

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 000 610**

51 Int. Cl.:

C04B 20/02 (2006.01)
C04B 24/12 (2006.01)
C04B 24/26 (2006.01)
C04B 40/00 (2006.01)
C08G 73/02 (2006.01)
C09K 8/18 (2006.01)
C09K 8/467 (2006.01)
C08L 79/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.05.2012** **PCT/EP2012/058830**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2013** **WO13124003**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2012** **E 12720869 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2024** **EP 2817270**

54 Título: **Poliaminas funcionalizadas para la mitigación de arcilla**

30 Prioridad:

22.02.2012 US 201261601730 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
03.03.2025

73 Titular/es:

GCP APPLIED TECHNOLOGIES INC. (50.00%)
20 Moores Road
Malvern, PA 19355, US y
SNF S.A.S. (50.00%)

72 Inventor/es:

KUO, LAWRENCE L.;
FAVERO, CEDRICK;
ROUX, CHRISTOPHE y
TREGGER, NATHAN A.

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 3 000 610 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

Poliaminas funcionalizadas para la mitigación de arcilla

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere al tratamiento de áridos de arena utilizados para fabricar materiales de construcción y, más en particular, a la mitigación de la arcilla en áridos de construcción utilizando una poliamina funcionalizada, tal como se describirá con más detalle.

10 Antecedentes de la invención

Los materiales arcillosos suelen estar presentes en materiales de construcción tales como hormigón, mortero, asfalto, base de carreteras, y lodo de perforación de pozos de gas y petróleo (utilizado para cementar el espacio anular entre la tubería y el pozo) debido a su presencia en la arena, rocas trituradas o la grava, y otros materiales de áridos que normalmente se usan en aplicaciones de construcción. Al tener una estructura laminar, la arcilla puede absorber agua y agentes químicos, con la consiguiente disminución del rendimiento de los materiales de construcción. Un método habitual para mitigar el efecto negativo de las arcillas es lavarlas para eliminarlas de los áridos. Sin embargo, también se pueden eliminar finos ventajosos durante el lavado.

Es conocido el uso de compuestos de aminas cuaternarias para modificar las propiedades o características de las arcillas. Por ejemplo, en las patentes US 6.352.952 y US 6.670.415 (propiedad de W. R. Grace & Co.-Conn.), Jardine *et al.* divulgaron que las aminas cuaternarias se podían utilizar para minimizar el efecto adverso de las arcillas sobre la eficacia de dosificación de los superplastificantes utilizados en hormigones fabricados con áridos de arena que contenían tales arcillas.

Como otro ejemplo, en la solicitud de patente de Estados Unidos con n.º de serie 11/575.612 (n.º de publ. 2007/0287794 A1) y la solicitud de patente de Estados Unidos con n.º de serie 11/575.607 (n.º de publ. 2008/0060556 A1), cedida a Lafarge S.A., Jacquet *et al.* divulgaron composiciones para "inertizar" arcillas en áridos que incluían grupos funcionales de amina cuaternaria, tales como dialildialquil amonio, (met)acrilatos cuaternizados de dialquilaminoalquilo y (met)acrilamidas N-sustituidas con un dialquilaminoalquilo cuaternizado. Entre estos grupos se incluían los polímeros catiónicos obtenidos por policondensación de dimetilamina y epíclorhidrina. Composiciones similares fueron divulgadas por Brocas en la solicitud de la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual (n.º de publ. 2010/112784 A1), también cedida a Lafarge S.A.

Esta invención se refiere a un método y a una composición que utilizan una poliamina funcionalizada para mitigar los efectos perjudiciales de las arcillas al tiempo que dejan los finos beneficiosos. Un objeto de la presente invención, por consiguiente, es mitigar los efectos negativos de las arcillas al tiempo que se mejoran las propiedades de los materiales de construcción. Las ventajas de esta invención incluyen la mejora de las propiedades del mortero y del hormigón (por ejemplo, trabajabilidad, resistencia), las propiedades del asfalto (por ejemplo, demanda de ligante) y las propiedades de las bases de carreteras (por ejemplo, fluidez mejorada). Como resultado, se puede reducir o eliminar el lavado, lo que permite que quede un mayor contenido de finos beneficiosos (es decir, pequeños áridos) en el material de construcción.

También se pueden obtener beneficios adicionales para la estabilización de arcillas en aplicaciones de pozos de gas y petróleo (que implican formaciones rocosas fracturadas) para reducir la pérdida de agua.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a métodos y composiciones para la mitigación de arcilla que se consideran útiles para modificar arcillas que son transportadas o mezcladas de otro modo en materiales inorgánicos en partículas tales como áridos de arena, piedra triturada (grava, rocas, etc.), escoria granulada, y otros materiales inorgánicos en partículas útiles en materiales de construcción.

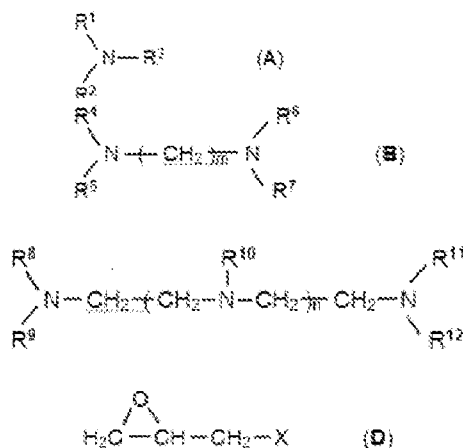
Los agentes de mitigación de arcilla de la presente invención se pueden incorporar a áridos y materiales de construcción arcillosos, tales como mortero, hormigón, asfalto, base de carreteras, o fluidos y lodos de perforación de pozos. Los agentes de mitigación de arcilla se pueden introducir en áridos secos o húmedos.

En el caso de composiciones cementosas hidratables, los métodos y composiciones de mitigación de arcilla de la presente invención pueden proporcionar una mejor trabajabilidad sin aumentar la demanda de agua; y, en el caso de tratamiento o lavado de materiales áridos, las composiciones de la invención pueden reducir el esfuerzo necesario para lavar y/o eliminar la arcilla contenida en los áridos.

Un método ilustrativo de la presente invención para mitigar los efectos de la arcilla comprende:

introducir en la arcilla contenida en los áridos (por ejemplo, áridos de mortero o de hormigón, áridos de asfalto,

áridos de base de carreteras), en una cantidad del 1 % al 50 % en peso basado en el peso seco de la arcilla contenida en dichos áridos, una poliamina funcionalizada soluble en agua que comprende una poliamina soluble en agua formada haciendo reaccionar al menos uno de los compuestos de amina representados por las fórmulas estructurales (A) a (C) que figuran a continuación con un compuesto de epoxi representado por la fórmula estructural (D) que figura a continuación:



en donde R^1 a R^{12} representan cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_3 ; "m" y "n" representan cada uno independientemente un número entero de 1 a 6; "X" representa un átomo de cloro, bromo, yodo, o mezclas de los mismos; y la relación en moles entre el hidrógeno unido al nitrógeno de dicho compuesto de amina y el grupo epoxi de dicho compuesto de epoxi es de 50:50 a 75:25;

en donde dicha poliamina soluble en agua se funcionaliza utilizando al menos un agente de funcionalización seleccionado entre los siguientes compuestos:

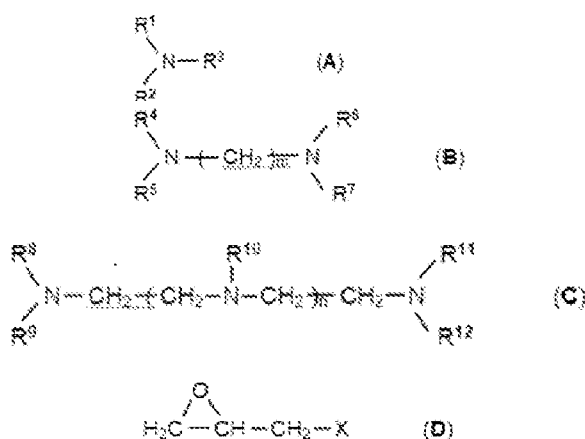
- un compuesto de haluro que comprende cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de alilo, cloruro de bencilo o una mezcla de los mismos;
- un compuesto de haluro que comprende cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil lauril dimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil dimetil estearilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil dimetil cocoalquilamonio, o una mezcla de los mismos;
- un compuesto de sulfato que comprende sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, sulfato de metiletilo, sulfato de metilpropilo, o una mezcla de los mismos;
- un compuesto de epoxi que comprende cloruro de glicidil trimetilamonio, cloruro de glicidil trietilamonio, cloruro de glicidil dimetilpropilamonio, cloruro de glicidil dimetilhexilamonio, bromuro de glicidil dipropildecilamonio, cloruro de glicidil dimetillaurilamonio, o una mezcla de los mismos,

un compuesto de dihaluro que comprende dicloroetano, dibromobutano, diclorobenceno, 1-bromo-4-clorobenceno, o una mezcla de los mismos, y

en donde la proporción en peso seco entre dicha poliamina y dicho agente de funcionalización es de 99,5:0,5 a 85:15.

La presente invención también proporciona una composición de aditivos para modificar una o más propiedades de un árido o de una composición cementosa, que comprende:

- al menos un aditivo químico seleccionado del grupo de los agentes reductores de agua, retardantes del fraguado, aceleradores del fraguado, desespumantes, agentes incorporadores de aire, agentes tensioactivos y mezclas de los mismos; y
- una poliamina funcionalizada soluble en agua que comprende una poliamina soluble en agua formada haciendo reaccionar al menos uno de los compuestos de amina representados por las fórmulas estructurales (A) a (C) que figuran a continuación con un compuesto de epoxi representado por la fórmula estructural (D) que figura a continuación:



en donde R^1 a R^{12} representan cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_3 ; "m" y "n" representan cada uno independientemente un número entero de 1 a 6; "X" representa un átomo de cloro, bromo, yodo, o mezclas de los mismos; y la relación en moles entre el hidrógeno unido al nitrógeno de dicho compuesto de amina y el grupo epoxi de dicho compuesto de epoxi es de 50:50 a 75:25; en donde dicha poliamina soluble en agua se funcionaliza utilizando al menos un agente de funcionalización seleccionado entre los siguientes compuestos:

un compuesto de haluro que comprende cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de alilo, cloruro de bencilo o una mezcla de los mismos;

un compuesto de haluro que comprende cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil lauril dimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil dimetil cocoalquilamonio, o una mezcla de los mismos;

un compuesto de sulfato que comprende sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, sulfato de metiletilo, sulfato de metilpropilo, o una mezcla de los mismos;

un compuesto de epoxi que comprende cloruro de glicidil trimetilamonio, cloruro de glicidil trietilamonio, cloruro de glicidil dimetilpropilamonio, cloruro de glicidil dimetilhexilamonio, bromuro de glicidil dipropildecilamonio, cloruro de glicidil dimetillaurilamonio, o una mezcla de los mismos,

un compuesto de dihaluro que comprende dicloroetano, dibromobutano, diclorobenceno, 1-bromo-4-clorobenceno, o una mezcla de los mismos, y

en donde la proporción en peso seco entre dicha poliamina y dicho agente de funcionalización es de 99,5:0,5 a 85:15.

Se refiere a la invención un método para modificar una o más propiedades de una composición cementosa hidratable que contiene áridos arcillosos, que comprende: introducir en los áridos arcillosos la composición de aditivos de acuerdo con la invención.

Las composiciones de aditivos ilustrativas de la invención se pueden introducir en los áridos arcillosos en la cantera o después, o en el procesamiento en una mina de áridos, o en la planta de mezcla de hormigón, donde los áridos se combinan con cemento para obtener composiciones de mortero u hormigón. También se pueden introducir en piedra o roca triturada que está contaminada con arcilla, tal como grava triturada o rocas procedentes de canteras que se preparan para base de carreteras u otros usos en la construcción (por ejemplo, cimentaciones), y otras aplicaciones en la construcción.

También se puede usar la poliamina funcionalizada soluble en agua descrita anteriormente en otros métodos de construcción, tal como en aplicaciones de perforación de pozos, tal como el mantenimiento de pozos utilizando un fluido de mantenimiento de pozos, por ejemplo, fluido (lodo) de perforación de pozos, fluido de desplazamiento de lodos y/o composición de cementación de pozos, para inhibir el hinchamiento de la formación subterránea que contiene un material arcilloso (esquisto o arcilla) penetrada por el pozo, tal como se describe con más detalle posteriormente en el presente documento.

Otras ventajas y beneficios de la invención se describirán con más detalle a continuación.

Descripción detallada de las realizaciones preferentes

La presente invención se refiere a métodos y a composiciones para tratar arcillas contenidas en áridos tales como arena, roca triturada, grava triturada, lodos de perforación y otros áridos arcillosos, que se utilizan en los materiales de construcción o como parte de ellos. Composiciones ilustrativas de la invención incluyen composiciones de áridos, base de carreteras y asfaltos, así como composiciones cementosas que contienen áridos, tales como morteros y

hormigones.

La presente invención se refiere al tratamiento de todo tipo de arcillas. Las arcillas pueden incluir, aunque sin limitación, arcillas hinchables del tipo 2:1 (tales como las arcillas del tipo esmectita) o también del tipo 1:1 (tales como la caolinita) o del tipo 2:1:1 (tales como la clorita). El término "arcillas" se refiere a los silicatos de aluminio y/o magnesio, que incluyen filosilicatos que tienen una estructura laminar; aunque el término "arcilla", tal como se utiliza en el presente documento, también puede referirse a arcillas que no tienen tales estructuras, tales como arcillas amorfas. La presente invención tampoco se limita a las arcillas que absorben superplastificantes de polioxialquileño (tales como las que contienen grupos de óxido de etileno ("EO") y/u óxido de propileno ("PO")), sino que también incluyen las arcillas que afectan directamente a las propiedades de los materiales de construcción, ya sea en estado húmedo o endurecido. Las arcillas que se encuentran normalmente en las arenas incluyen, por ejemplo, montmorillonita, illita, caolinita, moscovita y clorita. Estas también están incluidas en los métodos y composiciones de la presente invención.

Las arenas arcillosas y/o la roca o la grava triturada que son tratadas mediante el método de la presente invención se pueden utilizar en materiales cementosos, ya sean hidratables o no, y tales materiales cementosos incluyen mortero, hormigón y asfalto, que se pueden usar en aplicaciones estructurales de edificación y construcción, carreteras, cimentaciones, aplicaciones de ingeniería civil, así como en aplicaciones de prefabricación y prefabricados.

El término "arena", tal como se utiliza en el presente documento, significa y se refiere a las partículas de áridos utilizadas habitualmente para materiales de construcción tales como hormigón, mortero, y asfalto, y esto normalmente implica partículas granulares con un tamaño promedio de entre 0 y 8 mm (por ejemplo, sin incluir cero), y, más preferentemente, entre 2 y 6 mm. Los áridos de arena pueden comprender minerales cálcicos, silíceos o de caliza silícea. Tales arenas pueden ser arenas naturales (por ejemplo, derivadas de depósitos glaciares, aluviales o marinos, normalmente erosionados de tal manera que las partículas tienen superficies lisas) o puede ser de tipo "fabricado", que se fabrican mediante trituradoras mecánicas o dispositivos de trituración.

El término "cemento", tal como se utiliza en el presente documento incluye cemento hidratable y cemento Portland que se produce pulverizando clínker que consiste en silicatos de calcio hidráulicos y una o más formas de sulfato cálcico (por ejemplo, yeso) como aditivo de molienda. Normalmente, el cemento Portland se combina con uno o más materiales cementosos suplementarios, tal como cemento Portland, cenizas volantes, escoria granulada de alto horno, caliza, puzolanas naturales, y/o mezclas de los mismos, y se suministra como una mezcla. El término "cementoso" se refiere a materiales que comprenden cemento Portland o que de otro modo funcionan como ligantes para mantener unidos los áridos finos (por ejemplo, arena), los áridos gruesos (por ejemplo, piedra triturada, roca y grava triturada), o mezclas de los mismos.

El término "hidratable" pretende hacer referencia a cemento o materiales cementosos que se endurecen por interacción química con agua. El clínker de cemento Portland es una masa parcialmente fusionada compuesta principalmente por silicatos de calcio hidratables. Los silicatos de calcio son esencialmente una mezcla de silicato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, "C₃S" en notación química de cemento) y silicato dicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, "C₂S") en la que el primero es la forma dominante, con cantidades menores de aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, "C₃A") y aluminoferrita tetra-cálcica ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, "C₄AF"). Véase por ejemplo, Dodson, Vance H., Concrete Admixtures (Van Nostrand Reinhold, Nueva York, NY 1990), página 1.

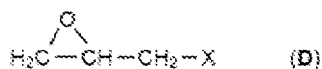
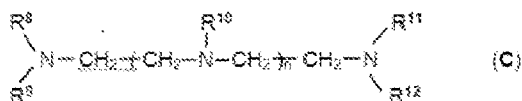
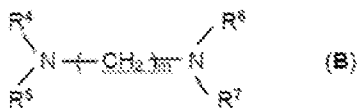
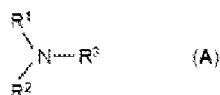
El término "hormigón", se utilizará en el presente documento para referirse generalmente a una mezcla cementosa hidratable que comprende agua, cemento, arena, normalmente un árido grueso tal como piedra, roca o grava triturada, y un aditivo o aditivos químicos opcionales.

Se contempla que se puedan usar uno o más aditivos químicos convencionales en los métodos y composiciones de la presente invención. Estos incluyen, sin limitación, agentes reductores de agua (tales como sulfonato de lignina, condensado de sulfonato de naftaleno y formaldehído (NSFC), condensado de sulfonato de melamina y formaldehído (MSFC), polímeros de policarboxilato en forma de peine (que contienen grupos de óxido de alquileño tales como grupos "EO" y/o "PO"), gluconato y similares); retardantes del fraguado; aceleradores del fraguado; antiespumantes; agentes incorporadores de aire; agentes tensioactivos; y mezclas de los mismos.

De entre los aditivos, los polímeros de tipo EO-PO, que tiene grupos de óxido de etileno ("EO") y/u óxido de propileno ("PO") y grupos de policarboxilato, son los preferentes. Los dispersantes de cemento contemplados para su uso en métodos y composiciones de la invención incluyen polímeros EO-PO y polímeros en forma de peine EO-PO, tal como se describe, por ejemplo, en las patentes US 6.352.952 B1 y US 6.670.415 B2 de Jardine *et al.*, que mencionaban los polímeros enseñados en la patente US 5.393.343 (cedida a W. R. Grace & Co.-Conn.). Estos polímeros están disponibles en Grace Construction Products, Massachusetts, Estados Unidos, con la denominación comercial ADVA®. Otro polímero dispersante de cemento ilustrativo, que también contiene grupos EO/PO, se obtiene mediante polimerización de anhídrido maleico y un polialquileño etilénicamente polimerizable, tal como se enseña en la patente US 4.471.100. Adicionalmente, los polímeros dispersantes de cemento que contienen grupos EO/PO se enseñan en la patente US 5,661,206 y en la patente US 6,569,234. La cantidad de tales dispersantes de cemento de policarboxilato usados en hormigón puede estar de acuerdo con el uso convencional (por ejemplo, del 0,05 % al 0,25 % basada en el peso del polímero activo con respecto al peso del material cementoso).

Por tanto, las composiciones de aditivos ilustrativas de la invención comprenden al menos un aditivo químico, tal como uno o más dispersantes de cemento de policarboxilato, que son preferentemente polímeros de policarboxilato en forma de peine que tienen grupos EO y/o PO, en combinación con la poliamina funcionalizada soluble en agua, tal como se describe en el presente documento.

Tal como se ha mencionado en el sumario, un método ilustrativo de la presente invención para la mitigación de los efectos de la arcilla en áridos comprende: introducir en la arcilla contenida en los áridos (por ejemplo, áridos de mortero o de hormigón, áridos de asfalto, áridos de base de carreteras), en una cantidad del 1 % al 50 % en peso basado en el peso seco de la arcilla contenida en dichos áridos, una poliamina funcionalizada soluble en agua que comprende una poliamina soluble en agua formada haciendo reaccionar al menos uno de los compuestos de amina representados por las fórmulas estructurales (A) a (C) que figuran a continuación con un compuesto de epoxi representado por la fórmula estructural (D) que figura a continuación:



en donde R^1 a R^{12} representan cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_3 ; "m" y "n" representan cada uno independientemente un número entero de 1 a 6; "X" representa un átomo de cloro, bromo, yodo, o mezclas de los mismos; y la relación en moles entre el hidrógeno unido al nitrógeno de dicho compuesto de amina y el grupo epoxi de dicho compuesto de epoxi es de 50:50 a 75:25;

en donde dicha poliamina soluble en agua se funcionaliza utilizando al menos un agente de funcionalización seleccionado entre los siguientes compuestos:

un compuesto de haluro que comprende cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de alilo, cloruro de bencilo o una mezcla de los mismos;

un compuesto de haluro que comprende cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil lauril dimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil dimetil cocoalquilamonio, o una mezcla de los mismos;

un compuesto de sulfato que comprende sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, sulfato de metiletilo, sulfato de metilpropilo, o una mezcla de los mismos;

un compuesto de epoxi que comprende cloruro de glicidil trimetilamonio, cloruro de glicidil trietilamonio, cloruro de glicidil dimetilpropilamonio, cloruro de glicidil dimetilhexilamonio, bromuro de glicidil dipropildecilamonio, cloruro de glicidil dimetillaurilamonio, o una mezcla de los mismos,

un compuesto de dihaluro que comprende dicloroetano, dibromobutano, diclorobenceno, 1-bromo-4-clorobenceno, o una mezcla de los mismos, y

en donde la proporción en peso seco entre dicha poliamina y dicho agente de funcionalización es de 99,5:0,5 a 85:15.

El término "funcionalizada", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a la reacción química de uno o más agentes de funcionalización (o una mezcla de los mismos) con los grupos de amina no cuaternizados de la poliamina. En función de la estructura del precursor de la poliamina, el término "funcionalizada" puede significar cuaternizada, acoplada, alquilada, etc. Basado en la proporción en peso seco entre dicha poliamina y dicho agente de funcionalización, su estructura química respectiva y el rendimiento de la reacción química, la tasa de conversión de las aminas de dicha poliamina en aminas funcionalizadas puede ser parcial o total. En otra realización, el agente de funcionalización se puede añadir en exceso molar para asegurar la conversión total de los grupos amina y permanecerá en exceso en la poliamina funcionalizada resultante.

Por tanto, en otras realizaciones ilustrativas de la presente invención, la poliamina hidrosoluble, formada mediante la combinación de al menos uno de los compuestos A a C con el compuesto D, se puede usar en una mezcla con un compuesto soluble en agua seleccionado entre los "agentes de funcionalización" (es decir, sin tener que sufrir una reacción química). De acuerdo con ello, los métodos de la invención para el tratamiento de áridos, las composiciones de aditivos de la invención y las composiciones cementosas de la invención pueden comprender una mezcla de la poliamina soluble en agua y al menos un compuesto soluble en agua seleccionado entre los agentes de funcionalización. Tales mezclas ilustrativas incluirían uno o más compuestos solubles en agua seleccionados entre los agentes de funcionalización.

Un proceso para preparar poliaminas catiónicas funcionalizadas con un agente alquilante se describe en el documento WO 2009/127893 A1 de Favero *et al.* (Véase, por ejemplo, la página 4, que identifica la epíclorhidrina-dimetilamina como un ejemplo de poliamina que se puede funcionalizar con al menos un agente alquilante).

De acuerdo con la presente invención, se introducen poliaminas funcionalizadas solubles en agua en la arcilla contenida en áridos (por ejemplo, áridos de mortero o de hormigón, áridos de asfalto, áridos de base de carreteras), en una cantidad del 1 al 50 % (tal como se ha indicado anteriormente), preferentemente en una cantidad del 2 % al 25 % en peso basada en el peso seco de la arcilla contenida en dichos áridos.

Por tanto, la primera fase de la preparación de las poliaminas funcionalizadas de la presente invención consiste en formar primero la poliamina soluble en agua haciendo reaccionar una o más aminas representadas por las fórmulas A, B y/o C (o cualquiera de ellas o todas ellas en combinación) con un compuesto de epoxi (representado por la fórmula D), tal como epíclorhidrina, epibromhidrina, epíyodhidrina, o una mezcla de las mismas. Entre los compuestos de epoxi es preferente la epíclorhidrina.

En realizaciones ilustrativas adicionales, la poliamina soluble en agua comprende una amina representada por la fórmula estructural (A), y comprende amoníaco, metilamina, etilamina, propilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, metiletilamina, metilpropilamina, etilpropilamina, o mezclas de los mismos. Preferentemente es dimetilamina.

En otras realizaciones ilustrativas adicionales, la poliamina soluble en agua comprende una amina representada por la fórmula estructural (B), y comprende etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina, 1,5-pentametilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, o mezclas de las mismas. Preferentemente es etilendiamina, hexametilendiamina, o mezclas de las mismas.

En otras realizaciones ilustrativas adicionales, la poliamina soluble en agua comprende una amina representada por la fórmula estructural (C), y comprende dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, o mezcla de las mismas. Preferentemente es tetraetilenpentamina.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la poliamina soluble en agua puede comprender mezclas de aminas representadas por las fórmulas A, B y C. Por ejemplo, cualquiera o todas las dimetilamina (fórmula A) y etilendiamina (fórmula B) y/o tetraetilenpentamina (fórmula C) se pueden combinar con uno o más compuestos de epoxi como los representados por la fórmula D. Por ejemplo, la relación en moles de una amina de fórmula A con una amina de fórmula B y/o C se puede proporcionar en una relación en moles de 99,9: 0,1 a 90:10. Cualquier combinación de una amina representada por las fórmulas B y/o C preferentemente no debe constituir más del 10 por ciento en moles.

En la segunda fase de preparación de las poliaminas funcionalizadas de la presente invención, la poliamina soluble en agua se funcionaliza utilizando al menos un agente de funcionalización seleccionado entre los siguientes compuestos: compuestos de haluro; compuestos de sulfato; compuestos de epoxi; y compuestos de dihaluro. Se pueden emplear dos o más de estos grupos de compuestos.

En poliaminas solubles en agua funcionalizadas ilustrativas, la funcionalización de la poliamina se lleva a cabo utilizando un compuesto de haluro seleccionado entre cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de aliilo, cloruro de bencilo, o mezclas de los mismos. Entre estos compuestos de haluro son preferentes el cloruro de metilo, cloruro de bencilo, o mezclas de los mismos.

En otras realizaciones preferentes, la poliamina soluble en agua se funcionaliza utilizando un compuesto de haluro que comprende cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil dimetil laurilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil dimetil estearilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil dimetil cocoalquilamonio, o mezclas de los mismos. Entre estos compuestos de haluro es preferente el cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetilamonio.

En otras realizaciones ilustrativas, la poliamina soluble en agua se funcionaliza utilizando un compuesto de sulfato que comprende sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, sulfato de metiletilo, sulfato de metilpropilo, o mezclas de los mismos. Entre estos es preferente el sulfato de dimetilo.

En otras realizaciones ilustrativas, la poliamina soluble en agua se funcionaliza utilizando un compuesto de epoxi que

comprende cloruro de glicidil trimetilamonio, cloruro de glicidil trietilamonio, cloruro de glicidil dimetilpropilamonio, cloruro de glicidil dimetilhexilamonio, bromuro de glicidil dipropildecilamonio, cloruro de glicidil dimetillaurilamonio, o mezclas de los mismos. Entre estos compuestos de epoxi es preferente el cloruro de glicidil trimetilamonio.

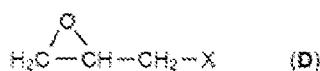
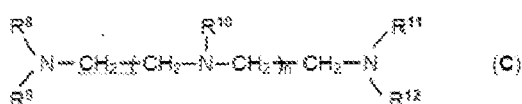
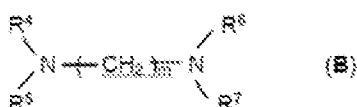
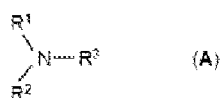
5 En otras realizaciones ilustrativas, la poliamina soluble en agua se funcionaliza utilizando un compuesto de dihaluro que comprende dicloroetano, dicloropropano, diclorobutano, dibromoetano, dibromopropano, dibromobutano, diclorobenceno, dibromobenceno, 1-bromo-4-clorobenceno, o mezclas de los mismos. Entre ellos son preferentes el dicloroetano y el dibromobutano.

10 En realizaciones preferentes del método de la invención, la proporción en peso entre la poliamina soluble en agua y el agente de funcionalización es de 99:1 a 85:15; y, más preferentemente, de 99:1 a 90:10.

La poliamina funcionalizada soluble en agua tiene una viscosidad Brookfield de 2 a 500 mPa.s (2 a 500 centipoise, a continuación "cP") al 50 % en peso de solución acuosa cuando se mide a 60 rpm y 25 °C utilizando el viscosímetro Brookfield modelo DV-II+, huso LV-1. Más preferentemente, el polímero tiene una viscosidad Brookfield de 4 a 200 mPa.s (4 a 200 cP) al 50 % en peso de solución acuosa.

La poliamina funcionalizada soluble en agua tiene también preferentemente un peso molecular promedio en peso de 2000 a 100.000, y más preferentemente de 5000 a 50.000, medido mediante cromatografía de permeación en gel acuosa (GPC) con detección del índice de refracción utilizando polietilenglicol como patrón. Las condiciones de la GPC son las siguientes: dos columnas TSK-gel PWXL-CO (G3000 y G5000), temperatura de la columna a 35 °C, solución acuosa de nitrato de sodio al 0,8 % en peso como disolvente de elución, volumen de inyección de 50 µl y caudal de 0,6 ml/min.

25 La presente invención también proporciona una composición de áridos que comprende una pluralidad de áridos arcillosos seleccionados del grupo de arenas naturales y/o fabricadas, piedra triturada, grava triturada, roca triturada, esquisto triturado, o mezclas de los mismos; y, en una cantidad del 1 % al 50 % en peso basado en el peso seco de la arcilla contenida en dichos áridos, una poliamina funcionalizada soluble en agua que comprende una poliamina soluble en agua formada haciendo reaccionar al menos uno de los compuestos de amina representados por las fórmulas estructurales (A) a (C) que figuran a continuación con un compuesto de epoxi representado por la fórmula estructural (D) que figura a continuación:



40 en donde R¹ a R¹² representan cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₃; "m" y "n" representan cada uno independientemente un número entero de 1 a 6; "X" representa un átomo de cloro, bromo, yodo, o mezclas de los mismos; y la relación en moles entre el hidrógeno unido al nitrógeno de dicho compuesto de amina y el grupo epoxi de dicho compuesto de epoxi es de 50:50 a 75:25;

45 en donde dicha poliamina soluble en agua se funcionaliza utilizando al menos un agente de funcionalización seleccionado entre los siguientes compuestos:

un compuesto de haluro que comprende cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de alilo, cloruro de bencilo o una mezcla de los mismos;

50 un compuesto de haluro que comprende cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil lauril dimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil dimetil cocoalquilamonio, o una mezcla de los mismos;

un compuesto de sulfato que comprende sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, sulfato de metiletilo, sulfato de metilpropilo, o una mezcla de los mismos;

55 un compuesto de epoxi que comprende cloruro de glicidil trimetilamonio, cloruro de glicidil trietilamonio, cloruro de glicidil dimetilpropilamonio, cloruro de glicidil dimetilhexilamonio, bromuro de glicidil dipropildecilamonio,

cloruro de glicidil dimetillaurilamonio, o una mezcla de los mismos,

un compuesto de dihaluro que comprende dicloroetano, dibromobutano, diclorobenceno, 1-bromo-4-clorobenceno, o una mezcla de los mismos, y

en donde la proporción en peso seco entre dicha poliamina y dicho agente de funcionalización es de 99,5:0,5 a 85:15.

También se refiere a la invención un método para modificar una o más propiedades de una composición cementosa hidratable que comprende: combinar un cemento hidratable con una composición de áridos de acuerdo con la invención.

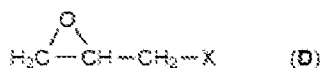
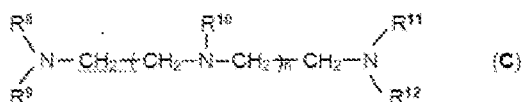
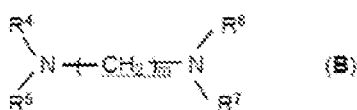
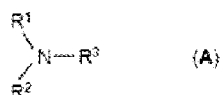
En realizaciones ilustrativas adicionales, la poliamina funcionalizada soluble en agua se introduce en la arcilla contenida en los áridos (por ejemplo, áridos de mortero o de hormigón, áridos de asfalto, áridos de base de carreteras), en una cantidad del 2 % al 25 % en peso seco de arcilla contenida en o sobre los áridos.

Se entiende que la descripción anterior de una composición de áridos se aplica a una pluralidad de áridos arcillosos que pueden estar en estado de pila seca (es decir, situados en pilas de suministro en la mina, o la cantera, o la planta de hormigón; situada en un lugar de preparación para su instalación como base de carretera) o puede estar dentro de una lechada cementosa húmeda (por ejemplo, hormigón, mortero). Con respecto a las composiciones de áridos secos de la presente invención que contienen dicha poliamina funcionalizada soluble en agua (que se deposita sobre los áridos o se mezcla con ellos), un método ilustrativo de la presente invención para modificar composiciones cementosas comprende combinar el árido seco que contiene dicha poliamina funcionalizada soluble en agua con un cemento hidratable.

La presente invención también proporciona una composición de aditivos para el tratamiento de composiciones que contienen áridos arcillosos (por ejemplo, composiciones cementosas hidratables, pilas de áridos secos o húmedos, asfalto, etc.) que comprende:

al menos un aditivo químico seleccionado del grupo de los agentes reductores de agua (por ejemplo, sulfonato de lignina, condensado de sulfonato de naftaleno y formaldehído (NSFC), condensado de sulfonato de melamina y formaldehído (MSFC), polímeros de policarboxilato en forma de peine (que contienen grupos de óxido de alquileo tales como grupos "EO" y/o "PO"), gluconato y similares); retardantes del fraguado; aceleradores del fraguado; antiespumantes; agentes incorporadores de aire; agentes tensioactivos; y mezclas de los mismos; y

una poliamina funcionalizada soluble en agua que comprende una poliamina soluble en agua formada haciendo reaccionar al menos uno de los compuestos de amina representados por las fórmulas estructurales (A) a (C) que figuran a continuación con un compuesto de epoxi representado por la fórmula estructural (D) que figura a continuación:



en donde R^1 a R^{12} representan cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_3 ; "m" y "n" representan cada uno independientemente un número entero de 1 a 6; "X" representa un átomo de cloro, bromo, yodo, o mezclas de los mismos; y la relación en moles entre el hidrógeno unido al nitrógeno de dicho compuesto de amina y el grupo epoxi de dicho compuesto de epoxi es de 50:50 a 75:25;

en donde dicha poliamina soluble en agua se funcionaliza utilizando al menos un agente de funcionalización seleccionado entre los siguientes compuestos:

un compuesto de haluro que comprende cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de alilo,

cloruro de bencilo o una mezcla de los mismos;

un compuesto de haluro que comprende cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil lauril dimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil dimetil estearilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil dimetil cocoalquilamonio, o una mezcla de los mismos;

un compuesto de sulfato que comprende sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, sulfato de metiletilo, sulfato de metilpropilo, o una mezcla de los mismos;

un compuesto de epoxi que comprende cloruro de glicidil trimetilamonio, cloruro de glicidil trietilamonio, cloruro de glicidil dimetilpropilamonio, cloruro de glicidil dimetilhexilamonio, bromuro de glicidil dipropildecilamonio, cloruro de glicidil dimetillaurilamonio, o una mezcla de los mismos,

un compuesto de dihaluro que comprende dicloroetano, dibromobutano, diclorobenceno, 1-bromo-4-clorobenceno, o una mezcla de los mismos, y

en donde la proporción en peso seco entre dicha poliamina y dicho agente de funcionalización es de 99,5:0,5 a 85:15.

En realizaciones preferentes de la composición de aditivos de la invención, la proporción en peso entre la poliamina soluble en agua y el agente de funcionalización es de 99:1 a 90:10

En realizaciones ilustrativas adicionales, las composiciones de aditivos comprenden al menos un aditivo químico seleccionado del grupo de un aditivo reductor de agua que contiene oxialquileo, un aditivo reductor de la contracción o una mezcla de los mismos, junto con dicha poliamina funcionalizada soluble en agua. Métodos ilustrativos de la invención comprenden combinar dichas composiciones de aditivos con un ligante cementoso hidratable, bien antes, bien durante, o bien después de combinar dicho ligante cementoso con áridos arcillosos para crear un material de mortero o de hormigón.

Para materiales de construcción en general, las poliaminas solubles en agua funcionalizadas de la presente invención se pueden introducir en los áridos (por ejemplo, arena) mediante su aplicación a los áridos arcillosos en la cantera o la mina; mediante su aplicación en la planta de hormigón, donde los áridos se combinan con cemento para formar mortero u hormigón hidratable; o mediante aplicación en una planta de asfalto en donde los áridos arcillosos se combinan con el ligante bituminoso. El polímero también se puede incorporar a los áridos en la planta de mezcla de hormigón antes de añadir el ligante de cemento o al mortero o al hormigón seco o húmedo que contiene los áridos. Además, el polímero se puede usar junto con aditivos convencionales para el hormigón, tales como reductores de agua, retardantes, aceleradores, superplastificantes, agentes extractores de aire, agentes incorporadores de aire, y similares.

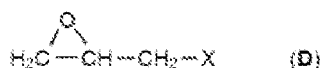
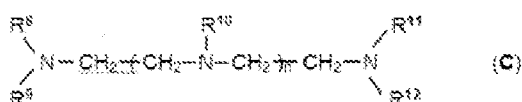
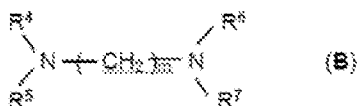
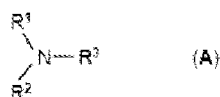
Con respecto a las aplicaciones de pozos de gas y petróleo, las poliaminas solubles en agua funcionalizadas de la presente invención se pueden introducir en la lechada cementosa acuosa de pozos, o en el fluido o lodo de perforación, que a su vez estabiliza las formaciones arcillosas subterráneas.

Tal como se ha mencionado en el sumario, la poliamina funcionalizada soluble en agua descrita anteriormente también se puede usar en aplicaciones de perforación de pozos, tales como fluidos o lodos de perforación de pozos y/o composiciones de cementación de pozos y métodos para el mantenimiento de pozos. Tal como se describe en el documento US 2007/0261849 de Valenziano *et al.*, recursos naturales tales como el gas, el petróleo y el agua que residen en formaciones o zonas subterráneas se suelen recuperar perforando un pozo hasta la formación subterránea mientras se hace circular un fluido de perforación (también conocido como lodo de perforación) por la tubería de perforación y la broca y hacia arriba a través del pozo hasta la superficie. El fluido de perforación sirve para lubricar la broca y transportar los finos de perforación de vuelta a la superficie. Una vez perforado el pozo hasta la profundidad deseada, la tubería de perforación y la broca de perforación normalmente se retiran del pozo mientras el fluido de perforación se deja en el pozo para proporcionar presión hidrostática en la formación penetrada por el pozo y de este modo impedir que los fluidos de la formación fluyan hacia el pozo. A continuación, la operación de perforación del pozo consiste en pasar un tendido de tuberías, por ejemplo, un entubado, en el pozo. La cementación primaria se realiza normalmente a continuación, de modo que se bombea una lechada de cemento a través del tendido de tuberías hasta el espacio anular entre el tendido de tuberías y las paredes del pozo, de tal manera que el lodo de perforación se desplaza y la lechada de cemento fragua en una masa endurecida (es decir, una vaina) y de este modo sella el anillo.

Los presentes inventores creen que la poliamina funcionalizada soluble en agua descrita anteriormente es adecuada para su uso como agente de mitigación de arcilla en composiciones acuosas de fluido (lodo) de perforación de pozos y/o composiciones de cementación de pozos. Entre las ventajas o los fines de hacer esto está la estabilización de formaciones arcillosas tales como esquistos y/o arcillas en el pozo que de otra manera podrían ser debilitadas y desplazadas por el agua en el lodo acuoso del pozo. Debido a la saturación y baja permeabilidad de una formación de esquisto, la penetración de un pequeño volumen de fluido de pozo en la formación puede provocar un aumento considerable de la presión del fluido en los poros cerca de la pared del pozo, lo que, a su vez, puede reducir el soporte efectivo del cemento, que conduce a una condición menos estable del pozo.

Por tanto, también se refiere a la presente invención un método para el mantenimiento de un pozo que comprende:

introducir en una formación de pozo un fluido acuoso de mantenimiento de pozos (por ejemplo, lodo de perforación, fluido espaciador, fluido de desplazamiento del lodo, composición de cementación, o combinaciones de los mismos) que comprende una poliamina funcionalizada soluble en agua que comprende una poliamina soluble en agua formada haciendo reaccionar al menos uno de los compuestos de amina representados por las fórmulas estructurales (A) a (C) que figuran a continuación con un compuesto de epoxi representado por la fórmula estructural (D) que figura a continuación:



en donde R^1 a R^{12} representan cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_3 ; "m" y "n" representan cada uno independientemente un número entero de 1 a 6; "X" representa un átomo de cloro, bromo, yodo, o mezclas de los mismos; y la relación en moles entre el hidrógeno unido al nitrógeno de dicho compuesto de amina y el grupo epoxi de dicho compuesto de epoxi es de 50:50 a 75:25;

en donde dicha poliamina soluble en agua se funcionaliza utilizando al menos un agente de funcionalización seleccionado entre los siguientes compuestos:

un compuesto de haluro que comprende cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de alilo, cloruro de bencilo o una mezcla de los mismos;

un compuesto de haluro que comprende cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil lauril dimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil dimetil estearilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil dimetil cocoalquilamonio, o una mezcla de los mismos;

un compuesto de sulfato que comprende sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, sulfato de metiletilo, sulfato de metilpropilo, o una mezcla de los mismos;

un compuesto de epoxi que comprende cloruro de glicidil trimetilamonio, cloruro de glicidil trietilamonio, cloruro de glicidil dimetilpropilamonio, cloruro de glicidil dimetilhexilamonio, bromuro de glicidil dipropildecilamonio, cloruro de glicidil dimetillaurilamonio, o una mezcla de los mismos,

un compuesto de dihaluro que comprende dicloroetano, dibromobutano, diclorobenceno, 1-bromo-4-clorobenceno, o una mezcla de los mismos, y

en donde la proporción en peso seco entre dicha poliamina y dicho agente de funcionalización es de 99,5:0,5 a 85:15.

Además de la poliamina funcionalizada soluble en agua, el lodo de perforación o la composición de cementación ilustrativos pueden contener además composiciones cementosas convencionales, tensioactivos, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, la composición cementosa puede comprender un cemento tal como un cemento hidráulico (como se ha definido anteriormente), y este cemento puede incluir calcio, aluminio, silicio, oxígeno y/o azufre y que fragua y se endurece por reacción con el agua. Ejemplos de cementos hidráulicos incluyen, sin limitación, los cementos Portland (por ejemplo, cementos Portland de clase A, C, G y H), cementos puzolánicos, cementos con alto contenido de alúmina, cementos de sílice, cementos de alta alcalinidad, y combinaciones de los mismos.

Los siguientes ejemplos se dan como una ilustración específica de realizaciones de la invención reivindicada. Todas las partes y los porcentajes de los ejemplos, así como del resto de la memoria descriptiva, son en porcentaje en peso seco a menos que se especifique otra cosa.

Ejemplo 1

Un matraz de 2 l equipado con un condensador, un termómetro, un agitador mecánico, y un embudo de adición se cargó con dimetilamina acuosa al 60 % (DMA, 432 g) y agua (187 g). Al matraz, se añadieron lentamente 456 g de

epiclorhidrina (EPI) a lo largo de 3 horas mientras se mantenía la temperatura entre 70° y 80 °C. Se cargaron adicionalmente 24 g de epiclorhidrina a lo largo de 2 horas a 80 °C. El condensado resultante ("EPI-DMA") se funcionalizó posteriormente con una cantidad específica de solución acuosa al 65 % del agente de funcionalización, en concreto cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetilamonio ("CHPTMAC"), haciéndolos reaccionar durante 30 minutos a 80 °C. A continuación, se añadió agua para obtener una solución acuosa. Estas cantidades se reflejan en la tabla 1.

La viscosidad (en mPa.s (centipoise)) de una solución acuosa al 50 % del polímero resultante se midió con un viscosímetro Brookfield modelo DV-II+, huso de LV-1 a 60 rpm, 25 °C. El peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio en número (Mn) se midieron mediante cromatografía de permeación en gel acuosa (GPC) con detección del índice de refracción utilizando polietilenglicol como patrón. Las condiciones de la GPC son las siguientes: dos columnas TSK-gel PWXL-CO (G3000 y G5000), temperatura de la columna a 35 °C, solución acuosa de nitrato de sodio al 0,8 % en peso como disolvente de elución, volumen de inyección de 50 µl y caudal de 0,6 ml/min.

Usando el procedimiento anterior, se sintetizaron los siguientes polímeros, designados como "CMA-n.º" (para indicar la muestra de agente de mitigación de arcilla con ese número), y resumidos en la tabla 1.

Tabla 1

Descripción	EPI-DMA (g)	CHPTMAC (g)	Viscosidad (mP.s o cP)	Mw	Mn
Control-1	100	0,0	8,4	8300	5300
CMA-1	100	1,05	8,1	8300	5400
CMA-2	100	2,63	8,4	9000	5600
CMA-3	100	5,26	9,2	8800	5500

Ejemplo 2

El rendimiento de las poliaminas funcionalizadas se evaluó en hormigón utilizando arena dopada con arcilla y se comparó con un control, material EPI-DMA no funcionalizado.

El diseño de la mezcla de hormigón incluía los siguientes componentes: cemento - 445 kg/m³ con un equivalente alcalino del 0,49 % y un contenido de óxido de calcio libre del 1,39 %; arena - 884 kg/m³; arcilla -- montmorillinita sódica, 1,149 g/m³ (0,13 % de sólidos/arena); piedra - 886 kg/m³; agua - 190 kg/m³ para una relación agua-cemento de 0,427; Superplastificante de policarboxilato formulado con un antiespumante - 0,145 % en peso de sólidos/cemento. La dosificación para las poliaminas funcionalizadas y no funcionalizadas fue del 10 % en peso de sólidos/arcilla.

El procedimiento de mezcla fue el siguiente: (1) mezclar la arena, la arcilla, 1/3 de mezcla de agua y agente de mitigación de arcilla (poliamina funcionalizada o no funcionalizada) durante cinco minutos; (2) añadir la piedra y mezclar durante un minuto; (3) añadir el cemento y el agua restante y mezclar durante 2 minutos; (4) añadir el superplastificante de policarboxilato y mezclar durante 2 minutos; (5) detener la mezcladora y dejar en reposo durante 3 minutos; (6) volver a mezclar durante 2 minutos. Después de la mezcla, se determinaron la extensión de flujo (diámetro de extensión), el contenido de aire, y la resistencia a la compresión del hormigón los días 1, 7 y 28. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Agente de mitigación de arcilla	Extensión de flujo (mm)	Aire (%)	Resistencia a la compresión (MPa)		
			día 1	día 7	día 28
Control-1	540	2,1	23	42	47
CMA-1	550	2,2	24	43	48
CMA-2	590	2,2	23	42	48
CMA-3	580	2,2	23	42	48

Tal como se muestra en la tabla 2, las poliaminas funcionalizadas de la invención presentan claramente un efecto de mitigación de arcilla, ya que proporcionan un aumento de la trabajabilidad según la extensión de flujo en comparación con el control, manteniendo al mismo tiempo la resistencia a la compresión en todos los tiempos.

Ejemplo 3

Para demostrar aún más la eficacia de la invención, se efectuaron ensayos de hormigón para determinar la dosificación necesaria para lograr una trabajabilidad igual.

El diseño de la mezcla y el protocolo fueron idénticos a los del ejemplo 2, con la excepción de que se variaron las dosis de los agentes de mitigación de arcilla. La poliamina de control se ensayó del 5 % al 10 % de sólidos/arcilla, mientras que la poliamina funcionalizada CMA-2 se ensayó del 3 % al 9 % de sólidos/arcilla. Las dosis se ajustaron para alcanzar valores de extensión de flujo similares. La tabla 3 presenta tres intervalos de extensión de flujo junto con las dosificaciones requeridas y la reducción de la dosificación que permite la poliamina funcionalizada de la presente invención.

Tabla 3

Extensión de flujo (mm)	Dosis requerida (% de arcilla) de		Reducción de la dosis (%)
	Control-1	CMA-2	
510-520	5,0	3,0	40
600-610	7,8	6,0	24
660-670	10,0	8,5	15

Los resultados de la tabla 3 indican claramente que la CMA-2 de la invención es de un 15 % a un 40 % más eficaz como agente de mitigación de arcilla que el control, en términos de conseguir un extensión de flujo similar en el hormigón.

Ejemplo 4

Utilizando el procedimiento sintético del ejemplo 1 y cloruro de bencilo (BZC) como agente de funcionalización, se sintetizaron los siguientes agentes de mitigación de arcilla, que se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

Descripción	EPI-DMA (g)	BZC (g)	Viscosidad (mP.s o cP)	Mw	Mn
Control-2	100	0,0	8,4	8300	5300
CMA-4	100	0,5	10,9	10400	6500
CMA-5	100	1,2	12,0	12300	7400
CMA-6	100	2,3	12,3	12200	7200

Ejemplo 5

Utilizando el procedimiento de ensayo de hormigón del ejemplo 2, se evaluaron poliaminas funcionalizadas con cloruro de bencilo y los resultados de los ensayos se ilustran en la tabla 5.

Tabla 5

Agente de mitigación de arcilla	Extensión de flujo (mm)	Aire (%)	Resistencia a la compresión		(MPa)
			día 1	día 7	día 28
Control-2	540	2,1	23	42	47
CMA-4	580	2,2	23	41	48
CMA-5	590	2,1	23	43	48
CMA-6	600	2,1	23	43	49

Tal como se muestra en la tabla 5, las poliaminas de la presente invención funcionalizadas con cloruro de bencilo proporcionan evidencia de un mayor rendimiento de extensión de flujo en comparación con el control, confirmando así los efectos de mitigación de arcilla.

Ejemplo 6

El beneficio para los áridos de construcción de asfalto y base de carreteras se evaluó mediante la determinación del índice de plasticidad. Se trataron suelos modelo compuestos de arcilla y arena con una poliamina funcionalizada y con una poliamina no funcionalizada y se compararon con una muestra de suelo no tratada.

La muestra de suelo modelo incluía los siguientes componentes: sílice sin moler - 150 g con un 100 % de paso por el tamiz n.º 40 (425 micrómetros); y arcilla - montmorillinita sódica, 50 g. La primera muestra se dejó sin tratar, mientras que la segunda muestra se trató con un 5 % de sólidos/arcilla de poliamina no funcionalizada, Control-1. A continuación, la tercera muestra se trató con un 4 % en peso de sólidos/arcilla de poliamina funcionalizada, CMA-2. Finalmente, la cuarta y la quinta muestra se trataron con un 10 % en peso de sólidos/arcilla de poliamina no funcionalizada y de poliamina funcionalizada, respectivamente.

El índice de plasticidad se determinó siguiendo la norma británica 1377:2. El índice de plasticidad se calcula como el límite líquido menos el límite plástico. El límite líquido se determinó mediante el método del penetrómetro de cono, mientras que el límite plástico se determinó con un dispositivo de laminación. Un índice de plasticidad más bajo indica normalmente una mejor adherencia entre el árido y el ligante en el asfalto y una menor susceptibilidad a las heladas en la base de carreteras. Los resultados se muestran en la tabla 6.

Tabla 6

Agente de mitigación de arcilla	Dosificación (% de sólidos/arcilla)	Índice de plasticidad (%)
Ninguno	0	22
Control-1	5	11
CMA-1	4	11
Control-1	10	NP
CMA-1	10	NP

Tal como se muestra en la tabla 6, a una dosis reducida en un 20 %, la poliamina funcionalizada presenta el mismo rendimiento de plasticidad que la poliamina no funcionalizada. Ambos compuestos químicos muestran una clara mejora con respecto al suelo modelo no tratado. Al 10 % en peso, ambos tratamientos hacen que el suelo sea no plástico (NP).

Ejemplo 7

- Con el fin de demostrar la eficacia de la invención en composiciones acuosas de fluido (lodo) de perforación de pozos y/o composiciones de cementación de pozos, se efectuó un método de filtración para determinar la capacidad de diferentes soluciones de arcilla para absorber agua. Se ensayaron tres soluciones: una sin ningún tratamiento, una tratada con una poliamina no funcionalizada y la última tratada con una poliamina funcionalizada.
- La solución de arcilla incluía los siguientes componentes: agua destilada - 400 g; y arcilla - montmorillinita sódica, 8 g. La primera muestra se dejó sin tratar, mientras que la segunda muestra se trató con un 10 % de sólidos/arcilla de poliamina no funcionalizada, Control-1. Por último, la tercera muestra se trató con un 10 % en peso de sólidos/arcilla de poliamina funcionalizada, CMA-2.
- La capacidad de absorción de la arcilla se determinó mediante un método de filtración similar al descrito en la patente US 5.099.923. Para las muestras tratadas, el compuesto químico se añade al agua y se mezcla con un agitador superior a 600 rpm durante 5 minutos. Posteriormente, se añade la arcilla y se mezcla durante 5 minutos más. Para la muestra no tratada, se añadió la arcilla al agua y se mezcló a 600 rpm durante 5 minutos para obtener una lechada de arcilla. Esta lechada se filtra a continuación sobre un papel de filtro endurecido equivalente al papel de filtro Whatman™ n.º 50. Se aplicó un vacío a baja presión (66,88 kPa (9,7 psi)) y se registró el tiempo necesario para lograr que varios volúmenes totales de agua pasaran a través del filtro. Los datos se representaron frente a $(\text{tiempo})^{1/2}$ y se calculó un valor de pendiente para cada ensayo en unidades de $\text{ml}/(\text{tiempo})^{1/2}$. Pendientes más grandes indican una mayor inhibición del hinchamiento. Los resultados se muestran en la tabla 7.

Tabla 7

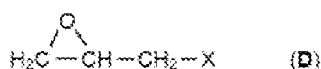
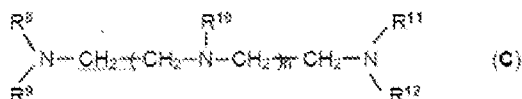
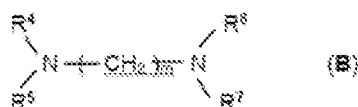
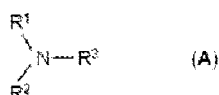
Agente de mitigación de arcilla	Dosificación (% de sólidos/arcilla)	Tiempo hasta 75 ml (s)	Pendiente $\text{ml}/(\text{s})^{1/2}$
Ninguno	0	1512	ND
Control-1	10	105	10,7
CMA-1	10	30	23,5

Tal como se muestra en la tabla 7, la poliamina funcionalizada presenta una mejor inhibición del hinchamiento con respecto a la poliamina no funcionalizada. No se calculó la pendiente para la lechada no tratada porque sólo se tomó una lectura a 75 ml. La velocidad de filtración fue notablemente más lenta, indicada por el tiempo transcurrido hasta 75 ml, por lo que no se realizaron más lecturas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para mitigar los efectos de la arcilla en áridos, que comprende:

introducir en la arcilla contenida en una pluralidad de áridos, en una cantidad del 1 % al 50 % en peso basado en el peso seco de la arcilla contenida en dichos áridos, una poliamina funcionalizada soluble en agua que comprende una poliamina soluble en agua formada haciendo reaccionar al menos uno de los compuestos de amina representados por las fórmulas estructurales (A) a (C) que figuran a continuación con un compuesto de epoxi representado por la fórmula estructural (D) que figura a continuación:



en donde R^1 a R^{12} representan cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_3 ; "m" y "n" representan cada uno independientemente un número entero de 1 a 6; "X" representa un átomo de cloro, bromo, yodo, o mezclas de los mismos; y la relación en moles entre el hidrógeno unido al nitrógeno de dicho compuesto de amina y el grupo epoxi de dicho compuesto de epoxi es de 50:50 a 75:25;

en donde dicha poliamina soluble en agua se funcionaliza utilizando al menos un agente de funcionalización seleccionado entre los siguientes compuestos:

un compuesto de haluro que comprende cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de alilo, cloruro de bencilo o una mezcla de los mismos;

un compuesto de haluro que comprende cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil lauril dimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil dimetil estearilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil dimetil cocoalquilamonio, o una mezcla de los mismos;

un compuesto de sulfato que comprende sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, sulfato de metiletilo, sulfato de metilpropilo, o una mezcla de los mismos;

un compuesto de epoxi que comprende cloruro de glicidil trimetilamonio, cloruro de glicidil trietilamonio, cloruro de glicidil dimetilpropilamonio, cloruro de glicidil dimetilhexilamonio, bromuro de glicidil dipropildecilamonio, cloruro de glicidil dimetillaurilamonio, o una mezcla de los mismos,

un compuesto de dihaluro que comprende dicloroetano, dibromobutano, diclorobenceno, 1-bromo-4-clorobenceno, o una mezcla de los mismos, y

en donde la proporción en peso seco entre dicha poliamina y dicho agente de funcionalización es de 99,5:0,5 a 85:15.

2. El método de la reivindicación 1, en donde dichos áridos se seleccionan de áridos de mortero, áridos de hormigón, áridos de asfalto y áridos de base de carreteras.

3. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dicha poliamina funcionalizada soluble en agua se introduce en la arcilla contenida en una pluralidad de áridos en una cantidad del 2 % al 25 % en peso basado en el peso seco de la arcilla contenida en dichos áridos.

4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho compuesto de amina está representado por fórmula estructural:

(A) y comprende amoníaco, metilamina, etilamina, propilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, metiletilamina, metilpropilamina, etilpropilamina, o mezclas de los mismos, preferentemente en donde dicho compuesto de amina es dimetilamina; o

(B) y comprende etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina, 1,5-pentametilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, o mezclas de las mismas, preferentemente en donde dicho compuesto de amina comprende

etilendiamina, hexametildiamina, o mezclas de las mismas; o

(C) y comprende dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, o mezcla de las mismas, preferentemente en donde dicho compuesto de amina es tetraetilenpentamina.

5. El método de la reivindicación 1, en donde dicho compuesto de amina es una mezcla de dimetilamina y etilendiamina en la relación en moles de 99,9:0,1 a 90:10.

6. El método de la reivindicación 1, en donde dicho compuesto de amina es una mezcla de dimetilamina y tetraetilenpentamina en una relación en moles de 99,9:0,1 a 92:8.

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho compuesto de amina se hace reaccionar con un compuesto de epoxi que comprende epiclorhidrina, epibromhidrina, epiyodhidrina, o mezclas de los mismos.

8. El método de la reivindicación 7, en donde dicho compuesto de epoxi es epiclorhidrina.

9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde dicha poliamina soluble en agua se funcionaliza utilizando:

un compuesto de haluro que comprende cloruro de metilo, cloruro de bencilo o una mezcla de los mismos;

un compuesto de haluro que es cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetilamonio;

un compuesto de sulfato que es sulfato de dimetilo;

un compuesto de epoxi que es cloruro de glicidil trimetilamonio; o

un compuesto de dihaluro que es dicloroetano o 1-bromo-4-clorobenceno.

10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha proporción en peso entre dicha poliamina y dicho agente de funcionalización es de 99:1 a 85:15, preferentemente en donde dicha proporción en peso entre dicha poliamina soluble en agua y dicho agente de funcionalización es de 99:1 a 90:10.

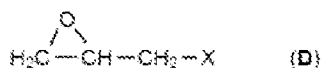
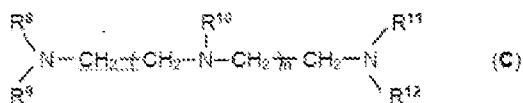
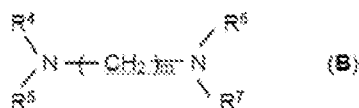
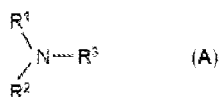
11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha poliamina funcionalizada soluble en agua tiene una viscosidad Brookfield de 2 a 500 mPa.s (2 a 500 centipoise) al 50 % en peso de solución acuosa medida a 60 rpm y 25 °C con un viscosímetro Brookfield modelo DV-II+, huso LV-1.

12. El método de la reivindicación 1, en donde dicha poliamina funcionalizada soluble en agua se introduce en la arcilla contenida en una pluralidad de áridos dentro de una lechada cementosa húmeda seleccionada entre hormigón y mortero.

13. Una composición de áridos que comprende:

una pluralidad de áridos arcillosos seleccionados del grupo de arenas naturales y/o fabricadas, piedra triturada, grava triturada, roca triturada, esquisto triturado, o mezclas de los mismos; y, en una cantidad del 1 % al 50 % en peso basado en el peso seco de la arcilla contenida en dichos áridos,

una poliamina funcionalizada soluble en agua que comprende una poliamina soluble en agua formada haciendo reaccionar al menos uno de los compuestos de amina representados por las fórmulas estructurales (A) a (C) que figuran a continuación con un compuesto de epoxi representado por la fórmula estructural (D) que figura a continuación:



en donde R¹ a R¹² representan cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₃; "m" y "n"

representan cada uno independientemente un número entero de 1 a 6; "X" representa un átomo de cloro, bromo, yodo, o mezclas de los mismos; y la relación en moles entre el hidrógeno unido al nitrógeno de dicho compuesto de amina y el grupo epoxi de dicho compuesto de epoxi es de 50:50 a 75:25;

en donde dicha poliamina soluble en agua se funcionaliza utilizando al menos un agente de funcionalización seleccionado entre los siguientes compuestos:

un compuesto de haluro que comprende cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de alilo, cloruro de bencilo o una mezcla de los mismos;

un compuesto de haluro que comprende cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil lauril dimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil dimetil estearilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil dimetil cocoalquilamonio, o una mezcla de los mismos;

un compuesto de sulfato que comprende sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, sulfato de metiletilo, sulfato de metilpropilo, o una mezcla de los mismos;

un compuesto de epoxi que comprende cloruro de glicidil trimetilamonio, cloruro de glicidil trietilamonio, cloruro de glicidil dimetilpropilamonio, cloruro de glicidil dimetilhexilamonio, bromuro de glicidil dipropildecilamonio, cloruro de glicidil dimetillaurilamonio, o una mezcla de los mismos,

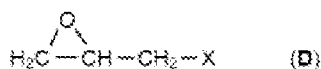
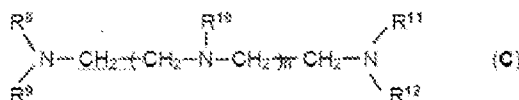
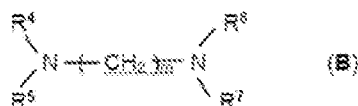
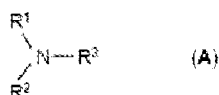
un compuesto de dihaluro que comprende dicloroetano, dibromobutano, diclorobenceno, 1-bromo-4-clorobenceno, o una mezcla de los mismos, y

en donde la proporción en peso seco entre dicha poliamina y dicho agente de funcionalización es de 99,5:0,5 a 85:15.

14. Una composición de aditivos para modificar una o más propiedades de un árido o de una composición cementosa, que comprende:

al menos un aditivo químico seleccionado del grupo de los agentes reductores de agua, retardantes del fraguado, aceleradores del fraguado, desespumantes, agentes incorporadores de aire, agentes tensioactivos y mezclas de los mismos; y

una poliamina funcionalizada soluble en agua que comprende una poliamina soluble en agua formada haciendo reaccionar al menos uno de los compuestos de amina representados por las fórmulas estructurales (A) a (C) que figuran a continuación con un compuesto de epoxi representado por la fórmula estructural (D) que figura a continuación:



en donde R¹ a R¹² representan cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₃; "m" y "n" representan cada uno independientemente un número entero de 1 a 6; "X" representa un átomo de cloro, bromo, yodo, o mezclas de los mismos; y la relación en moles entre el hidrógeno unido al nitrógeno de dicho compuesto de amina y el grupo epoxi de dicho compuesto de epoxi es de 50:50 a 75:25;

en donde dicha poliamina soluble en agua se funcionaliza utilizando al menos un agente de funcionalización seleccionado entre los siguientes compuestos:

un compuesto de haluro que comprende cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de alilo, cloruro de bencilo o una mezcla de los mismos;

un compuesto de haluro que comprende cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil lauril dimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil dimetil estearilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil dimetil cocoalquilamonio, o una mezcla de los mismos;

un compuesto de sulfato que comprende sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, sulfato de metiletilo, sulfato de metilpropilo, o una mezcla de los mismos;

un compuesto de epoxi que comprende cloruro de glicidil trimetilamonio, cloruro de glicidil trietilamonio, cloruro

de glicidil dimetilpropilamonio, cloruro de glicidil dimetilhexilamonio, bromuro de glicidil dipropildecilamonio, cloruro de glicidil dimetillaurilamonio, o una mezcla de los mismos, un compuesto de dihaluro que comprende dicloroetano, dibromobutano, diclorobenceno, 1-bromo-4-clorobenceno, o una mezcla de los mismos, y

5 en donde la proporción en peso seco entre dicha poliamina y dicho agente de funcionalización es de 99,5:0,5 a 85:15.

10 15. La composición de aditivos de la reivindicación 14, en donde dicho al menos un aditivo químico es un reductor de agua seleccionado del grupo que consiste en sulfonato de lignina, condensado de sulfonato de naftaleno y formaldehído, condensado de sulfonato de melamina y formaldehído, polímeros de policarboxilato en forma de peine que contienen un grupo de óxido de alquileo, gluconato, y mezclas de los mismos.