplo de realización, el compuesto de amina cuaternaria se selecciona de entre el grupo que comprende:

- el cloruro de 2,3-epoxipropil-N,N,N-trimetilamonio (comercializado por Degussa A.G. en forma de una solución acuosa al 70% bajo la denominación QUAB 151 o comercializado por Fluka bajo la forma de un compuesto sólido bajo el código producto 50045);
- el cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil-N,N,N-trimetilamonio (comercializado por Degussa A.G. en forma de una solución acuosa al 65% bajo la denominación QUAB 188 o comercializado por Dow Chemical Company bajo la forma de una solución acuosa al 65% bajo la denominación de QUAT 188);
- el cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil-N,N-dimetilamonio (comercializado por Degussa A.G. en la forma de una solución acuosa al 65% bajo la denominación QUAB 218); y
- el dicloruro de 1,3-bis-(3-cloro-2-hidroxipropil-N,N-dimetilamonio)-N-propano (comercializado por Degussa A.G. en forma de una solución acuosa al 65% bajo la denominación QUAB 388).

Un compuesto de amina cuaternario preferido es el cloruro de 2,3-epoxipropil-N,N,N-trimetilamonio.

Un polímero natural o de origen natural injertado con unos grupos amina cuaternaria derivados de un compuesto de amina cuaternaria según una de las fórmulas (1) o (2), para el cual uno o varios de los grupos R¹, R² y R³ es el hidrógeno, se puede convertir después en un compuesto para el cual uno o varios de los grupos R¹, R² y R³ es un grupo hidrocarbonado procedente de una reacción de N-alkilación, por ejemplo, con un compuesto de fórmula R⁵Hal en la que R⁵ es un grupo hidrocarbonado eventualmente sustituido, por ejemplo un alquilo, un hidroxialquilo o un alquenilo y Hal es un halógeno, más particularmente el flúor, el cloro, el bromo o el yodo, para realizar la cuaternización de todos los grupos amina.

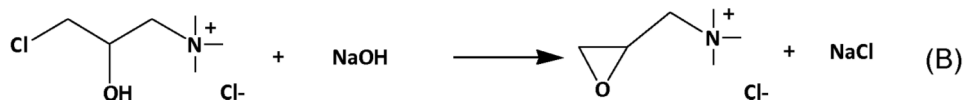
Según un ejemplo de realización de una operación de injerto por eterificación, el procedimiento de producción del polímero catiónico comprende una primera etapa de activación de las funciones hidroxilo del polisacárido según la reacción siguiente (A):



La primera etapa se realiza preferentemente en un medio básico. De manera ventajosa, se realiza a temperatura ambiente, bajo atmósfera neutra.

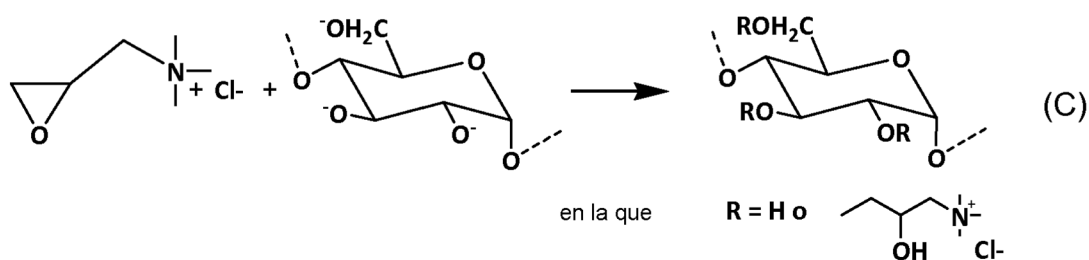
Según el tipo de compuesto amina, el procedimiento de producción del polímero catiónico puede comprender una segunda etapa que corresponde a la activación del compuesto amina por formación de un epóxido según la reacción (B) siguiente:

5



De manera ventajosa, la segunda etapa se realiza a temperatura ambiente bajo atmósfera neutra.

- 10 El procedimiento de producción del polímero catiónico puede comprender una tercera etapa que corresponde a la reacción de eterificación (C) siguiente:

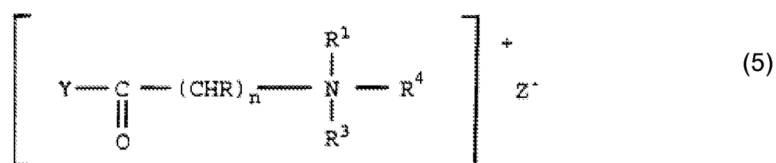


- 15 La tercera etapa se puede realizar añadiendo en varias veces, a temperatura ambiente y bajo atmósfera neutra, el compuesto epóxido obtenido en la etapa (B) al polisacárido activado obtenido en la etapa (A). La temperatura se puede aumentar después para favorecer la reacción (C).

- 20 La tercera etapa puede ir seguida de una cuarta etapa de neutralización que comprende la adición de un ácido (mineral u orgánico) a la mezcla procedente de la reacción (C). Preferentemente, el ácido es el ácido acético.

La cuarta etapa puede ir seguida de una quinta etapa de purificación que puede comprender la precipitación del polímero catiónico en medio alcohol, la ultrafiltración, la diálisis o la electrodiálisis de la solución neutralizada.

- 25 Según un ejemplo de realización de la invención, en el caso en el que la operación de injerto de los grupos amina cuaternaria sobre el polímero natural o de origen natural comprende unas reacciones de esterificación, los grupos amina cuaternaria pueden derivar de un compuesto de amina cuaternaria según la fórmula (5):

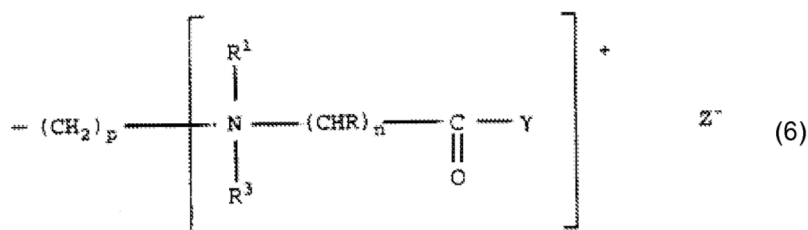


30

en la que Y es un halógeno, en particular el flúor, el cloro, el bromo o el yodo, preferentemente el cloro, OH u O⁻;

n, Z, R, R¹, R³ son tales como se han definido anteriormente,

- 35 R⁴ puede ser el hidrógeno, un radical orgánico o un grupo según la fórmula (6):



40

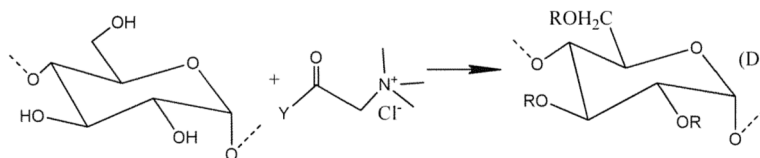
en la que p, R, R¹, R², R³, Y e Z son tales como se han definido anteriormente.

Según un ejemplo de realización, el compuesto de amina cuaternaria se selecciona de entre el grupo que

comprende:

- la betaína (trimetilglicina);
- el cloruro de betainilo; o
- el cloruro de betaína.

Según un ejemplo de realización de una operación de injerto por esterificación, el procedimiento de producción de un polisacárido catiónico comprende una reacción de esterificación según la reacción siguiente (D):

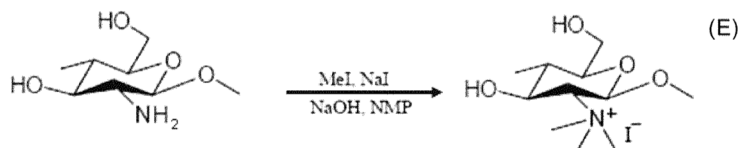


en la que $Y=OH$, O^- o Cl y $R=H$ o

La reacción (D) puede ser catalizada por un catalizador químico o enzimático.

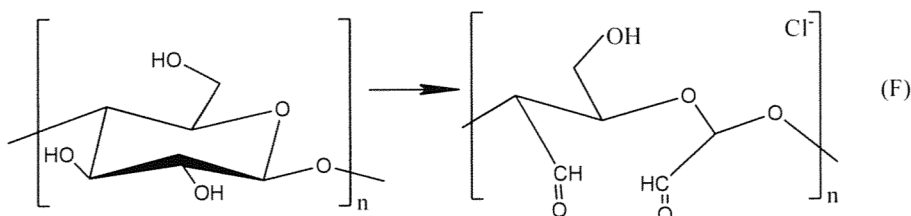
Según otro ejemplo de procedimiento de producción del polímero catiónico, cuando el polímero natural o de origen natural comprende inicialmente unos grupos amina, se puede realizar directamente una reacción de cuaternización de todos los grupos amina del polímero natural o de origen natural. Cuando el polímero natural o de origen natural es un polisacárido, este tipo de reacción se puede llevar a cabo en particular cuando el polisacárido es el quitosano.

Según un ejemplo de realización de una operación de injerto de un polisacárido por cuaternización, el procedimiento de producción del polisacárido catiónico comprende una reacción de cuaternización según la reacción siguiente (E):

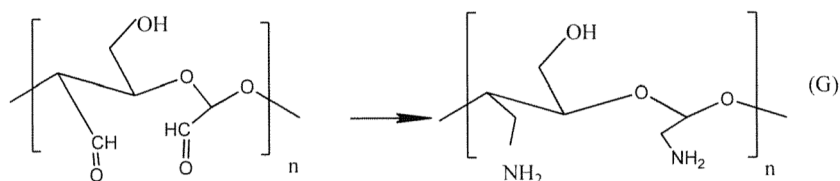


Esta reacción se puede realizar poniendo en presencia la poliglucosamina del yoduro de metilo (MeI), yoduro de sodio (NaI) e hidróxido de sosa en una solución de N-metilpirrolidona (NMP).

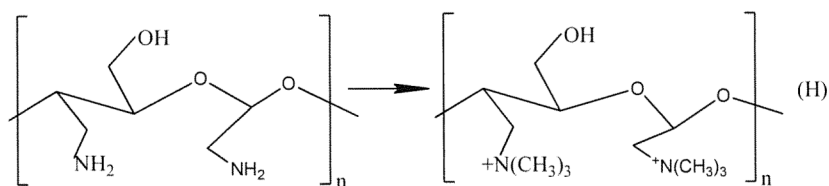
Según otro ejemplo de procedimiento de producción del polímero catiónico, se realizan unas reacciones de oxidoreducción y de aminación reductora sobre el polímero natural o de origen natural. Según un ejemplo de realización de una operación de transformación de un polisacárido por reacciones de oxidoreducción y de aminación reductora, el procedimiento de producción del polisacárido catiónico comprende una primera reacción de oxidoreducción que corresponde a la reacción (F) siguiente:



El procedimiento de producción del polímero catiónico puede comprender una segunda etapa que corresponde a la reacción de aminación reductora (G) siguiente:



El procedimiento de producción del polímero catiónico puede comprender una tercera etapa que corresponde a la reacción de cuaternización (H) siguiente:



En el caso en el que el polímero catiónico según la invención está asociado a un ion halogenuro, en particular el ion cloruro, los ejemplos de procedimiento de producción del polímero catiónico descritos anteriormente pueden comprender una etapa suplementaria de intercambio de aniones que consiste en intercambiar por lo menos una parte de los iones cloruro por unos iones menos corrosivos. A título de intercambio, el polímero catiónico según la invención puede, después del tratamiento de intercambio de iones, ser asociado a menos del 0,1% de iones halogenuro.

Ventajosamente, la composición hidráulica para la cual se utiliza el polímero catiónico es un hormigón o un mortero.

El polímero catiónico según la invención es particularmente útil para neutralizar los efectos nefastos de las impurezas contenidas en composiciones hidráulicas, en particular unas arcillas contenidas en algunas arenas. Presenta además por lo menos una de las ventajas siguientes:

- permite reducir la cantidad de agua o de fluidificante (plastificante o superplastificante) necesario para la obtención de una fluidez deseada;
- es eficaz con diferentes arcillas;
- no perturba las características del mortero en caso de sobredosis;
- no perturba las resistencias mecánicas de la composición hidráulica, ni a corto plazo ni a largo plazo;
- no presenta ningún efecto retardador de fraguado;
- es estable en el tiempo y resiste al calor y a las heladas;
- conlleva la introducción de una cantidad reducida de un halógeno, por ejemplo cloro, en la composición hidráulica.

El polímero catiónico según la invención es particularmente útil para neutralizar los efectos nefastos de las impurezas contenidas en unas composiciones hidrocarbonadas. Presenta además por lo menos una de las ventajas siguientes:

- permite obtener una composición hidrocarbonada que tiene una resistencia al agua mejorado, es decir que la adhesión aglutinante hidrocarbonado/granulados de una composición hidrocarbonada según la invención después de la inmersión en agua o de la exposición a la humedad es mejor que la de una composición hidrocarbonada que no comprende el polímero catiónico según la invención;
- permite valorizar unos granulados que son no conformes con respecto a las normas en lo que se refiere a los granulados para composiciones hidrocarbonadas (véanse en particular las normas XP P 18545 capítulos 7 y 8, y NF EN 13043) y que, en consecuencia, no es posible utilizar. El procedimiento según la invención permite por ejemplo utilizar unos granulados que tienen un valor en azul de metileno elevado, es decir superior a 2 g, 2,5 g o 3 g de azul de metileno por kilogramo de granulados en función de la aplicación considerada;
- no tiene influencia negativa sobre las propiedades de uso de las composiciones hidrocarbonadas;
- evita un sobreconsumo de agua con respecto al lavado de los granulados clásicamente utilizados.

Los polímeros catiónicos se pueden utilizar según la aplicación considerada, en forma de sólidos (granulados, bola), de líquidos o de emulsiones.

El procedimiento descrito es útil para las impurezas, en particular de las arcillas, presentes en ciertos constituyentes de los compuestos considerados. Estas impurezas pueden afectar a las propiedades de las composiciones.

El tratamiento de material que contiene unas arcillas es particularmente fácil y rápido. En efecto, el polímero catiónico según la invención presenta una afinidad importante con las arcillas. Así, basta con poner el polímero catiónico en contacto con el material para asegurar una inertización de las arcillas contenidas en éstos. Generalmente, es suficiente una puesta en contacto de algunos segundos.

Ventajosamente, el polímero catiónico se pone en contacto con el material por pulverización del polímero catiónico en solución acuosa.

En el caso de un material particulado, se mezcla el material durante o después del tratamiento del material con el polímero catiónico con el fin de asegurar una buena distribución del polímero catiónico y obtener un material tratado de manera homogénea.

Las arcillas son una fuente de impurezas frecuente en las arenas. Asimismo, según un modo de realización de la invención, la arena se trata con el polímero catiónico.

Preferentemente, la arena se pone en contacto con el polímero catiónico 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. El tratamiento de la arena tiene lugar preferentemente en una cantera.

Con el fin de asegurar una buena distribución del polímero catiónico y obtener una arena tratada de manera homogénea, la arena, preferentemente, se mezcla.

La pulverización puede tener lugar en un recipiente, por ejemplo en una caja deflectora a la salida de una cinta. Este modo de realización asegura además una baja pérdida del producto. En una variante, se puede considerar pulverizar una solución del polímero catiónico en un mezclador dispuesto a la salida de cinta. Se puede considerar también preparar una pre-mezcla de una pequeña cantidad de arena con el producto y después añadir esta premezcla a la arena.

El polímero catiónico se aplica preferentemente sobre la arena en una cantidad apropiada para asegurar la inertización completa de las arcillas presentes en la arena y por lo tanto evitar la sobredosis de superplastificante.

Sin embargo, se puede considerar un tratamiento parcial y la aplicación en una cantidad superior no deteriora las propiedades buscadas de la composición hidráulica. Así, no es necesario dosificar previamente la cantidad de arcilla presente en la arena para determinar la cantidad necesaria en polímero catiónico.

En efecto, la cantidad de polímero catiónico necesaria para la inertización depende principalmente de la cantidad de arcillas en la arena. Puede también variar en función de la naturaleza de las arcillas presentes. A título indicativo, el tratamiento de una arena es generalmente satisfactorio con una dosificación del 2 al 20%, preferentemente del 5 al 10% en peso de extracto seco de polímero catiónico con respecto al peso de arcilla seca en la arena.

Preferentemente, el tratamiento de una arena es generalmente satisfactorio con una dosificación de 300 ppm a 10000 ppm, preferentemente de 1000 ppm a 3000 ppm en masa seca de polímero catiónico con respecto a la masa de arena.

El polímero catiónico se puede añadir a uno o varios de los constituyentes que contienen las impurezas molestas. Se puede añadir también en el momento de la preparación de la composición hidráulica, por ejemplo en el agua de mezcla.

El polímero catiónico puede por lo tanto ser añadido tanto en cantera como en planta de hormigón.

El tratamiento directo de los constituyentes, por ejemplo en cantera de arena, será no obstante generalmente más eficaz y, por lo tanto, se prefiere.

Los constituyentes así tratados pueden ser utilizados de manera habitual, en particular para la preparación de composiciones con ajuste hidráulico. Son útiles en la preparación de composiciones hidráulicas que presentan unas propiedades constantes.

En particular, las arenas así tratadas son útiles en la preparación de composiciones hidráulicas, en las que las arcillas pueden perturbar la eficacia de los superplastificantes. Se pueden utilizar de manera habitual para la preparación de composiciones con ajuste hidráulico.

Las composiciones hidráulicas que contienen unas arenas con contenido de arcilla tratadas con el polímero catiónico según la invención presentan unas propiedades reológicas comparables con las preparadas con unas arenas libres de arcilla o las preparadas con los polímeros catiónicos descritos en la solicitud de patente WO2006032785, sin

sobredosificación en superplastificante, y por lo tanto de un coste inferior.

Este procedimiento permite por lo tanto reducir la cantidad de agua o de fluidificante necesaria para la obtención de una fluidez deseada.

Además, el procedimiento descrito no perjudica ventajosamente a las características de las composiciones, incluso en caso de sobredosificación. En particular, no se observa ningún efecto de arrastre de aire o retardador de fraguado. Por otro lado, la realización del procedimiento descrito no afecta a las otras características de las composiciones hidráulicas, como la trabajabilidad y su mantenimiento en el tiempo, las resistencias mecánicas a corto y largo plazo o el tiempo de fraguado.

El procedimiento descrito permite tratar unos constituyentes, incluso altamente contaminados. En efecto, el polímero catiónico descrito es eficaz a una baja dosificación, y hace así la inertización de las arcillas a escala industrial viable económicamente. Por otro lado, el polímero catiónico es estable en el tiempo y resiste al calor y a las heladas.

Finalmente, el procedimiento no necesita la coloración de un equipamiento particular.

Resulta que el procedimiento descrito puede ser eficaz en una amplia gama de condiciones, para diferentes tipos de composiciones hidráulicas y de arcillas.

La invención se describirá más en detalle mediante los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo.

Ejemplos

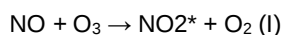
La presente invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes no limitativos. En los ejemplos, los materiales utilizados están disponibles de los proveedores siguientes:

(1) Cemento:	Lafarge France Le Havre.
(2) Arena ISO:	Société Nouvelle de Littoral, Francia
(3) Arena sílicea Fulchiron PE2 LS:	Fulchiron, Francia
(4) Polvo de relleno Erbray:	MEAC, Francia
(5) Superplastificante Glenium 27:	Chryso, Francia
(6) Polímero catiónico FL-2250:	SNF, Francia
(7) Dextrina amarilla C*Plus 08011:	Cargill ou Dextrina amarilla TACKIDEX® C172Y de Roquette
(8) QUAT188:	Dow Chemical Company
(9) Quitosano 652:	France Chitine
(10) Hidroxietilcelulosa:	Hercules (Natrosol 250 LR)
(11) GTMAC:	Aldrich

Determinación del grado de sustitución de un polímero realizado a base de dextrina por dosificación del nitrógeno total

La determinación del grado de sustitución DS de un polímero por unos grupos amina cuaternaria se realiza mediante la determinación del porcentaje de nitrógeno del polímero por dosificación del nitrógeno total.

La dosificación del nitrógeno se realiza con la ayuda de un titulador de carbono orgánico total (COT) acoplado a un módulo de nitrógeno (TN). Es posible dosificar la totalidad del nitrógeno contenido en una muestra. En efecto después de la oxidación completa a 1050°C, los compuestos nitrogenados liberan en cantidad estequiométrica monóxido de nitrógeno. Éste, al contacto con ozono (generado por el aparato) se transforma en dióxido de nitrógeno, compuesto inestable, según la reacción (I) siguiente:



La vuelta a un estado estable del dióxido de nitrógeno se realiza con emisión de fotones (próxima del infrarrojo), emisión de luz proporcional a la concentración en monóxido de nitrógeno, según la reacción (J) siguiente:



La luz emitida por quimioluminiscencia se mide entonces por un fotomultiplicador y después se obtiene una señal, observable en forma de un pico.

Después de haber cuantificado la cantidad de nitrógeno contenida en la muestra, es posible determinar el grado de sustitución DS considerando que cuando un grupo procedente de un compuesto según la fórmula (1) se injerta en una unidad de repetición de un homopolímero, la masa del conjunto obtenido corresponde a la suma de las masas de la unidad de repetición y del compuesto menos la masa del elemento Z y la masa de un átomo de hidrógeno. Se obtiene por lo tanto la relación (K) siguiente:

$$M_{\text{polisacárido catiónico}} = M_{\text{UNIT}} + \text{DS} \times (M_{\text{QUAT}} - M_{\text{HZ}}) \quad (\text{K})$$

en la que $M_{\text{polisacárido catiónico}}$ es la masa molar del polisacárido catiónico, M_{UNIT} es la masa molar de la unidad de repetición del polímero, M_{QUAT} es la masa molar del compuesto amina a partir del cual se obtiene el grupo amina, M_{HZ} es la masa molar del compuesto HZ. Denominando, además, M_{N} la masa molar de nitrógeno (14 g/mol) y C_{N} la concentración másica (en %) de nitrógeno en la cantidad total del polisacárido catiónico, aparece:

$$C_{\text{N}} = \frac{M_{\text{N}} \times \text{DS}}{M_{\text{polisacárido catiónico}}} \quad (\text{L})$$

Se obtiene finalmente:

$$\text{DS} = \frac{M_{\text{UNIT}} \times C_{\text{N}}}{M_{\text{N}} - C_{\text{N}} (M_{\text{QUAT}} - M_{\text{HZ}})} \quad (\text{M})$$

En el caso en el que el compuesto amina es QUAT 188, que el elemento Z es el cloro y que el polímero es la dextrina, la relación (M) se vuelve:

$$\text{DS} = \frac{162C_{\text{N}}}{14 - 152,5 \times C_{\text{N}}} \quad (\text{N})$$

Determinación del grado de sustitución de un polímero catiónico realizado a base de quitosano por dosificación del cloro

El contenido en cloro de los polímeros catiónicos se determina por dosificación potenciométrica. Los cloruros, presentes en la solución, se precipitan mediante la adición de una solución de nitrato de plata de volumen conocido, después la cantidad de nitrato de plata introducida en exceso se dosifica de nuevo por HCl. El contenido en cloro medido permite también determinar el grado de sustitución.

Método de preparación de un mortero

El mortero se realiza mediante un mezclador de tipo Perrier. El conjunto de la operación se realiza a 20°C. El método de preparación comprende las etapas siguientes:

- disponer las arenas, que comprenden eventualmente unas arcillas, en un recipiente del mezclador;
- A T = 0 segundo: empezar la mezcla a velocidad baja (140 rpm) y añadir simultáneamente el agua de humectación en 30 segundos, después continua la mezcla a velocidad baja (140 rpm) hasta los 60 segundos;
- A T = 1 minuto: detener la mezcla y dejar reposar durante 4 minutos;
- A T = 5 minutos (T0 para el método de medición del tiempo de fraguado): añadir el aglutinante hidráulico;
- A T = 6 minutos: mezclar a baja velocidad (140 rpm) durante 1 minuto;
- A T = 7 minutos: añadir agua de mezcla en 30 segundos (mezclando al mismo tiempo a baja velocidad (140 rpm)) y
- A T = 7 minutos y 30 segundos: mezclar a gran velocidad (280 rpm) durante 2 minutos.

Formulación de mortero

La formulación de mortero siguiente se utiliza para realizar los ensayos.

Tabla 1: Formulación de mortero

Componente	Masa (g)
Cemento	480,4
Arena ISO	1350
Arena silícea	200,1
Polvo de relleno calcáreo	354,1

Componente	Masa (g)
Arcillas	30
Superplastificante Glenium 27	0,81
Agua total	326,7
- de la cual agua de mezcla	226,7
- de la cual agua de humectación de las arenas	100

La relación agua/cemento es de 0,68. El cemento es un cemento Portland de tipo CEM I 52,5 N.

5 La arena ISO es una arena certificada CEN EN 196-1. Se trata de una arena natural silíceas, de granos redondos, de un contenido en sílice por lo menos igual al 98%. Su composición granulométrica se sitúa en los límites indicados en la tabla 2.

Tabla 2 - Composición granulométrica de la arena ISO

Dimensiones de las mallas cuadradas (mm)	Rechazos acumulados sobre los tamices (%)
2,00	0
1,60	7 ± 5
1,00	33 ± 5
0,50	67 ± 5
0,16	87 ± 5
0,08	99 ± 1

10 Las adiciones de arcillas comprenden una tercera parte de caolinita, una tercera parte de illita y una tercera parte de montmorillonita. La cantidad de arcillas corresponde al 1,95% en peso con respecto al peso de las arenas.

15 Método de medición del esparcimiento de una composición hidráulica

El principio de la medición de esparcimiento consiste en rellenar un tronco de cono de medición de esparcimiento con la composición hidráulica a ensayar, después en liberar dicha composición de dicho tronco de cono de medición de esparcimiento con el fin de determinar la superficie del disco obtenido cuando la composición hidráulica ha terminado de esparcirse. El tronco de cono de medición de esparcimiento corresponde a una reproducción a escala 1/2 del cono tal como se define por la norma NF P 18-451, 1981. El tronco de cono de medición de esparcimiento tiene las dimensiones siguientes:

- diámetro de la base superior: 50 +/- 0,5 mm;
- diámetro de la base inferior: 100 +/- 0,5 mm; y
- altura: 150 +/- 0,5 mm.

El conjunto de la operación se realiza a 20°C. La medición del esparcimiento se realiza de la siguiente manera:

- rellenar el tronco de cono de referencia de una sola vez con la composición hidráulica a ensayar;
- picar, si es necesario, para repartir la composición hidráulica de manera homogénea en el tronco de cono;
- enrasar la superficie superior del cono;
- levantar el tronco de cono verticalmente; y
- medir el esparcimiento según cuatro diámetros de 45° con un calibrador. El resultado de la medición de esparcimiento es la media de los cuatro valores a +/- 1 mm.

40 Método de medición de la viscosidad de una composición hidráulica

La medición de la viscosidad consiste en medir el tiempo de flujo de la composición hidráulica a ensayar a través de un tronco de cono de medición de viscosidad. El tronco de cono de medición de viscosidad tiene las dimensiones siguientes:

- diámetro de la base de mayor diámetro: 150 mm; y
- diámetro de la base de menor diámetro: 17 mm.

50 El tronco de cono de medición de viscosidad comprende además unos primero y segundo puntos de referencia que pueden ser unas marcas paralelas previstas sobre las paredes del tronco de cono y que definen unos planos

perpendiculares al eje de tronco de cono. El primer punto de referencia está más próximo de la base de mayor diámetro que el segundo punto de referencia. La distancia entre los dos puntos de referencia es de 60 mm, el primer punto de referencia se encuentra a 12 mm de la base de mayor diámetro.

5 El conjunto de la operación se realiza a 20°C. La medición de la viscosidad de una composición hidráulica se realiza de la manera siguiente:

- orientar el eje del tronco de cono según la vertical, estando la base de menor diámetro orientada hacia abajo y estando obturada por un tapón;
- rellenar el tronco de cono con la composición hidráulica hasta por encima del primer punto de referencia;
- pinchar la composición hidráulica con una espátula con el fin de asegurar la ausencia de grandes burbujas de aire;
- retirar el tapón;
- accionar el cronómetro cuando el nivel de la composición hidráulica pasa delante del primer punto de referencia;
- detener el cronómetro cuando el nivel de la composición hidráulica pasa delante del segundo punto de referencia; y
- anotar la duración cronometrada que es representativa de la viscosidad de la composición hidráulica.

Método de medición del tiempo de principio de fraguado de un mortero

El mortero de hormigón (150 g) se coloca en un recipiente de plástico y se dispone en un recinto semi-adiabático. Una sonda de temperatura se introduce entonces dentro del mortero de hormigón para la medición de la evolución de la temperatura. La curva de evolución de la temperatura medida en función del tiempo se memoriza durante 24 horas. Esta curva comprende sucesivamente una primera porción en la que la temperatura evoluciona, una segunda porción en la que la temperatura aumenta, generalmente de manera más o menos lineal y una tercera porción en la que la temperatura disminuye. El tiempo de comienzo del fraguado corresponde al instante para el cual se tiene una inflexión de la curva de evolución entre la primera y la segunda porción.

En los ejemplos siguientes, la cantidad de polímero catiónico según la invención introducido en un mortero se expresa en porcentaje en peso de polímero con respecto a los pesos de arcillas contenidos en el mortero.

Ejemplo de referencia

Se prepara un mortero M1 que tiene la formulación descrita anteriormente.

Se prepara un mortero M2 que tiene la formulación descrita anteriormente, con la diferencia que el mortero M2 no comprende arcillas.

Se utiliza como polímero REF el producto comercializado por la compañía SNF bajo la denominación FL-2250. Se trata de una poliamina procedente de la condensación de epíclorhidrina y de dimetilamina.

El polímero REF tiene una cationicidad de 7,27 meq/g y un porcentaje de cloro del 26%.

Se prepara después un mortero MREF como se ha indicado anteriormente, añadiendo, con el agua de pre-humectación, un 10% en peso de polímero REF con respecto al peso de las arcillas.

Se mide el esparcimiento, la viscosidad y el tiempo de fraguado después de la preparación de los morteros M1, M2 y MREF como se ha descrito anteriormente. Los resultados se reúnen en las tablas 3, 4 y 5 siguientes.

Tabla 3 - Medición del esparcimiento del mortero

Mortero	Inertizante (%)	Esparcimiento (mm)				
		a 5 min	a 15 min	a 30 min	a 60 min	a 90 min
M1	0	100	100	100	100	100
M2	0	325	300	287	270	-
MREF	10	300	297	290	270	225

Tabla 4 - Viscosidad

Mortero	Inertizante (%)	Viscosidad (s) a 5 min	Viscosidad (s) a 30 min	Viscosidad (s) a 60 min
M1	0	-	-	-
M2	0	17	30	50
MREF	10	17	29	44

Tabla 5 - Tiempos de fraguado

Mortero	Inertizante (%)	Tiempos de fraguado (h/min)
M1	0	2 h 20
M2	0	4 h 40
MREF	10	4 h 40

El esparcimiento del mortero M1 que contiene unas arcillas y que no contiene inertizante es más bajo que el esparcimiento del mortero M2 que no contiene arcilla. La viscosidad del mortero M1 es demasiado importante y no se ha podido medir. El tiempo de fraguado del mortero M1 es más bajo que el tiempo de fraguado del mortero M2.

El esparcimiento, la viscosidad y el tiempo de fraguado del mortero de referencia MREF que contiene el inertizante de referencia son sustancialmente del mismo orden que los del mortero M2 que no contiene arcilla.

Ejemplos 1 a 6

Para los ejemplos 1 a 6, se han preparado unos polímeros catiónicos, Dext1 a Dext6, a partir de la dextrina amarilla C*Plus 08011 de la siguiente manera.

Se han introducido dextrina amarilla (33,8 g al 96% de extracto seco, es decir 0,2 mol de AGU) y una cantidad Q_{WATER} de agua en un reactor de doble envuelta de 1 l, a temperatura ambiente y bajo agitación mecánica.

Cuando la dextrina se ha disuelto perfectamente, se ha añadido una primera cantidad de sosa al 50% (48 g, es decir 0,6 mol), después la mezcla se ha dejado bajo agitación mecánica durante 1 hora bajo atmósfera de nitrógeno. Se ha introducido entonces progresivamente una cantidad Q_{QUAT188} de QUAT188 seguida por la adición de una segunda cantidad Q_{NaOH} de sosa al 50%, adición realizada en 2 veces cada 20 minutos. Terminada esta adición de sosa, la mezcla de reacción se ha calentado a 70°C y se ha dejado bajo atmósfera de nitrógeno durante 2 horas y después se ha enfriado antes de ser neutralizada con ácido adípico.

Para los ejemplos 1 a 4, el producto obtenido se ha ultrafiltrado sobre membrana de polietersulfona de 5 kDa para la purificación. Se han conservado sólo las moléculas cuya masa molecular es superior a 5 kDa.

Para cada polímero catiónico Dext1 a Dext4, las cantidades Q_{WATER} , Q_{QUAT188} y Q_{NaOH} , el rendimiento másico, el grado de injerto (DS) de los grupos catiónicos obtenidos por la dosificación del nitrógeno se indican en la tabla 6 siguiente:

Tabla 6: dextrinas catiónicas a diferentes DS

Referencia	Dext1	Dext2	Dext3	Dext4
Q_{WATER} (g)	187	235	224	235
Q_{QUAT188} (g)	62,67	125,3	188	250,7
Q_{NaOH} (g)	16	32	48	64,2
Rendimiento másico de dextrina catiónica (%)	78	78	89	84
Contenido en nitrógeno total (%)	1,9	2,3	3,5	4,3
DS	0,27	0,35	0,65	0,92
Contenido en cloro (%)	2,3	3,6	7,0	9,8

El polímero Dext5 se ha obtenido con el mismo procedimiento que el descrito anteriormente para el polímero Dext4 (DS de 0,92) con la diferencia que la etapa de purificación se ha realizado utilizando una membrana de polietersulfona de 10 kDa. Se han conservado solamente las moléculas cuya masa molecular es sustancialmente superior a 10 kDa.

El polímero Dext6 se ha obtenido con el mismo procedimiento que el descrito anteriormente para el polímero Dext4 (DS de 0,92) con la diferencia que la etapa de purificación se ha realizado en dos etapas. A una primera etapa, se ha utilizado una membrana de polietersulfona de 10 kDa. Se han conservado entonces solamente las moléculas

cuya masa molecular es sustancialmente inferior a 10 kDa. En una segunda etapa, se ha utilizado una membrana de polietersulfona de 5 kDa. Se han conservado entonces solamente las moléculas cuya masa molecular es sustancialmente superior a 5 kDa. Tras las dos etapas, se han conservado entonces solamente las moléculas cuya masa molecular está sustancialmente comprendida entre 5 kDa y 10 kDa.

Ejemplo 1

Se ha preparado un mortero MDext1 como se ha descrito anteriormente, pero añadiendo el polímero Dext1 (DS de 0,27), después del agua de pre-humectación en las cantidades indicadas en las tablas 7 y 8 siguientes.

Se ha medido el esparcimiento y el tiempo de fraguado después de la preparación de los morteros MDext1 y MREF como se ha descrito anteriormente. Los resultados se reúnen en las tablas 7 y 8 siguientes.

Tabla 7 - Medición del esparcimiento del mortero

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Esparcimiento (mm)					
		a 5 min	a 15 min	a 30 min	a 60 min	a 90 min	a 120 min
MDext1	10	185	170	165	170	170	115
	20	185	210	215	205	205	195
MREF	10	300	297	290	270	225	-

Tabla 8 - Tiempo de fraguado

	Dosificación (% de arcilla)	Tiempo de fraguado (h/min)
MDext1	10	7 h 00
MREF	10	4 h 40

Ejemplo 2

Se ha preparado un mortero MDext2 como se ha descrito anteriormente, pero añadiendo el polímero Dext2 (DS de 0,35) después del agua de pre-humectación en las cantidades indicadas en las tablas 9, 10 y 11 siguientes.

Se ha medido el esparcimiento, la viscosidad y el tiempo de fraguado después de la preparación de los morteros MDext2 y MREF como se ha descrito anteriormente. Los resultados se reúnen en las tablas 9, 10 y 11 siguientes.

Tabla 9 - Medición del esparcimiento del mortero

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Esparcimiento (mm)					
		a 5 min	a 15 min	a 30 min	a 60 min	a 90 min	a 120 min
MDext2	10	190	180	170	-	-	-
	15	190	210	200	195	-	-
	20	300	340	350	340	330	310
	30	410	410	405	395	-	-
MREF	10	300	297	290	270	225	-

Tabla 10 - Viscosidad

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Viscosidad (s) a 5 min	Viscosidad (s) a 15 min	Viscosidad (s) a 30 min	Viscosidad (s) a 60 min
MDext2	10	> 50	> 50	> 50	> 50
	15	> 50	> 50	> 50	> 50
	20	29	31	-	45
	30	-	-	-	-
MREF	10	17	-	29	44

Tabla 11 - Tiempo de fraguado

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Tiempo de fraguado (h/min)
M Dext2	10	5 h 15
	20	38 h 00

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Tiempo de fraguado (h/min)
MREF	10	4 h 40

Una dosificación del 20% de polímero catiónico, calculado en peso de polímero seco con respecto al peso de arcilla, permite alcanzar un esparcimiento superior al esparcimiento del mortero de referencia MREF.

5 Ejemplo 3

Se ha preparado un mortero MDext3 como se ha descrito anteriormente, pero añadiendo el polímero Dext3 (DS de 0,65) después del agua de pre-humectación en cantidades indicadas en las tablas 12, 13 y 14 siguientes.

- 10 Se ha medido el esparcimiento, la viscosidad y el tiempo de fraguado después de la preparación de los morteros como se ha descrito anteriormente. Los resultados se reúnen en las tablas 12, 13 y 14 siguientes.

Tabla 12 - Medición del esparcimiento del mortero

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	esparcimiento (mm)					
		a 5 min	a 15 min	a 30 min	a 60 min	a 90 min	a 120 min
MDext3	10	250	255	240	220	190	180
	12	320	335	325	300	280	255
	15	400	410	405	400	385	-
MREF	10	300	297	290	270	225	-

15

Tabla 13 - Viscosidad

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Viscosidad (s) a 5 min	Viscosidad (s) a 15 min	Viscosidad (s) a 30 min	Viscosidad (s) a 60 min
MDext3	10	37	-	-	-
	12	20	27	-	46
	15	19	27	-	-
MREF	10	17	-	29	44

Tabla 14 - Tiempo de fraguado

	Dosificación (% de arcilla)	Tiempo de fraguado (h/min)
MDext3	10	6 h 10
	12	7 h 30
	15	11 h 08
MREF	10	4 h 40

20

Una dosificación del 12% de polímero catiónico, calculada en peso de polímero seco con respecto al peso de arcilla, permite alcanzar un esparcimiento superior al esparcimiento del mortero de referencia MREF.

25 Ejemplo 4

Se ha preparado un mortero MDext4 como se ha descrito anteriormente, pero añadiendo el polímero Dext4 (DS de 0,92) después del agua de pre-humectación en las cantidades indicadas en las tablas 15, 16 y 17 siguientes.

- 30 Se ha medido el esparcimiento, la viscosidad y el tiempo de fraguado después de la preparación de los morteros MDext4 y MREF como se ha descrito anteriormente. Los resultados se reúnen en las tablas 15, 16 y 17 siguientes.

Tabla 15 - Medición del esparcimiento del mortero

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Esparcimiento (mm)					
		a 5 min	a 15 min	a 30 min	a 60 min	a 90 min	a 120 min
MDext4	8	280	265	255	220	200	175
	9	320	315	305	275	255	220
	10	350	355	340	300	280	240
MREF	10	300	297	290	270	225	-

35

Tabla 16 - Viscosidad

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Viscosidad (s) a 5 min	Viscosidad (s) a 15 min	Viscosidad (s) a 30 min	Viscosidad (s) a 60 min
MDext4	8	24	46	-	-
	9	16	23	-	48
	10	18	26	-	54
MREF	10	17	-	29	44

Tabla 17 - Tiempo de fraguado

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Tiempo de fraguado (h/min)
MDext4	8	5 h 00
	10	5 h 20
MREF	10	4 h 40

Una dosificación del 9% de polímero catiónico, calculada en peso de polímero seco con respecto al peso de arcilla, permite alcanzar un esparcimiento superior al esparcimiento del mortero de referencia MREF.

- 10 Los ejemplos 1 a 4 ponen en evidencia que cuanto más bajo sea el grado de sustitución del polímero a base de dextrina, más elevada será la cantidad de polímero a introducir en el mortero para obtener un esparcimiento similar al esparcimiento del mortero de referencia MREF.

Ejemplo 5

- 15 Se ha preparado después un mortero MDext5 como se ha descrito anteriormente, pero añadiendo el polímero Dext5 (DS de 0,92 y masa molecular superior a 10 kDa) después del agua de pre-humectación en las cantidades indicadas en las tablas 18, 19 y 20 siguientes.
- 20 Se ha medido el esparcimiento, la viscosidad y el tiempo de fraguado después de la preparación de los morteros MDext5 y MREF como se ha descrito anteriormente. Los resultados se reúnen en las tablas 18, 19 y 20 siguientes.

Tabla 18 - Medición del esparcimiento del mortero

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Esparcimiento (mm)					
		a 5 min	a 15 min	a 30 min	a 60 min	a 90 min	a 120 min
MDext5	8	275	265	250	230	220	185
	10	390	392	380	350	320	285
MREF	10	300	297	290	270	225	-

Tabla 19 - Viscosidad

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Viscosidad (s)			
		Viscosidad (s) a 5 min	Viscosidad (s) a 30 min	Viscosidad (s) a 60 min	Viscosidad (s) a 90 min
MDext5	8	27	58	-	-
	10	17	22	-	36
MREF	10	17	29	44	-

Tabla 20 - Tiempo de fraguado

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Tiempo de fraguado (h/min)
MDext5	10	7 h 30
MREF	10	4 h 40

A bajas dosificaciones, un 8% o un 10% de polímero catiónico, calculadas en peso de polímero seco con respecto al peso de arcilla, se puede obtener un esparcimiento próximo al del mortero de referencia MREF.

Ejemplo 6

Se ha preparado después un mortero MDext6 como se ha descrito anteriormente, pero añadiendo el polímero Dext6 (DS de 0,92 y masa molecular comprendida entre 5 kDa y 10 kDa) después del agua de pre-humectación en las cantidades indicadas en las tablas 21, 22 y 23 siguientes.

Se ha medido el esparcimiento, la viscosidad y el tiempo de fraguado después de la preparación de los morteros MDext6 y MREF como se ha descrito anteriormente. Los resultados se reúnen en las tablas 21, 22 y 23 siguientes.

Tabla 21 - Medición del esparcimiento del mortero

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Esparcimiento (mm)					
		a 5 min	a 15 min	a 30 min	a 60 min	a 90 min	a 120 min
MDext6	10	315	330	315	305	285	255
MREF	10	300	297	290	270	225	-

Tabla 22 - Viscosidad

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Viscosidad (s)			
		Viscosidad (s) a 5 min	Viscosidad (s) a 30 min	Viscosidad (s) a 60 min	Viscosidad (s) a 90 min
MDext6	10	19	26		40
MREF	10	17	29	44	-

Tabla 23 - Tiempo de fraguado

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Tiempo de fraguado (h/min)
MDext6	10	6 h 15
MREF	10	4 h 40

Ejemplos 7 a 9

Para los ejemplos 7 a 9, se han preparado unos polímeros catiónicos, Chit1 a Chit3, a partir de quitosano de la siguiente manera.

Una cantidad Q_{CHIT} de quitosano, una cantidad de Q_{WATER} de agua y una cantidad Q_{QUAT188} al 65% de QUAT188 se han introducido en un reactor de doble envuelta de 1 l, a temperatura ambiente, y bajo agitación mecánica. Cuando el quitosano se ha dispersado perfectamente, se ha añadido una cantidad Q_{NaOH} de sosa al 50% (12 g es decir 0,15 moles), después, se ha dejado la mezcla bajo agitación mecánica durante 1 hora bajo atmósfera de nitrógeno. El producto obtenido se ha ultrafiltrado sobre membrana de polietersulfona de 5 kDa para la purificación. Se han conservado solamente las moléculas cuya masa molecular es superior a 5 kDa.

Para cada uno de los polímeros catiónicos Chit1 a Chit3, las cantidades Q_{CHIT} , Q_{WATER} , Q_{QUAT188} y Q_{NaOH} , el rendimiento másico, el porcentaje de injerto (DS) de los grupos catiónicos obtenidos por la dosificación del cloro se indican en la tabla 24 siguiente:

Tabla 24

	Chit1	Chit2	Chit3
Q_{CHIT} (g)	30	10	15
Q_{WATER} (g)	25	235	150
Q_{QUAT188} (g)	43,9	40,2	0
Q_{QUAT151} (g)	0	0	50
Q_{NaOH} (g)	12	22,6	0
DS	0,65	0,59	1,35
Rendimiento másico (%)	50	50	52

Ejemplo 7

Se ha preparado un mortero MChit1 como se ha descrito anteriormente, pero añadiendo el polímero Chit1 (DS de 0,65) en el agua de pre-humectación en las cantidades indicadas en las tablas 25, 26 y 27 siguientes.

Se ha medido el esparcimiento, la viscosidad y el tiempo de fraguado después de la preparación de los morteros MChit1 y MREF como se ha descrito anteriormente. Los resultados se reúnen en las tablas 25, 26 y 27 siguientes.

5 Tabla 25 - Medición del esparcimiento del mortero

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Esparcimiento (mm)					
		a 5 min	a 15 min	a 30 min	a 60 min	a 90 min	a 120 min
MChit1	6	315	275	250	200		
	8	330	305	290	250	225	175
	10	340	315	295	260	235	185
MREF	10	300	297	290	270	225	-

Tabla 26 - Viscosidad

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Viscosidad (s) a 5 min
MChit1	6	33
	8	30
	10	34
MREF	10	17

10

Tabla 27 - Tiempo de fraguado

Mortero	Inertizante (%)	Tiempo de fraguado (h/min)
MChit1	6	4 h 00
	8	4 h 00
	10	4 h 30
MREF	10	4 h 40

Ejemplo 8

15

Se ha preparado un mortero MChit2 como se ha descrito anteriormente, pero añadiendo el polímero Chit2 (DS de 0,59) en el agua de pre-humectación en las cantidades indicadas en las tablas 28, 29 y 30 siguientes.

20 Se ha medido el esparcimiento, la viscosidad y el tiempo de fraguado después de la preparación de los morteros MChit2 y MREF como se ha descrito anteriormente. Los resultados se reúnen en las tablas 28, 29 y 30 siguientes.

Tabla 28 - Medición del esparcimiento del mortero

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Esparcimiento (mm)				
		a 5 min	a 15 min	a 30 min	a 60 min	a 90 min
MChit2	10	360	335	325	300	260
MREF	10	300	297	290	270	225

25

Tabla 29 - Viscosidad

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Viscosidad (s)	
		Viscosidad (s) a 5 min	Viscosidad (s) a 30 min
MChit2	10	32	48
MREF	10	17	29

Tabla 30 - Tiempo de fraguado

Mortero	Inertizante (%)	Tiempo de fraguado (h/min)
MChit2	10	4 h 30
MREF	10	4 h 40

30

Ejemplo 9

Se ha preparado después un mortero Mchit3 como se ha descrito anteriormente, pero añadiendo el polímero Chit3 (DS de 1,35) en el agua de pre-humectación en las cantidades indicadas en las tablas 31, 32 y 33 siguientes.

Se ha medido el esparcimiento, la viscosidad y el tiempo de fraguado después de la preparación de los morteros MREF y MChit3 como se ha descrito anteriormente. Los resultados se reúnen en las tablas 31, 32 y 33 siguientes.

Tabla 31 - Medición del esparcimiento del mortero

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Esparcimiento (mm)				
		a 5 min	a 15 min	a 30 min	a 60 min	a 90 min
MChit3	10	330	335	295	255	225
MREF	10	300	297	290	270	225

Tabla 32 - Viscosidad

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Viscosidad (s) a 5 min	Viscosidad (s) a 30 min
MChit3	10	30	56
MREF	10	17	29

Tabla 33 - Tiempo de fraguado

Mortero	Inertizante (%)	Tiempo de fraguado (h/min)
MChit3	10	4 h 30
MREF	10	4 h 40

Ejemplo 10

Se ha preparado un polímero catiónico, denominado Dext7 a partir de dextrina de la siguiente manera. A una solución de dextrina amarilla C*Plus 08011 (17 g es decir 106 mmoles) solubilizada en una solución acuosa NaOH 0,8 M (132,5 ml) bajo atmósfera de nitrógeno a 45°C durante 30 minutos, se ha añadido una solución de GTMAC (cloruro de GlicidilTriMetilAmonio) (71,1 ml es decir 371 mmoles) previamente solubilizada en 18 ml de agua destilada. La reacción se ha dejado en total bajo agitación durante 20 horas a 45°C bajo atmósfera de nitrógeno. La solución, después de haber vuelto a temperatura ambiente, se ha neutralizado con una solución de HCl y después se ha diluido con una solución acuosa NaCl 0,5 M hasta un volumen total de 1 l. Después, se ha ultrafiltrado por ultrafiltración tangencial con una membrana MILLIPORE (límite de corte 1000 g/mol), comercializada por Millipore, en polietersulfona. La ultrafiltración se detuvo cuando la conductividad del filtrado se estabilizó y alcanzó un valor inferior a 10 µS. La solución se liofilizó entonces.

El rendimiento de esta reacción es del 45%. El porcentaje de injerto de los grupos catiónicos por determinación potenciométrica es de 0,85.

Ejemplo 11

Se ha preparado un polímero catiónico, denominado Chit4 a partir de quitosano de la siguiente manera. A una suspensión de quitosano (15 g es decir 87,2 mmoles) dispersada en agua destilada (150 ml) durante una noche a temperatura ambiente, se ha añadido gota a gota bajo agitación GTMAC (cloruro de GlicidilTriMetilAmonio) (165,5 ml es decir 863 mmoles, dado que se trata de una solución acuosa de aproximadamente el 30%) en tres veces con 2 horas de intervalo entre cada adición (58, 58 y 49,5 ml). La reacción se dejó en total bajo agitación durante 10 horas a 85°C. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, el medio de reacción se ha diluido con agua hasta un volumen total de 1 l. Después, se ha ultrafiltrado por ultrafiltración tangencial con una membrana MILLIPORE (cuyo umbral de corte es 1000 g/mol) en polietersulfona. La ultrafiltración se detuvo cuando la conductividad del filtrado se estabilizó y alcanzó un valor inferior a 10 µS. La solución se liofilizó entonces. De esta manera, se aisló el compuesto (20,250 g es decir 45,4 mmoles). El rendimiento de esta reacción es del 52,1%. El grado de injerto de los grupos catiónicos por dosificación potenciométrica es de 1,35.

Ejemplo 12 de comparación

Se ha preparado un polímero catiónico, denominado Hec1 a partir de hidroxietilcelulosa de la siguiente manera. A una solución de hidroxietilcelulosa (17 g es decir 31 mmoles) solubilizada en una solución acuosa NaOH a 0,8 M (132,5 ml) bajo atmósfera de nitrógeno a 45°C durante 30 minutos, se añadió una solución de GTMAC (cloruro de GlicidilTriMetilAmonio) 51 ml es decir 21,8 mmoles) previamente solubilizado en 18 ml de agua destilada. La reacción

se dejó en total bajo agitación durante 20 horas a 45°C bajo atmósfera de nitrógeno. La solución, después de haber sido llevada de vuelta a temperatura ambiente, se neutralizó con una solución de HCl y después se diluyó con una solución acuosa NaCl 0,5 M hasta un volumen total de 1 l. Después, se ultrafiltró por ultrafiltración tangencial con una membrana MILLIPORE (umbral de corte 1000 g/mol) en polietersulfona. La ultrafiltración se detuvo cuando la conductividad del filtrado se estabilizó y alcanzó un valor inferior a 10 µS. La solución se liofilizó entonces.

El rendimiento de esta reacción es del 46%. El porcentaje de injerto de los grupos catiónicos por dosificación potenciométrica es de 1,1.

Se ha preparado un mortero MHec1 como se ha descrito anteriormente, pero añadiendo un 10% en masa de extracto seco de polímero Hec1 después del agua de pre-humectación.

Se ha medido el esparcimiento, la viscosidad y el tiempo de fraguado después de la preparación de los morteros MREF y MHec1 como se ha descrito anteriormente. Los resultados se reúnen en las tablas 34, 35 y 36 siguientes.

Tabla 34 - Medición del esparcimiento del mortero

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Esparcimiento (mm)					
		a 5 min	a 15 min	a 30 min	a 60 min	a 90 min	a 120 min
MHec1	10	340	300	275	235	200	-
MREF	10	300	297	290	270	225	-

Tabla 35 - Viscosidad

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Viscosidad (s) a 5 min
MHec1	10	45
MREF	10	17

Tabla 36 - Tiempo de cuaje

	Dosificación (% de arcilla)	Tiempo de fraguado (h/min)
MHec1	10	4 h 10
MREF	10	4 h 40

La utilización del polímero catiónico Hec1 conduce a unas viscosidades iniciales elevadas. Además, el esparcimiento a 90 minutos es insuficiente.

Ejemplo 13

Se ha preparado un polímero catiónico según un procedimiento que utiliza una reacción de cuaternización. Se han colocado 40 g de quitosano en un Erlenmeyer de 2 l y se han añadido entonces 120 ml de ácido fórmico y después 160 ml de una solución acuosa de formaldehído al 30% y finalmente 720 ml de agua destilada que lleva el volumen total del medio de reacción a 1 l. La solución se calentó después a 70°C bajo agitación magnética durante 5 días. La solución se concentró después a vacío y el pH se lleva a 12 con la ayuda de una solución de NaOH (1 M). A este pH, se forma un gel. Se filtró sobre sinterizado 3 y se lavó abundantemente con agua destilada. El dimetilquitosano (DMC) se solubilizó después en agua a pH igual a 4 (ajustado con la ayuda de una solución HCl a 1 M), se filtró sobre sinterizado y después se purificó por ultrafiltración (sistema Pall Minimate TFF con membrana Oméga 5000 Dalton). Finalmente, se liofilizó el producto. El DMC se cuaternizó después con la ayuda de yodometano. Para evitar la O-metilación, la reacción se efectuó en una mezcla H₂O/DMF. Más precisamente, se ha colocado 20 g de DMC en un Erlenmeyer de 2 l y se han añadido después 500 ml de una mezcla H₂O/DMF (50/50). El conjunto se ha colocado bajo agitación magnética. Se ha añadido entonces una solución de NaOH (4 M) hasta la formación de un gel y después 12 ml de CH₃I. El medio de reacción se agitó entonces vigorosamente durante 48 h a temperatura ambiente. Al final de la reacción, se ha concentrado a vacío y se precipitó el trimetilquitosano (TMC) por tres volúmenes de etanol frío y después se filtró sobre sinterizado. Solubilizado en agua, se ha precipitado una segunda vez con etanol. El producto obtenido se ha solubilizado entonces en una solución de NaCl al 5% para proceder al intercambio de ion y después se ha precipitado de nuevo por 3 volúmenes de etanol. Finalmente, se ha purificado el TMC por ultrafiltración (sistema Pall Minimate TFF con membrana Oméga 5000 Dalton) y después se ha liofilizado. El análisis RMN ¹H ha indicado un porcentaje de cuaternización del 22%.

Ejemplo 14

Se ha preparado un polímero catiónico según un procedimiento que utiliza unas reacciones de oxido-reducción y de aminación reductora.

Se han disuelto 15 g de celulosa (92,5 moles) en 750 ml de agua destilada. Se añadieron 39,59 g de peryodato de sodio (185 mmoles) en 300 ml de agua destilada y 50 ml de propanol. La mezcla se puso bajo agitación magnética durante 100 h protegida de la luz. Después, se filtró sobre Büchner, y se lavó el residuo con agua destilada. El último lavado se realizó con etanol para facilitar el secado de la celulosa, después de la filtración, la celulosa se secó en estufa. Se obtienen 12 g de celulosa oxidada.

Se pusieron 10 g de celulosa oxidada en suspensión en agua. Se añadió un exceso de borohidruro de sodio y se dejó la reacción proseguir durante 48 h a temperatura ambiente. Al ser la celulosa reducida soluble en agua, se purifica por diálisis y se evapora hasta sequedad. Se han obtenido 8,15 g de celulosa reducida, es decir un 80% de rendimiento.

Se han disuelto 20 g de carboximetilcelulosa (CMC) en 700 ml de agua destilada. Se han añadido después 200 ml de una solución acuosa que contiene 30,06 g de peryodato de sodio (140 mmoles) y 50 ml de propanol. Después se ha dejado bajo agitación magnética durante 25 h. Después de detener la reacción, se ha concentrado la solución y se ha filtrado bajo vacío. Se ha dejado que el residuo se seque hasta temperatura ambiente. Se han obtenido 15 g de CMC oxidado.

Se han disuelto 10 g de CMC oxidado en 400 ml de agua destilada bajo agitación magnética. Después, se ha añadido una solución acuosa que contiene 5,04 g de cianoborohidruro de sodio y 3,6 ml de metilamina. La mezcla se ha dejado bajo agitación magnética durante 24 h. Se ha concentrado y filtrado a vacío. Se ha lavado con dimetilacetamida y se ha filtrado de nuevo. El rendimiento de esta reacción es del 67,4%.

Se han disuelto 10 g de CMC aminado (4 mmoles) en una mezcla de 300 ml de DMSO (DiMetil Sulfóxido) y 300 ml de agua. Se han añadido seis equivalentes de yoduro de metilo (24 mmoles) y se ha dejado bajo agitación magnética durante 4 días. Después de detener la reacción, se ha filtrado sobre Büchner, lavado con etanol y secado. Se han obtenido 8 g de producto, es decir un rendimiento del 80%. Se ha formado un grupo amonio cuaternario del CMC aminado.

Ejemplo 15

Se ha preparado un polímero catiónico Dext8 a partir de dextrina amarilla TACKIDEX® C172Y de la siguiente manera. Se han introducido dextrina amarilla (50,3 g al 96% de extracto seco, es decir 0,3 moles de AGU) y una cantidad de sosa al 15% (79,5 g, es decir 0,3 moles) en un reactor de doble envuelta de 1 l, a temperatura ambiente y bajo agitación mecánica durante 15 horas. El medio se ha calentado a 45°C. Se ha introducido progresivamente una cantidad Q_{QUAT188} del QUAT188 seguido por la adición progresiva de sosa al 15%, adición realizada en 5 horas. Una vez terminada esta adición de sosa, la mezcla de reacción se enfrió antes de ser neutralizada con el ácido clorhídrico al 37%.

El producto obtenido se ha ultrafiltrado sobre membrana de polietersulfona de 5 kDa para la purificación. Se han conservado solamente las moléculas cuya masa molecular es superior a 5 kDa. El rendimiento de esta reacción es del 75%. El porcentaje de injerto de los grupos catiónicos por dosificación del porcentaje de nitrógeno es de 0,8.

Se ha preparado un mortero MDext8 como se ha descrito anteriormente, pero añadiendo un 10% en masa de extracto seco de polímero Dext8, después del agua de pre-humectación. Se ha medido el esparcimiento, la viscosidad y el tiempo de fraguado después de la preparación de los morteros MREF y MDext8 como se ha descrito anteriormente. Los resultados se reúnen en las tablas 34, 35 y 36 siguientes.

Tabla 37 - Medición del esparcimiento del mortero

Mortero	Determinación (% de arcilla)	Esparcimiento (mm)					
		a 5 min	a 15 min	a 30 min	a 60 min	a 90 min	a 120 min
M Dext8	10	350	350	350	325	305	265-
MREF	10	300	297	290	270	225	-

Tabla 38 - Viscosidad

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Viscosidad (s) a 5 min
M Dext8	10	16
MREF	10	17

Tabla 39 - Tiempo de fraguado

	Dosificación (% de arcilla)	Tiempo de fraguado (h/min)
M Dext8	10	5 h 15
MREF	10	4 h 40

La utilización del polímero catiónico Dext8 conduce a unas viscosidades iniciales bajas, y un esparcimiento elevado, hasta 120 minutos.

Ejemplo 16

Se ha utilizado como polímero catiónico almidón comercializado bajo la denominación de Hi Cat 985 580T624 por la compañía Roquette.

Se ha preparado una solución de almidón catiónico a partir del polímero catiónico Am1 y de agua. El extracto seco medido es del 9%.

Se ha preparado un mortero MAm1 como se ha descrito anteriormente, pero añadiendo un 10% en masa de extracto seco de almidón catiónico en solución con agua de pre-humectación.

Se ha medido el esparcimiento, la viscosidad y el tiempo de fraguado después de la preparación de los morteros MREF y MAm1 como se ha descrito anteriormente. Los resultados se reúnen en las tablas 40 y 41 siguientes.

Tabla 40 - Medición del esparcimiento del mortero

Mortero	Dosificación (% de arcilla)	Esparcimiento (mm)					
		a 5 min	a 15 min	a 30 min	a 60 min	a 90 min	a 120 min
MAm1	10	100	-	-	-	-	-
MREF	10	300	297	290	270	225	-

Tabla 41 - Tiempo de fraguado

	Dosificación (% de arcilla)	Tiempo de fraguado (h/min)
MAm1	10	3 h 30
MREF	10	4 h 40

La utilización del almidón catiónico Am1 conduce a un esparcimiento demasiado bajo para que el mortero sea manipulable. Este polímero catiónico tiene un peso molecular muy alto (superior a 1000000 g/moles) y no es soluble en agua a temperatura del mortero.

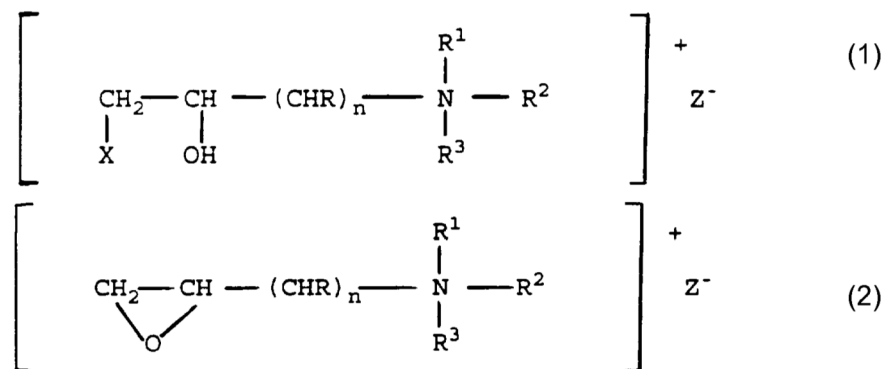
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de inertización de impurezas en unos granulados destinados a la preparación de composiciones hidráulicas o hidrocarbonadas, que comprende una etapa que consiste en añadir a la composición o a uno de sus

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero catiónico es la dextrina amarilla catiónica.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el polímero catiónico es un polisacárido sustituido por unos grupos amina cuaternaria.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que los grupos amina cuaternaria son derivados de un compuesto amina cuaternaria según una de las fórmulas (1) o (2):

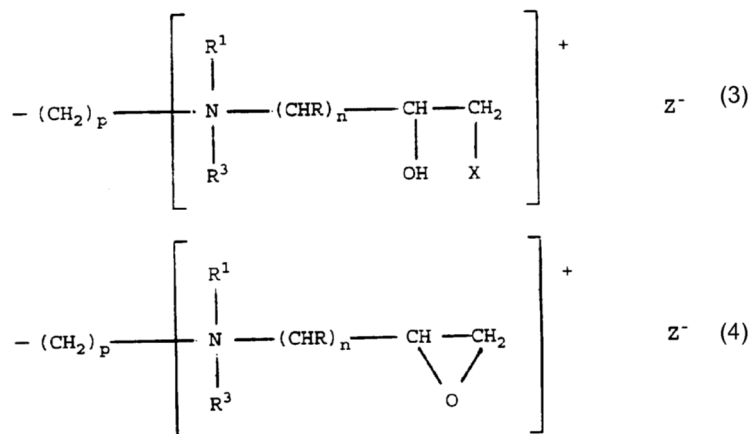


en las que n es un número entero de 1 a 16;

X es un halógeno;

Z es un anión inorgánico u orgánico;

R, R¹, R² y R³, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno el hidrógeno o un radical orgánico, pudiendo R² ser además un grupo según la fórmula (3) o (4):



en las que p es un número entero comprendido entre 2 y 10, y n, R, R¹, R², R³, X y Z son tales como se han definido anteriormente.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que R, R¹, R² y R³ son cada uno el hidrógeno o un grupo alquilo, hidroxialquilo, alquenilo o arilo que comprende hasta 10 átomos de carbono.

6. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que R, R¹, R² y R³ son cada uno hidrógeno.

7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, en el que el compuesto amina cuaternaria se selecciona de entre el grupo que comprende:

- el cloruro de 2,3-epoxipropil-N,N,N-trimetilamonio;
 - el cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil-N,N,N-trimetilamonio;
 - el cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil-N,N,N-dimetiletanolamonio; y
- 5 - el dicloruro de 1,3-bis-(3-cloro-2-hidroxipropil-N,N-dimetilamonio)-N-propano.
8. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el compuesto amina cuaternaria se selecciona de entre el grupo que comprende la betaína, el cloruro de betainilo y el cloruro de betaína.
- 10 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el polímero catiónico tiene un grado de sustitución comprendido entre 0,2 y 2,5.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la composición hidráulica es un hormigón o un mortero.
- 15 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el polímero catiónico se añade por pulverización de una solución acuosa.
- 20 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el polímero se añade en cantera o en planta de hormigón.