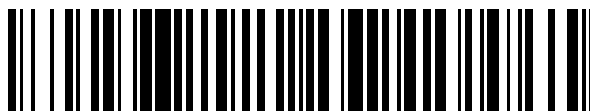


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 423**

51 Int. Cl.:

C04B 28/14 (2006.01)

C04B 28/16 (2006.01)

C04B 24/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2010 E 10717226 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 2411346**

54 Título: **Fluidificante para aglutinante basado en el sulfato de calcio**

30 Prioridad:

25.03.2009 FR 0901395

09.09.2009 FR 0904295

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

03.12.2013

73 Titular/es:

LAFARGE GYPSUM INTERNATIONAL (100.0%)
5 Boulevard Louis Loucheur
92210 St Cloud, FR

72 Inventor/es:

FAURE, JEAN-MICHEL;
WATT, OLIVIER;
RINALDI, DAVID y
YAHIAOUI, HAKIMI

74 Agente/Representante:

MORGADES MANONELLES, Juan Antonio

ES 2 432 423 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

Fluidificante para aglutinante basado en el sulfato de calcio

5 La presente invención tiene como objetivo la utilización de fluidificantes en los aglutinantes hidráulicos, en particular, los aglutinantes hidráulicos basados en el sulfato de calcio.

10 Hoy en día los fluidificantes representan una solución para el punto de vista económico de la "pérdida de agua" que se produce en las fábricas de paneles de escayola. Para reducir los costes originados por el secado de los paneles y aumentar el ritmo de producción, resulta indispensable dicha reducción de agua. Sin embargo, la aplicación de pastas de escayola que contienen menos agua resulta difícil, o imposible, ya que la viscosidad aumenta mucho al disminuir la relación agua / escayola. En dichas condiciones, los fluidificantes representan en algunos casos una solución eficaz para reducir dicha viscosidad.

15 Los fluidificantes conocidos hasta la fecha son por ejemplo los polimelaminsulfonatos (PMS), los polinaftalensulfonatos (PNS), que son los más utilizados en las fábricas, siendo su rendimiento económico relativamente bajo. Se han desarrollado moléculas de PCP (policarboxilato de poli(oxialquileno)) y representan una alternativa interesante a los PMS y PNS. Pero aunque la eficacia de los PCP es superior a la de los PMS y PNS, el coste adicional de la utilización de los mismos es demasiado grande en relación con la ganancia de rendimiento obtenido.

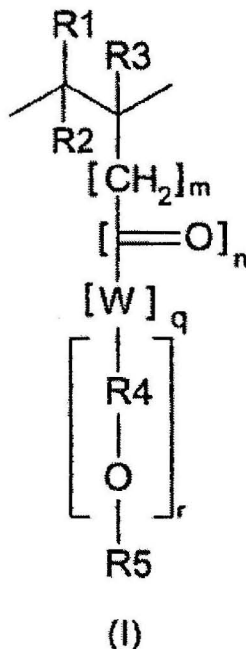
20 Se conocen asimismo a partir del documento JP 2000 327386 unos compuestos utilizados como dispersantes y plastificantes en lechadas de cementos y morteros. Dichos compuestos son copolímeros sintetizados a partir de un monómero que presenta por lo menos un radical fosfato (1) y un monómero con un radical polioxialquileno (2).

25 Para satisfacer las necesidades de los usuarios, resulta necesario encontrar otras moléculas para fluidificar las pastas de escayola.

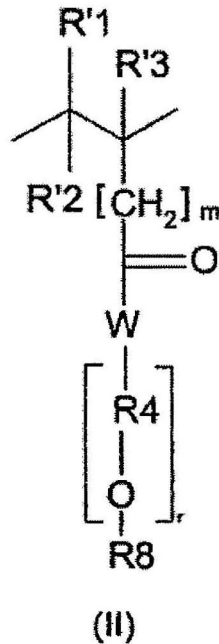
30 De este modo, el problema que se pretende resolver mediante la presente invención es proporcionar un nuevo aditivo apto para fluidificar las composiciones de aglutinantes hidráulicos, en particular, aglutinantes hidráulicos basados en el sulfato de calcio.

35 Inesperadamente, los presentes inventores han demostrado que es posible utilizar copolímeros que comprenden unidades de monómeros polioxialquilados y unidades de monómeros fosforados para obtener un aditivo útil como fluidificante para aglutinantes hidráulicos, en particular aglutinantes hidráulicos basados en el sulfato de calcio.

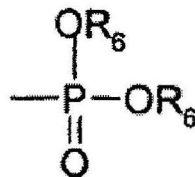
40 Para ello, la presente invención proporciona la utilización de por lo menos un copolímero o una sal del mismo como un fluidificante para los aglutinantes hidráulicos basados en el sulfato de calcio seleccionados de entre las escayolas basadas en el sulfato de calcio hemihidratado (α o β o una mezcla de ambos) o los aglutinantes basados en el sulfato de calcio anhidro, comprendiendo dicho copolímero por lo menos una unidad de fórmula (I)



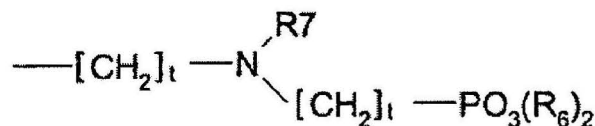
y comprendiendo dicho copolímero por lo menos una unidad de fórmula (II)



- 5 R1, R2, R3 representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀ o un radical fenilo;
 R'1, R'2, R'3 representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀,
 10 o un radical fenilo, o un radical -COOR9, representando R9 independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₄ o un ion monovalente, divalente o trivalente o un radical amonio cuaternario;
 R4 representa un radical alquilo lineal o ramificado C₂-C₂₀;
 R5 representa un radical de fórmula



- 15 R6 representa, independientemente, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀ o un ion monovalente, divalente o trivalente o un radical amonio cuaternario;
 o incluso R5 representa un radical de fórmula



- 20 R7 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₁₈, o un radical de fórmula -[CH₂]-
 PO₃(R₆)₂, R8 representa un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀;
 W representa independientemente, un átomo de oxígeno o un radical NH;
 25 m es un número entero comprendido entre 0 y 2;
 n es un número entero igual a 0 o 1;
 q es un número entero igual a 0 o 1;
 r es un número entero comprendido entre 1 y 300;
 t es un número entero comprendido entre 0 y 18;
 30 y comprendiendo dicho copolímero por lo menos una unidad de fórmula (III)
 seleccionada de entre los ácidos carboxílicos insaturados tales como los monómeros insaturados de ácido monocarboxílico o dicarboxílico, tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el anhídrido

maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el anhídrido itacónico, el ácido citracónico, y sus sales de metales monovalentes, divalentes, de amonio cuaternario o sus sales de aminas orgánicas; estando la masa molar de dicho copolímero comprendida entre 15.000 y 250.000 dalton, sin que dicho copolímero comprenda unidades reticulantes, es decir, unidades que comprendan por lo menos dos grupos funcionales polimerizados para provocar la reticulación de las cadenas poliméricas; y comprendiendo dicho copolímero según la presente invención:

5

- entre un 20 y un 80% de unidades (I);
- entre un 5 y un 35% de unidades (II);
- 10 - entre un 20 y un 60% de unidades (III);

expresándose los porcentajes se expresan en número unidades con respecto al número total de unidades presentes en el copolímero.

15

La presente invención proporciona asimismo un aglutinante hidráulico basado en el sulfato de calcio que comprende por lo menos dicho copolímero o una de sus sales.

20

Por último, la presente invención proporciona elementos para el campo de la construcción obtenidos a partir de un aglutinante hidráulico basado en el sulfato de calcio que comprende por lo menos dicho copolímero o una de sus sales.

25

La presente invención ofrece la ventaja de que el fluidificante utilizado según la presente invención permite formular pastas de escayola utilizando pequeñas cantidades de agua en comparación con las cantidades utilizadas convencionalmente.

30

La presente invención presenta la ventaja adicional de que el fluidificante utilizado según la presente invención permite reducir la cantidad de agua empleada en las fábricas y necesaria para la fabricación de paneles de escayola.

35

Además, el fluidificante utilizado según la presente invención tiene la ventaja de retardar poco o nada la hidratación de los aglutinantes hidráulicos, en particular los aglutinantes hidráulicos basados en el sulfato de calcio parcial o completamente anhidro.

Una ventaja adicional de la presente invención es la ausencia o casi ausencia de formaldehído residual, lo que no es el caso con los PMS o los PNS.

40

Una ventaja adicional de la presente invención es que el fluidificante utilizado según la presente invención permite controlar la fluidez de las pastas de escayola sin modificar sus otras propiedades.

La presente invención proporciona la ventaja adicional de que el fluidificante utilizado según la presente invención permite fluidificar asimismo las escayolas obtenidas a partir de yeso natural o sintético.

45

Por último, la presente invención proporciona la ventaja de poder aplicarse en todas las industrias, en particular la industria de la construcción, la industria química (aditivos) y en todos los mercados de la construcción (edificación, ingeniería civil o plantas de prefabricado), la industria de la construcción de elementos de escayola.

Otras ventajas y características de la presente invención se pondrán claramente de manifiesto a partir de la lectura de la descripción y de los ejemplos siguientes proporcionados a título puramente ilustrativo y no limitativo.

50

El término "aditivo" significa según la presente invención, cualquier compuesto que incorporado en una formulación permite proporcionar unas propiedades específicas.

55

El término "aglutinante" significa según la presente invención, cualquier compuesto que presente la propiedad de proporcionar cohesión a la formulación en la que se incorpora y permita proporcionar características mecánicas a dicha formulación (por ejemplo, resistencia a la compresión, a la tracción, a la adherencia). Dicho aglutinante se puede destinar asimismo a unir elementos inertes, tales como áridos.

60

La expresión "aglutinantes hidráulicos" significa según la presente invención, cualquier compuesto que presente la propiedad de hidratarse en presencia de agua y cuya hidratación permita obtener un sólido que presente características mecánicas. La expresión aglutinante hidráulico se refiere asimismo a los aglomerantes hídricos. El aglutinante hidráulico según la presente invención puede ser en particular un aglutinante basado en el sulfato de calcio o un cemento. Preferentemente, el aglutinante hidráulico según la presente invención es un aglutinante basado en el sulfato de calcio.

65

La expresión "aglutinantes hidráulicos basados en el sulfato de calcio" significa según la presente invención los aglutinantes hidráulicos basados en el sulfato de calcio parcialmente anhidro o totalmente anhidro.

Los términos siguientes significan según la presente invención:

- 5 - yeso o sulfato de calcio hidratado: $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$;
- escayola o sulfato de calcio semihidratado o sulfato de calcio hemihidratado o sulfato de calcio parcialmente anhidro: $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$;
- sulfato de calcio anhidro o anhidrita (tipo II o tipo III) o sulfato de calcio totalmente anhidro: CaSO_4 .

10 La expresión "pasta de escayola" significa según la presente invención una mezcla de agua y escayola, espumada o no espumada, y posiblemente otros compuestos (por ejemplo, cargas, aditivos, etc...). La expresión pasta de escayola significa asimismo las lechadas o los morteros.

15 El término "copolímero" significa según la presente invención un polímero que comprende la repetición de por lo menos dos unidades o más de monómeros distintos. Por lo tanto, un copolímero según la presente invención puede comprender la repetición de 3 unidades de monómeros distintos.

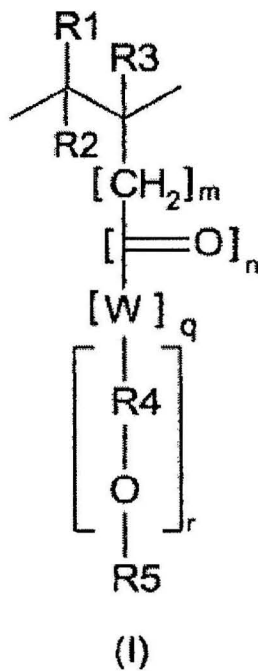
La expresión "unidad reticulante" significa según la presente invención una unidad que comprenda por lo menos dos grupos funcionales polimerizados para provocar la reticulación de las cadenas poliméricas.

20 El término "fraguado" significa según la presente invención el paso al estado sólido por reacción química.

El término "fluidificante" significa según la presente invención cualquier aditivo que permita fluidificar.

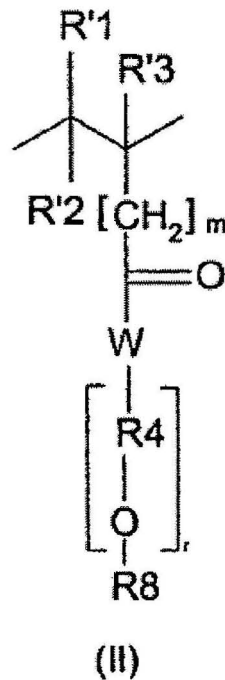
25 La expresión "elementos para el campo de la construcción" significa según la presente invención cualquier elemento constitutivo de una construcción, tal como por ejemplo un panel de escayola, un piso, una capa, una pared, un tabique, un contratabique, un revestimiento acústico o térmico, un techo, una viga, una encimera, una cornisa, un enlucido, una escayola de proyección, una escayola de uso médico, los moldes de fundición de metales o de figuras, las escayolas denominadas industriales.

30 La presente invención se refiere a la utilización de por lo menos un copolímero o una sal del mismo como un fluidificante para los aglutinantes hidráulicos basados en el sulfato de calcio seleccionados de entre las escayolas basadas en el sulfato de calcio hemihidratado (α o β o una mezcla de ambos) o los aglutinantes basados en el sulfato de calcio anhidro, comprendiendo dicho copolímero por lo menos una unidad de fórmula (I)



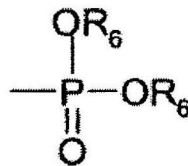
35

y comprendiendo dicho copolímero por lo menos una unidad de fórmula (II)



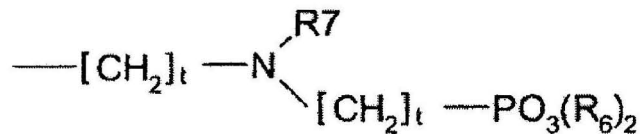
R1, R2, R3 representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀ o un radical fenilo;

- 5 R'1, R'2, R'3 representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀, o un radical fenilo, o un radical -COOR9, representando R9 independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₄ o un ion monovalente, divalente o trivalente o un radical amonio cuaternario;
- 10 R4 representa un radical alquilo lineal o ramificado C₂-C₂₀;
- R5 representa un radical de fórmula



15 R6 representa, independientemente, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀ o un ion monovalente, divalente o trivalente o un radical amonio cuaternario;

o incluso R5 representa un radical de fórmula



20 R7 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₁₈, o un radical de fórmula -[CH₂]_t-PO₃(R₆)₂, R8 representa un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀;

W representa independientemente, un átomo de oxígeno o un radical NH;

m es un número entero comprendido entre 0 y 2;

n es un número entero igual a 0 o 1;

q es un número entero igual a 0 o 1;

- 25 r es un número entero comprendido entre 1 y 300;

t es un número entero comprendido entre 0 y 18;

y comprendiendo dicho copolímero por lo menos una unidad de fórmula (III)

30 seleccionada de entre los ácidos carboxílicos insaturados tales como los monómeros insaturados de ácido monocarboxílico o dicarboxílico, tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el anhídrido itacónico, el ácido citracónico, y sus sales de metales monovalentes, divalentes, de amonio cuaternario o sus sales de aminas orgánicas; estando la masa molar de dicho

copolímero comprendida entre 15.000 y 250.000 dalton, sin que dicho copolímero comprenda unidades reticulantes, es decir, unidades que comprendan por lo menos dos grupos funcionales polimerizados para provocar la reticulación de las cadenas poliméricas;

- 5 - entre un 20 y un 80% de unidades (I);
 - entre un 5 y un 35% de unidades (II);
 - entre un 20 y un 60% de unidades (III);

10 expresándose los porcentajes se expresan en número unidades con respecto al número total de unidades presentes en el copolímero.

Es evidente que el número entero m de la unidad (I) y el número entero m de la unidad (II) son independientes y pueden ser idénticos o distintos. El mismo principio se aplica asimismo a los números enteros q y r.

15 El copolímero de la presente invención es un polímero reticulado obtenido utilizando monómeros reticulantes.

Es evidente que los números enteros t del radical R5 de la unidad (I) pueden ser idénticos o distintos.

20 Es evidente que el número entero W de la unidad (I) y W de la unidad (II) son independientes y pueden ser idénticos o distintos. El mismo principio se aplica asimismo para R4.

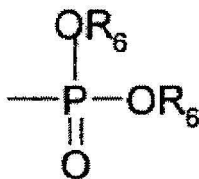
Preferentemente, el copolímero utilizado en la presente invención o una sal del mismo presenta un radical R1 que representa un átomo de hidrógeno.

25 Preferentemente, el copolímero utilizado en la presente invención o una sal del mismo presenta un radical R2 que representa un átomo de hidrógeno.

Preferentemente, el copolímero utilizado en la presente invención o una sal del mismo presenta un radical R3 que representa un radical metilo.

30 Preferentemente, el copolímero utilizado en la presente invención o una sal del mismo presenta un radical R4 que representa un radical etilo.

35 Preferentemente, el copolímero utilizado en la presente invención o una sal del mismo presenta un radical R5 que representa un radical de fórmula



40 Preferentemente, el copolímero utilizado en la presente invención o una sal del mismo presenta un radical R6 que representa un átomo de hidrógeno.

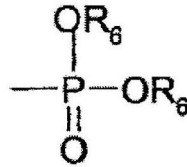
Preferentemente, el copolímero utilizado en la presente invención o una sal del mismo presenta un radical R8 que representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo.

45 Preferentemente, el copolímero utilizado en la presente invención o una sal del mismo presenta un átomo W que representa un átomo de oxígeno.

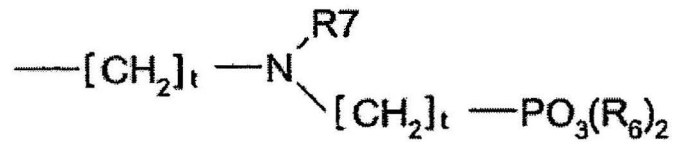
50 Preferentemente, el copolímero utilizado en la presente invención o una sal del mismo presente número entero r comprendido entre 1 y 300, preferentemente entre 20 y 250, más preferentemente entre 40 y 200, aún más preferentemente entre 40 y 150.

55 Según la presente invención, el copolímero utilizado en la presente invención comprende por lo menos una unidad de fórmula (I), por lo menos una unidad de fórmula (II) y por lo menos una unidad (III), seleccionándose dicha unidad (III) de entre los ácidos carboxílicos insaturados tales como los monómeros insaturados de ácido monocarboxílico o dicarboxílico, tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el anhídrido itacónico, el ácido citracónico, y sus sales de metales monovalentes, divalentes, de amonio cuaternario o sus sales de aminas orgánicas. Según dicha variante, la unidad (III) preferida es el ácido metacrílico.

Según la presente invención, el copolímero utilizado en la presente invención comprende por lo menos una unidad de fórmula (II), por lo menos una unidad de fórmula (1) que presenta un radical de la fórmula R5 o bien



5 o bien



y por lo menos una unidad (III).

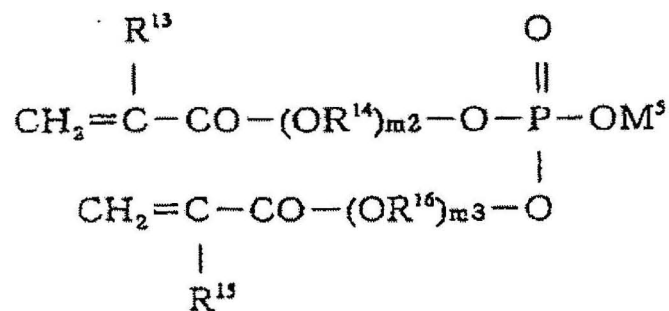
10 La unidad (III) se puede seleccionar de entre las mencionadas anteriormente.

El copolímero utilizado en la presente invención no comprende unidades reticulantes.

15 Preferentemente, el copolímero utilizado en la presente invención no comprende unidades procedentes de monómeros seleccionados de entre los ejemplos siguientes:

- los (poli)alquilenglicol di(met)acrilatos tales como el trietilenglicol di(met)acrilato, el (poli)etilenglicol di(met)acrilato, el polipropilenglicol di(met)acrilato y el (poli)etilenglicol(poli)propilenglicol di(met)acrilato;
- los (met)acrilatos multifuncionales tales como el hexanodiol di(met)acrilato, el trimetilolpropano tri(met)acrilato y el trimetilolpropano di(met)acrilato;
- los (poli)alquilenglicol dimaleatos tales como el trietilenglicol dimaleato y el polietilenglicol dimaleato.

25 Preferentemente, el copolímero utilizado en la presente invención no comprende unidades procedentes de monómeros seleccionados de entre los ejemplos siguientes:



siendo R13, R14, R15, R16, M m2 y m3 tal como se definen en el documento EP 1 975 136.

30 El copolímero según la presente invención o una sal del mismo se puede utilizar como fluidificante, en particular como fluidificante para cementos o aglutinantes hidráulicos basados en el sulfato de calcio.

Más particularmente, el copolímero utilizado en la presente invención permitirá formular pastas de escayola que comprendan menos agua y controlar la fluidez de dicha pasta.

35 En particular, el copolímero según la presente invención o una sal del mismo se puede utilizar como fluidificante para los aglutinantes hidráulicos basados en el sulfato de calcio seleccionados de entre los sulfatos de calcio parcialmente anhidros o totalmente anhidros. De entre los aglutinantes hidráulicos basados en el sulfato de calcio, resultan particularmente aptos según la presente invención las escayolas basadas en el sulfato de calcio semihidratado (α o β o una mezcla de ambos).

40 Más particularmente, el copolímero según la presente invención o una sal del mismo se puede utilizar como fluidificante para los aglutinantes hidráulicos basados en el sulfato de calcio seleccionados de entre las escayolas

basadas en el sulfato de calcio semihidratado (α o β o una mezcla de ambos) o los aglutinantes basados en el sulfato de calcio anhidro.

5 Ventajosamente, el copolímero según la presente invención o una sal del mismo se puede utilizar como fluidificante para las escayolas obtenidas a partir de yeso natural o sintético. En particular, se pueden citar entre los yesos naturales la selenita, el alabastro, el yeso fibroso, el yeso sacaroides, el yeso marino, la rosa del desierto. Se pueden mencionar entre los yesos sintéticos el yeso de desulfuración, el fosfoyeso (yeso obtenido a partir de la síntesis de ácido fosfórico), el yeso de titanio (yeso obtenido a partir de la neutralización del ácido sulfúrico producido durante el proceso de síntesis del dióxido de titanio), el citroyeso (yeso obtenido a partir de la síntesis de ácido cítrico), el yeso tartárico (yeso obtenido a partir de la síntesis de ácido tartárico), el boroyeso (yeso obtenido a partir de la síntesis de ácido bórico), el lactoyeso (yeso obtenido a partir de la síntesis de ácido láctico).

15 Ventajosamente, el copolímero según la presente invención o una sal del mismo se puede utilizar como fluidificante para las escayolas basadas en el sulfato de calcio semihidratado que comprende o no impurezas, tal como por ejemplo la arcilla.

20 El copolímero según la presente invención o una sal del mismo puede presentar una estructura química diversa. En particular, la distribución de las unidades (I) y (II) o de las unidades (I) y (II) y (III) en el copolímero puede variar de una molécula a otra. Particularmente, el copolímero según la presente invención puede presentar una estructura en bloque, estadística, alterna o en gradiente.

Se entiende por estructura en bloque según la presente invención una estructura que comprende bloques distintos de cada una de las unidades de monómero.

25 Se entiende por estructura estadística según la presente invención una estructura que comprende las unidades de monómero distribuidas de un modo estadístico o incluso aleatorio en la cadena polimérica.

Se entiende por estructura alterna según la presente invención una estructura en que las unidades de monómero se alternan en la cadena polimérica.

30 Se entiende por estructura en gradiente según la presente invención una estructura en la que la concentración de cada unidad de monómero varía de un modo inversamente proporcional con respecto a la otra.

35 Preferentemente, el copolímero utilizado en la presente invención presentará una estructura estadística o en gradiente.

Aún más preferentemente, el copolímero utilizado en la presente invención presentará una estructura estadística.

40 El copolímero según la presente invención comprende:

- entre un 20 y un 80% de unidades (I);
- entre un 5 y un 35% de unidades (II);
- entre un 20 y un 60% de unidades (III);

45 expresándose los porcentajes se expresan en número unidades con respecto al número total de unidades presentes en el copolímero.

Más preferentemente, el copolímero según la presente invención puede comprender:

- 50 - un 40% de unidades (I);
- un 20% de unidades (II);
- un 40% de unidades (III);

55 expresándose los porcentajes se expresan en número unidades con respecto al número total de unidades presentes en el copolímero.

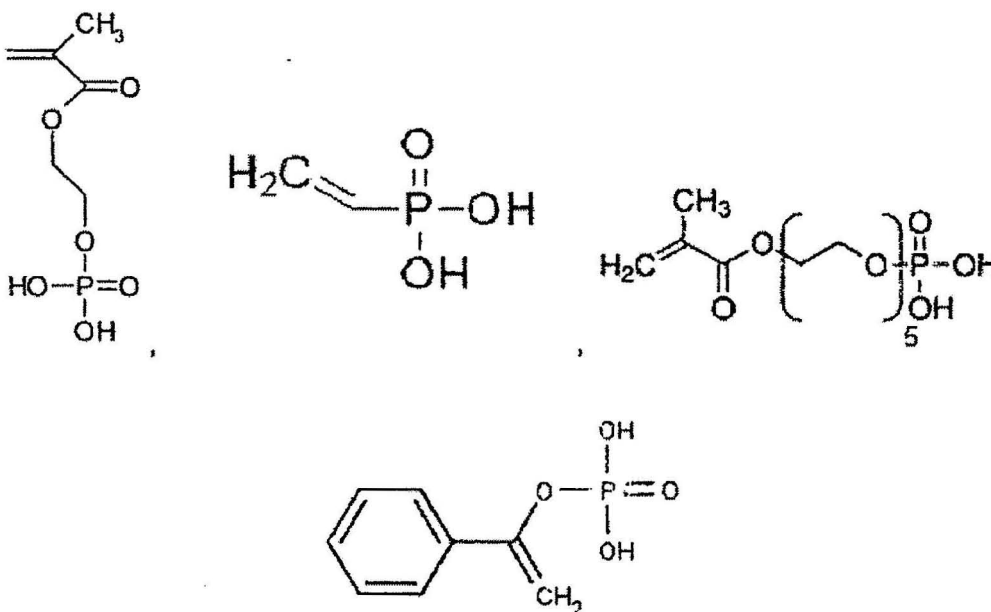
60 El copolímero utilizado según la presente invención o una sal del mismo presenta una masa molar comprendida entre 15.000 y 250.000 dalton, preferentemente entre 20.000 y 150.000 dalton, más preferentemente entre 20.000 y 100.000.

65 El copolímero utilizado según la presente invención se puede presentar en forma de sal o de ácido, en su totalidad o en parte. Las sales o iones que aptos según la presente invención se pueden seleccionar de entre metales tales como los descritos en la tabla periódica de los elementos, en particular los metales alcalinos o los metales alcalinotérreos. Otros metales, tales como metales de transición pueden resultar asimismo aptos.

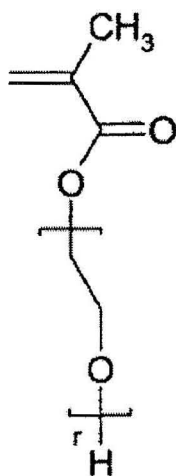
Los copolímeros se obtienen por copolimerización, preferentemente de tipo radical de monómeros aptos. Los expertos en la materia pueden realizar la copolimerización de un modo convencional.

5 Los copolímeros de la presente invención se pueden obtener asimismo mediante una incorporación posterior tal como una posesterificación o una posamidación de la cadena principal, tal como por ejemplo la incorporación posterior del grupo funcional ácido maleico.

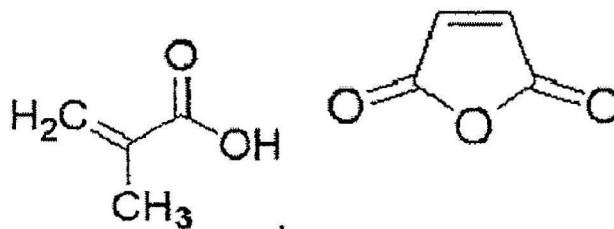
10 Según una variante de la presente invención, el copolímero según la presente invención se realiza a partir del monómero (I) con la fórmula siguiente:



15 Aún más preferentemente, el copolímero según la presente invención se realiza a partir de monómeros (II) con las fórmulas siguientes:



20 Según una variante adicional de la presente invención, el copolímero según la presente invención se realiza a partir de monómeros (III) con las fórmulas siguientes:



5 La concentración del copolímero utilizado en la presente invención en la formulación depende de la aplicación pretendida. El copolímero según la presente invención se puede utilizar en forma de disolución líquida, por ejemplo una disolución acuosa, en forma de dispersión, en forma de emulsión o incluso en forma pulverulenta. Preferentemente, el copolímero según la presente invención o una sal del mismo se utilizará con una concentración comprendida entre el 0,001 y el 10%, preferentemente entre el 0,01 y el 2%, más preferentemente entre el 0,01 y el 1%, incluso más preferentemente entre el 0,01 y el 0,5% en peso seco de copolímero con respecto al peso seco de aglutinante hidráulico.

10 Por último, el copolímero utilizado en la presente invención se puede utilizar solo o junto con uno o más aditivos tales como un acelerador, un retardador, un espesante, un agente reológico, cargas minerales (por ejemplo carbonato de calcio, yeso, etc.), un inertizante de impurezas (por ejemplo, inertizantes de arcillas) o posiblemente otro fluidificante, para ajustar las propiedades reológicas y el fraguado del material.

15 Ventajosamente, el copolímero utilizado según la presente invención se podrá utilizar para fluidificar pastas de escayola que comprendan un retardante o un acelerador del fraguado de la escayola.

20 Ventajosamente, el copolímero utilizado según la presente invención se podrá utilizar para fluidificar pastas de yeso independientemente de la reología de las mismas, es decir, sea la pasta de yeso líquida, semilíquida, semisólida, plástica, espumada o sin espumar.

25 Más particularmente, la presente invención tiene como objetivo un aglutinante hidráulico basado en el sulfato de calcio que comprende por lo menos un copolímero o una de sus sales según la presente invención.

El copolímero utilizado según la presente invención o una sal del mismo se puede incorporar en el aglutinante hidráulico en forma de disolución líquida, en forma de dispersión, en forma de emulsión o incluso en forma pulverulenta.

30 El aglutinante hidráulico según la presente invención se puede utilizar en la realización de elementos para el campo de la construcción, en particular cualquier elemento constitutivo de una construcción, tal como por ejemplo un panel de escayola, un piso, una capa, una pared, un tabique, un contratabique, un revestimiento acústico o térmico, un techo, una viga, una encimera, una cornisa, un enlucido, una escayola de proyección.

35 El aglutinante hidráulico según la presente invención se puede utilizar en la realización de elementos para el campo de la construcción, más particularmente en la realización de paneles de escayola.

40 El copolímero utilizado según la presente invención o una sal del mismo se puede incorporar en el aglutinante hidráulico durante la realización de paneles de escayola, es decir, en la fábrica durante el procedimiento en línea de fabricación de paneles de escayola.

45 Se conoce la realización de paneles de escayola, más particularmente de paneles de escayola que presenten un núcleo de yeso cuya densidad cambie en función de la distancia a la superficie de densidad. Se conoce la realización de paneles de escayola que presenten una capa de núcleo de baja densidad y que incorporan espumantes en la pasta. Dicha capa de núcleo se intercala en capas de superficie de alta densidad. Las capas superficiales de escayola forman una pieza con láminas de cartón, el paramento. Generalmente, el dispositivo para realizar dicho tipo de panel comprende:

- 50 - unos medios de disposición del paramento,
- un primer mezclador para la preparación de una primera pasta de escayola,
- unos medios para aplicar la primera pasta de escayola sobre un paramento,
- unos medios de disposición de dicha primera pasta de escayola en una capa superficial bruta sobre el paramento,
- un segundo mezclador para la preparación de una segunda pasta de escayola,
- unos medios para aplicar la segunda pasta de escayola sobre la capa superficial bruta,

- unos medios de disposición de dicha segunda pasta de escayola en una capa de núcleo bruta sobre la capa superficial bruta,
- unos medios de conformación de un panel de escayola,
- un tercer mezclador para la preparación de una tercera pasta de escayola,
- 5 - unos medios de disposición de un segundo paramento,
- unos medios para aplicar la tercera pasta de escayola encima del segundo paramento,
- unos medios de giro del segundo paramento,
- unos medios de disposición de una capa superficial bruta,
- unos medios para aplicar la segunda capa superficial bruta sobre la capa de núcleo bruta,
- 10 - unos medios de arrastre del paramento y de las capas brutas.

El copolímero o una sal del mismo utilizado como fluidificante según la presente invención en dicho dispositivo se puede incorporar directamente en las materias primas antes de su disposición en los mezcladores en cualquier forma (individual en mixto o en mezcla previa) o se puede incorporar a la pasta de escayola presente en los mezcladores.

La concentración del copolímero según la presente invención en una pasta de escayola depende de la aplicación pretendida. Preferentemente, el copolímero según la presente invención o una sal del mismo se utilizará con una concentración comprendida entre el 0,001 y el 10%, preferentemente entre el 0,01 y el 2%, más preferentemente entre el 0,01 y el 1%, incluso más preferentemente entre el 0,01 y el 0,5% en peso seco de copolímero con respecto al peso de la pasta de escayola.

La presente invención tiene asimismo como objetivo un aglutinante hidráulico basado en el sulfato de calcio que comprende por lo menos un copolímero o una de sus sales según la presente invención.

La presente invención tiene asimismo como objetivo adicional unos elementos para el campo de la construcción obtenidos a partir de un aglutinante hidráulico basado en el sulfato de calcio que comprende por lo menos un copolímero o una de sus sales según la presente invención.

La figura 1 representa la potencia de reducción del agua.
La figura 2 representa la evaluación de la potencia fluidificante de un copolímero según la presente invención en comparación con el Ethacryl M.

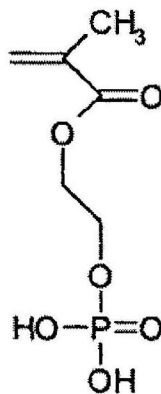
Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención sin limitar su alcance.

EJEMPLOS

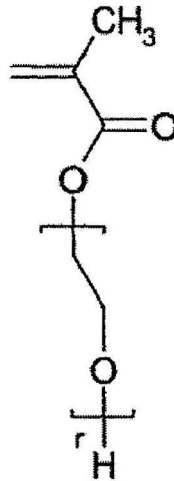
Ejemplo 1: Síntesis de un copolímero ilustrativo (copolímero 1)

En un reactor con cubierta doble de 100 ml, se pesaron los reactivos siguientes:

- 2,88 g de MGPE (metacrilato de etilenglicolfosfato, de Aldrich) con la fórmula siguiente



- 45 - 28,54 g de MA-5000 (de Clariant, disolución acuosa al 60% en peso) con la fórmula siguiente y r = 110



- 0,25 g de ácido tioglicólico (que representa un 15% mol).

5 Se realizó un montaje para la reacción que comprende un agitador mecánico, un refrigerante, una entrada de nitrógeno, una sonda de temperatura y el reactor de cubierta doble. El medio de reacción se desgasificó en nitrógeno y se calentó a 80 °C con la ayuda de la cubierta doble. Tras alcanzar la temperatura prevista y una desgasificación suficiente (aproximadamente 15 minutos), se añadieron 0,05 g de vazo68WSP (iniciador térmico de Dupont) en forma pulverulenta. La mezcla se dejó reaccionar durante 2 horas a 80 °C.

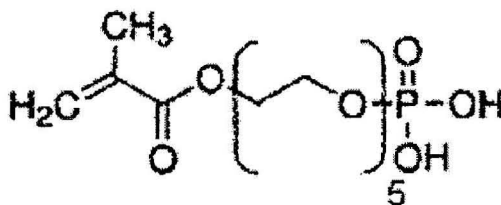
10 De este modo se obtuvo una disolución del copolímero 1. Se dejó enfriar y a continuación se neutralizó con 1,1 g de NaOH en forma de pastilla. Se obtuvo una disolución acuosa transparente e incolora, cuyo pH era de 6.

15 La masa molar en peso del copolímero obtenido 1 fue de 40.000 dalton (Mw). Se analizó por cromatografía de exclusión estérica (SEC) en fase acuosa utilizando una calibración POE. El copolímero 1 comprende de media un 20 % de las unidades de MA-5000 y un 80% de las unidades de MEGP.

Ejemplo 2: Síntesis de un copolímero según la presente invención (copolímero 2)

20 En un reactor con cubierta doble de 250 ml, se pesaron los reactivos siguientes:

- 4,8 g PAM 100® (de Rhodia) con la fórmula siguiente

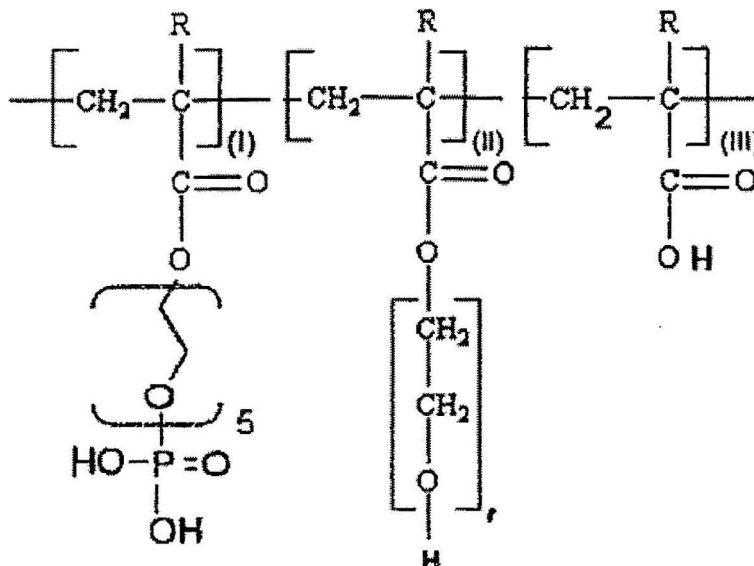


25 - 42,86 g de MA-5000 (de Clariant, disolución acuosa al 70% en peso)
 - 1,03 g de ácido metacrílico (de Aldrich)
 - 120 g de agua del grifo
 - 4,1 g de ácido tioglicólico (de Aldrich) en disolución al 10% en agua.

30 Se realizó un montaje para la reacción que comprende un agitador mecánico, un refrigerante, una entrada de nitrógeno, una sonda de temperatura y el reactor de cubierta doble. El medio de reacción se desgasificó en nitrógeno y se calentó a 65 °C con utilizando un baño de aceite. Tras alcanzar la temperatura prevista y una desgasificación suficiente (aproximadamente 15 minutos), se añadieron 2,52 g de una disolución al 10% de V50 (iniciador térmico de Dupont). La mezcla se dejó reaccionar durante 2 horas a 65 °C. El producto se puede neutralizar para obtener de un pH de 6 mediante una disolución de hidróxido sódico al 50%.

35 La masa molar en peso del copolímero obtenido 2 fue de 30.000 dalton (Mw). Se analizó por cromatografía de exclusión estérica (SEC) en fase acuosa utilizando una calibración POE. El copolímero 2 comprendía de media un 20% de unidades de MA-5000 y un 40% de unidades de PAM 100 y un 40% unidades de metacrílico, el % en número de unidades en el copolímero.

De este modo se obtuvo una disolución del copolímero 2. La fórmula 2 del copolímero es la siguiente



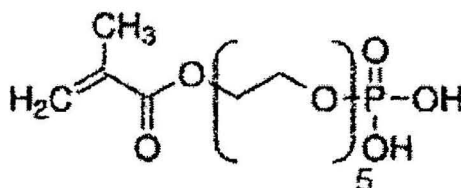
- 5 con un 40% de la unidad (I), un 20% de la unidad (II) y un 40% de la unidad (III), y con $r = 110$.

Ejemplo 2 bis: Síntesis de un copolímero según la presente invención (copolímero 2bis)

En un reactor con cubierta doble de 250 ml, se pesaron los reactivos siguientes:

10

- 6,4 g PAM 100[®] (de Rhodia) con la fórmula siguiente



- 15 - 57,14 g de MA-5000 (de Clariant, disolución acuosa al 70% en peso)
 - 1,38 g de ácido metacrílico (de Aldrich)
 - 120 g de agua del grifo
 - 0,73 g pentaeritritoltetra(3-mercaptopropionato) (CAS 7575-23-7)

- 20 Se realizó un montaje para la reacción que comprende un agitador mecánico, un refrigerante, una entrada de nitrógeno, una sonda de temperatura y el reactor de cubierta doble. El medio de reacción se desgasificó en nitrógeno y se calentó a 65 °C con utilizando un baño de aceite. Tras alcanzar la temperatura prevista y una desgasificación suficiente (aproximadamente 15 minutos), se añadieron 3,25 g de una disolución al 10% de V50 (iniciador térmico de Dupont). La mezcla se dejó reaccionar durante 2 horas a 65 °C. El producto se puede
 25 neutralizar para obtener de un pH de 6 mediante una disolución de hidróxido sódico al 50%.

- La masa molar en peso del copolímero obtenido 2bis fue de 30.000 dalton (Mw). Se analizó por cromatografía de exclusión estérica (SEC) en fase acuosa utilizando una calibración POE. El copolímero 2bis comprendía de media
 30 un 20% de unidades de MA-5000 y un 40% de unidades de PAM 100 y un 40% unidades de metacrílico, el % en número de unidades en el copolímero.

De este modo se obtuvo una disolución del copolímero 2bis. Se trataba de un polímero en estrella.

Ejemplo 3: Síntesis de un copolímero ilustrativo (copolímero 3)

35

En un reactor con cubierta doble de 250 ml, se pesaron los reactivos siguientes:

- 5,04 g de MEGP (de Aldrich)

- 42,86 g de MA-5000 (de Clariant, disolución acuosa al 70% en peso)
- 100 g de agua del grifo
- 4,1 g de ácido tioglicólico (de Aldrich) en disolución al 10% en agua (que representa un 15% mol de monómero).

5 El montaje y el procedimiento son los mismos que en el ejemplo 2.

La masa molar en peso del copolímero obtenido 3 fue de 30.000 dalton (Mw). Se analizó por cromatografía de exclusión estérica (SEC) en fase acuosa utilizando una calibración POE. El copolímero 3 comprendía de media un 20% de unidades de MA-5000 y un 80% de unidades de MEGP, el % en número de unidades en el copolímero.

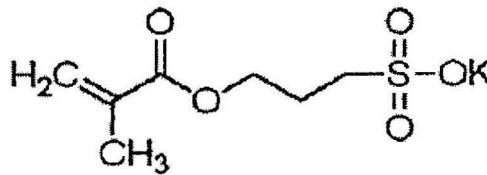
10

Ejemplo 4: Síntesis de un copolímero ilustrativo (copolímero 4)

En un reactor con cubierta doble de 250 ml, se pesaron los reactivos siguientes:

15

- 2,52 g de MEGP
- 42,86 g de MA-5000 (de Clariant, disolución acuosa al 70% en peso)
- 2,95 g de sulfopropilo metacrílico (SPM) (de Aldrich) con la fórmula siguiente:



20

- 100 g de agua del grifo
- 4,1 g de ácido tioglicólico (de Aldrich) en disolución al 10% en agua (que representa un 15% mol de monómero).

El montaje y el procedimiento son los mismos que en el ejemplo 2.

25

La masa molar en peso del copolímero obtenido 4 fue de 30.000 dalton (Mw). Se analizó por cromatografía de exclusión estérica (SEC) en fase acuosa utilizando una calibración POE. El copolímero 4 comprendía de media un 20% de unidades de MA-5000, un 40% de unidades de MEGP y un 40% de unidades de SPM, el % en número de unidades en el copolímero.

30

Ejemplo 5: Síntesis de un PCP (copolímero 5)

En un reactor con cubierta doble de 250 ml, se pesaron los reactivos siguientes:

35

- 42,86 g de MA-5000 (de Clariant, disolución acuosa al 70% en peso)
- 2,06 g de ácido metacrílico
- 100 g de agua del grifo
- 4,1 g de ácido tioglicólico (de Aldrich) en disolución al 10% en agua (que representa un 15% mol de monómero).

40

El montaje y el procedimiento son los mismos que en el ejemplo 2.

La masa molar en peso del copolímero obtenido 5 fue de 30.000 dalton (Mw). Se analizó por cromatografía de exclusión estérica (SEC) en fase acuosa utilizando una calibración POE. El copolímero 5 comprendía de media un 20% de unidades de MA-5000 y un 80% de unidades de metacrílico, el % en número de unidades en el copolímero.

45

Ejemplo 6: Análisis de la potencia reductora del agua del copolímero 1 en la pasta líquida de sulfato de calcio semihidratado:

50

Se analizó la fluidez de la pasta líquida mediante la prueba denominada "anillo de extensión". Un cilindro (denominado asimismo anillo de extensión) con un tamaño bien definido (anchura de 30 mm - altura de 50 mm) se dispuso en la superficie de trabajo, de tal modo que el volumen delimitado por el interior del cilindro y la superficie de trabajo forma una cavidad. Dicha cavidad se llenó completamente con la pasta líquida a analizar. A continuación, se elevó el cilindro con cuidado. Tras ello, la pasta líquida a analizar se extendió en la superficie de trabajo. Se determinó la superficie de extensión de la pasta líquida a analizar.

55

El efecto fluidificante del copolímero 1 se analizó en una pasta líquida de sulfato de calcio semihidratado mezclado con una relación agua / escayola (E/P) determinada.

60

En un recipiente de plástico, se pesó el agua, la cantidad de retardador del fraguado (0,05%, % de masa seca) y la cantidad de extracto seco de copolímero 1. En otro tazón, se pesó el semihidratado (100 g). Las cantidades de agua y

de disolución del copolímero 1 dependen de la proporción E/P y de la dosificación pretendida para la prueba. En el instante cero, se añadió lentamente el hemihidrato al agua con el copolímero 1 añadido. Tras 1 minuto y 30 segundos de contacto, se obtuvo una primera mezcla de 30 en la cuchara. Se dejó la lechada en reposo durante 30 segundos antes de realizar una segunda mezcla de 30 segundos. Al finalizar dicha segunda mezcla, se analizó la fluidez de la lechada mediante la prueba del anillo de extensión descritos anteriormente.

La potencia reductora del agua del copolímero 1 se comparó con la lechada de referencia sin aditivo (figura 1). En esta serie de ensayos, la dosis de copolímero 1 es constante (0,085% / escayola Selecta natural de Lafarge; % de masa seca de copolímero), pero la cantidad de agua del ensayo (es decir, la relación E/P) es variable. Los resultados se presentan en la Figura 1.

Con esta dosis, la potencia reductora del agua es aproximadamente del 35% para una extensión de 90 mm.

Los resultados demuestran una mejor extensión de la pasta líquida en presencia del copolímero 1 según la presente invención en comparación con la pasta líquida sin aditivo. La pasta líquida es más fluida utilizando el copolímero 1.

Ejemplo 7: Análisis de la potencia reductora del agua de los copolímeros 1, 2, 2bis, 3 y 4 y de los dos PCP en una pasta líquida de sulfato de calcio semihidratado sintético:

Se analizó la fluidez de la pasta líquida del mismo modo anterior en el ejemplo 6, pero con un anillo de Schmitt con una anchura de 60 mm y una altura de 50 mm.

Un 0,1% de materia activa con una E/P = 0,5 Escayola lippendorf sintética

	Extensión en mm (escayola lippendorf sintética)
Copolímero 1	118
Copolímero 2	165
Copolímero 2bis	160
Copolímero 3	140
Copolímero 4	150
Copolímero 5 (PCP)	80
Ethacryl M (PCP, de Lyondell)	115

Ejemplo 8: Análisis de la potencia reductora del agua de los copolímeros 1, 2, 2bis, 3 y 4 y de los dos PCP en una pasta líquida de sulfato de calcio semihidratado natural:

Se analizó la fluidez de la pasta líquida del mismo modo anterior en el ejemplo 6, pero con un anillo de Schmitt con una anchura de 60 mm y una altura de 50 mm.

Un 0,1% de materia activa con una E/P = 0,5 Escayola natural Selecta

	Extensión en mm (escayola natural Selecta)
Copolímero 1	165
Copolímero 2	160
Copolímero 3	170
Copolímero 4	145
Copolímero 5 (PCP)	75
Ethacryl M (PCP, de Lyondell)	100

Ejemplo 9: Análisis del efecto fluidificante del copolímero 1 en la pasta líquida de sulfato de calcio semihidratado natural:

Se determinó la potencia fluidificante del copolímero 1 según la presente invención en comparación con un fluidificante conocido. El copolímero 1 según la presente invención obtenido en el ejemplo 1 se analizó en comparación con un fluidificante comercial (Ethacryl M de Lyondell). La masa molar del polímero resultó de 30.000 dalton (Mw) y se analizó por SEC en fase acuosa utilizando una calibración POE. La escayola era una escayola β natural SELECTA. La proporción agua / escayola era constante (E/P = 0,46).

Los resultados se presentan en la Figura 2.

Los resultados demuestran una mejor extensión de la pasta líquida en presencia del copolímero 1 según la presente invención en comparación con el Éthacryl M. La pasta líquida es más fluida utilizando el copolímero 1. En la zona gris "de extensiones comunes", la disminución de la dosis, en comparación con el Ethacryl M, varía entre un 40 y un 100 % para una extensión comprendida entre 60 y 80 mm.

Con dicha proporción E/P de 0,46, la eficacia del Ethacryl M tiende a estabilizarse (extensión inferior a 100 mm) mientras que el copolímero 1 según la presente invención, debido a su potencia reductora del agua superior, permite alcanzar unos valores de extensión mucho más elevados (superiores a 120 mm).

Ejemplo 10: Cuantificación de la necesidad de copolímero 2, PNS y un PCP para fluidificar una pasta de escayola espumada retardada que presenta una proporción constante de agua.

La cuantificación de la necesidad de copolímero 2 y de fluidificante comercial, tanto el polinaftalensulfonato (PNS Chrysogypflu Ca de Chryso) o Ethacryl M (proporcionado por la empresa Lyondell) para fluidificar una pasta de escayola espumada retardada se realizó mediante distintas pastas de escayola formuladas cuyo contenido de copolímero 2 o fluidificante comercial se ajustó para obtener una fluidez de la pasta equivalente. El indicador utilizado para cuantificar la necesidad de copolímero 2 o de fluidificante comercial es respectivamente la masa de copolímero 2 o de fluidificante comercial presente en la pasta dividida por la cantidad de escayola presente en la pasta.

La pasta de escayola espumada retardada comprende los compuestos siguientes:

- o escayola sintética obtenida en la fábrica Lafarge de Lippendorf;
- o agua;
- o una disolución reguladora del fraguado de tal modo que se retarde el fraguado del yeso por lo menos 1 hora;
- o una disolución de fluidificante (copolímero 2, PNS o Ethacryl M), cuyo extracto seco puede variar para obtener una fluidez constante de la pasta;
- o una espuma preparada con aire y una disolución de espumante.

La espuma introducida en la pasta retardada se realiza en un generador de espuma denominado de lecho de bolas, a partir de los compuestos mencionados anteriormente. El generador se selecciona de tal modo que para un caudal de aire de 450 ml/min y un caudal de disolución de espumante de 70 g/min, el caudal de espuma obtenida sea de 478 ml/min.

La pasta espumada se obtiene mediante la introducción continua de cada compuesto en un mezclador continuo tal como utilizan convencionalmente los expertos en la materia. El mezclador comprende generalmente una cámara cilíndrica en cuyo interior gira un rotor a alta velocidad, cuyas condiciones de funcionamiento se mantienen constantes de un ensayo a otro. La alimentación de los componentes se realiza por la tapa superior del mezclador siguiendo los caudales siguientes:

- o escayola sintética: 600 g/min
- o agua: 250 g/min para el ensayo con el copolímero 2 y 220 g/min para el ensayo con PCP
- o disolución de regulador del fraguado: 70 g/min
- o disolución de fluidificante: 40 g/min para el ensayo con el copolímero 2 y 70 g/min para el ensayo con el Éthacryl M
- o espuma: 478 ml/min

La pasta se extrae a través de un tubo conectado a la pared lateral del mezclador.

Se analizó la fluidez de la pasta espumada retardada mediante la prueba denominada "anillo de extensión". Un cilindro (denominado asimismo anillo de extensión) con un tamaño bien definido (anchura de 30 mm - altura de 50 mm) se dispuso en la superficie de trabajo, de tal modo que el volumen delimitado por el interior del cilindro y la superficie de trabajo forma una cavidad. Dicha cavidad se llenó completamente con la pasta espumada retardada a analizar, pasta obtenida en la salida de un mezclador continuo. A continuación, se elevó el cilindro con cuidado. Tras ello, la pasta espumada retardada a analizar se extendió en la superficie de trabajo. Se determinó el diámetro del disco formado por la pasta espumada retardada en la superficie de trabajo.

La pasta espumada retardada obtenido mediante el protocolo descrito anteriormente presenta las características siguientes:

- o una proporción másica agua / escayola de aproximadamente 0,72;
- o un diámetro de extensión de 200 mm o 170 mm;
- o una densidad de aproximadamente 1 g/cm³ o 72 g/cm³;

Para alcanzar dicha calidad de pasta, los extractos secos de las disoluciones de fluidificantes se deben adaptar de tal modo que se tenga en cuenta su potencia de fluidificación correspondiente.

Se realizaron dos experimentos utilizando sucesivamente el copolímero 2, PNS y Ethacryl M como fluidificante, presentándose a continuación los resultados:

	Dosis (% de materia seca)	Extensión en mm
Copolímero 2	0,027	170
Copolímero 2	0,042	200
PNS	0,145	170
Ethacryl	0,143	200

Para una extensión de 170 mm, el indicador de necesidad de fluidificante es del 0,027% en el caso de copolímero 2 y del 0,145% en el caso del PNS, lo que demuestra que el copolímero 2 presenta una eficacia significativamente superior a la del PNS. Para una extensión de 200 mm, el indicador de necesidad de fluidificante es del 0,042% en el caso de copolímero 2 y del 0,143% en el caso del Éthacryl M, lo que demuestra que el copolímero 2 presenta una eficacia significativamente superior a la del Éthacryl M.

Ejemplo 11: Comparación del análisis de la potencia fluidificante del copolímero 2 y un PNS para fluidificar una pasta escayola espumada retardada.

El análisis de la potencia fluidificante del copolímero 2 y de un polinaftalensulfonato (PNS Chrysogypflu Ca de Chryso) para fluidificar una pasta de escayola espumada retardada se realizó mediante distintas pastas de escayola formuladas cuyo contenido en agua se ajustó para obtener una fluidez de la pasta equivalente. El indicador utilizado para cuantificar la potencia fluidificante del copolímero 2 o del PNS es la proporción entre las masas de agua y de escayola presentes en la pasta.

La pasta de escayola espumada retardada es el resultado de la mezcla homogénea de diversos componentes:

- o escayola sintética obtenida en la fábrica Lafarge de Lippendorf;
- o agua;
- o una disolución reguladora del fraguado de tal modo que se retarde el fraguado del yeso por lo menos 1 hora;
- o una disolución fluidificante basada en el copolímero 2 o en PNS con un extracto seco del 1,24%
- o una espuma preparada con aire y una disolución de espumante, siendo la concentración de espumante por lo menos igual a la concentración micelar crítica del producto utilizado

La espuma introducida en la pasta retardada se realiza en un generador de espuma denominado de lecho de bolas estáticas, a partir de los compuestos mencionados anteriormente. El generador se selecciona de tal modo que para un caudal de aire de 450 ml/min y un caudal de disolución de espumante de 70 g/min, el caudal de espuma obtenida sea de 478 ml/min.

La pasta espumada se obtiene mediante la introducción continua de cada compuesto en un mezclador continuo tal como utilizan convencionalmente los expertos en la materia. El mezclador comprende generalmente una cámara cilíndrica en cuyo interior gira un rotor a alta velocidad, cuyas condiciones de funcionamiento se mantienen constantes de un ensayo a otro. La alimentación de los componentes se realiza por la tapa superior del mezclador siguiendo los caudales siguientes:

- o escayola sintética: 600 g/min
- o agua: caudal variable
- o disolución de regulador del fraguado: 70 g/min
- o disolución de fluidificante: 70 g/min
- o espuma: 478 ml/min

La pasta se extrae a través de un tubo conectado a la pared lateral del mezclador.

Se analizó la fluidez de la pasta espumada retardada mediante la prueba denominada "anillo de extensión". Un cilindro (denominado asimismo anillo de extensión) con un tamaño bien definido (anchura de 30 mm - altura de 50 mm) se dispuso en la superficie de trabajo, de tal modo que el volumen delimitado por el interior del cilindro y la superficie de trabajo forma una cavidad. Dicha cavidad se llenó completamente con la pasta espumada retardada a analizar, pasta obtenida en la salida de un mezclador continuo. A continuación, se elevó el cilindro con cuidado. Tras ello, la pasta espumada retardada a analizar se extendió en la superficie de trabajo. Se determinó el diámetro del disco formado por la pasta espumada retardada en la superficie de trabajo.

La pasta espumada retardada obtenido mediante el protocolo descrito anteriormente presenta las características siguientes:

- o una proporción másica fluidificante / escayola de aproximadamente el 0,14%
- o un diámetro de extensión de 200 mm
- o una densidad de aproximadamente 0,72 g/cm³;

Para alcanzar dicha calidad de pasta espumada retardada, su contenido debe adaptarse de tal modo que tenga tener cuenta la potencia de fluidificación correspondiente del copolímero 2 y del PNS. Se realizaron dos experimentos utilizando sucesivamente el copolímero 2 y PNS como fluidificante. Los resultados se presentan en la tabla siguiente:

5

	Proporción E/P (agua / escayola)	Dosis (% de materia seca)	Extensión en mm
Copolímero 2	0,5	0,014	200
PNS	0,72	0,014	200

En el caso del copolímero 2 y del PNS, la proporción másica agua / escayola de la pasta espumada retardada es, respectivamente, de 0,5 y 0,72, lo que demuestra que el copolímero 2 presenta una eficacia significativamente superior a la del PNS.

10

Ejemplo 12: Análisis de la potencia de fluidificación del copolímero 2 en la pasta líquida de carbonato de calcio o de yeso:

Se analizó la fluidez de la pasta líquida del mismo modo anterior en el ejemplo 6, pero con un anillo de Schmitt con una anchura de 60 mm y una altura de 50 mm.

15

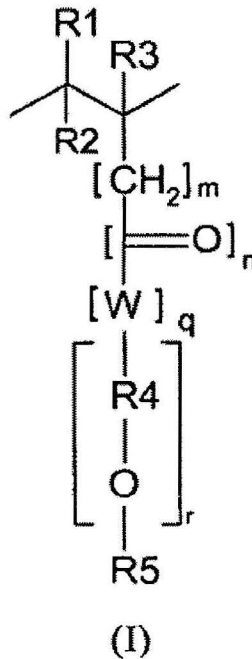
Se realizaron los análisis con el copolímero 2 (proporción de materia activa dada en la tabla siguiente), con una proporción de agua con respecto al sólido de E/S = 0,5, siendo la fracción sucesivamente de carbonato cálcico (Durcal y 1 Durcal 10) y de yeso (yeso FGD sintético, fracciones de 0 - 63 µm y 100 - 200 µm). Los resultados se presentan en la tabla siguiente:

20

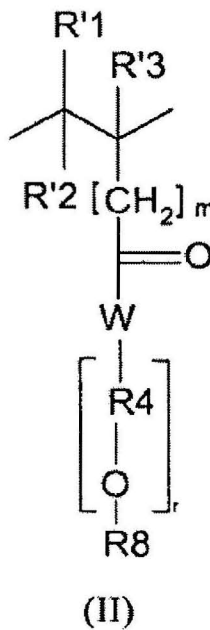
Fracción sólida	Dosis de materia activa del polímero 2	
	0%	0,1%
Durcal 1	83	175
Durcal 10	233	310
Yeso 0-63 µm	210	300
Yeso 100-200 µm	185	Mucha sedimentación

REIVINDICACIONES

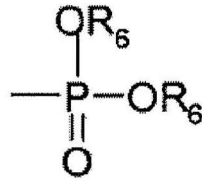
1. Utilización de por lo menos un copolímero o una sal del mismo como un fluidificante para los aglutinantes hidráulicos basados en el sulfato de calcio seleccionados de entre las escayolas basadas en el sulfato de calcio hemihidratado (α o β o una mezcla de ambos) o los aglutinantes basados en el sulfato de calcio anhidro, comprendiendo dicho copolímero por lo menos una unidad de fórmula (I)



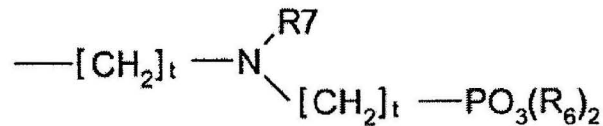
- 10 y comprendiendo dicho copolímero por lo menos una unidad de fórmula (II)



- 15 R1, R2, R3 representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀ o un radical fenilo;
 R'1, R'2, R'3 representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀, o un radical fenilo, o un radical -COOR₉, representando R₉ independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₄ o un ion monovalente, divalente o trivalente o un radical amonio cuaternario;
 20 R4 representa un radical alquilo lineal o ramificado C₂-C₂₀;
 R5 representa un radical de fórmula



- 5 R6 representa, independientemente, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀ o un ion monovalente, divalente o trivalente o un radical amonio cuaternario; o incluso R5 representa un radical de fórmula



- 10 R7 representa, independientemente, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₁₈ o un radical de fórmula

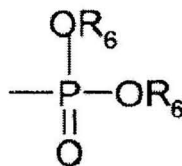


- 15 R8 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀;
W representa independientemente, un átomo de oxígeno o un radical NH;
m es un número entero comprendido entre 0 y 2;
n es un número entero igual a 0 o 1;
q es un número entero igual a 0 o 1;
20 r es un número entero comprendido entre 1 y 300;
t es un número entero comprendido entre 0 y 18;
y comprendiendo dicho copolímero por lo menos una unidad de fórmula (III)
seleccionada de entre los ácidos carboxílicos insaturados tales como los monómeros insaturados de ácido
25 monocarboxílico o dicarboxílico, tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el anhídrido itacónico, el ácido citracónico, y sus sales de metales monovalentes, divalentes, de amonio cuaternario o sus sales de aminas orgánicas;
estando la masa molar de dicho copolímero comprendida entre 15.000 y 250.000 dalton,
sin que dicho copolímero comprenda unidades reticulantes, es decir, unidades que comprendan por lo menos dos
30 grupos funcionales polimerizados para provocar la reticulación de las cadenas poliméricas;
y comprendiendo dicho copolímero según la presente invención:

- entre un 20 y un 80% de unidades (I);
- entre un 5 y un 35% de unidades (II);
- entre un 20 y un 60% de unidades (III);

- 35 expresándose los porcentajes se expresan en número unidades con respecto al número total de unidades presentes en el copolímero.

- 40 2. Utilización según la reivindicación 1, **caracterizada porque** dicho copolímero se utiliza con un radical R5 que representa un radical de fórmula



- 45 3. Utilización según la reivindicación 1, **caracterizada porque** dicho copolímero se utiliza con un radical R8 que representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo.

4. Utilización según la reivindicación 1, **caracterizada porque** dicho copolímero se utiliza con W representando un átomo de oxígeno.

5. Aglutinante hidráulico basado en el sulfato de calcio que comprende por lo menos un copolímero o una de sus sales según la reivindicación 1.
6. Utilización de un aglutinante hidráulico según la reivindicación 5 en la realización de elementos para el campo de la construcción.
7. Elementos para el campo de la construcción obtenidos a partir de un aglutinante hidráulico basado en el sulfato de calcio que comprende por lo menos un copolímero o una de sus sales según la reivindicación 1.

Figura 1:

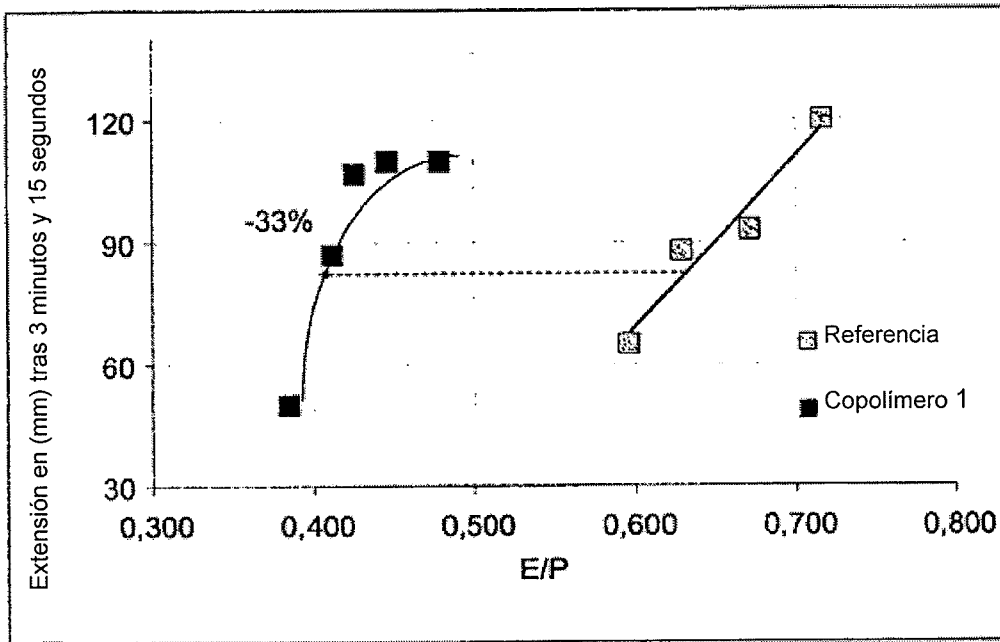


Figura 2:

