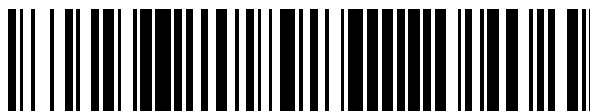


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 067**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/34** (2006.01)

**C04B 24/26** (2006.01)

**C04B 28/02** (2006.01)

**C04B 40/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.03.2012 PCT/US2012/028410**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012 WO12134768**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2012 E 12764535 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 2691450**

54 Título: **Método de tratamiento de agregados de construcción con polímeros catiónicos**

30 Prioridad:

**31.03.2011 US 201113076944**

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

**18.09.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KUO, LAWRENCE L.;  
CHEN, YING y  
KOYATA, HIDEO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 682 067 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**

Método de tratamiento de agregados de construcción con polímeros catiónicos

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al tratamiento de agregados de arena usados para fabricar materiales de construcción, y más particularmente a la mitigación de la arcilla en agregados de construcción usando un polímero catiónico.

10

## Antecedentes de la invención

Se sabe que los agregados de arena usados en la fabricación de materiales de construcción tales como el hormigón pueden contener materiales arcillosos que son perjudiciales para el hormigón y/o para la eficacia de los plastificantes usados en el hormigón.

15

Por ejemplo, las Patentes de los Estados Unidos 6,352,952 y 6,670,415, propiedad del cesionario común de la misma, Jardine et al. describe que ciertas arcillas, que se expandían cuando entraban en contacto con el agua, eran responsables de afectar negativamente a la eficacia de dosificación de los superplastificantes de tipo "EO/PO" (por ejemplo, que contenían grupos óxido de etileno y óxido de propileno). Jardine et al. enseñó que los agentes modificadores de la actividad de la arcilla, tales como los cationes orgánicos (tales como las aminas cuaternarias que tienen una gran afinidad por el intercambio catiónico con la arcilla), se podrían introducir en la arcilla antes, durante o después de la introducción del agua en la arcilla.

20

Como otro ejemplo, en el documento de Estados Unidos No. de serie 11,575,612 (No. de publicación 2007/0287794 A1) y el documento de Estados Unidos No. de serie 1111/575,607 (No. de publicación 2008/0060556 A1), Jacquet et al. describen composiciones y métodos para inertizar arcillas en agregados de arena destinados a usarse en la preparación de hormigón. Las composiciones podrían incluir monómeros que ya contienen un grupo funcional de amina cuaternaria catiónica: tal como dialildialquil amonio, (met) acrilatos cuaternizados de dialquilaminoalquilo y (met) acrilamidas N-sustituido con un dialquilaminoalquilo cuaternizado. Particularmente preferidos eran los polímeros catiónicos obtenidos por policondensación de dimetilamina y epíclorohidrina.

25

30

El documento EP 2055387 A1 describe un método de producción una sustancia arcillosa y una mezcla de agregados, y un método para separar sustancias arcillosas de agregados que se utilizan para construir mortero.

35

El documento WO 2010/133886 A1 describe un método de producción de paneles de construcción de yeso.

El documento WO 2001/05851 A1 describe nuevos polímeros ramificados o reticulados que contienen haluro de (met) acrilamidopropiltrimetilamonio; ácido (met)acrílico o ácido 2-(met)acrilamido-2-metilpropano sulfónico; metilén bis-acrilamida y similares; y un (met)acrilato de alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub>, y su uso en operaciones de fabricación de papel, perforación de pozos subterráneos y cementación de pozos.

40

## Resumen de la invención

La presente invención se refiere al tratamiento de agregados portadores de arcilla que se usan en la preparación de hormigón, mortero y asfalto, y particularmente al uso de un polímero obtenido por polimerización de ciertos componentes monoméricos, como será más particularmente descrito a continuación.

45

El uso del polímero puede conducir a la mejora de las propiedades en las composiciones cementosas, tales como la capacidad de trabajo sin aumentar la demanda de agua, y a la reducción del esfuerzo necesario para lavar y eliminar la arcilla.

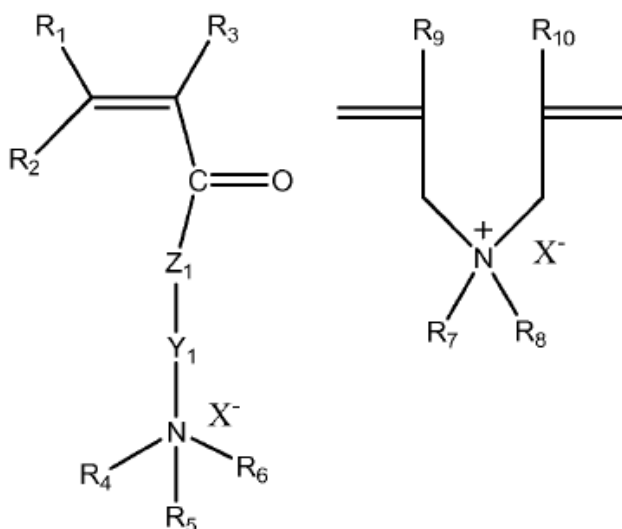
50

Un método de ejemplo de la presente invención de tratamiento de agregados portadores de arcilla usados en materiales de construcción comprende: introducir agregados de arena portadores de arcilla, en una cantidad de 3% a 60% basado en el peso seco de dicha arcilla, un polímero catiónico modificado de manera hidrófoba obtenido a partir de los siguientes componentes monoméricos:

55

(A) en una cantidad de 60 - 98 por ciento en moles, un monómero catiónico seleccionado de vinilpiridina cuaternizada u otro monómero catiónico representado por las siguientes estructuras

60



en la que

- 5 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan cada uno independientemente hidrógeno, -CH<sub>3</sub> o -COOH;  
 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> representan cada uno independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;  
 R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> representan cada uno independientemente hidrógeno o -CH<sub>3</sub>;  
 10 Z<sub>1</sub> representa -O- o -NH-;  
 Y<sub>1</sub> representa -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>- o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y  
 15 X representa un haluro, pseudohaluro o sulfato;

(B) en una cantidad de 2-40 por ciento en moles, un monómero hidrófobo, esencialmente insoluble en agua, seleccionado del grupo que consiste en acetato de vinilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, estireno y sus derivados, ésteres de vinilo de fórmula CH<sub>2</sub>=CH-O-R<sub>11</sub> en la que R<sub>11</sub> es un radical hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado de 1 a 12 carbonos, ésteres o amidas de fórmula H<sub>2</sub>C=CR<sub>12</sub>-CO-Z<sub>2</sub>-R<sub>13</sub> en la que R<sub>12</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>, Z<sub>2</sub> es -O- o -NH- y R<sub>13</sub> son radicales hidrocarburo saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen desde 1 a 18 átomos de carbono; y

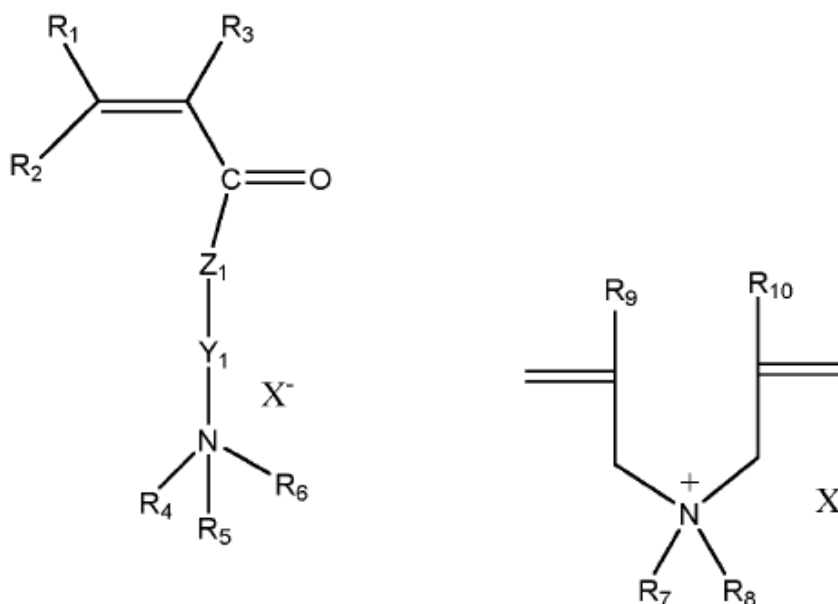
(C) en una cantidad de 0 - 20 por ciento en moles, un monómero soluble en agua seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, alquil o dialquil acrilamida de metacrilamida, poli (óxido de alquileo) acrilato, poli (óxido de alquileo) metacrilato y poli (óxido de alquileo) éter.

La presente invención también proporciona una composición de agregado que comprende:

30 una pluralidad de agregados de arena portadores de arcilla y al menos un copolímero obtenible a partir de los componentes monoméricos (A), (B) y opcionalmente (C), de la siguiente manera:

(A) en una cantidad de 60-98 por ciento en moles, un monómero catiónico seleccionado de vinilpiridina cuaternizada u otro monómero catiónico representado por las siguientes estructuras

35



en la que

5 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan cada uno independientemente hidrógeno, -CH<sub>3</sub> o -COOH;

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> representan cada uno independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> representan cada uno independientemente hidrógeno o -CH<sub>3</sub>;

10

Z<sub>1</sub> representa -O- o -NH-;

Y<sub>1</sub> representa -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>- o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y

15

X representa un haluro, pseudohaluro o sulfato;

(B) en una cantidad de 2 - 40 por ciento en moles, un monómero hidrófobo, esencialmente insoluble en agua, seleccionado del grupo que consiste en acetato de vinilo, acilonitrilo, metacilonitrilo, estireno y sus derivados, éteres de vinilo de fórmula CH<sub>2</sub>=CHO-R<sub>11</sub> en la que R<sub>11</sub> es un radical hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado de 1 a 12 carbonos, ésteres o amidas de fórmula H<sub>2</sub>C=CR<sub>12</sub>-CO-Z<sub>2</sub>-R<sub>13</sub> en la que R<sub>12</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>, Z<sub>2</sub> es -O- o -NH- y R<sub>13</sub> son radicales hidrocarburo saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen desde 1 a 18 átomos de carbono; y

20

(C) en una cantidad de 0 - 20 por ciento en moles, un monómero soluble en agua seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, alquil o dialquil acrilamida de metacrilamida, poli (óxido de alquilen) acrilato, poli (óxido de alquilen) metacrilato y poli (óxido de alquilen) éter.

25

La composición de agregado se puede combinar con un aglutinante de cemento para formar un mortero u hormigón, o combinarse con una composición asfáltica para proporcionar composiciones de asfalto, y se puede usar generalmente para formar composiciones de materiales de construcción. La composición de agregado se puede combinar alternativamente con uno o más productos químicos de mezcla convencionales, tales como una mezcla de reductor de agua (por ejemplo, superplastificante); y puede contener tanto un aglutinante de cemento como un reductor de agua.

30

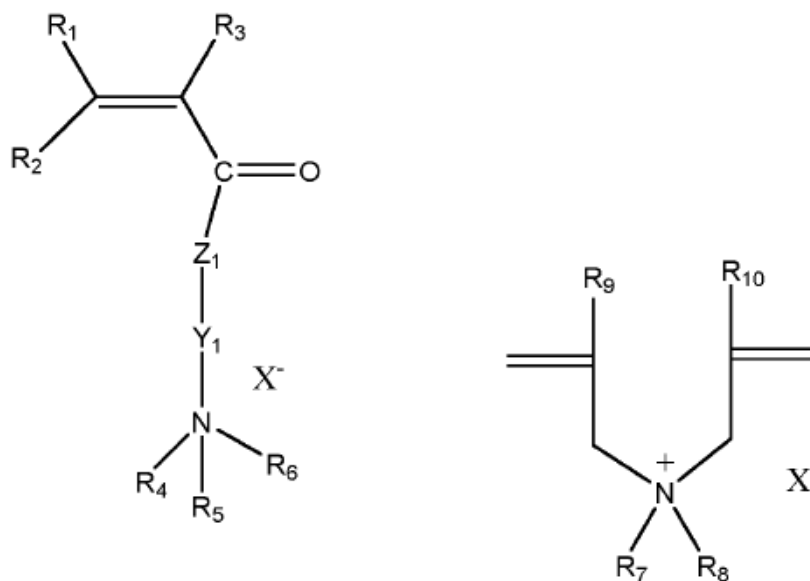
35 La presente invención también proporciona composiciones de mezcla que comprenden:

(i) una mezcla reductora de agua o superplastificante; y

(ii) al menos un copolímero obtenido a partir de los componentes monoméricos (A), (B) y opcionalmente (C), de la siguiente manera:

40

(A) en una cantidad de 60 - 98 por ciento en moles, un monómero catiónico seleccionado de vinilpiridina cuaternizada u otro monómero catiónico representado por las siguientes estructuras



en la que

5  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  representan cada uno independientemente hidrógeno,  $-CH_3$  o  $-COOH$ ;

$R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  y  $R_8$  representan cada uno independientemente un grupo alquilo  $C_1$ - $C_4$ ;

$R_9$  y  $R_{10}$  representan cada uno independientemente hidrógeno o  $-CH_3$ ;

10  $Z_1$  representa  $-O-$  o  $-NH-$ ;

$Y_1$  representa  $-CH_2CH(OH)CH_2-$  o un grupo alquilo  $C_1$ - $C_6$ ; y

15  $X$  representa un haluro, pseudohaluro o sulfato;

(B) en una cantidad de 2 - 40 por ciento en moles, un monómero hidrófobo, esencialmente insoluble en agua, seleccionado del grupo que consiste en acetato de vinilo, acrilonitrilo, estireno y sus derivados, éteres de vinilo de fórmula  $CH_2=CH-OR_{11}$  en la que  $R_{11}$  es un radical hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado de 1 a 6 carbonos, ésteres o amidas de fórmula  $H_2C=CR_{12}-CO-Z_2-R_{13}$  en la que  $R_{12}$  es hidrógeno o alquilo  $C_1$  a  $C_3$ ,  $Z_2$  es  $-O-$  o  $-NH-$  y  $R_{13}$  son radicales hidrocarburo saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen desde 1 a 8 átomos de carbono; y

(C) en una cantidad de 0 - 20 por ciento en moles, un monómero soluble en agua seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, alquil o dialquil acrilamida de metacrilamida, poli (óxido de alquileo) acrilato, poli (óxido de alquileo) metacrilato y poli (óxido de alquileo) éter.

Las composiciones de mezclas de ejemplo de la invención se pueden introducir en agregados portadores de arcilla en o después de la cantera o procesamiento en una mina de agregados, o antes o en la planta de mezcla de hormigón, donde los agregados se combinan con cemento para proporcionar composiciones de mortero u hormigón.

Otras realizaciones de ejemplo de la invención comprenden el polímero catiónico modificado de manera hidrófoba descrito anteriormente obtenido a partir de los componentes monoméricos (a) a (c) en combinación con cemento y agregado (por ejemplo, hormigón).

35 Otras ventajas y características de la invención se describirán con más detalle.

Descripción detallada de realizaciones de ejemplo

La presente invención se refiere a un método y a composiciones de tratamiento de arcillas en agregados de arena destinados a materiales de construcción usando un polímero catiónico modificado de manera hidrófoba, así como a composiciones cementosas y de cemento, composiciones de agregados y composiciones de hormigón que contienen polímero catiónico modificado de forma hidrófoba.

Las arcillas pueden ser arcillas hinchables del tipo 2: 1 (tales como arcillas tipo esmectita) o también de tipo 1: 1 (tal como caolinita) o del tipo 2: 1: 1 (tal como clorita). El término "arcillas" se refiere a silicatos de aluminio y/o magnesio,

que incluyen filosilicatos que tienen una estructura laminar, pero este término también puede referirse a arcillas que no tienen tales estructuras, tales como arcillas amorfas. La presente invención no está limitada a arcillas hinchables, que se ha visto que absorben superplastificantes EO/PO como se mencionó anteriormente en los antecedentes, sino que también incluye el uso de arcillas que pueden afectar directamente las propiedades de los materiales de construcción ya sea en estado húmedo o endurecido. Las arcillas que se encuentran comúnmente en las arenas incluyen, por ejemplo, montmorillonita, illita, caolinita, moscovita y clorita. Estos también se incluyen en los métodos y composiciones de la invención.

Las arenas portadoras de arcilla que se tratan mediante el método de la presente invención se pueden usar en materiales cementosos, ya sean hidratables o no, y tales materiales cementosos incluyen hormigón, mortero y asfalto, que se pueden usar en construcciones estructurales y aplicaciones de construcción, carreteras, fundaciones, aplicaciones de ingeniería civil, así como en aplicaciones vaciado de antemano y de prefabricación.

El término "arena" como se usa en este documento significará y se referirá a partículas agregadas generalmente usadas para materiales de construcción tales como hormigón, mortero y asfalto, y esto por lo general involucra partículas granulares de tamaño promedio entre 0 y 8 mm, preferiblemente entre 2 y 6 mm. Los agregados de arena pueden comprender minerales calcíferas, silíceas o de calizas silíceas. Tales arenas pueden ser arena natural (por ejemplo, derivadas de depósitos glaciales, aluviales o marinos que están por lo general erosionadas de modo que las partículas tienen superficies lisas) o pueden ser del tipo "fabricado" fabricadas usando trituradores mecánicos o dispositivos de trituración.

Los materiales de construcción en los que se usa arena incluyen composiciones cementosas hidratables, tales como mortero y hormigón, y también pueden implicar composiciones de asfalto.

El término "cemento" como se usa en este documento incluye cemento hidratable y cemento Portland que se produce mediante pulverización del Clinker que consiste en silicatos de calcio hidráulicos y una o más formas de sulfato de calcio (por ejemplo, yeso) como un aditivo intercalado. Por lo general, el cemento Portland se combina con uno o más materiales cementosos suplementarios, tales como cemento Portland, ceniza volante, escoria granulada de alto horno, piedra caliza, puzolanas naturales, o mezclas de los mismos, y se proporcionan como una mezcla. El término "cementoso" se refiere a materiales que comprenden cemento Portland o que de otro modo funcionan como un aglutinante para contener agregados finos (por ejemplo, arena), agregados gruesos (por ejemplo, grava triturada) o mezclas de los mismos.

Se entiende que el término "hidratable" se refiere a cemento o materiales cementosos que se endurecen por interacción química con agua. El Clinker de cemento Portland es una masa parcialmente fusionada compuesta principalmente de silicatos de calcio hidratables. Los silicatos de calcio son esencialmente una mezcla de silicato de tricalcio ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  "C<sub>3</sub>S" en la notación química del cemento) y silicato dicálcico ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  "C<sub>2</sub>S") en el que el primero es la forma dominante, con cantidades menores de aluminato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , "C<sub>3</sub>A") y aluminoferrita tetracálcica ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , "C<sub>4</sub>AF"). Véase, por ejemplo, Dodson, Vance H., Hormigón Admixtures (Van Nostrand Reinhold, New York NY 1990), página 1.

El término "hormigón" se usará en este documento en general para referirse a una mezcla cementosa hidratable que comprende agua, cemento, arena, usualmente un agregado grueso tal como gravilla triturada, y mezcla (s) química (s) opcional (es).

Como se usa en este documento, el término "copolímero" o "polímero" como se usa en este documento se refiere a compuestos que contienen al menos dos componentes monoméricos diferentes (designados como "A" y "B") y opcionalmente al menos tres componentes monoméricos diferentes (más monómero opcional designado como "C").

Los polímeros de la invención se preparan preferiblemente mediante técnicas de polimerización por adición convencionales tales como polimerización por radicales. Preferiblemente, la polimerización se realiza en solución acuosa usando un iniciador de radicales libres soluble en agua que incluye peróxidos, tales como peróxido de hidrógeno; persulfatos, tales como persulfato de amonio, sodio o potasio; e iniciadores azo solubles en agua. Preferiblemente, el intervalo de peso molecular del polímero es 1000 - 100,000; más preferiblemente 2,000 - 60,000; y más preferiblemente el intervalo de peso molecular es de 5,000 a 50,000.

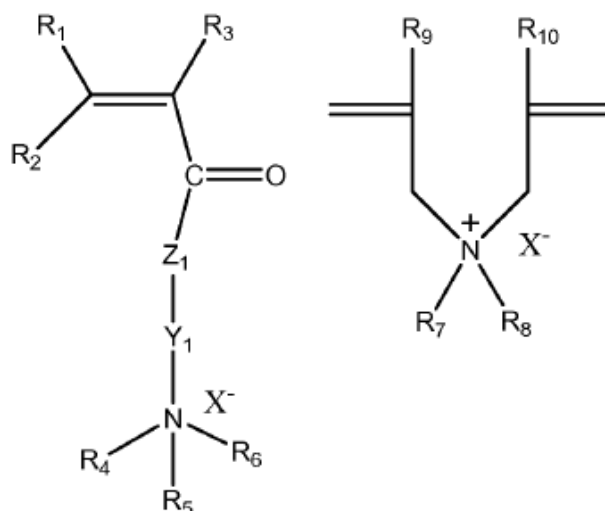
Como se resume anteriormente, los métodos de ejemplo de la presente invención implican introducir el polímero en agregados portadores de arcilla en una cantera o planta de extracción, donde el agregado se fabrica o lava, o el polímero se puede introducir en los agregados portadores de arcilla en una planta mezcladora de hormigón, donde el cemento y los agregados se combinan para formar un mortero un hormigón hidratable. En otros métodos de ejemplo, el polímero también se puede añadir directamente al mortero u hormigón, por separado o juntos o en mezcla con una o más mezclas convencionales. Tales mezclas convencionales pueden incluir, por ejemplo, sulfonato de lignina, condensado de naftaleno sulfonato formaldehído (NSFC), condensado de melamina sulfonato formaldehído (MSFC), polímeros de peine de policarboxilato, gluconato, retardantes de fraguado, retardantes de fraguado, antiespumantes, agentes de arrastre de aire, agentes de superficie activa, o mezclas de los mismos.

De las mezclas, se prefieren los denominados polímeros de tipo EO/PO, que tienen grupos óxido de etileno ("EO") y/u óxido de propileno ("PO") y grupos policarboxilato. Los dispersantes de cemento contemplados para uso en la invención incluyen polímeros EO/PO y polímeros de peine EO/PO, como se describe por ejemplo en las Patentes de los Estados Unidos 6,352,952 B1 y 6,670,415 B2 de Jardine et al., que menciona los polímeros descritos en la Patente de los Estados Unidos 5,393,343 asignada a W. R. Grace & Co.-Conn. Estos polímeros están disponibles en Grace bajo el nombre comercial "ADVA®". Otro ejemplo de polímero dispersante de cemento, que también contiene grupos EO/PO, se obtiene por polimerización de anhídrido maleico y un polialquileno polimerizado etilénicamente, como se describe en la Patente de los Estados Unidos 4,471,100. Además, los polímeros dispersantes de cemento que contienen grupos EO/PO se muestran en la Patente de los Estados Unidos 6,569,234 B2 y la Patente de los Estados Unidos 5,661,206. La cantidad de tales dispersantes de cemento de policarboxilato usados dentro del hormigón puede estar de acuerdo con el uso convencional (por ejemplo, del 0.05% al 0.25% basado en el peso del polímero activo al peso del material cementoso).

De este modo, las composiciones de mezcla de ejemplo de la invención comprenden: el polímero descrito anteriormente y al menos un dispersante de cemento de policarboxilato, que es preferiblemente un polímero de peine de policarboxilato que tiene grupos EO y PO, como se describió anteriormente.

Como se resume anteriormente, un método de ejemplo de la presente invención comprende: introducir agregados de arena portadores de arcilla, en una cantidad de 3% a 60% basado en el peso de arcilla tratada, al menos un polímero obtenido a partir de componentes monoméricos (A), (B) y opcionalmente (C), de la siguiente manera:

(A) en una cantidad de 60 - 98 por ciento en moles, un monómero catiónico seleccionado de vinilpiridina cuaternizada u otro monómero catiónico representado por las siguientes estructuras



en la que

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan cada uno independientemente hidrógeno, -CH<sub>3</sub> o -COOH;

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> representan cada uno independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> representan cada uno independientemente hidrógeno o -CH<sub>3</sub>;

Z<sub>1</sub> representa -O- o -NH-;

Y<sub>1</sub> representa -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>- o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y

X representa un haluro, pseudohaluro o sulfato;

(B) en una cantidad de 2 - 40 por ciento en moles, un monómero hidrófobo, esencialmente insoluble en agua, seleccionado del grupo que consiste en acetato de vinilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, estireno y sus derivados, éteres de vinilo de fórmula CH<sub>2</sub>=CH-O-R<sub>11</sub> en la que R<sub>11</sub> es un radical hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado de 1 a 6 carbonos, ésteres o amidas de fórmula H<sub>2</sub>C=CR<sub>12</sub>-CO-Z<sub>2</sub>-R<sub>13</sub> en la que R<sub>12</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>, Z<sub>2</sub> es -O- o -NH- y R<sub>13</sub> son radicales hidrocarburo saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen desde 1 a 18 carbonos; y

(C) en una cantidad de 0 - 20 por ciento en moles, un monómero soluble en agua seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, alquil o dialquil acrilamida de metacrilamida, poli (óxido de alquileo) acrilato, poli (óxido de alquileo) metacrilato y poli (óxido de alquileo) éter.

5 El componente monomérico (A) se puede elegir, por ejemplo, de una lista que incluye cloruro de dialil dimetil amonio (DADMAC), cloruro de 2-acriloiloxietil trimetil amonio (AETAC), cloruro de 2-metacriloiloxietil trimetil amonio (METAC), cloruro de acrilamidopropil trimetil amonio (APTMAC), cloruro de metacrilamido propil trimetilamónio (MPTMAC), N-vinilpiridina cuaternizada, 2-vinilpiridina cuaternizada, 4-vinilpiridina cuaternizada.

10 Como se menciona anteriormente con respecto al primer componente monomérico, "X" puede representar un haluro, pseudohaluro o un sulfato. Los haluros preferidos son cloruro y bromuro. Un pseudohaluro es un anión que comparte características estructurales y electrónicas comunes con los haluros. Los ejemplos incluyen cianuro, tiocianato, azidotiocarbonato, selenocianato, telurocianato, cianato, azida y sus isómeros estructurales.

15 El componente monomérico (B) se puede elegir, por ejemplo, de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, pivalato de vinilo, butirato de vinilo, metacrilato de vinilo, laurato de vinilo, decanoato de vinilo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-tert-butilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, vinil etil éter, vinil propil éter, vinil butil éter, vinil isooctil éter, vinil 2-etilhexil éter, vinil dodecil éter, metil (met) acrilato, etil (met) acrilato, butil (met) acrilato, hexil (met) acrilato, 2-etilhexil (met) acrilato, octil (met) acrilato, isodecil (met) acrilato, decil (met) acrilato, lauril (met) acrilato, dodecil (met) acrilato, tetradecil (met) acrilato, hexadecil (met) acrilato, octadecil (met) acrilato, N-dodecil (met) acrilamida, N-tert-octil (met) acrilamida, y N-1-hexil (met) acrilamida.

25 El componente monomérico (C) se puede elegir, por ejemplo, de un grupo que incluye acrilamida, metacrilamida, N-metil acrilamida, N-metil metacrilamida, N-metilol acrilamida, N-metilol metacrilamida, N-isopropilacrilamida, N, N-dimetilacrilamida, N, N-dimetilmetacrilamida, N-vinilpirrolidona, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, N-vinilpiridina, poli (óxido de alquileo) acrilato, poli (óxido de alquileo) metacrilato y poli (óxido de alquileo) éter.

30 En las realizaciones preferidas de la invención, la relación molar (A: B) del componente monomérico (A) al componente monomérico (B) es de 0.60:0.40 a 0.98:0.02; y, más preferiblemente, la relación molar (A:B) es 0.75:0.25 a 0.95:0.05.

En otras realizaciones preferidas,  $R_7$  y  $R_8$  del polímero descrito anteriormente son  $-CH_3$ ; y  $R_9$  y  $R_{10}$  de dicho polímero son hidrógeno.

35 En otras realizaciones preferidas,  $Z_1$  es oxígeno y  $Y_1$  es  $-CH_2CH_2-$ .

En otras realizaciones más,  $Z_1$  es  $-NH-$  y  $Y_1$  es  $-CH_2CH_2CH_2-$ .

40 En otras realizaciones de la invención, el polímero descrito anteriormente puede contener dos o más componentes monoméricos que están representados ambos por la estructura del primer monómero (A). En otras realizaciones de la invención, el polímero puede contener dos o más componentes monoméricos que están representados ambos por la estructura del segundo monómero (B).

45 En realizaciones preferidas de la invención, el polímero tiene una viscosidad Brookfield de 5 a 500 Centipoise (en lo sucesivo "cps") a una solución acuosa al 30% en peso a 20 grados C; y, más preferiblemente, el polímero tiene una viscosidad Brookfield de 10 a 200 cps a una solución acuosa al 30% en peso a 20 grados C.

50 Preferiblemente, en los métodos y composiciones de la invención, la cantidad del polímero introducido en la arcilla es de 5% a 40%, y más preferiblemente de 8% a 20% en peso, basado en el peso de la arcilla que se trata.

55 En un método de ejemplo de la invención, la arena tratada por el polímero se puede combinar luego con los componentes para hacer hormigón, mortero o asfalto. La presente invención también se refiere a hormigón, mortero o asfalto que contiene la arena, la arcilla y el polímero descrito anteriormente. El polímero se puede introducir en la arena por aplicación a los agregados portadores de arcilla en la cantera o mina, o en la planta de mezcla de hormigón donde los agregados se combinan con cemento para formar mortero o hormigón hidratable. El polímero se puede incorporar a los agregados en la planta de mezcla de hormigón antes de que se añada el aglutinante de cemento, o en un mortero u hormigón seco o húmedo.

60 De este modo, la invención también proporciona mezclas químicas que contienen el polímero descrito anteriormente así como para agregar composiciones, composiciones cementosas y composiciones de hormigón que contienen el polímero catiónico modificado de manera hidrófoba. Se contempla que las mezclas químicas convencionales se pueden usar en combinación con el polímero descrito anteriormente en métodos de ejemplo, composiciones de mezcla, composiciones cementosas, composiciones de agregados y composiciones de hormigón de la invención.

65 Tales mezclas convencionales pueden incluir, por ejemplo, sulfonato de lignina, condensado de naftaleno sulfonato formaldehído (NSFC), condensado de melamina sulfonato formaldehído (MSFC), dispersantes de cemento de



polímero de policarboxilato (tales como el tipo óxido de etileno/óxido de propileno (EO/PO) descrito anteriormente), gluconato, retardantes de fraguado, aceleradores de fraguado, antiespumantes, agentes de arrastre de aire, agentes de superficie activa, o mezclas de los mismos.

5 Por consiguiente, la presente invención también proporciona composiciones de mezclas químicas que comprenden el polímero mencionado anteriormente en combinación con al menos una mezcla convencional, tales como mezcla reductora de aguas (por ejemplo, superplastificantes), antiespumantes, agentes de arrastre de aire, surfactantes o mezclas de los mismos.

10 Las composiciones cementosas y de cemento ventajosas, las composiciones de agregados y las composiciones de hormigón de la invención contienen el polímero catiónico modificado de manera hidrófoba derivado de los componentes monoméricos (A), (B) y opcionalmente (C) antes mencionados. De este modo, las composiciones cementosas de ejemplo de la invención comprenden al menos un aglutinante de cemento hidratable en combinación con el polímero descrito anteriormente de tratamiento de arcilla, y opcionalmente agregados que contienen arcilla que requiere el tratamiento descrito en este documento. Las composiciones de agregados de ejemplo de la invención comprenden agregado de arena en combinación con el polímero catiónico modificado de manera hidrófoba descrito anteriormente. El agregado de arena puede contener arcilla que requiere tratamiento por el polímero catiónico modificado de manera hidrófoba descrito anteriormente, o se puede añadir al agregado de arena que contiene la arcilla que requiere dicho tratamiento. Las composiciones de hormigón de ejemplo de la invención comprenden un agregado que contiene la arcilla que requiere el tratamiento, el cemento y el polímero catiónico modificado de manera hidrófoba descrito anteriormente.

25 Aunque la invención se describe en este documento usando un número limitado de realizaciones, estas realizaciones específicas no pretenden limitar el alcance de la invención como se describe y reivindica en este documento. Existen modificaciones y variaciones de las realizaciones descritas. Más específicamente, los siguientes ejemplos se dan como una ilustración específica de las realizaciones de la invención reivindicada. Se debe entender que la invención no está limitada a los detalles específicos expuestos en los ejemplos. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como en el resto de la especificación, están expresados en porcentajes a menos que se especifique lo contrario.

30 Ejemplo 1

35 Se transfirieron una solución acuosa de monómero de cloruro de dialil-dimetil-amonio (DADMAC) (78.8 g, 65% de sustancia activa), n-propanol (40 ml) y agua destilada (50 ml) a un matraz de 500 ml equipado con un condensador. un agitador mecánico, un termopar y una entrada de nitrógeno. El sistema se purgó con gas nitrógeno para eliminar el aire, y la temperatura de la solución se aumentó a 70 grados C. En el matraz, se adicionaron tres soluciones, 55 g de solución acuosa de monómero DADMAC (65% activo), una solución de 1 ml de ácido 3 mercaptopropiónico, 11 g de 2-etoxilo acrilato (2-EHA, 11 g) en 49 ml de n-propanol, y 40 ml de solución acuosa de persulfato de amonio (9.12 g) en el matraz simultáneamente durante un período de 8 horas. Después de la adición, la reacción se mantuvo a 70 °C durante 12 horas, luego se detuvo por enfriamiento a temperatura ambiente. El material resultante se llama polímero A.

Usando el mismo procedimiento, los siguientes polímeros se sintetizaron y resumieron en la tabla 1.

45 Tabla 1

Polímeros catiónicos sintetizados mediante el procedimiento descrito en el ejemplo 1				
	DADMAC (% en peso)	Monómero hidrófobo		Viscosidad Brookfield <sup>b)</sup>
		Tipo <sup>a)</sup>	% en peso	
Polímero A	78	2-EHA	22	48
Polímero B	89	2-EHA	11	21
Polímero C	74	t-BA	26	104
Polímero D	84	t-BA	16	65
Polímero E	92	t-BA	8	31
Polímero F	95	BMA	5	NA
Polímero G	95	MMA	5	NA
Referencia-1	100	ninguno	0	36

a) 2-EHA: acrilato de 2-etilhexilo; t-BA: acrilato de tert-butilo; BMA, metacrilato de n-butilo; MMA: metacrilato de metilo

b) La viscosidad Brookfield se midió a una solución al 30% en peso, a 20 °C usando el husillo S61 en el viscosímetro Brookfield modelo DV-II +.

Ejemplo 2

Se sintetizó otro polímero de ejemplo (Polímero H) de la siguiente manera. Se cargó agua desgasificada (50 ml) y n-propanol (50 ml) en un matraz de 500 ml equipado con un condensador, un agitador mecánico, un termopar y una entrada de nitrógeno. El sistema se purgó luego con gas nitrógeno y se calentó a 70 °C. En el matraz, tres soluciones, 112.5 g de solución acuosa de monómero de cloruro de 2-(metacrililoiloxi) etiltrimetilamonio (METAC) (80% en peso de activo), una solución de 1 ml de ácido 3-mercaptopropiónico, 10 g de acrilato de t-butilo ( t-BA) en 50 ml de n-propanol, y 40 ml de solución acuosa de persulfato de amonio (7.77 g) se añadieron al matraz simultáneamente durante un período de 8 horas. Después de la adición, la reacción se mantuvo a 70 °C, durante 12 horas luego se detuvo por enfriamiento a temperatura ambiente. El material resultante se llama Polímero H.

Usando el procedimiento descrito anteriormente, los siguientes polímeros se sintetizaron y resumieron en la tabla 2.

Tabla 2

Polímero catiónico sintetizado mediante el procedimiento descrito en el ejemplo 2.			
	METAC (% en peso)	t-BA (% en peso)	Viscosidad Brookfield <sup>a)</sup>
Polímero H	90	10	26
Polímero I	95	5	22
Referencia-2	100	0	15

a) Se midió la viscosidad de Brookfield a una solución al 30% en peso, a 20°C usando un husillo S61 en un viscosímetro Brookfield modelo DV-II +.

Ejemplo 3

Los efectos de los polímeros A, B, C, D y E sobre la capacidad de trabajo del mortero se probaron frente a la referencia-1, que es un homopolímero de DADMAC sintetizado usando el mismo procedimiento. Los resultados de la prueba de mortero se ilustran en la tabla 2. El mortero se preparó de la manera tradicional y se formuló de la siguiente manera para una dosis de tratamiento del 10% en peso: arena (1350 g), cemento (650 g), montmorillonita sódica (2,7 g), agua ( 240 g), 1.95 g de 40% en peso de un superplastificante de policarboxilato acuoso (0.12% de sustancia activa en peso de cemento) y 2.7 g de solución de polímero acuoso al 10% en peso de esta invención. La solución acuosa de polímero de esta invención se añadió a una mezcla premezclada de montmorillonita sódica y arena, seguido de la adición de agua de cemento y superplastificante de policarboxilato. La capacidad de trabajo del mortero se determinó midiendo el asentamiento y el flujo y se calculó mediante la siguiente ecuación, capacidad de trabajo=asentamiento + (flujo 1 + flujo 2)/2 -100.

Tabla 3

Prueba de capacidad de trabajo del mortero

	% en peso sobre montmorillonita sódica	proporción w/c	Capacidad de trabajo (mm)
Polímero A	10	0.37	215
Polímero B	10	0.37	181
Polímero C	10	0.37	178
Polímero D	10	0.37	190
Polímero E	10	0.37	198
Referencia- 1	10	0.37	178
Polímero A	25	0.36	208
Polímero B	25	0.36	227
Polímero C	25	0.36	209
Polímero D	25	0.36	241
Polímero E	25	0.36	231
Referencia-1	25	0.36	190

Como se muestra en la tabla 3, a la misma proporción w/c y a la dosificación del polímero, los polímeros A, B, C, D y E modificados de manera hidrófoba presentaron mayor capacidad de trabajo en comparación con el polímero no modificado (Referencia-1), indicando la efectividad de estos materiales como agentes mitigantes de la arcilla.

Ejemplo 4

El rendimiento de los polímeros F y G se evaluó mediante prueba de mortero. Se empleó el procedimiento de prueba del ejemplo 3 excepto que se midió la capacidad de trabajo en función del tiempo. Los resultados del rendimiento de la capacidad de trabajo del mortero de los morteros que contienen los polímeros se resumen a continuación en la tabla 4.

Tabla 4

	% en peso en montmorillonita sódica	Prueba de capacidad de trabajo del mortero		
		Capacidad de trabajo (mm)		
		4 min.	30 min.	60 min.
Polímero F	6 %	203	158	85
Polímero G	6 %	215	153	81
Referencia-1	6 %	206	138	60
Referencia	0	140	30	20

Los resultados en la tabla 4 indican que el polímero de esta invención mejora claramente la retención de la capacidad de trabajo del mortero.

5

Ejemplo 5

El rendimiento del polímero I se evaluó mediante una prueba de mortero contra la referencia-2 siguiendo el protocolo de prueba descrito en el ejemplo 3, excepto que el polímero de esta invención se usó al 15 por ciento en peso basado en el peso de montmorillonita sódica. Los resultados del rendimiento de la capacidad de trabajo del mortero se muestran a continuación en la tabla 5.

10

Tabla 5

	Prueba de capacidad de trabajo del mortero		
	Capacidad de trabajo (mm)		
	9 min.	30 min.	60 min.
Polímero I	290	223	165
Referencia-2	257	199	135

Como se muestra en la tabla 5, se vio que la incorporación de monómeros hidrófobos mejoraba la capacidad de trabajo del mortero.

15

Ejemplo 6

Los efectos de los polímeros B y D sobre la depresión del hormigón se ensayaron frente a la referencia-1, que es un homopolímero de DADMAC.

20

El hormigón se preparó de la manera tradicional de la siguiente manera: arena (1374 lb/yard<sup>3</sup>), piedra (1800 lb/yard<sup>3</sup>), cemento X (cemento Portland ordinario, 658 lb/yard<sup>3</sup>), agua (42% en peso basado en cemento), montmorillonita sódica (2.75 lb/yard<sup>3</sup>), superplastificante de policarboxilato (0.135% de activo en peso de cemento), y los polímeros de esta invención se añadieron al 30% en peso de activo basado en el peso de montmorillonita sódica. La arena se mezcló con montmorillonita sódica y luego se mezcló con el polímero catiónico antes de mezclarlo en el hormigón. El rendimiento de la arena que contiene los polímeros se muestra a continuación en la tabla 6.

25

Tabla 6

	Prueba de asentamiento de hormigón		
	Asentamiento de hormigón (pulgadas) en		
	9 min	30 min	50 min
Polímero B	24.50	19.25	16.25
Polímero D	24.75	19.25	16.75
Referencia-1	21.75	18.00	NA

Como se muestra en la tabla 6, tanto el polímero B como el D superaron a la referencia-1 al proporcionar un asentamiento inicial más alto y una mayor caída a lo largo del tiempo.

Ejemplo 7

35

Los efectos de los polímeros B y D sobre el asentamiento del hormigón y la retención de asentamiento también se evaluaron frente a la referencia-1 usando un cemento diferente. Se empleó el protocolo de prueba del ejemplo 6, excepto que el cemento X se reemplazó con cemento Y, también un OPC.

40

Tabla 7

Entrada	Prueba de asentamiento de hormigón		
	Asentamiento de hormigón (pulgadas) en		
	9 min	30 min	50 min
Polímero B	25.25	22.25	19.25
Polímero D	26.00	21.25	16.75
Referencia-1	21.00	19.50	16.75

Los mayores asentamientos para los polímeros B y D que se muestran en la tabla 7 confirman que los polímeros de esta invención se comportaron como agentes mitigantes efectivos de la arcilla.

Ejemplo 8

5 Los efectos del polímero H en el asentamiento del hormigón se ensayaron frente a la referencia-2, que es un homopolímero de METAC, usando el protocolo de prueba del ejemplo 6 y el cemento Z de OPC. Los resultados de la prueba de asentamiento de hormigón se tabulan en la tabla 8.

10

Tabla 8

	Prueba de asentamiento de hormigón		
	Asentamiento de hormigón (pulgadas) en		
	9 min	30 min	50 min
Polímero H	24.25	19.25	18.00
Referencia-2	24.75	17.75	16.50

Como se muestra en la tabla 8, aunque los asentamientos iniciales de polímero H y referencia-2 son comparables, el polímero G es capaz de mantener un asentamiento más alto que la referencia-2 a lo largo del tiempo, indicando su efectividad como un polímero mitigante de arcilla.

15

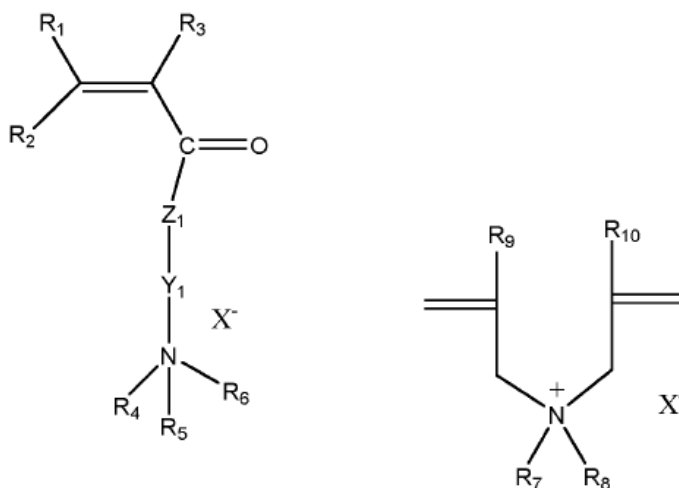
Los ejemplos y realizaciones anteriores se presentaron solo con fines ilustrativos y no pretendían limitar el alcance de la invención.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de tratamiento de agregados portadores de arcilla usados en materiales de construcción, que comprende

5 introducción de agregados de arena portadores de arcilla, en una cantidad de 3% a 60% basado en el peso de la arcilla tratada, al menos un copolímero obtenido de los componentes monoméricos (A), (B) y opcionalmente (C), de la siguiente manera:

10 (A) en una cantidad de 60-98 por ciento en moles, un monómero catiónico seleccionado de vinilpiridina cuaternizada u otro monómero catiónico representado por las siguientes estructuras



15 en la que

$R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  representan cada uno independientemente hidrógeno,  $-CH_3$  o  $-COOH$ ;

20  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  y  $R_8$  representan cada uno independientemente un grupo alquilo  $C_1-C_4$ ;

$R_9$  y  $R_{10}$  representan cada uno independientemente hidrógeno o  $-CH_3$ ;

$Z_1$  representa  $-O-$  o  $-NH-$ ;

25  $Y_1$  representa  $-CH_2CH(OH)CH_2-$  o un grupo alquilo  $C_1-C_6$ ; y

$X$  representa un haluro, pseudohaluro o sulfato;

30 (B) en una cantidad de 2 - 40 por ciento en moles, un monómero hidrófobo, esencialmente insoluble en agua, seleccionado del grupo que consiste en acetato de vinilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, estireno y sus derivados, éteres de vinilo de fórmula  $CH_2=CH-O-R_{11}$  en la que  $R_{11}$  es un radical de hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado de 1 a 12 carbonos, ésteres o amidas de fórmula  $H_2C=CR_{12}-CO-Z_2-R_{13}$  en el que  $R_{12}$  es hidrógeno o alquilo  $C_1$  a  $C_3$ ,  $Z_2$  es  $-O-$  o  $-NH-$ , y  $R_{13}$  es un radical hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono; y

35 (C) en una cantidad de 0 - 20 por ciento en moles, un monómero soluble en agua seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, alquil o dialquil acrilamida de metacrilamida, poli (óxido de alquilen) acrilato, poli (óxido de alquilen) metacrilato y poli (óxido de alquilen) éter.

40 2. El método de la reivindicación 1, en el que dicho copolímero tiene un peso molecular de 1,000 - 100,000, preferiblemente 2,000 - 60,000, y más preferiblemente 5,000 - 50,000.

45 3. El método de la reivindicación 1, en el que la relación molar (A: B) de dicho primer componente monomérico (A) a dicho segundo componente monomérico (B) es 0.75:0.25 a 0.95:0.05, preferiblemente 0.80:0.20 a 0.98:0.02.

4. El método de la reivindicación 1, en el que cada uno de  $R_7$  y  $R_8$  son grupos  $-CH_3$ , y cada uno de  $R_9$  y  $R_{10}$  son hidrógeno, o

en el que  $Z_1$  es oxígeno y  $Y_1$  es  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , o

en el que  $Z_1$  es  $-\text{NH}-$  y  $Y_1$  es  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ .

5 5. El método de la reivindicación 1, en el que dicho copolímero tiene dos o más componentes monoméricos que están representados por una de dichas estructuras de dicho primer componente monomérico (A).

10 6. El método de la reivindicación 1, en el que dicho copolímero tiene dos o más componentes monoméricos que están representados por dicha estructura de dicho primer componente monomérico (B).

15 7. El método de la reivindicación 1, en el que dicho copolímero tiene una viscosidad Brookfield de 5 a 500 cps a 30% en peso de solución acuosa a 20 °C, preferiblemente en el que dicho copolímero tiene una viscosidad Brookfield de 10 a 200 cps a 30% en peso de solución acuosa a 20 °C.

8. El método de la reivindicación 1, en el que la cantidad de dicho copolímero introducida en dicha arcilla es de 5% a 40% en peso basado en el peso de la arcilla, preferiblemente 8% en 20% en peso basado en el peso de la arcilla.

20 9. El método de la reivindicación 1, en el que se introduce dicho copolímero.

(a) a dicha arcilla por separado, seguido de la adición de una mezcla reductora de agua, o

(b) a dicha arcilla junto con una mezcla reductora de agua.

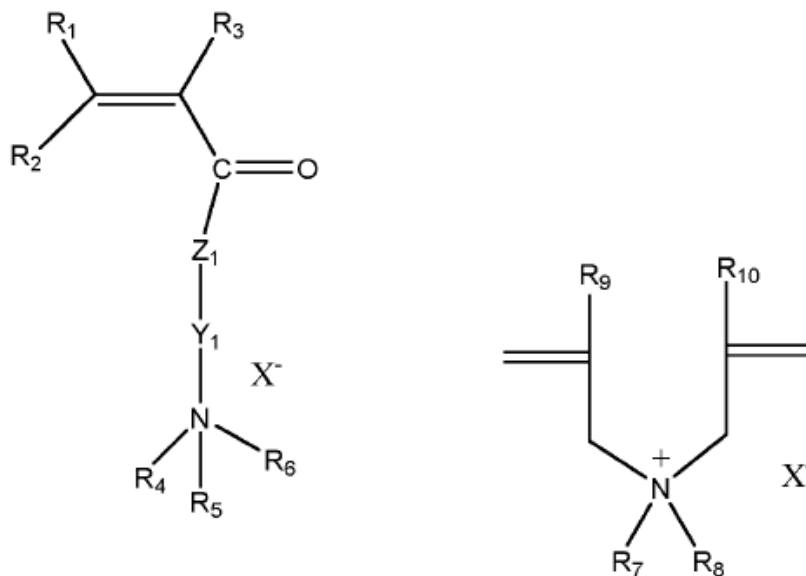
25 10. El método de la reivindicación 9, en el que dicha mezcla reductora de agua es un superplastificante de policarboxilato de EO/PO.

30 11. El método de la reivindicación 1, en el que dicho copolímero se introduce en dicha arcilla junto con gluconato y/o un polímero EO/PO.

12. Una composición de agregado que comprende:

una pluralidad de arcilla que porta dichos agregados y al menos un copolímero obtenible a partir de los componentes monoméricos (A), (B) y opcionalmente (C) de la siguiente manera:

35 (A) en una cantidad de 60-98 por ciento en moles, un monómero catiónico seleccionado de vinilpiridina cuaternizada u otro monómero catiónico representado por las siguientes estructuras



40 en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  representan cada uno independientemente hidrógeno,  $-\text{CH}_3$  o  $-\text{COOH}$ ;

$R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  y  $R_8$  representan cada uno independientemente un grupo alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ;

45  $R_9$  y  $R_{10}$  representan cada uno independientemente hidrógeno o  $-\text{CH}_3$ ;

Z<sub>1</sub> representa -O- o -NH-;

Y<sub>1</sub> representa -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>- o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y

5 X representa un haluro, pseudohaluro o sulfato;

(B) en una cantidad de 2 - 40 por ciento en moles, un monómero hidrófobo, esencialmente insoluble en agua, seleccionado del grupo que consiste en acetato de vinilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, estireno y sus derivados, éteres de vinilo de fórmula CH<sub>2</sub>=CH-O-R<sub>11</sub> en la que R<sub>11</sub> es un radical de hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o  
10 insaturado de 1 a 12 carbonos, ésteres o amidas de fórmula H<sub>2</sub>C=CR<sub>12</sub>-CO-Z<sub>2</sub>-R<sub>13</sub> en la que R<sub>12</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>, Z<sub>2</sub> es -O- o -NH-, y R<sub>13</sub> es un radical hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono; y

(C) en una cantidad de 0 - 20 por ciento en moles, un monómero soluble en agua seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, alquil o dialquil acrilamida de metacrilamida, poli (óxido de alquilen) acrilato, poli (óxido de alquilen) metacrilato y poli (óxido de alquilen) éter.

13. Una composición de agregado de la reivindicación 12, en la que R<sub>11</sub> es un radical hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 6 átomos de carbono.

14. La composición de agregado de la reivindicación 13 que comprende adicionalmente gluconato, polímero EO/PO o una mezcla de los mismos; o que comprende adicionalmente un aglutinante de cemento, una mezcla reductora de agua, o una mezcla de los mismos, opcionalmente en la que dicha mezcla reductora de agua es un superplastificante de policarboxilato de EO/PO.

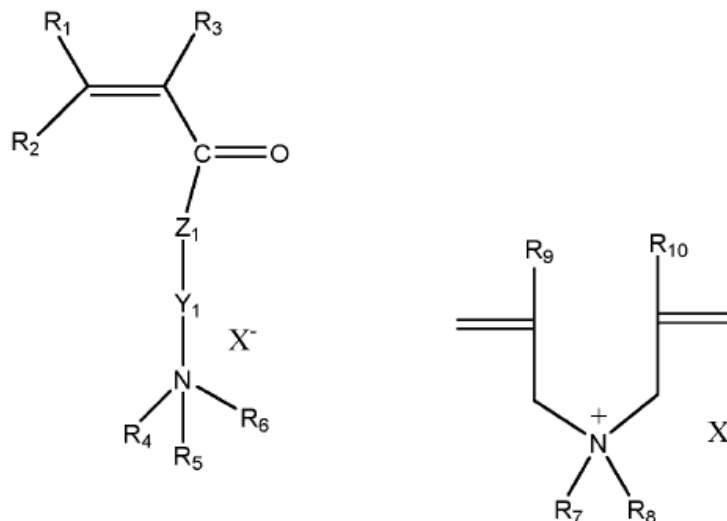
15. Una composición de mezcla que comprende:

(i) una mezcla reductora de agua o superplastificante; y

30 (ii) al menos un copolímero obtenido a partir de los componentes monoméricos (A), (B) y opcionalmente (C), de la siguiente manera:

(A) en una cantidad de 60 - 98 por ciento en moles, un monómero catiónico seleccionado de vinilpiridina cuaternizada u otro monómero catiónico representado por las siguientes estructuras

35



en la que

40 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan cada uno independientemente hidrógeno, -CH<sub>3</sub> o -COOH;

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> representan cada uno independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> representan cada uno independientemente hidrógeno o -CH<sub>3</sub>;

45 Z<sub>1</sub> representa -O- o -NH-;

Y<sub>1</sub> representa -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>- o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y

X representa un haluro, pseudohaluro o sulfato;

- 5 (B) en una cantidad de 2 - 40 por ciento en moles, un monómero hidrófobo, esencialmente insoluble en agua, seleccionado del grupo que consiste en acetato de vinilo, acrilonitrilo, estireno y sus derivados, éteres de vinilo de fórmula  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}_{11}$  en la que  $\text{R}_{11}$  es un radical de hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado de 1 a 6 carbonos, ésteres o amidas de fórmula  $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}_{12}-\text{CO}-\text{Z}_2-\text{R}_{13}$  en la que  $\text{R}_{12}$  es hidrógeno o alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_3$ ,  $\text{Z}_2$  es -O- o -NH- y  $\text{R}_{13}$  son radicales hidrocarburo saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen desde 1 a 8 átomos de carbono; y
- 10 (C) en una cantidad de 0 - 20 por ciento en moles, un monómero soluble en agua seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, alquil o dialquil acrilamida de metacrilamida, poli (óxido de alquileo) acrilato, poli (óxido de alquileo) metacrilato y poli (óxido de alquileo) éter.