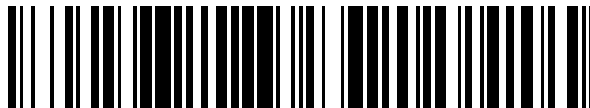


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 692**

51 Int. Cl.:

C04B 28/14 (2006.01)

C04B 22/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2005 E 05782651 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 1786744**

54 Título: **Procedimiento para retardar el fraguado del yeso y preparaciones de yeso**

30 Prioridad:

24.08.2004 DE 102004040879

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

21.03.2013

73 Titular/es:

**BK GIULINI GMBH (100.0%)
GIULINISTR. 2
67065 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:

**STAFFEL, THOMAS y
LÖSCH, SABINE**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 398 692 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

Procedimiento para retardar el fraguado del yeso y preparaciones de yeso

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para retardar el fraguado del yeso y a las preparaciones del mismo, así como al uso de una composición para este procedimiento.

Campo de la invención:

10 En la industria de la construcción se emplean grandes cantidades de yeso y preparaciones de yeso. Entre los yesos de construcción se encuentran el yeso para estuco y el yeso para revoque, los cuales pueden estar provistos de diferentes aditivos para el logro de determinadas propiedades.

15 El yeso para estuco es un semihidrato β y se emplea esencialmente en la fabricación de placas o paneles de yeso, la realización de revoques interiores, como el revoque de yeso, entre otros.

20 El yeso para revoque está compuesto por productos de deshidratación del sulfato de calcio dihidrato a altas y bajas temperaturas, especialmente anhidrita II y semihidrato β . También se utiliza este yeso para la realización de revoques interiores. Es más provechoso, porque fragua de forma más lenta y debido a ello puede trabajarse durante más tiempo que el yeso para estuco.

25 Los tiempos de fraguado relativamente cortos del yeso para estuco y el yeso para revoque obligaron a los operarios desde muy temprano a encontrar aditivos para poder procesar grandes mezclas en el lugar indicado y de forma sucesiva, sin necesidad de atarse a ciclos de tiempo cortos.

Estado de la técnica:

30 Las sustancias apropiadas para retrasar el fraguado han sido descritas en el estado de la técnica y en la literatura, por ejemplo, von Kruis y Späth, Benz, Harvey y Neville (ver Kunze, R.A., Thayer, A.G., Gypsum and Plaster Cem. Res. Prog. (1986), pp. 267-283)

35 El período de procesamiento de un yeso se extiende desde el comienzo del endurecimiento hasta el final del mismo. El curso del fraguado puede determinarse con ayuda de la temperatura de hidratación que se libera (aunque sea indirecta e inexacta; ver en Hans-Bertram Fischer, Martin Werner: Hydratationsverhalten von Gipsmischungen, Stuck, Putz, Trockenbau, 9/94 pp. 16-22), así como aplicando el método Vicat, DIN 1168 parte 2 o con ayuda de mediciones ultrasónicas, en Con. Chem. Journal 3/96 año 4.

Los retardadores de fraguado conocidos se concentran esencialmente en tres grupos:

- 40
- a. Polímeros/Copolímeros con base de acrilato; por ejemplo, los descritos en el documento EP 1270 530
 - b. Diversas sales de fosfato; por ejemplo, las descritas en el documento US 5,746,822
 - c. Ácidos y derivados carboxílicos; por ejemplo, los descritos en el documento DE PS 22 26 943

45 En el documento DE PS 22 26 943 se describe el efecto de sustancias orgánicas, sobre todo de ácidos de frutas, ácido tartárico y ácido málico, en el proceso de fraguado del yeso. En el marco de esta invención se detectó que, al añadir 0,1% en peso en base a la cantidad de yeso, el tiempo de solidificación se retrasa al menos 10 minutos. Aquí se describe también otro aditivo, el glioxal polimerizado, que se añade a la mezcla aproximadamente en la misma proporción. Las mezclas mostradas aquí retrasan únicamente el comienzo del fraguado del yeso. Sin embargo, es necesario también controlar el proceso completo; o sea, tanto el comienzo como el final del fraguado.

50 En Zement, Kalk, Gips, 1988, p. 309 y siguientes, se describe el efecto del retardo de diferentes compuestos en dependencia del pH del yeso. Se comprobó que el retardo del fraguado del ácido tartárico y las sales de ácido tartárico es muy bueno solamente en un medio altamente alcalino. El ácido tartárico fue probado aquí en una dosis de 0,2% en peso en base a la cantidad de yeso. No se describieron ni se probaron mezclas con fosfatos.

55 En el documento DE 100 17 133 se da a conocer otro procedimiento para retardar el fraguado del yeso y las preparaciones de yeso, el cual se caracteriza porque se agrega una cantidad de 0,001% a 1% en peso en base a la cantidad de yeso, al menos de un polímero con unidades de succinil repetidas. El polímero puede ser un ácido de poliasparagina o una polisuccinimida o una de sus sales y presenta un peso molecular de 500 a 10000, preferentemente de 1000 a 5000. El efecto de estos polímeros es muy bueno, la diferencia entre el comienzo del fraguado y el final asciende a 25 minutos con un semihidrato beta puro en una dosis de 0,03% en peso.

60 Otro retardador del fraguado fue dado a conocer en Zement, Kalk, Gips International, N°9, 1999. El efecto del imidodisuccinato como retardador para el yeso de revoque mecánico, en una dosis del 0,06% en peso en base a la cantidad de yeso, es descrito aquí como muy ventajoso. Tampoco aquí se mencionan mezclas con fosfatos.

65

En este contexto se observa la publicación US 20030100648. En esta solicitud se describe el empleo de un medio que se aplica para el mejoramiento de las propiedades superficiales de un yeso fraguado /set gypsum containing material. El medio utilizado aquí consiste en una mezcla que contiene al menos un fosfato monobásico, un trimetafosfato y un polifosfato acrílico. El objetivo de esta invención era el mejoramiento de la dureza superficial, resistencia a la abrasión y resistencia al agua de la superficie del yeso. Aparentemente esta mejoría solo puede alcanzarse si se logra impedir la llamada recalcinación /inhibiting re-calcination /, lo cual técnicamente significa el retroceso de un yeso fraguado hacia la forma de semihidrato. Este proceso no es idéntico al del retardo del fraguado de un semihidrato. Aquí se emplea el trimetafosfato de sodio como fosfato cíclico. El trimetafosfato de sodio se utiliza en esta invención exclusivamente para la realización de la tarea mencionada arriba, el retardo del fraguado mediante trimetafosfato de sodio no es objeto de esta publicación.

En el documento US 5,746,822 se describe una masa densa para cemento que también contiene sulfato de calcio semihidrato como material de relleno. Para poder influir en el tiempo de procesamiento, esta masa contiene otros aditivos como fosfatos, los cuales retrasan el fraguado de la masa en presencia de agua. En la Reivindicación 2 se describen las sales de fosfato apropiadas para el retraso del fraguado; por ejemplo, fosfato de zinc, pirofosfato de tetrasodio, polifosfato de sodio, fosfato de monoamonio y fosfato monobásico de potasio. Aquí no se describe ni requiere un trimetafosfato de sodio.

En el documento US 6,342,284 se describe la fabricación de placas de yeso. El objetivo de esta invención consiste en mejorar la estabilidad mecánica de las placas de yeso bajo carga continua. En esta invención se probaron distintas sales de fosfato. En combinación con las diferentes sales de fosfato se fabricaron compuestos de yeso que contienen sulfato de calcio semihidrato, sulfato de calcio dihidrato y anhidrita. Conforme al Ejemplo 1 se fabricaron también compuestos de yeso con trimetafosfato de sodio/STMP/, entre otros. En la Tabla 1 se examinó la resistencia a la presión de los productos. Se detectó que añadir STMP tenía un efecto especialmente positivo con relación a la resistencia a la presión de las placas. En la Tabla 2 se probó con las mezclas la estabilidad mecánica de las placas fabricadas con estos compuestos de yeso. También aquí fue especialmente buena la mezcla que contenía STMP. Las placas de yeso, en una serie de pruebas posteriores /post treatment/, fueron tratadas en soluciones de STMP. Las soluciones fueron esparcidas en la superficie del sulfato de calcio dihidrato y nuevamente secadas. En la Figura 5 se puede ver el excelente efecto del STMP con relación a la sag deflection; o sea, la resistencia a la flexión de las placas. Aunque el STMP ha dado resultados positivos en una serie de pruebas mecánicas, se comprobó (columna 4, líneas 42 y siguientes) que el STMP no presenta un efecto retardador del fraguado; o sea, que no aumenta el plazo de transformación del yeso calcinado en sulfato de calcio dihidrato. Por ello este efecto no es deducible a partir de la US 6,342,284; por el contrario, este efecto incluso se niega expresamente.

Del documento US B1-6406537 se conoce un yeso para ranuras con varios aditivos, entre los que se halla también el trimetafosfato de sodio como medio para aumentar la resistencia y el ácido tartárico, el cual se añade para controlar el tiempo de fraguado. La combinación acorde a la invención no es deducible a partir de este escrito.

En el documento DE 20 23 853 A1 se reveló un compuesto de yeso para moldes de fundición con los siguientes aditivos: tartrato de potasio y sodio para controlar la expansión, trimetafosfato de sodio, el cual igualmente controla la resistencia y el plazo de absorción, así como ácido tartárico para retardar el fraguado. Aquí tampoco se mostró la combinación acorde a la invención.

En el documento EP A-1 106 588 se describió un proceso para convertir anhidrita III en semihidrato en polvo de yeso para estuco quemado. Aquí se añade tripolifosfato de sodio, trimetafosfato de sodio y un ácido carboxílico orgánico de al menos 4 átomos de carbono. Tampoco aquí se mostró la combinación acorde a la invención ni las proporciones cuantitativas.

En el documento US-B16355099 se describió la fabricación de un compuesto de yeso empleando ácido tartárico y tartrato de sodio como retardadores del fraguado, así como pirofosfato de tetrasodio como producto espesante y trimetafosfato de sodio para el mejoramiento de la estabilidad. Tampoco aquí se describe la combinación inventiva para el retraso del fraguado.

El objetivo de la presente invención consiste en encontrar un retardador del fraguado para yesos y preparaciones de yeso nuevo y efectivo, como el yeso para revoque mecánico, yeso para revoque manual, yeso REA y yeso natural. Además, es un objetivo completar o sustituir los retardadores estándar conocidos, como el ácido tartárico o los polifosfatos, por otros productos efectivos. Era una tarea esencial, sobre todo, poder controlar mejor el ciclo del fraguado, sobre todo el final del fraguado. El operario debe tener más tiempo disponible para el procesamiento. Partiendo de las soluciones técnicas detalladas arriba, es tanto más sorprendente que los autores de esta invención hayan comprobado que es posible combinar el retardador estándar de ácido tartárico con una mezcla de sal de fosfato, con lo cual por un lado se puede reducir claramente la cantidad de ácido tartárico, pero por otro se logra controlar el ciclo del fraguado, en particular el final del fraguado, y aquí especialmente se logra allanar el curso característico de la curva durante el fraguado. Con ello al operario le queda un mayor período de tiempo para el procesamiento hacia el final del fraguado.

El presente método inventivo está caracterizado porque, para retardar el fraguado de yeso y de las preparaciones de yeso, se emplea una mezcla compuesta por:

- a. Ácido tartárico en una cantidad de 0,01% a 1% en peso en base a la cantidad de yeso
- b. Trimetafosfato de sodio en una cantidad de 0,05% a 0,5% en peso en base a la cantidad de yeso
- c. Polifosfato de sodio, con una longitud de cadena de 4 a 50 unidades de fosfato y una porción del 0,01% en peso en base a la cantidad de yeso

Los componentes b y c se mezclan secos uno con el otro y se añaden como polvo fino en una distribución granulométrica, en la cual al menos el 95% de los componentes es más pequeño que 200 μm . Después el yeso se mezcla o se amasa y se sigue procesando con agua de la forma tradicional. La elección del trimetafosfato de sodio de entre la gran cantidad de fosfatos conocidos es nueva y especialmente innovadora. Durante la solución del problema de encontrar otro retardador del fraguado que contuviera fosfato, los inventores no pudieron en modo alguno hallar inspiración en invenciones conocidas.

El componente c, un polifosfato de sodio, es un fosfato condensado con una longitud de cadena de 4 a 50; o sea, de 4 a 50 unidades de fosfato que están unidas unas con otras de forma lineal.

La unión a emplear acorde con la invención es trimetafosfato de sodio con la fórmula general $(\text{Na}_3(\text{P}_3\text{O}_9))_n$, un fosfato cíclico con el N°CAS:7785-84-4, y en el sector comercial y también a través de BK Giulini GmbH se puede obtener con la denominación de modelo Targon.

Mediante la adición de trimetafosfato de sodio se alarga visiblemente el tiempo para procesar el yeso. Este efecto se probó en ensayos técnicos de aplicación. Los resultados se presentan a continuación.

Ensayos técnicos de aplicación y resultados:

Ejemplo 1, Figura 1:

En este ensayo se comprobaron 3 mezclas en un yeso comercial normal:

1. 0.065% en peso de ácido tartárico y 0,13% en peso de pirofosfato de tetrasodio / Comparación/
2. 0.065% en peso de ácido tartárico y 0,13% en peso de polifosfato de sodio / Comparación/
3. 0.065% en peso de ácido tartárico y 0,13% en peso de trimetafosfato de sodio

La mezcla 1 no es adecuada, el tiempo de procesamiento al aire libre es demasiado corto, el curso de la curva es demasiado escarpado. En la mezcla 2 el tiempo de procesamiento es algo más largo, lo cual se puede ver en el curso más llano de la curva. La mezcla 3 es muy especialmente adecuada, donde el curso de la curva es llano y de esta manera el retardo del fraguado al final del fraguado es bastante largo. La mezcla 3, que contiene trimetafosfato de sodio, alcanza así el mejor resultado.

Ejemplo 2, Figura 2

En este ensayo se combinó revoque manual con 3 composiciones diferentes de retardadores de fraguado.

1. 0,065% en peso de ácido tartárico y 0,13% en peso de polifosfato de sodio
2. 0,065% en peso de ácido tartárico y 0,13% en peso de trimetafosfato de sodio
3. 0,065% en peso de ácido tartárico y 0,075% en peso de trimetafosfato de sodio

Como lo muestra este ensayo, la combinación 2 es muy adecuada, pero también al reducir la cantidad de trimetafosfato de sodio en un 40% el resultado es aún mejor que los obtenidos con la combinación 1.

Ejemplo 3, Figura 3

[0029] Se combinó en cada caso un revoque mecánico de yeso con 2 mezclas y se analizó el fraguado.

1. 0,1% en peso de ácido tartárico y 0,14% en peso de polifosfato de sodio
2. 0,1% en peso de ácido tartárico y 0,14% en peso de trimetafosfato de sodio

El efecto de demora con el trimetafosfato de sodio es evidentemente mejor en comparación con la misma dosificación de polifosfato de sodio.

Ejemplo 4, Figura 4

Otro ensayo se realizó con un revoque mecánico y las siguientes combinaciones:

1. 0,14% en peso de ácido tartárico y 0,11% en peso de polifosfato de sodio
2. 0,14% en peso de ácido tartárico y 0,11% en peso de una combinación de sales de fosfato acorde con la invención, en la que estén contenidos 0,033% en peso de polifosfato de sodio y 0,077% en peso de trimetafosfato de sodio

3. 0,1% en peso de ácido tartárico y 0,07% en peso de una combinación de sales de fosfato acorde con la invención, con 0,021% en peso de polifosfato de sodio y 0,049% en peso de trimetafosfato de sodio

5 En combinación con el retardador de ácido tartárico en una cantidad de sólo 0,1% en peso, se puede reducir el trimetafosfato de sodio hasta en un 40% en comparación con la cantidad de polifosfato de sodio, y sin embargo el proceso de fraguado es óptimo, sobre todo el final del tiempo de fraguado.

Todas las sales de fosfato utilizadas en esta invención se pueden obtener en el mercado.

10 El pirofosfato de tetrasodio tiene la fórmula $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; el polifosfato de sodio tiene la fórmula $\text{Na}_n\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, con $n = 4$ hasta 50, y el trimetafosfato de sodio tiene la fórmula $(\text{NaPO}_3)_3$. Estos fosfatos se pueden adquirir también del solicitante. Todos son polvos de partículas finas. El polifosfato de sodio es un fosfato condensado, que surge por condensación
15 térmica bajo segregación del agua de monofosfatos ácidos. Las sales utilizables en el marco de esta invención tienen un grado de condensación n de $n = 4$ hasta 50. El grado de condensación da a conocer cuántos átomos P por molécula están contenidos en el medio. El trimetafosfato de sodio es un fosfato de forma anular, que surge mediante el
20 enfriamiento de un derretido de polifosfato aplicando luego temperaturas por encima de 350 °C. El proceso de producción de los fosfatos no es objeto de esta invención. El ácido tartárico tiene la fórmula $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ y la denominación química ácido 2,3-dihidroxi-butadieno o también ácido 2,3-dihidroxisuccínico. Aparece en 3 formas estereoisoméricas. Es un ácido fuerte y bien soluble en agua. En esta invención se aplica la forma L; el uso de otros estereoisómeros no es posible, esos compuestos no son adecuados.

La medición del proceso de fraguado se realiza por el método de ultrasonido.

25 Este método se basa en el hecho de que la velocidad del sonido en la mezcla a analizarse aumenta constantemente durante todo el proceso de hidratación. La medición no provoca destrucción y puede aplicarse también en largos intervalos de medición. El medidor ultrasónico se adecua extraordinariamente a la medición de procesos de fraguado por las siguientes razones:

- 30 1. Después de mover el material a analizar, por ejemplo, revoque, yeso, argamasa o concreto, la velocidad del sonido aumenta continuamente a causa de la solidificación en constante aumento, y al final del proceso de fraguado se acerca finalmente a un valor límite.
- 35 2. El aparato trabaja con una frecuencia de sonido de aproximadamente 45 kHz, que es especialmente adecuada para la medición de materiales relativamente no homogéneos.
3. El aparato puede guardar aproximadamente 500 valores de medición. Estos valores pueden pasarse a una PC después de la medición, y elaborarse en la PC como tablas o representaciones de curvas.

Remitirse a la bibliografía complementaria, sobre todo a los trabajos de los autores T. Staffel, G. Brix, en "Untersuchungen des Abbindeverhaltens von Zementmischungen mit der Ultraschallmethode bei Einsatz verschiedener Verzögereradditive", en ConChem-Journal 3/1996, año 4, y del autor J. Balau, ConChem-Journal 2/1996.

40

REIVINDICACIONES

- 5
1. Procedimiento para retardar el fraguado de yeso y preparaciones de yeso, **caracterizado porque** se utiliza una composición:
- a. Ácido tartárico en una cantidad de 0,01% a 1,0% en peso en base a la cantidad de yeso
 - b. Trimetafosfato de sodio en una cantidad de 0,05% a 0,5% en peso en base a la cantidad de yeso
 - c. Polifosfato de sodio con una longitud de cadena promedio de 4 hasta 50 unidades de fosfato y una proporción de 0,01% en peso en base a la cantidad de yeso
- 10
2. Procedimiento para retardar el fraguado de yeso y preparaciones de yeso según la Reivindicación 1, **caracterizado porque** los componentes **b** y **c** se mezclan en seco y se añaden al yeso a retardar como un polvo finamente dividido con una distribución de partículas en la que al menos 95% de los componentes es menor de 200 µm.
- 15
3. Uso de una composición para retardar el fraguado de yeso y preparaciones de yeso que consiste en los componentes
- a. Ácido tartárico en una cantidad de 0,01% a 1,0% en peso en base a la cantidad de yeso
 - b. Trimetafosfato de sodio en una cantidad de 0,05% a 0,5% en peso en base a la cantidad de yeso, y
 - c. Polifosfato de sodio, con una longitud de cadena promedio de 4 a 50 unidades de fosfato y una proporción de 0,01% en peso en base a la cantidad de yeso, donde los componentes se añaden al yeso y preparación de yeso a retardar en forma de polvo finamente dividido.
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50

Figura 1

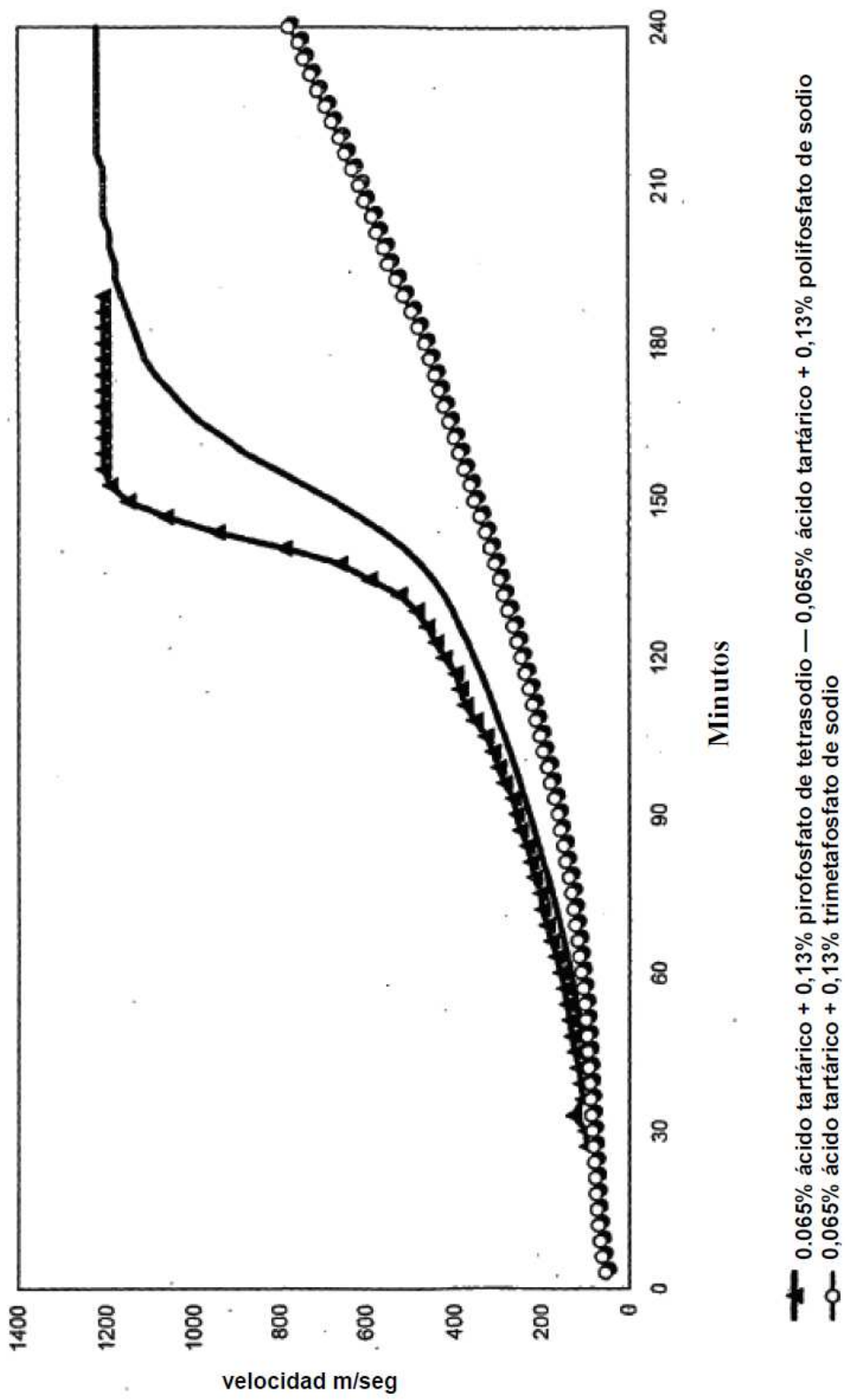


Figura 2: revoque manual de yeso

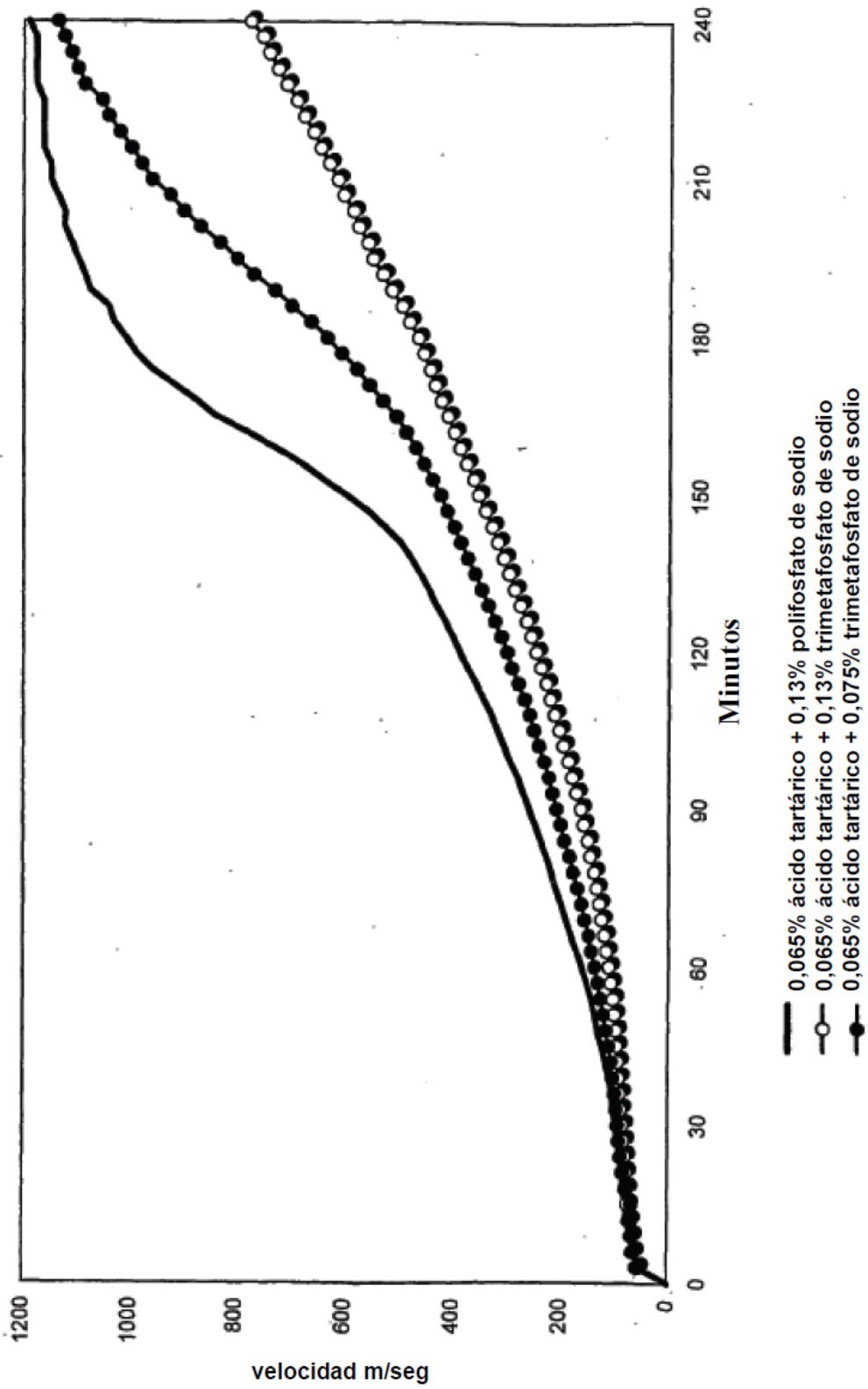


Figura 3: revoque mecánico

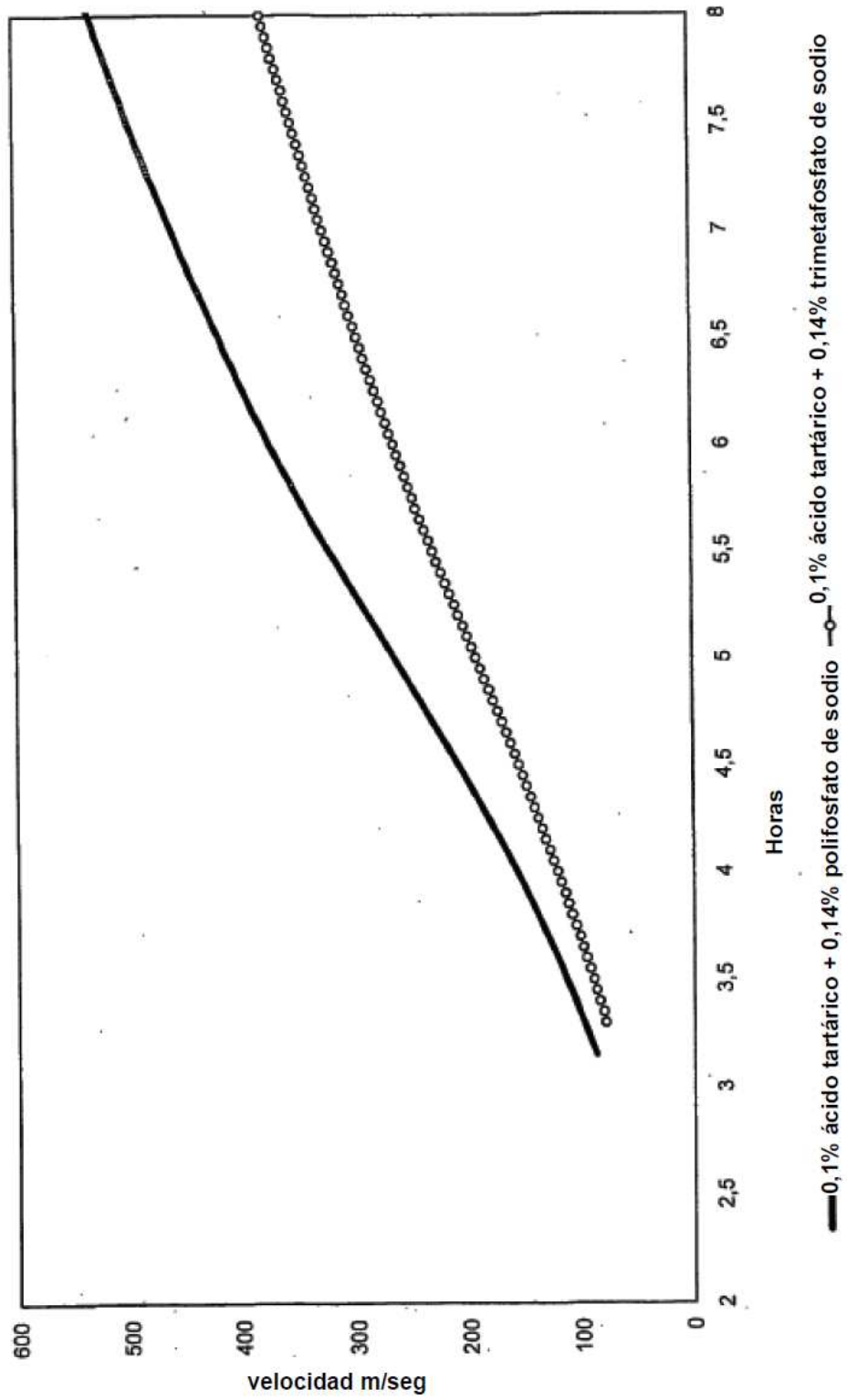


Figura 4: revoque mecánico

