



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 607**

51 Int. Cl.:

C04B 28/14 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 103/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02790211 .3**

86 Fecha de presentación : **23.07.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1419123**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2004**

54

Título: **Uso de dispersante para composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado.**

30

Prioridad: **23.07.2001 FR 01 09801**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

73

Titular/es: **Chryso S.A.S.**
19, place de la Résistance
92446 Issy-Les-Moulineaux, FR

72

Inventor/es: **Mosquet, Martin;**
Maitrasse, Philippe y
Dubois, Isabelle

74

Agente: **Gallego Jiménez, José Fernando**

ES 2 266 607 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).

ES 2 266 607 T3

DESCRIPCIÓN

Uso de dispersante para composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado.

5 La presente invención se refiere al uso de un dispersante de tipo policarboxílico seleccionado de entre los dispersantes de este tipo para composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado que permiten a la vez el efecto dispersante y el control de los tiempos de inicio y de fin de fraguado de dichas composiciones.

10 En el marco de la presente invención, por composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado se entiende composiciones en las que el sulfato de calcio semihidratado representa al menos el 80% en peso del ligante hidráulico total.

15 Se sabe que tales composiciones se usan principalmente para la realización de elementos de construcción como placas de yeso o baldosas de yeso, fabricados en continuo en cadenas de producción industriales.

Según el caso, la adición de un dispersante en estas composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado debe permitir:

- 20 - una reducción del contenido en agua;
- y/o una cierta fluidez;
- y/o una mejora de la manejabilidad;
- 25 - y/o un mantenimiento en el tiempo de la reología;
- y/o una estabilización de la espuma formada durante la preparación de estas composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado,

30 debiendo además obtenerse todas las condiciones citadas anteriormente conservando los tiempos de fraguado (tiempo de inicio de fraguado y de fin de fraguado) compatibles con la aplicación deseada.

35 De una manera general, los dispersantes de tipo policarboxílico están constituidos esencialmente por polímeros que comprenden una cadena policarboxílica, eventualmente salificada, a la que se fijan cadenas de poliéteres por medio de función éster.

40 Se sabe y se ha reivindicado que estos dispersantes policarboxílicos se implementan en composiciones acuosas de partículas minerales pulverulentas, en particular de sulfato de calcio semihidratado para ejercer no solamente su interesante propiedad dispersante, sino también y simultáneamente una u otra de las propiedades evocadas anteriormente, como, por ejemplo, la mejora de la fluidez de las composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado, el dominio de la formación de espuma durante la preparación y la implementación de dichas composiciones, el mantenimiento en el tiempo de las características reológicas, u otros.

45 Sin embargo, se sabe también que los dispersantes de tipo policarboxílico, cuando se usan en composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado, pueden provocar variaciones más o menos importantes y aleatorias de los tiempos de fraguado del sulfato de calcio semihidratado, variaciones particularmente molestas cuando se manifiestan mediante retrasos del inicio de fraguado y desfases a menudo considerables de los fines de fraguado, de manera que el tiempo de fraguado se hace aleatorio en sí y puede prolongarse de manera perjudicial.

50 Tal es, de hecho, el fenómeno que puede producirse cuando composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado que contienen un dispersante de tipo policarboxílico alimentan cadenas de placas de yeso o de baldosas de yeso. En el caso, por ejemplo, de una cadena de fabricación de placas de yeso, el inicio de fraguado y el fin de fraguado de la composición acuosa de sulfato de calcio semihidratado implementada deben ser necesariamente precisos y poco variables, ya que el corte en línea de las placas de yeso que se realiza durante el fraguado de la composición acuosa implementada es suficientemente avanzado para que cada placa, en el momento del corte, pueda soportar este corte y esté en un estado de cohesión y de dureza de la materia constitutiva tal que la placa, una vez cortada, experimente sin 55 daño los mantenimientos mecánicos necesarios para la continuación del ciclo de fabricación hasta su término.

60 Por esta razón, los procedimientos industriales de fabricación en continuo de artículos de yeso como placas de yeso o baldosas de yeso necesitan una regularidad de inicio y fin de fraguado de las composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado implementadas con independencia del dispersante usado, en particular cuando el dispersante es de tipo policarboxílico, de manera que los procedimientos industriales de fabricación en continuo de estos artículos en yeso sean robustos, es decir, protegidos de las variaciones aleatorias de los tiempos de fraguado de las composiciones implementadas, variaciones atribuibles a la estructura química del agente dispersante de tipo policarboxílico y/o a las 65 variaciones posibles de la cantidad de este agente en las composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado implementadas.

ES 2 266 607 T3

Numerosas publicaciones atestiguan la importancia de los trabajos de investigación que versan sobre los dispersantes de tipo policarboxílico, pero que versan asimismo sobre otras características conjuntas que acompañan simultáneamente a la primera y esencial característica de dispersión.

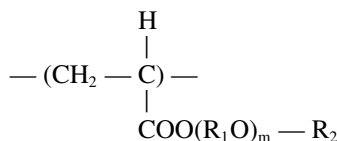
5 En un primer documento (GB 2 319 522A), se describe una composición acuosa de yeso artificial, que tiene un pH de 5 a 10, que contiene como agente dispersante y plastificante un copolímero obtenido por polimerización radicalar de un monómero (a) de monoéster de polialquilenglicol que contiene de 2 a 300 moléculas de oxialquileno en C₂-C₃, con al menos un monómero (b) elegido de entre ácidos monocarboxílicos insaturados, ácidos dicarboxílicos insaturados y ácidos alilsulfónicos. Según esta patente, una masa de yeso artificial con un pH ajustado entre 5 y 10 y que contiene el agente simultáneamente dispersante y plastificante citado anteriormente presenta a la vez una buena dispersión de las partículas de yeso y una excelente fluidez de la composición.

15 En otro documento (US 6,264,739), se describe un agente dispersante implementado en una composición acuosa de sulfato de calcio semihidratado que, simultáneamente, revela un excelente efecto de estabilización de la espuma formada durante la preparación de la composición. Este agente a la vez dispersante de las partículas de yeso y estabilizador de la espuma formada, de tipo policarboxílico, se obtiene por copolimerización radicalar de un monómero a) de monoéster de polialquilenglicol de 300 moléculas de oxialquileno como máximo en C₂ y/o C₃, con al menos un monómero b) elegido de entre ácidos monocarboxílicos insaturados, ácidos policarboxílicos insaturados y ácidos alquilsulfónicos. Como precisa este documento, una composición acuosa de sulfato de calcio semihidratado que contiene este copolímero de tipo policarboxílico manifiesta simultáneamente una buena dispersión de las partículas de sulfato de calcio semihidratado y también una buena estabilización del efecto de espuma que aparece durante la preparación de dicha composición.

25 En otro documento (EP0931799) se describe una composición acuosa de cemento que comprende un cemento o ligante hidráulico, como cemento Portland, un cemento aluminoso, mezclas de cementos y eventualmente materiales hidráulicos como yeso, que es un sulfato de calcio dihidratado, y un adyuvante que es un copolímero de tipo policarboxílico que resulta de la copolimerización de monómeros de:

Tipo 1:

30

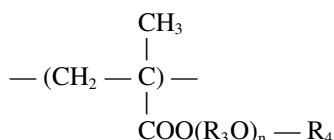


35

que es un éster del ácido acrílico que tiene grupos de óxido de etileno y/u óxido de propileno.

Tipo 2:

40

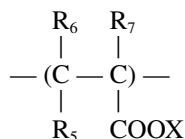


45

que es un éster del ácido metacrílico que tiene grupos de óxido de etileno y/u óxido de propileno.

Tipo 3:

50



55

que es un ácido mono o policarboxílico insaturado.

60 La presencia de este adyuvante de tipo policarboxílico, según se reivindica, en las composiciones acuosas de cemento, mortero u hormigón, se impone por el hecho de que, simultáneamente, ejerce su papel de dispersante, e interviene en esta misma composición acuosa como agente de conservación de la fluidez tanto a alta temperatura como a baja temperatura conservando en dicha composición una excelente capacidad de esparcimiento.

65 En otro documento (EP0753488) se describe y reivindica un dispersante para composiciones de cemento. Este agente dispersante es un copolímero policarboxílico obtenido por la copolimerización:

ES 2 266 607 T3

- de un monómero a) del tipo:



que es un éster de un ácido alcoxi polialquilenglicol mono(met)acrílico

- con un monómero b) del tipo:



que es un ácido (met)acrílico.

El uso de este dispersante de tipo policarboxílico en las composiciones de cemento se justifica por el hecho de que no solamente interviene con su especificidad bien conocida de dispersante para las partículas de cemento, sino también, y simultáneamente con esta primera y principal especificidad, interviene en estas composiciones de cemento como un agente aportador de otras características fundamentales, en particular las de ser un agente de aumento y de mantenimiento de la colabilidad de las composiciones de cemento a pesar de una reducción drástica de la cantidad de agua presente en la composición, de regulación de la cantidad de aire que entra en la composición y, finalmente, de obtención de un hormigón de alta resistencia mecánica.

En otro documento, finalmente, (EP1052232) se describe y reivindica igualmente un dispersante de tipo policarboxílico para composiciones de cemento que pueden contener eventualmente yeso.

Este dispersante de tipo policarboxílico, que se presenta en una forma pulverulenta, es un copolímero que se obtiene de la copolimerización:

- de un monómero del tipo



que es un ácido (met)acrílico

- con otro monómero del tipo:



que es un compuesto de estructura acrílica o metacrílica que comprende una cadena polialqueno.

El uso de este dispersante de tipo policarboxílico consiste en aportar a la composición de cemento simultáneamente dos características esenciales, que son la dispersión de las partículas de cemento y una excelente fluidez de la composición, a pesar de una reducción de la cantidad de agua presente.

Así, la observación del estado de la técnica:

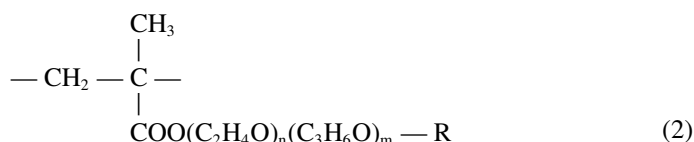
- a pesar de las mejoras sustanciales propuestas y aportadas por los dispersantes policarboxílicos a las composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado o a composiciones acuosas de cemento que pueden contener yeso posiblemente, mejoras que son simultáneamente la característica esencial de dispersión y otra característica asociada como, por ejemplo, la mejora o el mantenimiento de la fluidez de dichas composiciones a pesar de una reducción importante de la cantidad de agua o incluso el dominio del efecto espuma durante la preparación de las composiciones o de otras características como las evocadas anteriormente;

ES 2 266 607 T3

- no sugiere ni trata ese inconveniente importante que es la aparición de una variabilidad aleatoria de los tiempos de inicio y de fin de fraguado, aportada por los dispersantes de tipo policarboxílico, a las composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado, variabilidad particularmente molesta en las instalaciones industriales de producción en continuo, de objetos tales como placas de yeso o baldosas de yeso.

El solicitante ha encontrado ahora por selección un dispersante de tipo policarboxílico para composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado que permite simultáneamente a su acción dispersante controlar los tiempos de inicio y/o de fin de fraguado de composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado con respecto a los constatados anteriormente con dispersantes de tipo policarboxílico.

Más precisamente, la invención tiene por objeto el uso de un dispersante de tipo carboxílico para composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado seleccionado con el objetivo de controlar los tiempos de inicio y/o de fin de fraguado, caracterizado porque este dispersante-controlador de los tiempos de inicio y/o de fin de fraguado comprende al menos el 75% en número de un encadenamiento lineal aleatorio de unidades estructurales (1) y (2) representadas por las fórmulas siguientes:



en las que X representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un amonio, pudiendo dichas unidades estructurales (1) ser idénticas o diferentes; n es un número entero que varía de 1 a 250, m es un número entero que varía de 0 a 100 con $m < n$, pudiendo los grupos de óxido de propileno estar distribuidos o no de forma aleatoria entre los grupos de óxido de etileno, R representa un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo dichas unidades estructurales (2) ser idénticas o diferentes; estando comprendida la proporción entre el número de unidades estructurales (2) y el número total de unidades estructurales (1) y (2) entre el 5% y el 60%.

En el caso de la presente invención, por control de los tiempos de inicio y de fin de fraguado de composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado se entiende que los dispersantes implementados en dicha composición no conllevan ni una variación significativa de los tiempos de inicio y de fin de fraguado, pudiendo manifestarse por un aumento o una disminución sensible de estos tiempos, ni una variación significativa del tiempo de fraguado que es la diferencia entre el tiempo de fin de fraguado y el tiempo de inicio de fraguado: estas variaciones significativas se manifiestan más generalmente por un retraso suficientemente acusado de estos tiempos, retraso que perturbaría los procedimientos habituales de ajuste de inicio y de fin de fraguado practicados en particular en los procedimientos industriales de fabricación en continuo de artículos como placas de yeso o baldosas de yeso.

El dispersante de tipo policarboxílico seleccionado usado en una composición acuosa de sulfato de calcio semihidratado según la invención puede contener como máximo el 25% en número de unidades estructurales distintas de las unidades estructurales (1) y (2). A título de ejemplo de tales unidades, se pueden citar unidades formadas a partir de monómeros insaturados que comprenden grupos sulfonados o grupos de ésteres de alquilos. A título de tales unidades, se evitarán sin embargo los monómeros conocidos en la técnica para engendrar un retraso suficientemente acusado de los tiempos de fraguado como, por ejemplo, monómeros fosforados o fosfatados.

De acuerdo con una variante preferente de la invención, el dispersante de tipo policarboxílico seleccionado usado en las composiciones según la invención comprende al menos el 90% en número de unidades estructurales (1) y (2), más preferentemente el 100% en número de unidades estructurales (1) y (2), sin tener en cuenta las unidades que sirven de terminaciones de cadena ligadas a los procedimientos de activación de polimerización y de control de longitud de cadena.

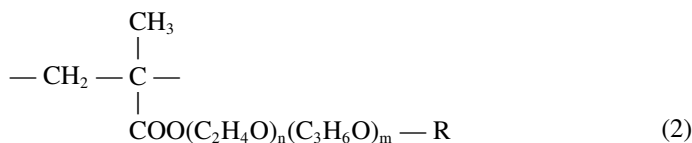
Más preferentemente, el dispersante seleccionado de la invención tiene una estructura química que presenta una o varias de las características siguientes:

- m es igual a cero y n es un número entero que varía de 5 a 160;
- aún mejor, m es igual a cero y n es un número entero que varía de 7 a 120;
- R representa un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono;
- aún mejor, R es un radical metilo, etilo, propilo o butilo.

ES 2 266 607 T3

Preferentemente, el dispersante seleccionado usado en el marco de la invención es tal que la proporción entre el número de unidades estructurales (2), que corresponden a ésteres de unidades estructurales (1), y el número total de unidades estructurales (1) y (2) está comprendida entre el 5% y el 50%.

5 Igualmente, la invención tiene por objeto composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado que comprenden un dispersante que permite simultáneamente a su acción dispersante controlar los tiempos de inicio y/o de fin de fraguado de composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado, comprendiendo dicho dispersante seleccionado entre los dispersantes policarboxílicos al menos el 75% en número de un encadenamiento lineal aleatorio de unidades estructurales (1) y (2) representadas por las fórmulas siguientes:



25 en las que X representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un amonio, pudiendo dichas unidades estructurales (1) ser idénticas o diferentes; n es un número entero que varía de 1 a 250, m es un número entero que varía de 0 a 100 con $m < n$, los grupos de óxido de propileno que pueden estar o no distribuidos de forma aleatoria entre los grupos de óxido de etileno, R representa un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo dichas unidades estructurales (2) ser idénticas o diferentes; estando comprendida la proporción entre el número de unidades estructurales (2) y el número total de unidades estructurales (1) y (2) entre el 5% y el 60%.

Las composiciones según la invención que hayan alcanzado los mejores rendimientos son las que contienen uno de los dispersantes seleccionados presentados anteriormente.

35 Principalmente, los mejores resultados se han obtenido con dispersantes según la invención que comprenden el 100% en número de unidades estructurales (1) y (2) sin tener en cuenta las unidades que sirven de terminaciones de cadena, en las que m es igual a cero, n varía de 7 a 120 y para los que la proporción entre el número de unidades estructurales (2), que corresponden a ésteres de unidades estructurales (1), sobre el número total de unidades estructurales (1) y (2), está comprendida entre el 15% y el 40%.

40 Ventajosamente, la cantidad de los posibles reactivos residuales que quedan después de la fabricación del dispersante según la invención (denominados comúnmente reactivos residuales), que haya conducido a la formación de unidades estructurales (1) y/o (2), es inferior o igual al 20% en peso con respecto al peso total del dispersante expresado en seco. Cuando el dispersante se obtiene por esterificación parcial, catalizada con ayuda de una base, por reacción de un ácido polimetacrílico con un poliéter que contiene un grupo hidroxilo libre que puede reaccionar con una función carboxílica, según el segundo modo de fabricación descrito a continuación, la cantidad de posibles reactivos residuales es preferentemente inferior al 10% en peso, más preferentemente inferior al 2% en peso con respecto al peso total del dispersante expresado en seco.

50 El peso molecular medio en peso, "Mw", del dispersante según la invención, medido por cromatografía de exclusión estérica, con un contraste polietilenglicol, varía generalmente entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 100.000 gramos por mol (dalton), preferentemente de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 80.000.

55 El control del tiempo de fraguado de composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado cuando se selecciona el dispersante según la invención entre los dispersantes policarboxílicos constituye una mejora extremadamente importante para numerosas aplicaciones, en particular para composiciones de sulfato de calcio semihidratado destinadas a la fabricación de elementos de tipo placas de yeso y baldosas de yeso.

60 Ventajosamente, la proporción ponderal en peso agua/sulfato de calcio semihidratado (E/P) puede estar comprendida entre 0,55 y 0,75.

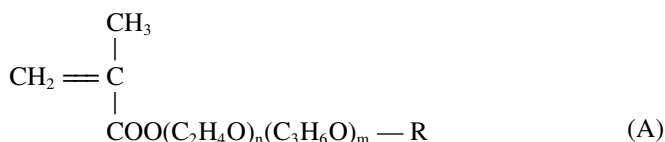
Ventajosamente, la cantidad de dispersante seleccionado añadida a la composición acuosa de sulfato de calcio semihidratado está comprendida entre el 0,01% y el 2% en peso en seco con respecto al peso de sulfato de calcio semihidratado.

65 Además, a las composiciones según la invención pueden añadirse otros aditivos diversos conocidos para el experto en la materia para las composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado. A título de ejemplo, se pueden citar aceleradores de fraguado y agentes antiespuma.

ES 2 266 607 T3

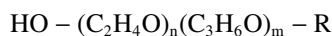
Pueden plantearse diversos procedimientos de fabricación del dispersante seleccionado usado en el marco de la invención.

Según un primer modo de fabricación, el dispersante seleccionado según la invención puede obtenerse por copolimerización de un monómero (a), representado por la fórmula (A) siguiente, con al menos un monómero (b), seleccionado de entre los compuestos representados por la fórmula (B) siguiente:



en las que X representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un amonio; n es un número entero que varía de 1 a 250, m es un número entero que varía de 0 a 100 con $m < n$, pudiendo los grupos de óxido de propileno estar distribuidos o no de forma aleatoria entre los grupos de óxido de etileno; R representa un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono.

Según un segundo modo de fabricación, el dispersante seleccionado según la invención puede obtenerse por esterificación parcial, catalizada con ayuda de una base, por reacción de un ácido polimetacrílico con un poliéter que contiene un grupo hidroxilo libre que puede reaccionar con una función carboxílica, posiblemente salificada, de dicho ácido polimetacrílico, de fórmula general.



en la que n es un número entero que varía de 1 a 250, m es un número entero que varía de 0 a 100 con $m < n$, estando los grupos de óxido de etileno y de óxido de propileno distribuidos o no de manera aleatoria, y R representa un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono.

En el marco del segundo modo de fabricación del dispersante seleccionado según la invención, preferentemente, el poliéter o alquiléter de polialquilenglicol, de fórmula general $\text{HO} - (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m - \text{R}$, es tal que:

- R representa un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, aún mejor, R es un radical metilo, etilo, propilo o butilo;
- m es igual a 0 y n es un número entero que varía de 5 a 160, preferentemente n es un número entero que varía de 7 a 120.

En el marco del segundo modo de fabricación del dispersante seleccionado según la invención, el ácido polimetacrílico se obtiene por polimerización de una mezcla de monómeros que comprende al menos el 75% en moles de ácido metacrílico y como máximo el 25% en moles de un comonómero del ácido metacrílico, más preferentemente aún por polimerización del 100% de ácido metacrílico sin tener en cuenta los extremos.

En el marco del segundo modo de fabricación del dispersante seleccionado según la invención, la base usada para catalizar la reacción de esterificación parcial es un hidróxido de metal alcalino, preferentemente hidróxido de sodio o hidróxido de litio. Como base se puede usar igualmente una amina terciaria.

Para la preparación del dispersante seleccionado según la invención para composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado, se podrá remitirse a la descripción detallada del procedimiento dado en la patente francesa nº 2776285.

Así, el dispersante seleccionado según la invención puede obtenerse por diversos procedimientos de fabricación conocidos en sí.

Sin embargo, se eligen preferentemente dispersantes de acuerdo con la invención, que se extraen del procedimiento por reacción de esterificación parcial, catalizada con ayuda de una base, según se ha definido anteriormente.

ES 2 266 607 T3

De hecho, los mejores resultados se han alcanzado con dispersantes seleccionados obtenidos según el segundo modo de preparación de dicho dispersante, pudiendo ser una de las explicaciones que, en este modo, el contenido en reactivos residuales es muy limitado.

5 Las propiedades del dispersante seleccionado en el marco de la invención pueden aprovecharse para la realización de composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado destinadas a la fabricación de placas de yeso y de baldosas de yeso.

10 El dispersante seleccionado para composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado según la invención puede usarse solo o en combinación con otro dispersante seleccionado en el marco de la invención. Así, la dispersión de sulfato de calcio semihidratado en las composiciones acuosas según la invención puede asegurarse por una mezcla de dispersantes seleccionados tales como los definidos en el marco de la invención.

15 El dispersante seleccionado en el marco de la presente invención puede usarse asimismo en combinación con otros dispersantes más clásicos como, por ejemplo, los extraídos de la condensación de formaldehído y de naftalenos sulfonados o de los extraídos de la condensación de formaldehído y melaminas sulfonadas, siempre y cuando estos dispersantes más clásicos no manifiesten ningún efecto significativo en los tiempos de inicio y de fin de fraguado de los yesos usados.

20 Los ejemplos no limitativos mostrados a continuación ilustran la presente invención.

Preparación de los dispersantes

Primer modo de preparación

25 Según un primer modo de preparación, el dispersante seleccionado de la invención se prepara por copolimerización:

- de ácido metacrílico, comercializado por la empresa SIGMA-ALDRICH;
- 30 - con un metacrilato de metilpolietilenglicol, de masa molar media en peso variable, comercializado por la empresa SIGMA-ALDRICH.

En los ejemplos siguientes, el primer modo de preparación del dispersante se denominará con el término abreviado “copolimerización”.

Segundo modo de preparación

40 Según un segundo modo de preparación por esterificación parcial, catalizada con ayuda de una base, el dispersante seleccionado de la invención se obtiene haciendo reaccionar:

- bien un ácido poliacrílico, de masa molar media en peso medida a 4.000 g/mol (Dalton), diluido al 50% en agua; y comercializado por la empresa BASF con el nombre comercial Sokalan CP 10S;
- 45 - o bien un ácido polimetacrílico, de masa molar media en peso medida a 4.000 g/mol (daltons) por cromatografía de exclusión estérica, diluido al 30% en agua obtenido por polimerización del ácido metacrílico en presencia de ácido tioglicólico catalizado por agua oxigenada;
- 50 - con un poliéter que contiene un grupo hidroxilo libre que puede reaccionar con una función carboxílica de dicho ácido poli(met)acrílico, de masa molar media en peso variable, comercializado por la empresa SIGMA-ALDRICH.

Para la preparación de dispersantes seleccionados según este segundo modo de preparación, se podrá referirse a la descripción detallada del procedimiento dado en la patente francesa nº 2776285.

55 En los ejemplos dados a continuación, el segundo modo de preparación del dispersante seleccionado se denominará con el término abreviado “esterificación”.

60

65

ES 2 266 607 T3

Características de los dispersantes probados en los ejemplos

Las características de estos dispersantes se presentan en la tabla siguiente:

Referencia del dispersante	Modo de preparación	Naturaleza del poliácido	Número medio de motivos de óxido de etileno por cadena de poliéter	Porcentaje ⁽²⁾ de funciones éster en el dispersante	
Estado de la técnica	A	esterificación	ácido poliacrílico	45	20
	B	esterificación	ácido poliacrílico	25	40
Invención	C	esterificación	ácido polimetacrílico	45	20
	D	esterificación	ácido polimetacrílico	25	20
	E	esterificación	ácido polimetacrílico	25	25
	F	esterificación	ácido polimetacrílico	25	30
	G	esterificación	ácido polimetacrílico	27	40
	H ⁽¹⁾	copolimerización	-	45	20
	I ⁽¹⁾	copolimerización	-	25	30
	J ⁽¹⁾	copolimerización	-	17	40
	K ⁽¹⁾	copolimerización	-	25	40
	L ⁽¹⁾	copolimerización	-	45	40
M ⁽¹⁾	copolimerización	-	25	50	
N ⁽¹⁾	copolimerización	11	7	40	

⁽¹⁾ para preparar los dispersantes H, I, J, K, L, M, N se han usado únicamente monómeros de tipo metacrilato y de ácido metacrílico.

⁽²⁾ el porcentaje de función éster en el dispersante es igual a la proporción entre el número de función éster y la suma llevada a 100 del número de función éster y del número de función ácido carboxílico, posiblemente salificada. Este porcentaje corresponde a la proporción entre el número de unidades estructurales (2) y el número total de unidades estructurales (1) y (2) expresado en la presente solicitud.

A continuación se comunican las condiciones de evaluación de los diversos compuestos (de referencias A a M) empleados como dispersantes para controlar simultáneamente sin su acción dispersante los tiempos de inicio y de fin de fraguado de las composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado.

Al Condiciones de las pruebas de evaluación de los dispersantes ejemplo utilizados en una composición acuosa de sulfato de calcio semihidratado

El sulfato de calcio semihidratado (es decir, yeso) usado se obtiene a partir de yeso de Taverny (Francia).

Los dispersantes se usan en solución acuosa que contiene del 20% al 30% de materia activa y se evalúan a través de medidas de esparcimiento y de tiempo de inicio y de fin de fraguado en una masa de yeso preparada según el modo de preparación siguiente.

A1. A continuación se describe el modo de preparación de una masa de yeso

En primer lugar, se prepara una masa de yeso que comprende:

- 190 g de yeso
- 123,5 g de agua

ES 2 266 607 T3

- y el X% en peso en seco del dispersante con respecto a la cantidad de yeso.

La proporción ponderal agua/yeso es igual a 0,65.

5 *Modo operativo*

En un bol de masa, se pesan 123,5 g de agua corriente a temperatura ambiente (23°C +/- 2°C). A t = 0, se espolvo-
rean 190 g de yeso en agua en 10 segundos como máximo.

- 10 A t = 0 + 30 s, se amasa la mezcla describiendo aproximadamente 30 movimientos en forma de 8 con ayuda de una espátula o usando un amasador. Después de 30 segundos de esta mezcla, se obtiene una pasta homogénea.

A2. Determinación del esparcimiento

- 15 Inmediatamente después de la masa descrita anteriormente, a t = 0 + 1 mn se rellena minuciosamente al ras, enrasando la superficie, un molde denominado “anillo de Smith” centrado previamente en una placa de vidrio plano, liso y limpio de tipo SECURIT, con la masa de yeso preparada según el modo operativo anterior.

- 20 El anillo de Smith usado, previamente dispuesto en dicha placa de vidrio, es un molde cilíndrico de acero inoxidable que presenta las características siguientes:

- altura: 50 mm +/- 0,1 mm
- diámetro interior: 60 mm +/- 0,1 mm

- 25 A t = 0 + 1 mn 15 s, se retira lentamente el anillo de Smith y se mide, siguiendo dos direcciones perpendiculares, el diámetro en milímetros de la torta de yeso así formada.

- 30 El esparcimiento se evalúa midiendo el diámetro de la torta de yeso así formada en la placa de vidrio, según dos direcciones perpendiculares.

A3. Determinación del tiempo de fraguado de una pasta pura de yeso

El tiempo de fraguado es la diferencia entre el tiempo de inicio de fraguado y el tiempo de fin de fraguado.

35 *Modo operativo*

- 40 Se prepara, en una placa de vidrio, una torta de yeso según el modo de preparación presentado anteriormente. Después, se practican surcos de forma rectilínea a intervalos regulares en la pasta pura con ayuda de un cuchillo de hoja cuyo grosor y altura de hoja están definidos. La hoja del cuchillo debe mantenerse en un plano vertical y formar un ángulo de 30° aproximadamente con la placa. Los surcos deben estar separados 1 cm aproximadamente.

Las características del cuchillo de hoja usado son las siguientes:

- 45
- Grosor de la hoja (borde superior): 2,30 mm aproximadamente.
 - Altura de la hoja: 18 mm máximo aproximadamente.

Determinación del tiempo de inicio de fraguado

- 50 El tiempo de inicio de fraguado corresponde al momento en que el surco no se vuelve a cerrar en toda longitud para las pastas puras.

- 55 El tiempo de inicio de fraguado es, en consecuencia, el tiempo en que el surco practicado en la pasta no se vuelve a cerrar en toda su longitud.

Determinación del tiempo de fin de fraguado

El tiempo de fin de fraguado corresponde al momento en que se alcanza una dureza de superficie definida.

- 60 El tiempo de fin de fraguado se determina con ayuda de una aguja llamada Shore A.

- 65 Esta aguja se aplica perpendicularmente a la superficie de la pasta pura de yeso, progresivamente y sin corte. El fraguado se alcanza cuando la dureza superficial es de 40 unidades con ayuda del Shore A.

A continuación se presentan los diferentes ensayos.

ES 2 266 607 T3

1ª serie de ejemplos que muestran la influencia de la naturaleza “del poliácido” del dispersante

Los resultados obtenidos se agrupan en la tabla siguiente:

Referencia de dispersante	% en peso de extracto seco de dispersante	Esparcimiento (mm)	Inicio de fraguado (mn)	Fin de fraguado (mn)	Tiempo de fraguado (mn)
A _(ET)	0,08	155	11'50	28'50	17'00
C _(I)	0,08	156	05'10	14'20	09'10
H ⁽¹⁾ _(I)	0,08	122	05'30	17'40	12'10
B _(ET)	0,15	160	24'30	45'00	21'30
G _(I)	0,15	131	05'00	18'20	13'20
K ⁽¹⁾ _(I)	0,15	142	05'20	18'50	13'30

⁽¹⁾ Invención

^(ET) Estado de la técnica

Los resultados observados ponen de relieve un tiempo de inicio de fraguado más largo para las pastas puras que contienen los dispersantes A y B, que constituyen el estado de la técnica que para las que contienen los otros dispersantes seleccionados según la invención. Se constata asimismo que el tiempo de fin de fraguado está prolongado. En consecuencia, el tiempo de fraguado de las tortas de yeso realizadas con los dispersantes A y B (Estado de la técnica) es bastante más largo que el tiempo de fraguado de las tortas de yeso realizadas a partir de los otros dispersantes seleccionados según la invención. Se constata un comportamiento positivo de los dispersantes formados a partir de ácido polimetacrílico (por el segundo modo de preparación: esterificación) o a partir de ácido metacrílico y de metacrilato de metilpolietilenglicol (por el primer modo de preparación: copolimerización) en los tiempos de fraguado de las tortas de yeso (es decir, una reducción del tiempo de fraguado) con respecto a los dispersantes obtenidos a partir de ácido poliacrílico (variaciones aleatorias e importantes del tiempo de fraguado).

2ª serie de ejemplos que muestran la influencia de la concentración en dispersante

Los resultados obtenidos se agrupan en la tabla siguiente:

Referencia de dispersante	% en peso de extracto seco de dispersante	Esparcimiento (mm)	Inicio de fraguado (mn)	Fin de fraguado (mn)	Tiempo de fraguado (mn)
A _(ET)	0,15	163	17'30	38'40	22'10
A _(ET)	2	157	> a 30'00	>> a 45'00	-
C _(I)	0,15	177	05'30	13'30	08'00
C _(I)	2	210	07'10	16'00	08'50
B _(ET)	0,15	160	24'30	45'00	21'30
B _(ET)	2	158	> a 45'00	>> a 60'00	-
G _(I)	0,15	131	05'00	18'20	13'20
G _(I)	2	140	05'30	19'30	14'00

Los resultados ponen de relieve un aumento de los tiempos de fraguado de las tortas de yeso cuando se aumenta el % de extracto seco de dispersante contenido en éstas, y así para los diferentes dispersantes empleados. Sin embargo, este aumento del tiempo de fraguado se revela muy exacerbado durante el uso de los dispersantes A y B (Estado de la técnica) con respecto al de los dispersantes C y G (dispersante seleccionado según la invención).

Estos resultados ponen de relieve un aumento significativo de los tiempos de fraguado cuando se usa el dispersante en alta concentración y se obtiene a partir del ácido poliacrílico.

ES 2 266 607 T3

3ª serie de ejemplos referente a la influencia del porcentaje de funciones éster en el dispersante seleccionado según la invención

La dosificación de dispersantes en porcentaje de extracto seco es igual al 2% para los dispersantes obtenidos por el segundo modo de preparación (esterificación) y del 0,1% para los obtenidos por el primer modo de preparación. Los resultados se comunican en la tabla siguiente:

Referencia de dispersante	Porcentaje ⁽²⁾ de funciones éster en el dispersante	Esparcimiento (mm)	Inicio de fraguado (mn)	Fin de fraguado (mn)	Tiempo de fraguado (mn)
D	20	204	09'10	22'20	13'10
E	25	195	06'00	15'00	09'00
F	30	183	05'15	14'30	09'15
I ⁽¹⁾	30	170	07'00	17'50	10'50
K ⁽¹⁾	40	155	06'50	17'30	11'20
M ⁽¹⁾	50	127	05'40	19'40	14'00

⁽¹⁾ para preparar los dispersantes H, I, J, K, L, M, se han usado únicamente monómeros de tipo metacrilato y de ácido metacrílico.

⁽²⁾ este porcentaje es igual a la proporción entre el número de funciones éster en la suma, llevada a 100, y el número de funciones éster y el número de funciones ácido carboxílico, salificadas posiblemente.

Se observa una disminución del valor del esparcimiento cuando se aumenta el porcentaje de funciones éster en el dispersante. Asimismo, se pone de relieve una disminución del tiempo de inicio de fraguado cuando el porcentaje de funciones éster en el dispersante aumenta con independencia del modo de preparación de los dispersantes. Además, se controla el tiempo de fraguado de las tortas de yeso. Así, el aumento del porcentaje de funciones éster en el dispersante no tiene efecto significativo en el fraguado de las tortas de yeso.

4ª serie de ejemplos con dispersantes seleccionados según la invención de diferentes longitudes de cadena de poliéter

La dosificación de dispersantes, en porcentaje en peso de extracto seco, es igual al 0,1%. Los resultados se agrupan en la tabla siguiente:

Referencia de dispersante	(n) número medio de motivos de óxido de etileno	Esparcimiento (mm)	Inicio de fraguado (mn)	Fin de fraguado (mn)	Tiempo de fraguado (mn)
J ⁽¹⁾	17	160	07'15	19'30	12'15
K ⁽¹⁾	25	155	06'50	17'30	11'20
L ⁽¹⁾	45	128	05'50	18'00	12'10
G ⁽¹⁾	27	13	05'00	18'20	13'20
N ⁽¹⁾	7	150	06'15	16'30	10'15

Se observa una disminución del valor del esparcimiento de las tortas de yeso cuando se aumenta el número de modelos de óxido de etileno de la cadena de poliéter de los dispersantes, con un alto porcentaje en funciones éster (40%). Se pone de relieve una disminución del tiempo de inicio de fraguado cuando aumenta el número de modelos de óxido de etileno de la cadena de poliéter. Además, se controla el tiempo de fraguado. Los resultados obtenidos muestran que el aumento del número de modelos de óxido de etileno de la cadena de poliéter de los dispersantes probados no tiene efecto significativo en el tiempo de fraguado de las tortas de yeso.

ES 2 266 607 T3

5ª serie de ejemplos con dispersantes seleccionados según la invención obtenidos según los modos de preparación primero y segundo citados anteriormente

La dosificación de dispersantes en porcentaje en peso de extracto seco es igual al 0,1%. Los resultados se comunican en la tabla siguiente:

Referencia de dispersante	Modo de preparación	Esparcimiento (mm)	Inicio de fraguado (mn)	Fin de fraguado (mn)	Tiempo de fraguado (mn)
C	esterificación	180	04'00	12'00	08'00
H ⁽¹⁾	copolimerización	122	05'30	17'40	12'10
C añadido con reactivos residuales ^(a)	-	174	06'00	18'10	12'10
F	esterificación	170	04'50	16'00	11'10
I ⁽¹⁾	copolimerización	148	06'25	17'00	10'35
F añadido con reactivos residuales ^(b)	-	165	05'55	16'45	10'50

^(a) y ^(b): la cantidad de reactivos residuales añadida a los dispersantes C y F es igual al 20%.

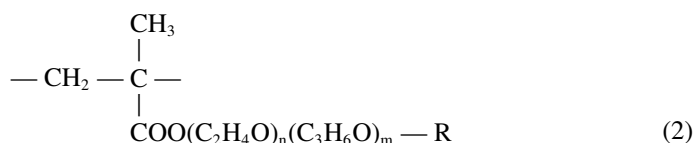
Los resultados ponen de relieve mejores rendimientos de esparcimiento con los dispersantes C y F que con los dispersantes H⁽¹⁾ e I⁽¹⁾. Las tortas de yeso realizadas a partir de los dispersantes H⁽¹⁾ e I⁽¹⁾ presentan un tiempo de inicio de fraguado más largo que las tortas de yeso realizadas a partir de los dispersantes C y F. Estos resultados muestran que los dispersantes preparados por copolimerización conducen a un retraso de inicio de fraguado con respecto a los dispersantes realizados por esterificación para estructuras equivalentes.

Además, el análisis de los dispersantes H⁽¹⁾ e I⁽¹⁾ obtenidos por el primer modo de preparación (copolimerización) pone de relieve la presencia de reactivos residuales. La evaluación de la concentración en reactivos residuales es de aproximadamente el 20% en peso con respecto al peso total del dispersante en extracto seco.

Igualmente, estos resultados muestran que si se añaden reactivos residuales a los dispersantes C y F obtenidos por el segundo modo de preparación (esterificación) a razón del 20% en peso de reactivos residuales con respecto al peso total del dispersante en seco, se constata un efecto de retraso en los tiempos de inicio y de fin de fraguado de las tortas de yeso que contienen los dispersantes C y F a los que se han añadido los reactivos residuales con respecto a los dispersantes C y F sin reactivos residuales. La presencia de reactivos residuales en el dispersante aparece como una de las explicaciones de los retrasos de fraguado constatados con masas de yeso que contienen un dispersante de tipo policarboxílico obtenidos por copolimerización.

REIVINDICACIONES

5 1. Uso de un dispersante de tipo carboxílico para composiciones acuosas de sulfato de calcio semihidratado, seleccionado con el objetivo de controlar los tiempos de inicio y/o de fin de fraguado, **caracterizado** porque este dispersante-controlador de tiempos de inicio y/o de fin de fraguado comprende al menos el 75% en número de un encadenamiento lineal aleatorio de unidades estructurales (1) y (2) representadas por las fórmulas siguientes:



25 en las que X representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un amonio, pudiendo las unidades estructurales (1) ser idénticas o diferentes; n es un número entero que varía de 1 a 250, m es un número entero que varía de 0 a 100 con $m < n$, pudiendo los grupos de óxido de propileno estar o no distribuidos de forma aleatoria entre los grupos de óxido de etileno, R representa un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo dichas unidades estructurales (2) ser idénticas o diferentes; estando comprendida la proporción entre el número de unidades estructurales (2) y el número total de unidades estructurales (1) y (2) entre el 5% y el 60%.

30 2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el dispersante seleccionado comprende el 100% en número de unidades estructurales (1) y (2), sin tener en cuenta las unidades de terminación de cadena.

35 3. Uso según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque la cantidad de dispersante seleccionado añadida a la composición acuosa de sulfato de calcio semihidratado está comprendida entre el 0,01% y el 2% en peso en seco con respecto al peso de sulfato de calcio semihidratado.

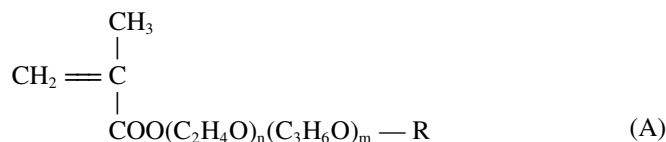
4. Uso según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque m es igual a cero y n varía de 5 a 160.

40 5. Uso según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque la proporción entre el número de unidades estructurales (2), que corresponden a ésteres de las unidades estructurales (1), y el número total de unidades estructurales (1) y (2), está comprendida entre el 5% y el 50%.

45 6. Uso según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque R es un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, preferentemente R es un radical metilo, etilo, propilo o butilo.

50 7. Uso según la reivindicación 2, **caracterizado** porque m es igual a cero, n varía de 7 a 120, la proporción entre el número de unidades estructurales (2), que corresponden a ésteres de unidades estructurales (1), y el número total de unidades estructurales (1) y (2), está comprendida entre el 15% y el 40%.

55 8. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el dispersante se obtiene por copolimerización de un monómero (a), representado por la fórmula (A) siguiente, con al menos un monómero (b), seleccionado de entre los compuestos representados por la fórmula (B) siguiente:



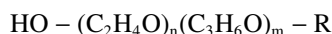
ES 2 266 607 T3

en las que X representa un átomo de hidrógeno, un metalalcalino, un metal alcalinotérreo o un amonio; n es un número entero que varía de 1 a 250, m es un número entero que varía de 0 a 100 con $m < n$, pudiendo los grupos de óxido de propileno estar o no distribuidos o de forma aleatoria entre los grupos de óxido de etileno; R representa un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono.

5

9. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el dispersante seleccionado se obtiene por reacción de esterificación parcial de un ácido polimetacrílico con un poliéter que contiene un grupo hidroxilo libre que puede reaccionar con una función carboxílica de dicho ácido polimetacrílico de fórmula general:

10



15

en la que n es un número entero de 1 a 250, m es un número entero que varía de 0 a 100 con $m < n$, estando los grupos de óxido de etileno y de óxido de propileno distribuidos o no de forma aleatoria, y R representa un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono.

20

10. Uso según la reivindicación 9, **caracterizado** porque el ácido polimetacrílico se obtiene por polimerización de una mezcla de monómeros que comprende al menos el 75% en moles de ácido metacrílico y como máximo el 25% en moles de un comonomero del ácido metacrílico.

25

11. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la cantidad de reactivos residuales que quedan después de la fabricación del dispersante, seleccionado, que ha conducido a la formación de unidades estructurales (1) y/o (2), es inferior al 20% en peso con respecto al peso total del dispersante expresado en seco.

30

12. Uso según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la cantidad de reactivos residuales que quedan después de la fabricación del dispersante, seleccionado, que ha conducido a la formación de unidades estructurales (1) y/o (2), es inferior al 10% en peso con respecto al peso total del dispersante expresado en seco.

35

13. Uso según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la cantidad de reactivos residuales que quedan después de la fabricación del dispersante, seleccionado, que ha conducido a la formación de unidades estructurales (1) y/o (2), es inferior al 2% en peso con respecto al peso total del dispersante expresado en seco.

40

45

50

55

60

65

14. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el dispersante seleccionado está constituido por una mezcla de agentes dispersantes definidos en una de las reivindicaciones 1 a 11.