



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 324 954**

(51) Int. Cl.:
C04B 28/14 (2006.01)
C04B 24/42 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **06003123 .4**
(96) Fecha de presentación : **16.02.2006**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1698602**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **06.09.2006**

(54) Título: **Mezcla de yeso con propiedades mecánicas mejoradas y procedimiento para añadir un aditivo al yeso.**

(30) Prioridad: **25.02.2005 DE 10 2005 009 234**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.08.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.08.2009

(73) Titular/es: **Zylum Beteiligungsgesellschaft mbH & Co. Patente II KG.**
Berliner Strasse 1
12529 Schönefeld/Waltersdorf, DE

(72) Inventor/es: **Nestler, Karl W.;**
Wienhold, Uwe y
Dor Theodorescu, Marius

(74) Agente: **Blanco Jiménez, Araceli**

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

Mezcla de yeso con propiedades mecánicas mejoradas y procedimiento para añadir un aditivo al yeso.

5 La presente invención se refiere a mezclas de yeso que presentan propiedades mecánicas e hidrófobas mejoradas por la adición de una mezcla de aditivos novedosa así como un procedimiento para la preparación de tales mezclas de yeso por adición al yeso de silanos especiales y sales metálicas.

10 En la fabricación de productos de yeso, particularmente cuerpos moldeados de yeso, como p. ej. paneles de cartón de yeso, se intentan mejorar esencialmente dos propiedades: estas son por un lado la resistencia mecánica, en particular la resistencia a la flexión, y por otra parte la resistencia al agua.

15 Una mejora de la resistencia mecánica se logra según el estado de la técnica por la adición a los productos de yeso de fibras como por ejemplo de madera, vidrio o fibras de celulosa. Los procedimientos de este tipo para la modificación del yeso con fibras están descritos por ejemplo en la patente EP 1404512 y la literatura secundaria citada en la misma. Lo desventajoso en la modificación con fibras es el alto porcentaje de fibras que debe ser añadido al yeso, lo que tiene como consecuencia un elevado aumento del peso específico. Además ese nivel de propiedades mecánicas tiene que ser mejorado para determinadas aplicaciones.

20 Para la mejora de la resistencia al agua, los cuerpos moldeados de yeso son dotados de una materia hidrófuga. Según el estado de la técnica, esto puede suceder principalmente por aplicación de un revestimiento hidrófobo sobre el cuerpo moldeado, por ej. por tratamiento con emulsiones con contenido en polisiloxano, o bien por una llamada hidrofobización de masa, en la cual son añadidas unas preparaciones organosilícicas a los componentes de yeso. La hidrofobización de masa es esencialmente más eficiente respecto a una reducción de la absorción de agua y por ello se practica ampliamente en la industria. Los procedimientos correspondientes emplean como componentes organosilícicos típicamente siloxanos H y están descritos como ejemplo en la patente DE 10220659 A1 y en la literatura secundaria citada en la misma.

Además la hidrofobización de masa de yeso con ayuda de silanos especiales está descrita en:

30 La patente DE 3041294 describe cuerpos moldeados de yeso que se han hecho hidrófobos dotados de una materia hidrófuga con ayuda de etil-, propil- o butilsilanoles y aluminatos alcalinos, donde los silanoles son preparados por hidrólisis de los correspondientes alquiltrialcoxisilanos. La patente EP 0819663 describe cuerpos moldeados de yeso que se han hecho hidrófobos fabricados por hidrofobización de masa con una mezcla de alquiltrialcoxisilanos o alquildialcoxisilanos y aminoalcoxisilanos, con lo cual los grupos alquilo de los alquilalcoxisilanos presentan como máximo 6 átomos de carbono. La patente US-5776245 describe mezclas de silanos, preferiblemente aminosilanos con polisiloxanos para la hidrofobización de masa de yeso. WO 08101702 describe un procedimiento para la hidrofobización de yeso por adición de alcoxisilanos, emulsionantes especiales y diversos catalizadores de sal metálica que catalizan, como es sabido, la condensación de silanol. Según la teoría de WO 08101702 se puede lograr una mejora de las propiedades mecánicas por adición de alcoxisilanos y porcentajes comparativamente altos en ácido silícico. La adición de ácido silícico como sustancia de relleno de refuerzo es sin embargo indeseada por motivos económicos y de seguridad en el trabajo.

45 Los procedimientos de hidrofobización de masa conocidos proveen para muchas aplicaciones unos resultados satisfactorios respecto a la reducción de la absorción de agua de los cuerpos moldeados de yeso fabricados con el mismo pero no tienen influencia alguna o solamente deficiente sobre las propiedades mecánicas. En resumen se puede constatar que hasta la fecha de hoy no existe procedimiento alguno para la adición de yeso que permita simultáneamente una reducción de la absorción de agua y una mejora de las propiedades mecánicas. Por lo tanto la tarea de la presente invención es proveer un procedimiento de este tipo.

50 Objeto de la presente invención son mezclas de yeso, en las cuales está contenido un aditivo, donde el aditivo consiste esencialmente en o contiene:

A) al menos un alcoxisilano de la fórmula general



60 y/o al menos un polisiloxano alcoxifuncionalizado conteniendo al menos dos grupos de $SiR_m(OR')_n$ idénticos o diferentes, donde

R es en cada caso, independientemente el uno del otro, un resto de arilo o alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de carbono,

65 X es un número entero de 0 a 3,

R' es en cada caso, independientemente el uno del otro, un resto de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

ES 2 324 954 T3

Y es un número entero de 1 a 4,

donde la suma de $x + y$ es = 4, y

m es un número entero de 0 a 2 y n es un número entero de 1 a 3, donde la suma de $m + n$ es ≤ 3 , y

B) al menos una sal de ácidos minerales y metales de los subgrupos IIIB a VIII, IB o IIB de la clasificación periódica de elementos,

donde eventualmente están contenidas otras adiciones, aditivos o agentes adyuvantes.

Objeto de la presente invención es también un procedimiento para la preparación de mezclas de yeso mejoradas por adición al yeso de silanos u oligosilanos según la reivindicación 1, es decir alcoxisilanos o polisiloxanos con grupos alcoxi como grupos funcionales, y sales metálicas. Objeto de la presente invención son finalmente también cuerpos moldeados de yeso o paneles de cartón de yeso que contienen o al menos consisten esencialmente en la mezcla de yeso según la invención.

La invención se basa en la observación sorprendente de que la aditivación del yeso con determinados silanos descritos después con más detalle según la reivindicación 1, mejor dicho alcoxisilanos o polisiloxanos con grupos alcoxfuncionales, en combinación con sales metálicas especificadas a continuación con más detalle, permite la fabricación de cuerpos moldeados que presentan una resistencia al agua excelente o una absorción de agua muy reducida y simultáneamente una resistencia a la flexión muy mejorada. Por lo tanto, ante todo la combinación de componentes de aditivos A) y B) según la invención permite una mejora simultánea de la hidrofobia y las propiedades mecánicas y es por consiguiente técnicamente superior a la aditivación conocida con silanos. Esto está probado por ensayos comparativos correspondientes citados más adelante.

En vista de la teoría de WO 08101702 debe constatararse que las sales de ácidos minerales y metales de los subgrupos IIIB a VIII, IB o IIB utilizables según la invención como componente B) de la clasificación periódica de elementos son fundamentalmente diferentes a aquellas sales metálicas citadas en la publicación previa y no representan sales metálicas que catalizan la condensación de silanol en un volumen mencionable. Preferiblemente los componentes B utilizados prácticamente no tienen propiedades catalíticas o propiedades catalíticas a este respecto.

Como yeso pueden utilizarse dentro del marco de la presente invención principalmente todos los tipos de yeso técnicamente disponibles como por ejemplo el yeso de pavimento, yeso de mármol, yeso de alabastro, anhidrita o el sulfato cálcico que se produce la desulfuración de gases de humo. Preferiblemente se utiliza escayola ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$) en forma de yeso de construcción, yeso estuco o yeso aislante para la fabricación de cuerpos moldeados de yeso dentro del marco de la presente invención.

La mezcla de yeso puede contener además adiciones que faciliten por ejemplo la elaboración de la mezcla de yeso o mejoren las propiedades de los productos fabricados a partir de aquellas o sirvan para otros fines. Por ejemplo las adiciones pueden facilitar la fabricación de cuerpos moldeados de yeso o paneles de cartón de yeso o mejorar las propiedades de cuerpos moldeados de yeso o paneles de cartón de yeso. Dichas adiciones son por ejemplo cemento, sustancias de relleno como dióxido de silicio, silicatos, fibras minerales, fibras de vidrio, fibras orgánicas como por ejemplo fibras de celulosa o de madera, aceleradores como por ejemplo sulfato aluminico o sulfato potásico, reductores como por ejemplo albúmina o tartratos, plastificantes para la lechada de escayola como por ejemplo sulfonato de lignina o también adherentes para cartón como por ejemplo el almidón.

Las adiciones al yeso pueden estar contenidas en total en una proporción de $\leq 50\%$ en peso, preferiblemente de $\leq 25\%$ en peso, particularmente de $\leq 5-10\%$ en peso con respecto al peso en seco de la mezcla de yeso.

Preferiblemente el al menos un alcoxisilano presenta la fórmula general $\text{R}_x\text{Si}(\text{OR}')_y$, en la cual el polisiloxano que contiene al menos dos grupos de $\text{SiR}_m(-\text{OR}')_n$ es particularmente un producto de condensación de uno o varios de los silanos citados, donde R es en cada caso, independientemente el uno del otro, un resto de arilo o alquilo o alqueno eventualmente sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de carbono,

x es un número entero entre 0 y 3,

R' es independientemente un resto de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

y es un número entero entre 1 y 4,

donde la suma de $x + y$ es = 4, y donde

m es un número entero de 0 a 2 y n es un número entero de 1 a 3, donde la suma de $m + n$ es ≤ 3 .

El polisiloxano utilizado según la invención presenta por consiguiente al menos un grupo alcoxi como grupo funcional.

El al menos un polisiloxano contenido puede presentar en cada caso 2 a 20 o también más átomos de Si, por ejemplo 2 a 6 o hasta 10, que cada vez están puenteados bajo formación de un grupo Si-O-Si. Si $m + n$ es < 3 , entonces las valencias libres de polisiloxano son saturadas preferiblemente por puentes de -O-, que puentean a otros grupos de $\text{SiR}_m(-\text{OR}')_n$, o eventualmente también halógeno. Los polisiloxanos pueden representar particularmente en cada caso productos de condensación de los silanos presentes en la mezcla con los mismos. El polisiloxano utilizable según la invención presenta generalmente dos o varios grupos alcoxi, preferiblemente los grupos alcoxi son ligados a al menos dos o varios o todos los átomos de Si de la estructura de polisiloxano. Preferiblemente en cada caso hay al menos un grupo alcoxi por cada átomo de Si de la estructura de siloxano, es decir $n = 1$ para todos los grupos Si. En su caso, n puede ser 2 para al menos uno, algunos o todos los grupos Si. Eventualmente puede estar presente sin embargo también un polisiloxano que presenta un grupo alcoxi solamente en un átomo de Si de la estructura de polisiloxano, donde los otros átomos de Si solamente presentan restos R.

El al menos un polisiloxano utilizado según la invención puede ser lineal, particularmente según la fórmula $\text{R}[\text{Si}(\text{OR}')_2-\text{O}]_a\text{R}'$ o $\text{R}[\text{Si}(\text{OR}')_2-\text{O}]_b\text{Si}(\text{OR}')_2\text{R}$ con a, b puede ser un número entero, preferiblemente para a entre 2 y 10 o 20 y para b entre 1 y 10 o 20, o puede ser ramificado o cíclico. Particularmente puede existir una mezcla de polisiloxanos lineales, ramificados y/o cíclicos, cada vez preferiblemente como productos de condensación de los silanos citados. Eventualmente se puede reticular una cierta parte o todo el polisiloxano.

El resto orgánico R es preferiblemente cada vez enlazado por un enlace C-Si con el átomo de silicio del alcoxisilano o polisiloxano.

Particularmente el polisiloxano puede ser en cada caso un producto de condensación de los alcoxisilanos citados más abajo.

Se entiende que en lo sucesivo pueden entenderse bajo el concepto de "alcoxisilano" también los polisiloxanos utilizados según la invención, siempre que de la coherencia global no se deduzca otra cosa.

Los restos R en el respectivo alcoxisilano o polisiloxano pueden ser en cada caso idénticos o también diferentes. Lo correspondiente rige para los restos R'.

R particularmente puede ser en cada caso, independientemente el uno del otro, un resto de arilo o alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido con 1 a 6 y, en el caso de alquilo y/o alquenilo también con 1 a 4 o 1 a 2 átomos de carbono.

Además, R puede ser en cada caso, independientemente el uno del otro, un resto de arilo o alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido con 7 a 20, particularmente 7 a 18 átomos de carbono. Así puede controlarse si por el respectivo aditivo se mejoran aún más las propiedades mecánicas del producto fabricado a partir de la mezcla de yeso o su absorción de agua.

Se entiende que eventualmente pueden estar presentes también dentro de un alcoxisilano o en diferentes alcoxisilanos del aditivo según la invención los restos R arriba citados, uno al lado del otro, con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono por una parte y con 7 a 20 átomos por otra parte.

Al menos uno, varios o todos los restos R pueden ser en particular independientemente cada vez un resto alquilo. R puede ser en cada caso igual también dentro de un alcoxisilano o polisiloxano.

Especialmente uno o varios de los restos R pueden ser un resto de alquileo, particularmente seleccionado del grupo vinilo o alilo.

En especial uno, varios o en su caso también todos los restos R pueden ser un resto arilo, particularmente seleccionado del grupo fenilo y bencilo. Particularmente al menos un resto o todos los restos R pueden ser respectivamente fenilo o bencilo.

R puede ser en cada caso particular no sustituido.

R' puede presentar en cada caso 1 a 4 átomos de carbono. R' puede ser de cadena recta o ramificado. De especial preferencia, R' tiene 1 o 2 átomos de carbono y puede ser seleccionado independientemente del grupo metilo y etilo. En particular R' puede ser en cada caso metilo o etilo.

Además, R' cada vez puede ser particularmente no sustituido.

En particular, x puede ser en cada caso 0. x puede ser especialmente también 1.

El respectivo resto alquilo o resto de alquenilo R puede ser en cada caso lineal o ramificado o cíclico. Particularmente el resto alquilo puede ser lineal, lo que puede regir también para el resto de alquileo.

El aditivo puede contener sólo esencialmente uno de los alcoxisilanos utilizados según la invención, pueden estar contenidos también varios alcoxisilanos. Los alcoxisilanos pueden ser cada vez de un tipo, es decir x puede ser idéntico para todos los alcoxisilanos o pueden estar presentes también alcoxisilanos el uno al lado del otro con diferente x . Se

ES 2 324 954 T3

entiende que el aditivo según la invención pueda contener también uno o varios de los alcoxisilanos diferentes citados o alcoxisilanos en combinación con oligómeros (polisiloxanos).

5 El respectivo resto alquilo R puede ser en cada caso, independientemente el uno del otro, lineal o ramificado o cíclico, siendo preferiblemente lineal.

El respectivo resto alquilo R puede presentar, según una forma de realización preferida, 1 a 6 o 1 a 4 átomos de carbono o 1 a 2 átomos de carbono. Por ello, los productos fabricados a partir de las mezclas de yeso, como cuerpos moldeados de yeso o paneles de cartón de yeso, pueden presentar eventualmente propiedades mecánicas mejoradas.
10 Los restos de alquilo o alquenilo pueden presentar, según otra forma de realización alternativa, también 7 a 18 o hasta 20, por ejemplo 10 a 18 átomos de carbono, por lo cual las mezclas de yeso y productos fabricados a partir de estas, como cuerpos moldeados de yeso o paneles de cartón de yeso, pueden ser fabricados con reducido poder de absorción de agua.

15 R es seleccionado de preferencia en cada caso, independientemente el uno del otro, del grupo metilo, etilo, propilo y fenilo, particularmente del grupo metilo.

Ejemplos para alcoxisilanos adecuados según la invención son ésteres de ácido silícico de la fórmula general $\text{Si}(\text{OR})_4$ como tetraetoxisilano, tetrametoxisilano o alquiltrialcoxisilanos de la fórmula general $\text{RSi}(\text{OR})_3$ como metiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, butiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, deciltrimetoxisilano, dodeciltrimetoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, octadeciltrimetoxisilano así como los correspondientes trietoxisilanos. El aditivo puede contener en particular uno de estos alcoxisilanos o varios alcoxisilanos seleccionados de este grupo.

25 Según la invención son utilizables además alquiltrialcoxisilanos de la fórmula general $\text{RSi}(\text{OR})_3$, en los que el resto R puede llevar un grupo funcional, como por ejemplo un grupo amínico, un grupo tiol, un grupo ureido, grupos halogenados y/o un grupo epóxido. El halógeno puede ser particularmente cada vez cloro, eventualmente también flúor o bromo. Ejemplos para dichos alcoxisilanos utilizables según la invención son el glicidiloxipropiltrimetoxisilano, el 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropildietoximetilsilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano o 3-mercaptopropiltriethoxisilano. El aditivo puede contener en particular uno de estos alcoxisilanos o varios alcoxisilanos seleccionados de este grupo.

Preferiblemente, dentro del marco de invención, se pueden utilizar el tetraetoxisilano y alquilalcoxisilanos no sustituidos como el metiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, butiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, deciltrimetoxisilano, dodeciltrimetoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, octadeciltrimetoxisilano y los correspondientes trietoxisilanos.

Especialmente preferibles como componente A) dentro del marco de la presente invención son los alquilalcoxisilanos de la fórmula general $\text{R-Si}(\text{OR}')_3$, donde R representa un resto de alquilo lineal o ramificado con 4 a 18 átomos de carbono y R' representa un grupo metilo o etilo. Ejemplos de dichos alquilalcoxisilanos utilizables especialmente preferibles como componente A) son el butiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, deciltrimetoxisilano, dodeciltrimetoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano o el octadeciltrimetoxisilano así como los correspondientes trietoxisilanos.

45 En particular, el componente A puede ser uno o varios de los alcoxisilanos seleccionados del grupo tetraetoxisilano, cloropropiltriethoxisilano, octiltriethoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano y/o un producto de condensación oligómero de estos alcoxisilanos, incluyendo los oligómeros mezclados.

En particular, el componente A puede ser uno o varios de los alcoxisilanos seleccionados del grupo tetraetoxisilano, octiltriethoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano y/o un producto de condensación oligómero de estos alcoxisilanos, incluyendo oligómeros mezclados.

Particularmente el componente A puede ser una mezcla de los alcoxisilanos, tetraetoxisilano y hexadeciltrimetoxisilano o una mezcla de los alcoxisilanos, tetraetoxisilano y octiltriethoxisilano, donde los citados alcoxisilanos pueden estar presentes en una proporción en peso de 5:1 a 1:5, por ej. 3:1 a 1:3, sin estar limitados a esto.

Siendo los alcoxisilanos sustituidos, especialmente los grupos de alquilo, alquenilo o de arilo de los mismos, éstos pueden ser sustituidos de manera simple o múltiple. Los sustituyentes pueden ser un grupo funcional, como por ejemplo un grupo amínico, un grupo tiol, un grupo ureido, un grupo carboxilo, un grupo de ésteres, grupos halogenados y/o un grupo epóxido, eventualmente también un grupo alcoxi-amino o monoalquilamino o dialquilamino. El halógeno particularmente puede ser en cada caso cloro, eventualmente también flúor o bromo. Los sustituyentes pueden presentar también en cada caso uno, dos, tres, cuatro o más átomos de Si, de modo que pueden existir también silanos polinucleares. Los átomos de Si preferiblemente son sustituidos en cada caso con grupos alquilo o alcoxi, para los cuales pueden valer cada vez las formas de realización correspondientes a R'.

65 Todos los alcoxisilanos utilizables según la invención pueden ser empleados naturalmente también en forma de sus oligomerizados, que pueden ser producidos a partir de los silanos según los procedimientos de prehidrólisis conocidos.

ES 2 324 954 T3

Según la invención se añade al yeso para la aditivación como componente B) al menos una sal de ácidos minerales y metales del subgrupo IIIB (conteniendo Sc etc.) hasta VIII (conteniendo Fe, Cu, Ni, etc.) IB o IIB (según la nomenclatura más antigua también subgrupos de IIIA a VIIIA, IB, IIB) de la clasificación periódica de los elementos, preferiblemente sales de los metales IVB (conteniendo Ti etc.) hasta VIII, IB o IIB. De especial preferencia, el metal es aquel del primer período transitorio de metal. Como ácidos minerales deben mencionarse como ejemplo el ácido azótico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico y ácido carbónico.

Preferiblemente se utilizan como componente B) sales ácidas minerales de titanio, vanadio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre o cinc o combinaciones de los mismos, particularmente también sales de metales del grupo hierro, cobre, cinc o preferiblemente también sales de hierro y/o de cobre. Ejemplos de sales metálicas utilizables preferiblemente como componente B) son: sulfato de titanilo, sulfato de vanadio, sulfato de manganeso (II), cloruro de manganeso (II), cloruro de hierro (II), sulfato de hierro (II), carbonato de hierro (II), cloruro de hierro (III), cloruro de hierro (III), cloruro de cobalto (II), cloruro de níquel (II), sulfato de níquel (II), cloruro de cobre (I), cloruro de cobre (II), sulfato de cobre (II), cloruro de cinc (II) o sulfato de cinc (II). Las sales pueden ser en cada caso también sales de ácidos oxometálicos de los citados metales, por ejemplo sales de titanilo, sales de vanadilo.

El componente B puede contener en cada caso solamente uno de los metales citados o mezclas de los mismos. Lo correspondiente rige para las citadas sales metálicas.

En la mezcla de yeso según la invención está presente preferiblemente el componente A), con respecto al peso en seco de la mezcla de yeso, en un contenido del 0,1 al 5% en peso, preferiblemente del 0,3 al 2% en peso, particularmente de aprox. 0,3 al 1,5% en peso, de especial preferencia del 0,5 al 1% en peso.

Los componentes A) y B) pueden estar presentes en la mezcla de yeso en una proporción de peso de A:B de 10:1 a 1:10, preferiblemente de 5:1 a 1:5, de especial preferencia de aprox. 2:1 a 1:2.

Como componente B) se utilizan preferiblemente las sales ácidas minerales del hierro, particularmente sales ácidas minerales del hierro bivalente. Especialmente preferida es la utilización de sulfato de hierro (II) como componente B).

El componente A) según la invención puede ser añadido al yeso en cantidades del 0,1% al 5%, preferiblemente del 0,5% al 1,5%, de especial preferencia del 0,5 al 1% con respecto al peso del yeso. El componente B) según la invención puede ser añadido al yeso - independientemente de la cantidad de componente A) elegida - en cantidades del 0,1% al 3%, preferiblemente del 0,3% al 1,5%, de especial preferencia del 0,5% - 1% con respecto al peso del yeso. Eventualmente las sales metálicas presentes ya en trazas en el yeso en el sentido de la definición del componente B) de la presente invención no quedan consideradas en este caso.

Las cantidades en componentes de aditivos A) y B) son proporcionadas generalmente de manera que se logre un nivel característico suficiente para la aplicación deseada referente a la hidrofobia y resistencia a la flexión simultáneamente con un nivel económico aceptable. Las cantidades en componentes de aditivos A) y B) han de determinarse experimentalmente para cada caso individual.

Los alcoxisilanos o polisiloxanos utilizables según la invención son por consiguiente en cada caso compuestos alcoxilfuncionalizados, que son accesibles a una policondensación intermolecular bajo formación de grupos -Si-O-Si- debido a los grupos alcoxi. A esto contribuye particularmente también el hecho de que los restos R con 1 a 20 átomos de carbono no representen estructuras de polímeros o macromoleculares. Además se entiende que la preparación de la mezcla de yeso que contiene los componentes de aditivos A y B ocurre de tal manera que la policondensación del silano del componente A tiene lugar en presencia del componente B y del yeso, preferiblemente en caso de los componentes A y B homogéneos incorporados en la mezcla de yeso. Particularmente el procedimiento puede ser controlado de manera que la policondensación tenga lugar durante el ligamento del yeso. Para ello ha de limitarse el tiempo total de las etapas del procedimiento a realizar antes de la incorporación de los componentes A y B en la mezcla de yeso o de las etapas de procedimiento antes del fraguado de la mezcla de yeso, en las cuales podría tener lugar una hidrólisis anticipada indeseada de los compuestos alcoxi según la invención. Particularmente esto rige para el tiempo de mezclado de los componentes A y B con agua o el tiempo de otras etapas de elaboración, en las cuales podría producirse una hidrólisis anticipada indeseada de los grupos alcoxi citados, el tiempo de adición de la mezcla de yeso a los componentes A y B y el tiempo de homogenización de la mezcla de yeso con los demás aditivos. La fase acuosa que contiene el componente A es preparada por consiguiente siempre fresca. En el caso de que uno de los restos R contuviese un grupo funcional polimerizable, por ej. grupos insaturados o grupos radicalmente polimerizables, el procedimiento se realiza de manera que no tenga lugar una polimerización de estos grupos o solo se realice en un volumen mencionable después de la policondensación de los alcoxisilanos, de modo que los alcoxisilanos y polisiloxanos utilizados según la invención no contengan grupos de polímeros de este tipo. Se entiende que los respectivos tiempos de elaboración dependen de la aptitud del componente A utilizado para la hidrólisis y en su caso de otras condiciones del procedimiento como la temperatura. Si se utilizan compuestos que se hidrolizan con una rapidez media como componente A y tiempos de elaboración y condiciones de elaboración habituales, como por ej. de temperatura, como los que se utilizan durante la fabricación de cuerpos moldeados de yeso, se cumplirán estas condiciones. Esto rige particularmente para la fabricación industrial de cuerpos moldeados de yeso, como por ej. paneles de cartón yeso. El tiempo total de fabricación hasta la formación del cuerpo moldeado de yeso a partir de la

mezcla de yeso por consiguiente está generalmente por debajo de una a dos horas, durante las cuales generalmente no se realizará tratamiento alguno por temperatura, prescindiendo del calor de reacción habitual. Únicamente por la buena integridad debe señalarse que el procedimiento según la invención se distingue de otros procedimientos, en los cuales por ej. los copolímeros funcionales con silicio en caso de temperaturas más elevadas y largos tiempos de polimerización son transformados en dispersiones de polímero acuosas.

En el procedimiento según la invención, los componentes A) y B) pueden ser mezclados en cualquier sucesión con agua, pudiendo utilizar en su caso simultáneamente emulsionantes adecuados o también disolventes orgánicos como alcoholes. De lo arriba mencionado resulta que aquí ha de respetarse preferiblemente un tiempo de mezclado habitual para la fabricación de cuerpos moldeados de yeso. El tiempo de mezclado habitualmente es de $< 1/4$ o $\leq 1/2$ horas. La utilización conjunta de emulsionantes o disolventes orgánicos no es en este caso sin embargo preferida. Eventualmente puede ser añadido también uno de los componentes, por ej. la sal metálica, junto al yeso del otro componente.

Para la preparación de una lechada de yeso se añade a continuación el yeso, proporcionándose la cantidad de agua típicamente de tal manera que sobre 100 partes en peso de yeso se suspenden 30-120 partes en peso de agua, idealmente 50-90 partes en peso de agua. Eventualmente la fase acuosa puede ser añadida también al yeso, lo que es sin embargo técnicamente desventajoso. El procedimiento de mezcla en este caso está configurado preferiblemente de manera que se garantice una dispersión uniforme de la mezcla de aditivos según la invención en el yeso. La mezcla de los componentes A) y B) puede efectuarse por lo demás con la cantidad total de agua o también sólo con una cantidad parcial de agua. Las relaciones de cantidades arriba citadas sin embargo han de respetarse en todo caso. La lechada de yeso puede ser espumada en caso de necesidad por incorporación de aire.

El tiempo de elaboración de la adición de yeso a los componentes A y B (o viceversa) y la preparación de una lechada de yeso homogénea así como la conformación de la misma es generalmente inferior a $1/2$ hora, en la mayoría de los casos inferior a 15 a 20 minutos.

Para la fabricación de cuerpos moldeados de yeso, la lechada de yeso preparado en el procedimiento según la invención es introducida en un molde adecuado con el fin de darle forma o es moldeada de otra manera adecuada, a continuación de lo cual puede efectuarse un secado en un horno de secado, en su caso después de un secado previo adecuado. Dentro del marco de la presente invención se ha demostrado sorprendentemente que la lechada de yeso adicionada y preparada según la invención presenta un tiempo de fraguado abreviado en comparación con el yeso no adicionado. Esto es una ventaja particular para la fabricación industrial de cuerpos moldeados de yeso, particularmente paneles de cartón yeso.

Se entiende que el aditivo según la invención utilizado es incorporado preferiblemente de manera homogénea en la mezcla de yeso o está dispersado, para lograr una hidrofobización de masa, en su caso el aditivo puede ser aplicado sin embargo también sobre la superficie de una pieza moldeada de yeso o de un panel de yeso, donde la pieza moldeada de yeso esencialmente puede estar dotada superficialmente del aditivo o prácticamente estar impregnada completamente por este último. La impregnación puede efectuarse de manera uniforme o bajo formación de un gradiente.

Para la fabricación de dichos paneles de cartón yeso se aplica la lechada de yeso sobre una cinta transportadora que transporta un cartón adecuado. En caso de necesidad, la superficie de yeso se cubre también con un cartón. Una vez fraguados, los paneles de cartón yeso son cortados a la medida deseada y secados preferiblemente en un horno adecuado.

El carácter de la invención es descrito detalladamente a continuación con ayuda de unos ejemplos de realización. La comparación de los ejemplos según la invención con los ejemplos no conformes a la invención demostrarán particularmente las mejoras en vista a la adición conocida con alcoxisilanos.

Ejemplos de realización

Instrucciones generales de trabajo

Según las indicaciones de cantidades de la siguiente tabla se mezcla intensamente el agua con el alcoxisilano y la sal metálica. Por lo tanto se producen mezclas homogéneas o también heterogéneas. A continuación se prepara una lechada de escayola introduciendo un yeso de construcción habitual en el mercado en estas mezclas. La duración total de las etapas del procedimiento habitualmente es de 15 a 30 minutos.

Después de una mezcla intensa se fabricaron con la lechada de escayola unos cuerpos moldeados de yeso con una longitud de 200 mm, una anchura de 20 mm y un espesor de 15 mm introduciéndolos en un molde correspondiente. Tras el fraguado, los cuerpos moldeados de yeso fueron sacados del molde y secados durante 1 hora a 150°C .

La medición de la absorción de agua se realizó midiendo el aumento de peso tras la introducción de los cuerpos de prueba en agua durante 15 minutos a 20°C .

ES 2 324 954 T3

El cálculo de la resistencia a la tracción por flexión Sigma se realizó a partir de la prueba del comportamiento de rotura bajo carga de peso según la fórmula siguiente:

Dimensión de la pieza bruta de yeso [mm]: 200 x 15 x 20 (longitud, espesor, anchura)

Cálculo de la resistencia a la tracción por flexión [Kg/cm²]:

$$\text{Sigma} = (P \times a \times b) / (L \times w);$$

P = carga (Kg) a = distancia de carga izquierda (cm)

b = distancia de carga derecha (cm)

L = longitud del vano (cm)

W = par de resistencia

$$W = d \times d \times b / 6$$

d = espesor (cm)

b = anchura (cm)

Los resultados de las pruebas están resumidas en la siguiente tabla. La comparación de los ejemplos según la invención VG3 a VG10 con los ejemplos no conformes a la invención VG1 y VG2 demostrará mejor el carácter de la invención.

(Tabla pasa a página siguiente)

Ensayo	TEOS [ml]	FeSO ₄ I gr	CuSO ₄ [gr]	HDTMS [ml]	OTEO [ml]	CI-PTEO [ml]	MTEO [ml]	Yeso [gr]	H ₂ O [ml]	WAV (%)	BZF [kg/cm ²]
Prueba cero								100	50	32,00	29
VG 1	1							100	50	28,00	32
VG 2	1			0,25				100	50	25,50	30
VG 3	1	0,3						100	50	24,00	42
VG 4	1	0,3		0,25				100	50	20,00	38
VG 5	1	0,3			0,25			100	50	20,00	40
VG 6		0,3					1	100	50	15,00	44
VG 7	0,5	0,5		0,25				100	50	13,00	35
VG 8	0,5		1					100	50	22,50	33
VG 9	0,5	0,5		1				100	50	10,00	35
VG 10	0,5	0,5				0,25		100	50	18,00	38
TEOS	Tetraetoxisilano										
FeSO ₄	Sulfato de hierro (II)										
CuSO ₄	Sulfato de Cobre (II)										
CI-PTEO	Cloropropiltrietoxisilano										
OTEO	Octiltrietoxisilano										
HDTMS	Hexadeciltrimetoxisilano										
H ₂ O	Agua										
MTEO	Metiltrietoxisilano										
WAV	Absorción de agua del cuerpo moldeado [%]										
BZF	Resistencia a la tracción por flexión										

Documentos citados en la descripción

5 Esta lista de documentos citados por el solicitante ha sido recopilada exclusivamente para la información del lector y no forma parte del documento de patente europea. La misma ha sido confeccionada con la mayor diligencia; la OEP sin embargo no asume responsabilidad alguna por eventuales errores u omisiones.

Documentos de patente citados en la descripción

- 10 • EP 1404512 A [0003]
- DE 10220659 A1 [0004]
- DE 3041294 [0006]
- 15 • EP 0819663 A [0006]
- US 5776245 A [0006]
- 20 • WO 08101702 A [0006] [0006] [0011]

25

30

35

40

45

50

55

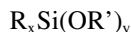
60

65

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de yeso con al menos un aditivo, **caracterizada** por el hecho de que el aditivo contiene:

A) al menos un alcoxisilano de la fórmula general



y/o al menos un polisiloxano alcoxifuncional conteniendo al menos dos grupos $SiR_m(OR')_n$ idénticos o diferentes, donde

R es en cada caso, independientemente el uno del otro, un resto de arilo o alquilo o alquenilo no sustituido o sustituido con 1 a 20 átomos de carbono,

x es un número entero de 0 a 3,

R' es en cada caso, independientemente el uno del otro, un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

y es un número entero de 1 a 4,

donde la suma de x + y es = 4, y

m es un número entero de 0 a 2 y n es un número entero de 1 a 3, donde la suma de m + n es ≤ 3 , y

B) al menos una sal de ácidos minerales y metales del subgrupo IIIB a VIII, IB o IIB de la clasificación periódica de elementos.

2. Mezcla de yeso según la reivindicación 1, **caracterizada** por el hecho de que contiene como componente A) al menos un alcoxisilano de la fórmula general $R_xSi(OR')_y$ y/o al menos un polisiloxano alcoxifuncional conteniendo al menos dos grupos $SiR_m(O R')_n$ idénticos o diferentes, donde

R es en cada caso, independientemente el uno del otro, un resto de arilo o alquilo o alquenilo sustituido o no sustituido con 1 a 18 átomos de carbono,

x es 0 ó 1

R' es un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y

y es 3 ó 4,

donde la suma de x+y es = 4.

3. Mezcla de yeso según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada** por el hecho de que x = 0.

4. Mezcla de yeso según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada** por el hecho de que x es = 1.

5. Mezcla de yeso según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** por el hecho de que R representa restos de arilo o alquilo o de alquenilo respectivamente idénticos o diferentes con 1 a 6 átomos de carbono, que son en cada caso, independientemente el uno del otro, sustituidos o no sustituidos.

6. Mezcla de yeso según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** por el hecho de que R representa restos de arilo o alquilo o de alquenilo respectivamente idénticos o diferentes con 7 a 18 átomos de carbono que son en cada caso, independientemente el uno del otro, sustituidos o no sustituidos.

7. Mezcla de yeso según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** por el hecho de que R es un resto de alquilo.

8. Mezcla de yeso según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** por el hecho de que se utiliza al menos un alcoxisilano seleccionado del grupo de tetraetoxisilano, cloropropiltrietoxisilano, octiltrietoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, incluyendo los oligómeros de uno o varios de estos alcoxisilanos.

9. Mezcla de yeso según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** por el hecho de que como componente B) se utiliza al menos una sal ácida mineral metálica de uno o varios metales seleccionados del grupo de titanio, vanadio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre o cinc.

ES 2 324 954 T3

10. Mezcla de yeso según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada** por el hecho de que como componente B) se utilizan sales ácidas minerales de hierro bivalente.

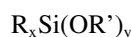
5 11. Mezcla de yeso según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada** por el hecho de que se utiliza sulfato de hierro (II) como componente B).

12. Mezcla de yeso según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada** por el hecho de que el componente A) está presente en un contenido de 0,1 a 5% en peso con respecto al peso en seco de la mezcla de yeso.

10 13. Mezcla de yeso según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada** por el hecho de que los componentes A) y B) están presentes en una proporción en peso de A: B = 10:1 a 1:10.

14. Procedimiento para la fabricación de mezclas de yeso según una de las reivindicaciones 1 a 13 por adición al yeso de

15 A) al menos un alcoxisilano de la fórmula general



20 y/o al menos un polisiloxano alcoxilfuncional que contiene al menos dos grupos de $SiR_m(O R')_n$ idénticos o diferentes,

donde

25 R es en cada caso, independientemente el uno del otro, un resto de arilo o alquilo o alquenilo no sustituido o sustituido con 1 a 20 átomos de carbono

x es un número entero de 0 a 3,

30 R' es en cada caso, independientemente el uno del otro, un resto de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

y es un número entero de 1 a 4,

35 donde la suma de $x+y$ es = 4, y

m es un número entero de 0 a 2 y n es un número entero de 1 a 3,

donde la suma de $m+n$ es ≤ 3 , y

40 B) al menos una sal de ácidos minerales y metales de los subgrupos IIIB a VIII, IB o IIB de la clasificación periódica de los elementos,

donde los componentes A) y B) están dispersados uniformemente en el yeso.

45 15. Cuerpo moldeado de yeso, fabricado al menos parcialmente o al menos esencialmente entero de una mezcla de yeso según una de las reivindicaciones 1 a 13.

50 16. Panel de cartón yeso, fabricado al menos parcialmente o al menos esencialmente entero de una mezcla de yeso según una de las reivindicaciones 1 a 13.

55

60

65