(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 476 419**

(51) Int. CI.:

C04B 28/14 (2006.01)
C04B 20/10 (2006.01)
C08G 77/08 (2006.01)
C04B 103/65 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2006 E 06792502 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014 EP 1904415**

(54) Título: **Minerales y materiales de carga hidrófobos**

(30) Prioridad:

20.12.2005 GB 0525825
15.07.2005 US 699479 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.07.2014

(73) Titular/es:

DOW CORNING CORPORATION (100.0%)
Midland, Michigan 48611, US

(72) Inventor/es:

CHEVALIER, PIERRE MAURICE

(74) Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

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

Minerales y materiales de carga hidrófobos

La invención se refiere a un proceso de preparación de minerales y materiales de carga, especialmente de yeso y productos de yeso, que son hidrófobos y/o resistentes al agua. En particular, las propiedades de hidrofobicidad y/o resistencia al agua se consiguen añadiendo durante el proceso determinadas soluciones acuosas de polisiloxanos obtenidos prehidrolizando bajo condiciones ácidas ciertos silanos hidrolizables, tales como alquilalcoxisilanos, arilalcoxisilanos, alquenilalcoxisilanos y mezclas de los mismos.

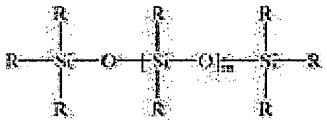
Los productos de yeso, tales como placas de yeso, se obtienen mezclando estuco con agua para formar una suspensión acuosa. La suspensión acuosa se alimenta sobre una lámina de cartón, se cubre con una segunda lámina de cartón y se pasa por una plataforma de moldeo para conformarse en una tira recubierta. La tira de placa de yeso está inicialmente blanda, pero posteriormente se endurece a medida que los hemihidratos de sulfato de calcio (estuco) se vuelven a hidratar para dar sulfato de calcio dihidratado (yeso), endureciéndose, y se corta en paneles individuales de placa de yeso.

En particular, la placa de yeso se obtiene a partir de materiales básicos, incluyendo papel en forma de cartón, estuco, agua, almidón y aditivos como acelerantes y espumas. También se añaden otros aditivos para fabricar placa de yeso, incluyendo retardantes como proteínas y ácidos orgánicos; agentes modificadores de la viscosidad; agentes anti-fuego; sustancias químicas resistentes al agua como polisiloxanos y emulsiones cerosas; fibras de vidrio; sustancias para mejorar la resistencia al fuego como vermiculita, arcillas y sílice pirogénica; así como materiales poliméricos como poli(alcohol vinílico). Como se ha indicado, los paneles o placas de yeso son paneles de yeso delgados recubiertos con cartón. Esta invención se refiere a un proceso mejorado para incorporar un polisiloxano a un yeso, en un producto de yeso u otro mineral o carga para impartir resistencia al agua.

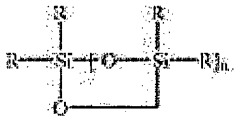
En la WO-A-81/01702 se describe un proceso para preparar una mezcla de yeso que contiene polvo de yeso, agua, aditivos convencionales y un material de carga, el cual comprende añadir dichos materiales durante el proceso de fabricación, preparar el polvo de yeso, mezclar el polvo y el agua o añadir al agua de mezclado o a la mezcla húmeda alcoxisilanos y, opcionalmente, un disolvente y, opcionalmente, un material de tipo tensioactivo/emulsionante/ surfactante y, opcionalmente, un catalizador de polimerización silanol y, opcionalmente, sustancias que generen condiciones de reacción ácidas o básicas en el agua de mezclado y, opcionalmente, un polvo fino que consiste en sílice reactiva.

En la DE-41 24 892 se describe un método para incorporar siloxano a un artículo basado en yeso resistente al agua que comprende: (A) añadir dicho siloxano al agua; (B) mezclar dicha mezcla siloxano/agua con yeso calcinado para formar una suspensión acuosa; y (C) dejar que dicha suspensión acuosa se endurezca para formar un artículo resistente al agua basado en yeso endurecido.
En la EP-0 978 525 se describen mezclas de catenato y oligómeros de siloxano cíclicos de fórmula I y II:

(I)



(II)



donde los sustituyentes R están formados por grupos 3-metacriloxipropilo o 3-acriloxipropilo y metoxi, etoxi y/o propoxi solos o junto con grupos alquilo(C_1-C_{18}), fluoroalquilo, isoalquilo o cicloalquilo y/o grupos arilo(C_6-C_{12}) y donde no más de un grupo 3-metacriloxipropilo o 3-acriloxipropilo se une a un átomo de silicio, oscilando el grado de oligomerización de los compuestos de fórmula I en el intervalo $2<m<25$ y el de los compuestos de fórmula II en el intervalo $2<n<8$, y donde el cociente de la proporción molar de Si/grupos alcoxi es ≥0,5.

En la WO 02/090287 se describe un método para impartir impermeabilidad al agua a una composición de cemento endurecido formada a partir de una mezcla fluida de cemento mediante la adición a la mezcla de una emulsión acuosa de un material de tipo organosilicio, material que comprende de 0,25%-4,5% en peso de la emulsión de un alcoxisilano y de 0,1%-2,0% de un alcoxisiloxano.

En la WO 02/30846 se describe un material cementoso en polvo que comprende cemento, una cantidad suficiente de un aditivo hidrofobizante granulado que comprende de 5 a 15 partes en peso de un componente de tipo organopolisiloxano, de 10 a 50 partes en peso de un aglutinante soluble en agua o dispersable en agua y de 50 a 90 partes en peso de una partícula vehículo, para conseguir de un 0,01% a un 5% en peso del componente organosiloxano con respecto al peso del cemento.

En la WO 02/30847 se describe una composición de yeso hidrófoba que contiene yeso, un aditivo hidrofobizante granulado y un aditivo modificador del pH en una cantidad suficiente para mantener el pH de la composición entre 8 y 12,5 en presencia de agua. El gránulo contiene un organopolisiloxano con un hidrógeno unido a un Si, un aglutinante soluble en agua o dispersable en agua y un vehículo, preferiblemente yeso o una sal estearato, en una cantidad suficiente para hacer hidrófobo el yeso. El aditivo que actúa sobre el pH es preferiblemente cal, pero puede ser cualquier aditivo apropiado.

N Söger, en “Hydrolytische Darstellung, Stabilisierung und massenspektrometrische Charakterisierung von Siloxanen und Siloxanolen”, 2002, Universität Hannover, describe siloxanos y siloxanoles que son productos intermedios durante diversas síntesis de SiO_2, su mecanismo de formación y su reactividad.

En una realización de la presente invención, se proporciona un método de preparación de un mineral y/o de un material de carga que comprende:

i. preparar un hidrolizado que contiene polisiloxanos por hidrólisis de un silano hidrolizable o de una mezcla de silanos hidrolizables en presencia de un catalizador de hidrólisis ácida; y

ii. combinar el hidrolizado de polisiloxano con minerales y/o cargas, y, opcionalmente, agua y/o un catalizador para la condensación del hidrolizado.

El proceso de la invención puede emplearse para el tratamiento de un amplio rango de minerales o cargas en forma de polvo.

El método de la invención puede emplearse para preparar otros tipos de materiales hidrófobos y/o resistentes al agua tales como minerales y cargas. Algunos ejemplos representativos incluyen fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros, cromatos, hidrogenocarbonatos, hidróxidos, fosfatos, hidrogenofosfatos, nitratos, óxidos; sulfatos de sodio, potasio, magnesio, calcio y bario; dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de aluminio, trihidróxido de aluminio, vermiculita, sílice, incluida sílice irogénica, sílice fundida, sílice precipitada, cuarzo, arena y gel de sílice; ceniza de cáscara de arroz, perlas de cerámica y de vidrio, zeolitas, silicato de calcio hidratado, composite de sílice-negro de carbón, nanotubos de carbono funcionalizados, cemento, ceniza volante, polvo de pizarra, bentonita, arcilla, mica, caolín, talco, carbonato de calcio, wollastonita, cargas poliméricas, partículas de caucho, polvo de madera, fibras de madera, celulosa y productos que contienen celulosa, fibras de aramida, fibras de nylon, fibras de algodón o fibras de vidrio, no hidratados, parcialmente hidratados o hidratados.

Un ejemplo está en la preparación de yeso hidrófobo y productos de yeso hidrófobos, y la invención se describirá en referencia al yeso, aunque puede aplicarse a otros tipos de minerales y cargas. En la presente memoria, está previsto que el término yeso incluya todas las formas sólidas de sulfato de calcio, incluido sulfato de calcio dihidratado $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. El término estuco incluye sulfato de calcio hemihidratado $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, habitualmente conocido como yeso de París o calcinado, pero en el caso de esta invención incluye también derivados deshidratados y anhidros del mismo. El estuco se obtiene calentando yeso para eliminar 3/2 de H_2O. El método de preparación del yeso hidrófobo y/o resistente al agua y los productos de yeso según la invención puede emplearse para preparar yeso hidrófobo y productos de yeso derivados de todas las fuentes de yeso y estuco, incluyendo yeso natural (sulfato de calcio dihidratado), yeso sintético de plantas de desecho de placas de yeso o yeso sintético (desulfoyeso) producido en plantas energéticas de combustión de carbón que transforman el dióxido de azufre en yeso sintético, así como otras formas de yeso sintético, tales como titanoyeso, fluoroyeso o fosfoyeso. El método de la invención es especialmente adecuado para tratar estuco en polvo del tipo usado en la preparación de productos de yeso tales como placas de yeso.

Así, una realización va especialmente dirigida a un método de obtención de yeso hidrófobo y/o resistente al agua y a productos de yeso mediante:

i. la preparación de un hidrolizado que contiene polisiloxanos, hidrolizando un silano hidrolizable o una mezcla de silanos hidrolizables bajo condiciones ácidas;

ii. la combinación de un hidrolizado de polisiloxano con estuco y/o yeso y, opcionalmente agua y/o un catalizador básico, para formar una suspensión acuosa; y

iii. la descarga de la suspensión acuosa sobre un soporte o molde, y el secado de la suspensión acuosa para formar un yeso hidrófobo o un producto de yeso hidrófobo

Tal como se utiliza aquí, los términos "hidrolizado que contiene polisiloxano e hidrolizado de polisiloxano" incluyen las diversas especies que resultan de la hidrólisis de alcoxisilanos, clorosilanos y/o acetoxisilanos, incluyendo combinaciones de hidroxisilanos monoméricos tales como organotrihidroxisilanos, hidroxisiloxanos lineales, cíclicos o ramificados, en forma oligomérica o polimérica, y cualesquiera especies que contengan tanto el hidroxilo como el resto de grupos hidrolizables, tales como organodihidroximonoalcoxisilanos y organomonohidroxidialcoxisilanos, en formas oligoméricas o poliméricas de siloxano, resultantes de la hidrólisis parcial o de la esterificación residual de grupos hidroxilo en grupos alcoxi, y la alcohólisis residual de siloxanos para dar lugar a silanos hidroxi- o alcoxi-funcionales, o mezclas de siloxanos de cadena más corta. Aunque la post-destilación del subproducto del alcohol reduce de forma significativa la regeneración de alcoxisilanos, alcoxioligosiloxanos y alcoxipolisiloxanos residuales, no es una condición para obtener una baja absorción de agua y de las consiguientes propiedades hidrófobas del yeso y de los productos de yeso.

El organosilano hidrolizable según la presente invención puede comprender uno o más silanos, siendo éstos iguales o diferentes, y comprendiendo uno o más grupos alcoxi y/o uno o más grupos acetoxi y/o uno o más grupos haluro (típicamente grupos cloruro) y mezclas de los mismos. Así, el organosilano hidrolizable puede ser, por ejemplo, un alcoxisilano o un acetoxisilano o un silano que contiene tanto grupos alcoxi como acetoxi unidos a un átomo de silicio. El alcoxisilano puede ser un monoalcoxisilano, dialcoxisilano, trialcoxisilano o tetraalcoxisilano. El alcoxisilano puede contener los mismos o diferentes grupos alcoxi. Opcionalmente, puede contener uno o más grupos orgánicos sustituidos halogenados. El alcoxisilano puede ser un alquilalcoxisilano, arilalcoxisilano o alquenilalcoxisilano. Pueden usarse mezclas de alcoxisilanos o una mezcla de alcoxisilano con acetoxisilano.

Un grupo de organosilanos adecuado para su uso en el método de la invención es de los trialcoxisilanos de fórmula $RSi(OR')_3$, donde R representa un grupo alquilo o alquenilo de 1 a 18 átomos de carbono y R' representa un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de alquiltrialcoxisilanos incluyen metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltri-n-propoxisilano, metiltri-i-propoxisilano, metiltri-n-butoxisilano, metiltri-i-butoxisilano, metiltri-sec-butoxisilano, metiltri-t-butoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltrietoxisilano, etiltri-n-propoxisilano, etiltri-i-propoxisilano, etiltri-n-butoxisilano, etiltri-i-butoxisilano, etiltri-t-butoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-propiltrietoxisilano, isopropiltrimetoxisilano, n-butiltrimetoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, isobutiltrietoxisilano, pentiltrimetoxisilano, pentiltrietoxisilano, hexiltrimetoxisilano, n-octiltrimetoxisilano, n-octiltrietoxisilano, isooctiltrimetoxisilano, clorometiltrimetoxisilano, clorometiltrietoxisilano, cloroetiltrimetoxisilano, cloroetiltrietoxisilano, cloropropiltrimetoxisilano, cloropropiltrietoxisilano, trifluoropropiltrimetoxisilano, trifluoropropiltrietoxisilano, trifluoropropiltri-n-propoxisilano, trifluoropropiltri-i-propoxisilano, trifluoropropiltri-n-butoxisilano, trifluoropropiltri-t-butoxisilano, metildimetoxietoxisilano, metildimetoxi-n-propoxisilano, metildimetoxi-i-propoxisilano, metildimetoxi-n-butoxisilano, metildimetoxi-t-butoxisilano, metildietoxi-n-propoxisilano, metildietoxi-i-propoxisilano, metildietoxi-n-butoxisilano y metildietoxi-t-butoxisilano. Ejemplos de alqueniltrialcoxisilanos incluyen viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltriisopropoxisilano, aliltrimetoxisilano, aliltrietoxisilano, hexeniltrimetoxisilano y hexeniltrietoxisilano o mezclas de los mismos. Hemos descubierto que las mezclas que contienen al menos dos de entre metiltripropoxisilano y/o metiltrimetoxisilano y/o metiltriacetoxisilano y/o alqueniltrialcoxisilano y/o alqueniltriacetoxisilano son especialmente eficaces en el proceso de la invención.

Ejemplos de dialquildialcoxisilanos que pueden usarse en el método de la invención incluyen dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, etilmetildimetoxisilano, etilmetildietoxisilano, isobutilmetildimetoxisilano, isobutilmetildietoxisilano y trifluoropropilmetildimetoxisilano. Ejemplos de trialquilalcoxisilanos que pueden usarse en el método de la invención incluyen trimetilmetoxisilano, tri-n-propilmetoxisilano, trimetiletoxisilano, trietiletoxisilano, tri-n-propiletoxisilano, tri-i-propiletoxisilano y tri-n-butiletoxisilano. Ejemplos de tetra-alcoxisilanos incluyen tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetra-n-propoxisilano, tetra-i-propoxisilano, tetra-n-butoxisilano y tetra t-butoxisilano.

Ejemplos de arilalcoxisilanos que pueden usarse en el método de la invención incluyen fenildimetilmetoxisilano, feniletilmetilmetoxisilano, difenilmetilmetoxi-silano, trifenilmetoxisilano, trifeniletoxisilano, feniletildimetoxisilano, feniletildietoxisilano, fenilmetildimetoxisilano, fenilmetildietoxisilano, fenilmetoxidietoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano y fenilmetiltrimetoxisilano.

Ejemplos de alquenilalcoxisilanos que pueden usarse en el método de la invención incluyen vinildimetilmetoxisilano, vinildimetiletoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, vinilmetildietoxisilano, vinilfenildietoxisilano, trialiletoxisilano, dialilmetiletoxisilano y alildimetiletoxisilano.

Si se desea, pueden usarse otros tipos de organosilanos hidrolizables tales como acetoxisilanos. Los acetoxisilanos pueden ser monoacetoxisilanos, diacetoxisilanos, triacetoxisilanos, tetra-acetoxisilanos y mezclas de los mismos. Ejemplos de acetoxisilanos adecuados incluyen fenilmetildiacetoxisilano,

vinilmetildiacetoxisilano, metiltriacetoxisilano, etiltriacetoxisilano, propiltriacetoxi-silano, butiltriacetoxisilano, feniltriacetoxisilano, viniltriacetoxisilano y tetraacetoxisilano.

Ejemplos de silanos que contienen tanto grupos alcoxi como grupos acetoxi son metildiacetoximetoxisilano, metilacetoxidimetoxisilano, vinildiacetoximetoxisilano, vinilacetoxidimetoxisilano, metildiacetoxietoxisilano y metilacetoxidietoxisilano.

El catalizador de hidrólisis ácida de la etapa (i) de la presente invención puede ser cualquier ácido adecuado que pueda emplearse en procesos de hidrólisis. Ejemplos de ácidos inorgánicos adecuados incluyen los ácidos sulfúrico, fosfórico, y clorhídrico. Ejemplos de ácidos orgánicos incluyen los ácidos acético, fórmico, oxálico, cítrico, tricloroacético y ácidos sulfónicos tales como ácido dodecilbencenosulfónico. El pH preferente durante la etapa (i) del proceso puede ser de 0,1-6, preferiblemente entre 3-5. El ácido se añade a la solución de hidrólisis en una cantidad del 0,1-1,0 por ciento en peso, con respecto al peso total de agua y de alcoxisilanos presentes en la solución de hidrólisis. Los organotrialcoxisilanos se disuelven habitualmente en agua agitando o removiendo vigorosamente con agua acidificada hasta obtener una solución transparente. Los trialcoxisilanos se hidrolizan gradualmente en agua, dando lugar a los silanoles correspondientes, que se condensan dando lugar a polisiloxanos. La hidrólisis de los organotrialcoxisilanos es relativamente rápida; en cambio, la reacción de condensación es más lenta. La hidrólisis de silanos se lleva a cabo típicamente a un alto nivel de dilución en agua. Sin embargo, hemos descubierto según la presente invención que se logran resultados mejorados, especialmente para el yeso hidrófobo, si se prepara el hidrolizado a una concentración de silano en agua relativamente alta. Aunque en general la hidrólisis puede llevarse a cabo a una concentración de silano del 0,1% al 90% en agua, pueden ser preferentes concentraciones superiores a aproximadamente el 5% en peso. La concentración de silano en agua puede ser, por ejemplo, del 10% o el 15% al 50%, o incluso superior.

Después de la hidrólisis y de la condensación, si es necesario puede eliminarse al menos parcialmente el ácido de la solución, lo que puede lograrse por neutralización con una base. En general se prefiere una base débil, puesto que una neutralización excesiva puede provocar la inestabilidad del producto. Después de la neutralización, la solución generalmente se destila para eliminar el subproducto alcohólico formado durante la hidrólisis, y la solución destilada puede filtrarse para separar el exceso de agente neutralizante y los productos de neutralización de la composición. Si bien es preferible llevar a cabo la depuración del alcohol, no es una condición necesaria. Cuando se usan otros silanos hidrolizables, tales como acetoxisilanos y clorosilanos, la hidrólisis es similar, si bien el subproducto es un ácido, esto es ácido acético y ácido clorhídrico, en lugar de un alcohol. Preferiblemente, se elimina o se neutraliza parcialmente el ácido con un agente neutralizante. Se entenderá que según la presente invención en muchos casos los materiales minerales y/o materiales de carga introducidos en la etapa (ii) pueden ser lo suficientemente básicos en agua como para producir la neutralización parcial sin necesidad de otro material básico adicional. Ejemplos de dichos minerales incluyen carbonato de calcio o sulfato de calcio, por ejemplo estuco.

Cuando se usa, el catalizador a utilizar en la etapa (ii) para la condensación con catalizador del silano hidrolizado puede ser, por ejemplo, un catalizador básico, un compuesto orgánico de un metal, por ejemplo un alcóxido de metal, o una sal de tipo fluoruro, o una combinación de cualquiera de estos.

Cuando el catalizador empleado en la etapa (ii) es una base, ésta puede ser una base fuerte o débil cualquiera. Ejemplos de bases adecuadas incluyen polvo de óxido de calcio, carbonato de calcio, hidróxido de calcio sólido o cal líquida, acetato de calcio, hidróxido sódico, hidróxido de potasio, metilato de sodio, carbonato sódico, bicarbonato de sodio, borato de sodio, acetato de sodio, soluciones de sales tipo siliconato o silicato tales como siliconato o silicato de sodio, potasio, calcio o aluminio, ceniza volante, aminas como trietilamina, etilentriamina, butilamina, octilamina, dibutilamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dietilentriamina, trietilentetramina, ciclohexilamina, bencilamina, dietilaminopropilamina, xililendiamina, trietilendiamina, guanidina, difenilguanidina, morfolina, laurilamina o N,N-dimetilbencilamina, hidróxido amónico, carbonato amónico, acetato amónico, una base tipo fosfaceno, acetato de potasio, carbonato de magnesio, dolomita, carbonato de potasio, carbonato sódico, óxido de magnesio, cemento tal como cemento Portland, cemento resistente al sulfato, cemento de alto horno, cemento puzolánico, cemento blanco, cemento de alto contenido en alúmina o cemento expansivo, y mezclas de los mismos. El pH generado en una suspensión acuosa de estuco y organosilano con el catalizador básico puede ser de 8-14. Las bases fuertes, capaces de generar un pH de al menos 10, preferentemente de aproximadamente 10-13, son catalizadores eficaces en el proceso de la invención, siempre y cuando el mineral o carga no se vea negativamente afectado por la base fuerte. El hidróxido sódico es un ejemplo de base fuerte. Puede añadirse en forma sólida, por ejemplo en escamas, o como solución acuosa. Las bases débiles, que generan un pH de 8-10 en una suspensión acuosa de estuco y organosilano, son también catalizadores eficaces, usadas solas o junto con un compuesto orgánico de un metal. El catalizador básico se añade a la suspensión acuosa de estuco en una cantidad suficiente para lograr el pH deseado, típicamente en una cantidad de 0,1%-1,0% con respecto al peso total de la suspensión acuosa de estuco. El catalizador básico funciona como un catalizador

de condensación y mejora la formación de especies siloxano de alto peso molecular, que mejoran el anclaje de los siloxanos al estuco u otro material que imparta una hidrofobicidad duradera.

El compuesto orgánico de un metal que puede usarse como catalizador a combinar con el hidrolizado de polisiloxano y el mineral o carga en la etapa (ii) de la presente invención puede ser, por ejemplo, un compuesto de titanio, estaño, aluminio, circonio o vanadio. Por ejemplo un alcóxido de metal o una sal carboxilato de metal o un quelato de metal. Compuestos de titanio preferentes son alcóxidos de titanio, conocidos también como ésteres de titanato, por ejemplo un tetraalcóxido de titanio como tetra-n-butóxido de titanio (titanato de tetrabutilo), titanato de tetraetilo, titanato de tetranonilo o titanato de tetraisopropoxi. Puede usarse un quelato de titanio, por ejemplo un ester titanato quelado tal como titanato de bis(acetilacetonil)diisopropilo o bis(etilacetoacetato) de diisopropoxi-titanio. En general, los tetraalcóxidos de titanio son catalíticamente más activos que los compuestos de tipo quelato de titanio. Alternativamente u adicionalmente, pueden usarse compuestos de circonio o de vanadio análogos, por ejemplo ésteres de tipo zirconato o vanadato. Son compuestos de aluminio preferentes los alcóxidos de aluminio, por ejemplo sec-butanolato de aluminio, o compuestos de tipo quelato de aluminio.

Cuando el compuesto orgánico de un metal es un compuesto de estaño, éste es generalmente un carboxilato de estaño o un carboxilato de un compuesto organoestaño, por ejemplo dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, octoato estannoso, acetato estannoso, oxalato estannoso, naftenato estannoso, dioctoato de dibutilestaño, bis(isooctilmaleato) de dibutilestaño o bis(isooctiltioglicolato) de dioctilestaño, aunque puede emplearse un compuesto de tipo quelato de organoestaño, tal como dibutilestaño-bis(2,4-pentadionato)estaño. La combinación de un compuesto orgánico de estaño con una amina, tal como laurilamina, puede ser especialmente eficaz como catalizador.

La cantidad de compuesto orgánico de un metal añadido como catalizador puede ser, por ejemplo, de 0,01%-2% con respecto al peso total de la suspensión acuosa de estuco, preferiblemente de 0,02%-0,5%.

La sal fluoruro que puede usarse como catalizador en la etapa (ii) de la presente invención es preferiblemente un fluoruro de amonio de fórmula $[R''_4N]F$, donde cada R'' puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo monovalente opcionalmente sustituido, por ejemplo metilo, etilo, n-butilo, n-propilo, isopropilo o bencilo, aductos de los mismos con compuestos de tipo carbonilo, tales como ésteres de ácido beta-cetocarboxílico o una 1,3-dicetona, fluoruros de metal tal como fluoruro de potasio, fluoruro de cesio, fluoruro de cinc o fluoruro de cobre, fluoruros organometálicos tal como fluoruro de dibutilestaño, o hidrogenofluoruro de amonio orgánico o inorgánico, fluoruro de fosfonio, hidrogenofluoruro de fosfonio, tetrafluoroborato, hexafluorosilicato o fluorofosfato. Los fluoruros de amonio preferentes incluyen fluoruro de tetrabutilamonio, fluoruro de tetrametilamonio, fluoruro de bencilmetilamonio y fluoruro de metilamonio y aductos de los mismos con compuestos de carbonilo tales como acetilacetona, acetoacetato de metilo, acetoacetato de 2-etilhexilo, acetoacetato de isopropilo o acetoacetato de etilo. La cantidad de sal fluoruro añadida como catalizador puede ser, por ejemplo, del 0,015% con respecto al peso total de la suspensión acuosa de estuco, preferiblemente del 0,02% al 1%.

En la etapa (ii) pueden emplearse combinaciones de dos o más catalizadores de hidrólisis diferentes. Por ejemplo, puede usarse un catalizador básico junto con un alcóxido de metal tal como un alcóxido de titanio, zirconio, vanadio o aluminio, u otro compuesto orgánico de un metal, por ejemplo un compuesto orgánico de estaño y/o con una sal fluoruro.

El catalizador de hidrólisis puede introducirse brevemente en el organosilosano hidrolizable y mezcla de agua, típicamente inmediatamente antes de la combinación con el estuco para formar una suspensión acuosa. Hemos descubierto que cuando el organosilano se hidroliza en presencia de yeso o de otro mineral o carga, de modo que el producto de hidrólisis del organosilosano se condensa dando lugar a un poliorganosiloxano en presencia del mineral o carga, el poliorganosiloxano queda íntimamente incorporado al mineral o carga.

Las mezclas usadas en la etapa (i) y/o en la etapa (ii) pueden además incluir otros compuestos de organosilicio, tales como silanodioles y fluidos de tipo polidimetilsiloxano con bloques terminados en hidroxilo. Como ejemplos se incluyen silanoles, polidimetilsiloxanos hidroxifuncionales y polidimetilsiloxanos alcoxifuncionales. Los silanoles pueden ser silanoles, silanodioles o silanotrioles. Algunos ejemplos incluyen trimetilsilanol, trietilsilanol, tripropilsilanol, triisopropilsilanol, tributilsilanol, triisobutilsilanol, tri(sec-butil)silanol, tri(terc-butil)silanol, tripentilsilanol, triisopentilsilanol, tri(sec-pentil)silanol, tri(terc-pentil)silanol; dimetilsilanodiol, dietilsilanodiol, dipropilsilanodiol, diisopropilsilanodiol, dibutilsilanodiol, diisobutilsilanodiol, di(sec-butil)silanodiol, di(terc-butil)silanodiol, dipentilsilanodiol, diisopentilsilanodiol, di(sec-pentil)silanodiol, di(terc-pentil)silanodiol, metilsilanotriol, etilsilanotriol, propilsilanotriol, isopropilsilanotriol, butilsilanotriol, isobutilsilanotriol, sec-butilsilanotriol, terc-butilsilanotriol, pentilsilanotriol, isopentilsilanotriol, sec-pentilsilanotriol, terc-pentilsilanotriol, trifenilsilanol, trifeniletilsilanol, trifenilpropilsilanol, difenilsilanodiol, difeniletilsilanodiol, difenilpropilsilanodiol, metilfenilsilanodiol, fenilsilanotriol y mezclas de los mismos. Los

polidimetilsiloxanos hidroxifuncionales y los polidimetilsiloxanos alcoxifuncionales pueden contener grupos funcionales terminales, colgantes o terminales y colgantes. Los polidimetilsiloxanos funcionales adecuados tendrán generalmente 2-300 unidades repetitivas en la cadena. Estos compuestos de organosilicio pueden actuar como agentes de reticulación y/o como extensores de cadena. Cuando se utiliza ese otro compuesto de silicio, son preferentes los polidimetilsiloxanos con funcionalidad silanol con 4-100 unidades repetitivas en la cadena. En general, el organosilano hidrolizable es hidrolizado y a continuación condensado, dando lugar a un polisiloxano, si bien, cuando está presente un polisiloxano con funcionalidad silanol, los grupos hidrolizables del silano pueden condensarse con los grupos silanol dando lugar a un polisiloxano extendido o reticulado. La relación en peso entre el organosilano hidrolizable y el poliorganosiloxano con funcionalidad silanol o con funcionalidad alcoxi es preferiblemente al menos 1:10, en especial al menos 1:3, por ejemplo de 1:1 a 10:1.

Generalmente, la concentración del producto de hidrólisis del silano en agua en la suspensión acuosa de mineral o carga cuando se está tratando el mineral o carga es de aproximadamente 0,1-50 por ciento en peso. Preferiblemente, la cantidad de agua se escoge de modo que la solución contenga un 0,3-20 por ciento en peso, con máxima preferencia aproximadamente un 0,3-10 por ciento en peso, del hidrolizado. Cuando el hidrolizado de polisiloxano contiene suficiente agua, no es necesaria la adición de más agua en la etapa (ii) del proceso para formar la suspensión acuosa. En ese caso, el agua es un componente opcional de la etapa (ii), si bien puede incluirse cuando se necesitan cantidades adicionales de agua para formar una suspensión acuosa.

Aditivos Opcionales

Como se ha mencionado anteriormente en la presente memoria, en operaciones comerciales a menudo se utilizan otros aditivos para fabricar placas de yeso, incluyendo almidón, agentes espumantes, humectantes, aceleradores, retardantes, tales como proteínas y ácidos orgánicos, papel o pasta, agentes modificadores de la viscosidad, agentes anti-fuego, sustancias químicas resistentes al agua que no contienen átomos de silicio, por ejemplo emulsiones cerosas, fibras de vidrio, sustancias para mejorar la resistencia al fuego como vermiculita, arcillas y sílice pirogénica, así como materiales poliméricos tales como poli(alcohol vinílico). Uno o más aditivos de este tipo pueden ser incluidos en la etapa (ii) del proceso de la presente invención.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención con mayor detalle.

Ejemplo 1

A 795 mililitros de agua se añadió, agitando, ácido acético para ajustar el pH a 3,6. Se añadieron gota a gota 5 gramos de metiltrimetoxisilano (MTM) con agitación constante. La mezcla acuosa se volvió transparente al cabo de unos minutos. La mezcla se utilizó recién preparada o se mantuvo en agitación durante 2 días antes de envasarla y almacenarla y antes ensayar el estuco con el tiempo.

Ejemplo 2

A 790 mililitros de agua se añadió, agitando, ácido acético para ajustar el pH a 3,6. Se añadieron gota a gota 10 gramos de metitrimetoxisilano con agitación constante. La mezcla se utilizó recién preparada o se mantuvo en agitación durante 2 días antes de envasarla y almacenarla y antes de ensayar el estuco con el tiempo.

Ejemplo 3

A 750 mililitros de agua se añadió, agitando, ácido acético para ajustar el pH a 3,6. Se añadieron gota a gota 50 gramos de metiltrimetoxisilano con agitación constante. La mezcla se utilizó recién preparada o se mantuvo en agitación durante 2 días antes de envasarla y almacenarla y antes de ensayar el estuco con el tiempo.

Ejemplo 4

A 795 mililitros de agua se añadió, agitando, ácido acético para ajustar el pH a 3,6. Se añadieron gota a gota 5 gramos de metiltrietoxisilano (MTE) con agitación constante. La mezcla acuosa se volvió transparente al cabo de unos minutos. La mezcla se mantuvo en agitación 2 días antes de envasarla y almacenarla y antes ensayar el estuco con el tiempo.

Ejemplo 5

A 790 mililitros de agua se añadió, agitando, ácido acético para ajustar el pH a 3,6. Se añadieron gota a gota 10 gramos de metiltrietoxisilano con agitación constante. La mezcla se mantuvo en agitación 2 días antes de envasarla y almacenarla y antes de ensayar el estuco con el tiempo.

Ejemplo 6

A 750 mililitros de agua se añadió, agitando, ácido acético para ajustar el pH a 3,6. Se añadieron gota a gota 50 gramos de metiltietoxisilano con agitación constante. La mezcla se mantuvo en agitación 2 días antes de envasarla y almacenarla y antes de ensayar el estuco con el tiempo.

Ejemplo 7: Procedimiento general

Se prepararon soluciones acuosas que contenían la composición de hidrolizado de polisiloxano de modo que el peso de hidrolizado de polisiloxano con respecto al peso de estuco era del 0,5 al 5,0 por ciento. A 80 gramos de la solución acuosa que contenía la composición de hidrolizado de polisiloxano se añadieron 100 gramos de estuco agitando vigorosamente. No se añadió más catalizador y el pH de la suspensión acuosa resultante fue de aproximadamente 6-7. La suspensión acuosa se agitó durante 60 segundos más y se vertió en moldes en forma de disco. Se dejaron endurecer las muestras a temperatura ambiente (20ºC-25ºC) durante 15-60 minutos. Los discos separados de los moldes eran discos de yeso de tres centímetros de diámetro y un centímetro de espesor. Las muestras siguieron secándose en un horno con circulación de aire durante 30 minutos a 110ºC y posteriormente durante 12-24 horas a 40ºC. Los discos se enfriaron y se sumergieron en agua durante dos horas. Se midió el peso de los discos antes y después de sumergirlos en agua. La absorción de agua, expresada en porcentaje, se utilizó como la medida de la propiedad hidrofobizante de las composiciones de hidrolizado de polisiloxano. La absorción de agua de los discos tratados con la composición de hidrolizado de polisiloxano se comparó con la absorción de agua de estuco de yeso sin tratar, que tenía un valor de aproximadamente el 40 por ciento. La Tabla 1 muestra resultados obtenidos siguiendo el procedimiento anterior.

Tabla 1 - Absorción de agua

Ejemplo Nº	Silano Usado para preparar el hidrolizado	% en peso de hidrolizado vs. estuco	Edad del hidrolizado acuoso antes del ensayo	Absorción de agua, %
Control	Ninguno			40,1
1	MTM	0,5	2 días	34,7
			6 días	31,5
			11 semanas	29,6
2		1	2 días	14,0
			6 días	13,8
			11 semanas	12,3
3		5	2 días	14,9
			2 semanas	14,2
			11 semanas	16,3
4	MTE	0,5	2 días	37,2
			6 días	30,5
5		1	2 días	12,3
			6 días	12,2
			2 semanas	12,0
6		5	2 días	4,0
			9 días	6,4
			2 semanas	5,0

En la Tabla 1, MTM designa metiltrimetoxisilano y MTE designa metiltrietoxisilano. Los Ejemplos 1-6 de la Tabla 1 muestran que se obtuvo una reducción en la absorción del agua y la consiguiente mejora en la resistencia al agua para diversas cargas del hidrolizado de polisiloxano. La Tabla 1 también muestra que puede obtenerse buena estabilidad y una mejora en la absorción de agua a lo largo del tiempo con los hidrolizados de polisiloxano.

Ejemplo 8

A 3.962,5 mililitros de agua corriente se añadió, agitando, ácido acético para ajustar el pH a 3,6. A continuación se añadieron 37,5 gramos de metiltrimetoxisilano (MTM) gota a gota con agitación constante. La mezcla acuosa se volvió transparente al cabo de unos minutos. La mezcla se mantuvo en agitación durante un día antes de envasarla y almacenarla y antes de ensayar el estuco.

Ejemplo 9

A 3.900 mililitros de agua corriente se añadió, agitando, ácido acético para ajustar el pH a 3,6. A continuación se añadieron 100 gramos de metiltrimetoxisilano gota a gota bajo agitación constante. La mezcla se mantuvo en agitación durante un día antes de envasarla y almacenarla y antes de ensayar el estuco.

Ejemplo 10

A 3.962,5 mililitros de agua corriente se añadió, agitando, ácido acético para ajustar el pH a 3,6. A continuación se añadieron 37,5 gramos de metiltrietoxisilano (MTE) gota a gota con agitación constante. La mezcla acuosa se volvió transparente al cabo de unos minutos. La mezcla se mantuvo en agitación durante un día antes de envasarla y almacenarla y antes de ensayar el estuco.

Ejemplo 11

A 3.900 mililitros de agua corriente se añadió, agitando, ácido acético para ajustar el pH a 3,6. A continuación se añadieron 100 gramos de metiltrietoxisilano gota a gota con agitación constante. La mezcla se mantuvo en agitación durante un día antes de envasarla y almacenarla y antes de ensayar el estuco.

Ejemplo 12

A 3.962,5 mililitros de agua corriente se añadió, agitando, ácido acético para ajustar el pH a 3,6. A continuación se añadieron 37,5 gramos de viniltrietoxisilano (VTE) gota a gota con agitación constante. La mezcla se mantuvo en agitación durante un día antes de envasarla y almacenarla y antes de ensayar el estuco.

Ejemplo 13

A 3.950 mililitros de agua corriente se añadió, agitando, ácido acético para ajustar el pH a 3,6. A continuación se añadieron 50 gramos de viniltrietoxisilano gota a gota con agitación constante. La mezcla se mantuvo en agitación durante un día antes de envasarla y almacenarla y antes de ensayar el estuco.

Ejemplo 14

A 3.900 mililitros de agua corriente se añadió, agitando, ácido acético para ajustar el pH a 3,6. A continuación se añadieron 100 gramos de viniltrietoxisilano gota a gota con agitación constante. La mezcla se mantuvo en agitación durante un día antes de envasarla y almacenarla y antes de ensayar el estuco.

Ejemplo 15: Procedimiento general

Se prepararon soluciones acuosas que contenían la composición de hidrolizado de polisiloxano. El peso del hidrolizado de polisiloxano con respecto al peso de estuco era del 0,5 al 5,0 por ciento. A 80 gramos de la solución acuosa que contenía la composición de hidrolizado de polisiloxano se añadieron 100 gramos de estuco agitando vigorosamente y varias gotas de una disolución acuosa al 40 por ciento en peso de NaOH para ajustar el pH a 12. La suspensión acuosa se agitó durante 60 segundos más y se vertió en moldes en forma de disco. Se dejaron endurecer las muestras a temperatura ambiente (20ºC-25ºC) durante 15-60 minutos. Los discos separados de los moldes eran discos de yeso de tres centímetros de diámetro y un centímetro de espesor. Las muestras siguieron secándose en un horno con circulación de aire durante 30 minutos a 110ºC y posteriormente durante 12-24 horas a 40ºC. Los discos se enfriaron y se sumergieron en agua durante dos horas. Se midió el peso de los discos antes y después de sumergir los discos en agua. La absorción de agua expresada en tanto por ciento se utilizó como medida de la propiedad hidrofobizante de la composición de hidrolizado de polisiloxano. La absorción de agua de los discos tratados con la composición de hidrolizado de polisiloxano se comparó con la absorción de agua de un estuco de yeso sin tratar, que tiene un valor de aproximadamente 37-40 por ciento. La Tabla 2 mostrada a continuación indica los resultados obtenidos según el procedimiento anterior.

Tabla 2 - Absorción de agua

Ejemplo Nº	Silano Usado para preparar el hidrolizado	% en peso de hidrolizado vs. estuco	Edad del hidrolizado acuoso antes del ensayo	Absorción de agua, %
Control	Ninguno	----		40,1
1	MTM	0,5	Recién preparado	39,8
			2 días	25,6
			6 días	21,8
8		0,75	2 días	2,5
2		1	Recién preparado	13,4
			2 días	1,8
9		2	2 días	4,4
3		5	Recién preparado	8,4
			2 días	2,6
			6 días	2,7
4	MTE	0,5	2 días	32,8
			6 días	32,6
10		0,75	2 días	2,3
5		1	2 días	6,9
			9 días	3,5
			14 días	1,8
11		2	2 días	3,7
6		5	2 días	2,8
			6 días	2,3
			9 días	2,8
12	VTE	0,75	2 días	8,4
13		1	2 días	7,9
14		2	2 días	3,4

En la Tabla 2, MTM designa metiltrimetoxisilano, MTE designa metiltrietoxisilano, y VTE designa viniltrietoxisilano. Los Ejemplos 1-6 y los Ejemplos 8-14 de la Tabla 2 muestran que puede obtenerse una importante reducción en la absorción de agua, con la consiguiente mejora de la resistencia al agua, para diversas cargas de hidrolizado de polisiloxano con catálisis básica en comparación con la Tabla 1. La Tabla 2 también muestra que puede obtenerse buena estabilidad y una mejora en la absorción de agua a lo largo del tiempo con los hidrolizados de polisiloxano.

Ejemplo 15

A 85 mililitros de agua se añadió, con agitación, ácido cítrico para ajustar el pH a 3,6. A continuación se añadieron 15 gramos de metiltrimetoxisilano (MTM) gota a gota con agitación constante. La mezcla se envasó antes de ensayar el estuco.

Ejemplo 16

A 70 mililitros de agua se añadió, con agitación, ácido cítrico para ajustar el pH a 3,6. A continuación se añadieron 30 gramos de metiltrimetoxisilano (MTM) gota a gota con agitación constante. La mezcla se envasó antes de ensayar el estuco.

Ejemplo 17

A 50 mililitros de agua se añadió, con agitación, ácido cítrico para ajustar el pH a 3,6. A continuación se añadieron 50 gramos de metiltrimetoxisilano (MTM) gota a gota con agitación constante. La mezcla se envasó antes de ensayar el estuco.

Se prepararon soluciones acuosas a partir de los hidrolizados de los Ejemplos 15 a 17 de modo que el peso del hidrolizado de polisiloxano con respecto al peso de estuco era del 1 al 2 por ciento. A 80 gramos de la solución acuosa que contenía la composición de hidrolizado de polisiloxano se añadió 100 gramos de estuco agitando vigorosamente. No se añadió más catalizador y el pH de la suspensión acuosa resultante fue de aproximadamente 5-7. Se agitó la suspensión acuosa durante 60 segundos más y se vertió en moldes en forma de disco y a continuación se ensayó como se describe en el Ejemplo 7. La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos siguiendo el procedimiento anterior.

Tabla 3 - Absorción de agua

Ejemplo Nº	Silano Usado para preparar el hidrolizado	% en peso de hidrolizado vs. Estuco	Absorción de agua, %
Control	Ninguno	----	40,1
15	MTM	1	3,1
16		1	3,7
		2	1,9
17		1	5,5
		2	2,0

Los Ejemplos 15 -17 y la Tabla 3 muestran que se obtuvo una reducción en la absorción de agua, con la consiguiente mejora en la resistencia al agua, para diversas cargas del hidrolizado de polisiloxano a partir de las soluciones hidrolizadas concentradas.

Pueden hacerse otras variaciones en los compuestos, composiciones y métodos descritos en la presente memoria sin alejarse de las características esenciales de la invención. Las realizaciones de la invención ilustradas específicamente en la presente memoria son únicamente ilustrativas y no pretenden ser limitaciones de su alcance, excepto lo definido en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un mineral y/o material de carga que comprende:
i. preparar un hidrolizado que contiene polisiloxanos por hidrólisis de un silano hidrolizable o de una mezcla de silanos hidrolizables en presencia de un catalizador de hidrólisis ácida; y
ii. combinar el hidrolizado de polisiloxano con al menos un mineral y/o carga y opcionalmente agua y/o un catalizador para la condensación del hidrolizado.

2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el silano hidrolizable comprende uno o más silanos, comprendiendo cada silano uno o más grupos alcoxi y/o uno o más grupos acetoxi y/o uno o más grupos haluro.

3. Método según la reivindicación 2, caracterizado porque el silano hidrolizable se selecciona de entre al menos un alquilalcoxisilano, un arilalcoxisilano y/o un alquenilalcoxisilano o una mezcla de los mismos.

4. Método según la reivindicación 2, caracterizado porque el organosilano hidrolizable comprende una mezcla que contiene al menos dos de entre metiltripropoxisilano y/o metiltrimetoxisilano y/o metiltriacetoxisilano y/o alqueniltrialcoxisilano y/o alqueniltriacetoxisilano.

5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque el alcohol generado durante la preparación del hidrolizado de polisiloxano se retira antes de poner en contacto el hidrolizado de polisiloxano con el mineral o material de carga.¡

6. Método según la reivindicación 2, caracterizado porque el silano hidrolizable es un acetoxisilano o una mezcla de acetoxisilanos, pudiendo dicho/s silano/s comprender adicionalmente uno o más grupos cloro por molécula.

7. Método según la reivindicación 2, caracterizado porque el silano hidrolizable es un clorosilano o una mezcla de clorosilanos.

8. Método según la reivindicación 6 o la reivindicación 7, caracterizado porque cualquier exceso de ácido generado durante la preparación del hidrolizado de polisiloxano es neutralizado parcialmente o eliminado antes de poner en contacto el hidrolizado de polisiloxano con el mineral o material de carga.

9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pH durante la etapa (i) es 0,1-6.

10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el hidrolizado se prepara a una concentración de silano en agua superior al 5% en peso.

11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el hidrolizado se prepara a una concentración de silano en agua en el intervalo del 15% al 90% en peso.

12. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque los minerales y cargas se seleccionan de entre fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros, cromatos, hidrogenocarbonatos, hidróxidos, fosfatos, hidrogenofosfatos, nitratos, óxidos, sulfatos de sodio, potasio, magnesio, calcio y bario, dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de aluminio, trihidróxido de aluminio, vermiculita, sílice, sílice pirogénica, sílice fundida, sílice precipitada, cuarzo, arena, gel de sílice, ceniza de cáscara de arroz, perlas de cerámica y de vidrio, zeolitas, silicato de calcio hidratado, composite de sílice-negro de carbón, nanotubos de carbono funcionalizado, cemento, ceniza volante, polvo de pizarra, bentonita, arcilla, mica, caolín, talco, carbonato de calcio, wollastonita, cargas poliméricas, partículas de caucho, polvo de madera, fibras de madera, celulosa y productos que contienen celulosa, fibras de aramida, fibras de nylon, fibras de algodón o fibras de vidrio, no hidratados, parcialmente hidratados o hidratados.

13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el mineral y/o la carga es estuco y opcionalmente yeso.

14. Método según la reivindicación 13, caracterizado porque el yeso comprende uno o más de entre sulfato de calcio deshidratado, fosfoyeso y/o desulfoyeso y/o titanoyeso y/o fluoroyeso y porque el estuco se deriva de yeso natural y/o yeso sintético.

15. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador que se combina con el hidrolizado de polisiloxano y el mineral o carga es una base y el pH durante la etapa (ii) es de 8 a 14.

16. Método según la reivindicación 13 o la reivindicación 14 de preparación de yeso y productos de yeso hidrófobos que comprende:

i. preparar un hidrolizado que contiene polisiloxanos hidrolizando un silano hidrolizable o una mezcla de silano hidrolizable en condiciones ácidas; y

ii. combinar el hidrolizado de polisiloxano con estuco, un catalizador básico y opcionalmente agua para formar una suspensión acuosa.

17. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el catalizador que se combina con el hidrolizado de polisiloxano y el mineral o carga es un alcóxido de titanio, de circonio, de vanadio o de aluminio.

18. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el catalizador que se combina con el hidrolizado de polisiloxano y el mineral o carga es un compuesto orgánico de estaño.

19. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el catalizador que se combina con el hidrolizado de polisiloxano y el mineral o carga es una sal fluoruro.

20. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el catalizador que se combina con el hidrolizado de polisiloxano y el mineral o carga comprende una base y un alcóxido de titanio, de circonio, de vanadio o de aluminio, un compuesto orgánico de estaño o una sal fluoruro.

21. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque la mezcla de silano hidrolizable y/o los materiales con los que se combina en la etapa (ii) además comprenden un silanol, un silanodiol, un silanotriol, un polidimetilsiloxano hidroxilo funcional o un polidimetilsiloxano alcoxi funcional.

22. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque durante la etapa (ii) se introduce adicionalmente al menos un aditivo que comprende almidón, un agente espumante, un agente humectante, un acelerador, un retardante, papel, pasta, un agente modificador de la viscosidad, un agente anti-fuego, una sustancia química resistente al agua que no contiene átomos de silicio, fibras de vidrio, un potenciador de la resistencia al fuego, un compuesto polimérico y/o yeso no calcinado.

23. Método según la reivindicación 13, caracterizado porque el catalizador de hidrólisis ácida se mezcla con agua y el organosilano hidrolizable inmediatamente antes de la adición de estuco y un catalizador adicional, donde el catalizador adicional y el estuco se mezclan.

24. Método de preparación de un producto de yeso hidrófobo, por ejemplo una placa de yeso, que comprende preparar un material de yeso hidrófobo según la reivindicación 13 o la reivindicación 14 y descargar el material de yeso hidrófobo sobre un soporte o molde, y secado.

25. Producto de yeso hidrófobo preparado según el método de la reivindicación 24.