

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 242**

51 Int. Cl.:

**C04B 111/27** (2006.01)

**C09C 1/02** (2006.01)

**C04B 28/16** (2006.01)

**C04B 28/34** (2006.01)

**C04B 41/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2010 E 10735053 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2432750**

54 Título: **Productos a base de sulfato de calcio que tienen resistencia al agua potenciada**

30 Prioridad:

**22.05.2009 GB 0908809**

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

**27.06.2016**

73 Titular/es:

**BPB LIMITED (100.0%)  
Saint-Gobain House Binley Business Park  
Coventry, Warwickshire CV3 2TT, GB**

72 Inventor/es:

**FISHER, ROBIN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 575 242 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**

Productos a base de sulfato de calcio que tienen resistencia al agua potenciada

5 La presente invención se refiere a productos a base de sulfato de calcio que tienen una resistencia al agua potenciada y a los métodos para la producción de los mismos.

10 Actualmente, el yeso (es decir, el sulfato de calcio dihidratado) no es considerado como un material que pueda ser utilizado en entornos externos o en otras aplicaciones donde sea posible el contacto permanente con agua. Esto es debido a la solubilidad del yeso y a la falta de enlaces químicos entre los cristales de la matriz policristalina.

Existe una creciente necesidad de cuerpos a base de sulfato de calcio resistentes al agua que tengan una mayor resistencia a la compresión después de un prolongado período de tiempo en contacto con el agua.

15 Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un cuerpo a base de sulfato de calcio resistente al agua, que comprende una matriz policristalina de sulfato de calcio anhidro, donde los cristales de dicha matriz están conectados unos a otros a través de zonas con enlaces fosfato resistentes al agua. La matriz y las zonas con enlaces son continuas (esto es, sustancialmente libres de discontinuidades o poros), como una cerámica, más que discontinuas (una matriz discontinua podría ser como el yeso convencional rehidratado). Las zonas con enlaces son sustancialmente insensibles al agua y contienen fosfato en la forma de un polifosfato.

Es particularmente preferido que las zonas con enlaces contengan esencialmente fosfato no cristalino, o que comprendan aluminofosfato anhidro, como se describirá con más detalle en la siguiente descripción.

25 El ácido fosfórico y los fosfatos son conocidos por su uso en las formulaciones de sulfato de calcio, por ejemplo, en los documentos JP52114495 (Onada Cement Co Ltd), JP4016537 (Dai-ichi Cement Co Ltd) y W02006/134670, pero no con el propósito de proporcionar zonas con enlaces y la consiguiente resistencia al agua.

30 La matriz de sulfato de calcio anhidro utilizada de acuerdo con la invención está preferiblemente sustancialmente libre de sulfato hemihidratado.

El cuerpo de acuerdo con la invención también puede tener mayor dureza, resistencia al fuego, menor solubilidad y mayor resistencia a la humedad que los productos de yeso tradicional.

35 El cuerpo de acuerdo con la invención esta preferiblemente sustancialmente libre de cemento, ya que el cemento no es necesario para mantener la matriz unida. Tal como se ha señalado, esta función es llevada a cabo por las zonas con enlaces fosfato presentes en el cuerpo de acuerdo con la invención.

40 La presente invención comprende además un método para producir un cuerpo de sulfato de calcio resistente al agua, en el cual un cuerpo de sulfato de calcio poroso se impregna con iones fosfato y posteriormente se calcina para producir un cuerpo que comprende sulfato de calcio cristalino anhidro poroso unido por fosfato resistente al agua.

45 El sulfato de calcio poroso puede ser calcinado, por ejemplo, en la forma de un material de sulfato de calcio poroso sustancialmente seco (tal como un anhidro o hidratado) impregnado con una fuente de iones fosfato.

50 El sulfato de calcio poroso sustancialmente seco puede, por ejemplo, estar formado por una pasta de sulfato de calcio impregnada con una fuente de iones fosfato, la cual es comprimida para formar un cuerpo verde antes de quemarla.

55 En otra alternativa, el cuerpo a base de yeso resistente al agua puede ser producido por un método en el cual una pasta que comprende sulfato de calcio y una fuente de iones fosfato es calentada o comprimida para formar un "cuerpo verde" y luego calcinada para producir un cuerpo que comprende sulfato de calcio cristalino anhidro poroso unido por fosfato resistente al agua. Si el material inicial es sulfato de calcio anhidro, entonces es necesaria la compresión para formar el cuerpo verde ya que no se produce cambio de fase con el calor.

60 La calcinación, ya sea del cuerpo verde impregnado con iones fosfato o del cuerpo verde que será impregnado posteriormente con iones fosfato, debe ser llevada a cabo a una temperatura de al menos 400 °C, más preferiblemente de al menos 500 °C, pero preferiblemente no menos de 600 °C. La calcinación debería ser tal que el cuerpo resultante debe estar sustancialmente libre de sulfato de calcio hemihidratado, ya que de otra manera se vería afectado adversamente el rendimiento.

65 Es particularmente preferido de acuerdo con la invención que el cuerpo verde sea impregnado con iones fosfato antes de la compresión del cuerpo verde y la calcinación del cuerpo comprimido, ya que esto puede producir un cuerpo que tiene una absorción de agua inferior al 5 % en peso, haciéndolo recomendable para aplicaciones externas y de carga.

En ambas variantes del método de acuerdo con la invención, es preferible que los iones fosfato sean empleados en una cantidad de 20 a 50 % en mol referido a la cantidad de sulfato de calcio.

El ácido fosfórico (esto es, el ácido ortofosfórico de fórmula  $H_3PO_4$ ) es una de las fuentes preferidas de iones fosfato; otra de estas fuentes incluyen el ácido pirofosfórico (de fórmula  $H_4P_2O_7$ ) y las sales de dichos ácidos, las cuales preferiblemente retienen los grupos ácidos libres. Cualquier catión presente en las fuentes de iones fosfato no debe ser perjudicial o (preferiblemente) debe aportar ventajas a las propiedades deseadas en el cuerpo resultante.

Es particularmente preferido que la fuente de iones fosfato contenga además como iones que aportan ventajas, iones que contienen aluminio, en cuyo caso las zonas con enlaces comprenden aluminofosfato como se describió anteriormente. Los iones que contienen aluminio pueden, por ejemplo, ser aportados como ortofosfato de aluminio.

Los aglutinantes de aluminofosfato han sido descritos en, por ejemplo, L-Y Hong et al "Development of Cr-free aluminium phosphate binders and their composite applications" Composite Science and Technology, 67 (2007) pp 1195-1201. Este artículo no divulga ni sugiere aglutinantes de aluminofosfato para su uso en los cuerpos a base de sulfato de calcio.

Ejemplos de cationes no perjudiciales para su uso en el método de acuerdo con la invención incluyen sodio, habitualmente aportado como el ortofosfato monosódico o disódico.

El sulfato de calcio anhidro poroso seco puede ser impregnado de acuerdo con la invención con la fuente de iones fosfato y luego secado. En otra alternativa, el sulfato de calcio anhidro poroso seco puede ser producido secando y calcinando yeso poroso húmedo obtenido después de mezclar yeso con agua que contiene la fuente de iones fosfato.

Cuando se emplea yeso poroso seco, este puede ser producido secando el yeso poroso húmedo obtenido por la mezcla de yeso con agua.

En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, el sulfato de calcio anhidro poroso que es calcinado puede estar en la forma de un cuerpo "verde" poroso húmedo producido por el calentamiento de una mezcla preformada de yeso tratado con una fuente de iones fosfato, generalmente en un contenedor sellado o autoclave. Dicha mezcla puede incluir corrientes residuales de yeso, el cual ya contiene iones fosfato.

Cuando el sulfato de calcio anhidro es utilizado en el método de acuerdo con la invención, este puede ser, por ejemplo, anhidro II o anhidro III. Cuando se usa el anhidro II, este puede ser empleado en los Esquemas 1 y 3 como se muestra en la figura 7 de los dibujos que acompañan a la presente invención, mientras que cuando se usa el anhidro III, este puede ser empleado en el Esquema 2 como muestra la Figura 7 de los dibujos que acompañan la invención.

El cuerpo de acuerdo con la invención puede contener además aditivos, generalmente del tipo conocido por utilizarse con el yeso, tal como rellenos (por ejemplo, sílice) o catalizadores.

El cuerpo de acuerdo con la invención es preferiblemente un conjunto de cuerpo de yeso, tal como un artículo conformado, un bloque o una tabla. Cuando el cuerpo es un artículo conformado, este puede ser, por ejemplo, un artículo para su uso en un ambiente biológico (esto es, el cuerpo puede ser una biocerámica). Cuando el cuerpo es un bloque, este puede estar, por ejemplo, en la forma de un ladrillo, baldosa u otro tipo de elemento de carga apropiado para utilizar en exteriores.

Cuando el cuerpo usado es una tabla, tal como una tabla de yeso, esta puede ser con, o sin, superficie de refuerzo o capas de revestimiento; cuando se utiliza una superficie de refuerzo para la tabla, esta puede ser, por ejemplo, una tela de fibra (por ejemplo, de fibra de vidrio) o una malla de fibra. Una tabla de acuerdo con la invención puede ser utilizada para dispositivos de carga y puede ser apropiada para su uso en exteriores.

Otros materiales no perjudiciales, adyuvantes e ingredientes pueden, cuando son adecuados, estar presentes en el cuerpo de yeso de acuerdo con la invención. Ejemplos de dichos materiales no perjudiciales incluyen ingredientes opcionales, tales como los agentes de entrecruzamiento, agentes hidrófobos (tales como siliconas o silanos reactivos), almidón, fibras de reforzamiento, conjuntos de aceleradores o retardadores, super-plasticantes, inhibidores de la deformación (tales como los agentes anti-hundimiento), aditivos anti-encogimiento, inhibidores de la recalcinación, estabilizadores de espumas, bactericidas, fungicidas, reguladores de pH, agentes colorantes, retardadores del fuego y rellenos (tal como material mineral en partículas o plásticos, los cuales pueden estar en algunas de las realizaciones, en forma expandida).

Algunas ventajas y características de la presente invención son ilustradas, solo a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos que acompañan a la presente invención, en las cuales:

La Figura 1 muestra una micrografía por barrido electrónico de un corte de un primer cuerpo de acuerdo con la invención a un aumento de 2.500x;

Las Figuras 2a y 2b muestran la micrografía por barrido electrónico de un corte de un segundo cuerpo de acuerdo con la invención a unos aumentos respectivos de 1.000x y 10.000x, respectivamente;

5 Las Figuras 3 a 6 son gráficos que muestran, respectivamente, las propiedades de los cuerpos de acuerdo con la invención, representadas, respectivamente, en las ordenadas por la presión máxima de compresión en MPa y en las abscisas por la densidad en  $\text{kg/m}^3$ ; y

10 La Figura 7 muestra esquemáticamente tres esquemas para elaborar los cuerpos de acuerdo con la invención. De estos, el Esquema 1 es el menos preferido porque (como se indicó anteriormente) lo menos preferido es calcinar el sulfato de calcio antes de impregnar con iones fosfato.

En las Figuras 3 y 4, las barras de error muestran el valor correspondiente a una unidad de desviación estándar.

15 La Figura 1 muestra la micrografía de un cuerpo producido de acuerdo con el Esquema 1 de la Figura 7, utilizando ácido orto-fosfórico 5 M y las Figuras 2a y 2b muestran las micrografías de un cuerpo producido de acuerdo con el Esquema 2 de la Figura 7, utilizando ácido orto-fosfórico 7,5 M (como se describe con más detalle en el siguiente Ejemplo 1).

20 Los siguientes ejemplos desarrollados se muestran solo a modo de ilustración.

#### EJEMPLO 1

25 Se mezclaron manualmente 100 g de yeso alfa de acuerdo con la fórmula Saint-Gobain durante un minuto con 100 g de agua desionizada (dando como resultado una relación agua:yeso de 1:1) y después se vertió en un molde de goma de silicona. Se moldeó una cantidad de cilindros, cada uno midiendo 12 mm (D) x 24 mm (A) en un solo lote. Se permitió la hidratación durante una hora antes de que el lote de cilindros fuera secado a 40 °C durante 12 a 18 horas.

30 El ácido orto-fosfórico fue preparado a concentraciones de 2,5 M, 5 M y 7,5 M respectivamente e impregnado en las estructuras porosas de los cilindros de yeso bajo vacío (este es un ejemplo de los procesos ilustrados en el Esquema 2 de la Figura 7 de los dibujos que acompañan la presente invención).

35 Las muestras fueron secadas a 40 °C nuevamente durante toda la noche antes de la calcinación en un horno a 500 °C con una rampa de calentamiento de  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  y un periodo de reposo de dos horas. Después del enfriamiento, las muestras fueron transferidas a un horno a 40 °C. Se ensayaron tres cilindros para cada condición.

40 Las dos condiciones de ensayo fueron "seco"; es decir, fuera del horno a 40 °C y húmedo; es decir, completamente saturado con agua desionizada. El ensayo de resistencia a la compresión fue realizado utilizando una máquina de ensayo universal Zwick a una velocidad de la cruceta de 2 milímetros por minuto. La carga máxima se determinó después de que la carga de la muestra correspondiente se redujera al 50 % de su valor máximo.

Los resultados se muestran en la Figura 3 e indican que la resistencia a la compresión del cuerpo húmedo no difiere significativamente de la obtenida en el cuerpo seco.

45 En la Figura 1 se muestra la micrografía de uno de los cilindros, utilizando ácido ortofosfórico 5 M; esta micrografía muestra cómo la matriz es continua como una cerámica, más que discontinua como el yeso rehidratado (para el yeso, las conexiones entre los cristales son sensibles al agua, mientras que para el cuerpo de acuerdo con la invención las uniones entre los cristales anhidros son insolubles y amorfas). Se muestran resultados para una realización diferente en las Figuras 2a y 2b.

#### 50 EJEMPLO 2

El Ejemplo 1 fue repetido pero realizando los siguientes cambios: los cilindros de yeso fueron elaborados con diferentes densidades/porosidades, lo que se logra cambiando la proporción agua: yeso entre 0,6 y 1. La misma concentración de ácido ortofosfórico fue impregnada cada vez y esta era 2,5 M.

Los resultados son mostrados en la Figura 4 e indican que la resistencia a la compresión del cuerpo húmedo no difiere significativamente de la obtenida en el cuerpo seco.

#### 60 EJEMPLO 3

65 Se mezclaron 10 g de yeso en polvo (sulfato de calcio dihidratado de grado analítico obtenido en Fisher Scientific) con 5 ml de ácido ortofosfórico a una concentración de 2,5 M, 5 M y 10 M, respectivamente, durante un minuto utilizando un homogeneizador de vidrio y un mortero. La pasta resultante se vertió manualmente en moldes de cilindros de teflón de 200 mm (A) x 10 mm (P) con el fondo tapado, y nivelados. Los moldes fueron colocados en un autoclave sellado con un sellador tipo "Parr" que tiene un diámetro interno de 20 mm de la línea de teflón.

Los moldes fueron calentados durante 30 minutos en un horno de convección forzada a 250 °C, y luego enfriados. Los cuerpos verdes resultantes fueron desmoldados y secados toda la noche a 40 °C antes de la calcinación y ensayados como se describió anteriormente en el Ejemplo 1. Este es un ejemplo del proceso ilustrado en el Esquema 3 de la Figura 7 de los dibujos que acompañan a la presente invención.

Los resultados se muestran en la Figura 5 e indican que la resistencia a la compresión del cuerpo húmedo no difiere significativamente de la obtenida en el cuerpo seco.

EJEMPLO 4

El ejemplo 1 fue repetido pero realizando los siguientes cambios: se utilizó una solución al 40 % (en peso) de aluminofosfato con una proporción molar de  $Al^{3+}:H_3PO_4$  de 0,33 a 1 como solución impregnante.

Los resultados de los ejemplos anteriores 1 al 4 están resumidos en la siguiente tabla

Ejemplo	Relación agua:yeso	Conc. $H_3PO_4$ (M)	Conc. $Al^{3+}$ (M)	Densidad ( $kg/m^3$ )	Equivalente de ref. de la resistencia a la compresión del yeso húmedo (MPa)	Resistencia a la compresión en húmedo (MPa)	Aumento (%)
1	1	7,5	0	956,8	4,39	10,26	134
1	1	5	0	776,1	2,69	5,39	100
1/2	1	2,5	0	727,2	2,36	4,26	80
2	0,8	2,5	0	853,5	3,32	5,87	77
2	0,6	2,5	0	990,1	4,80	10,90	127
3	0,5	2,5	0	857,6	3,36	2,52	-25
3	0,5	5,0	0	961,5	4,44	11,77	165
3	0,5	10,0	0	1036,1	5,44	15,27	181
4	1	3,75	1,25	991,3	4,62	13,63	183

EJEMPLO 5

Los cilindros de yeso fueron moldeados utilizando el mismo método descrito en el Ejemplo 1 pero con las siguientes diferencias:

Ejemplo 5.1: Se mezcló en seco alúmina fina al 20 % en peso con yeso antes de fraguar con agua.

Ejemplo 5.2: Se mezcló en seco hidróxido de aluminio al 20 % en peso con yeso antes de fraguar con agua.

Ambos cuerpos fueron impregnados con ácido fosfórico 5 M y calcinados como se describió en el Ejemplo 1.

Cada muestra (que pesaba < 3 g) fue pesada previamente y sumergida en 100 ml de agua desionizada durante cuatro horas. Después de su extracción, la muestra fue colocada en el interior de un horno de convección forzada a 40 °C y secada durante aproximadamente 12 horas. Cada muestra fue pesada de nuevo y sumergida en agua fresca desionizada. Este proceso fue repetido para 3 ciclos de inmersión.

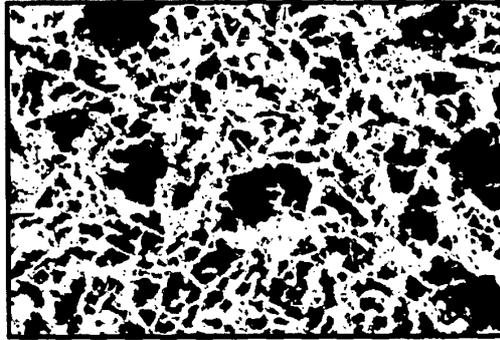
EJEMPLO 6

Una muestra elaborada de acuerdo con el Ejemplo 3 fue utilizada como el Ejemplo 6.1 (como comparación) con ácido fosfórico de concentración 5 M. El ejemplo 6.2 siguió el mismo procedimiento a excepción de que la alúmina fina se mezcló en seco con el yeso en polvo antes de agregar el ácido fosfórico. La cantidad añadida se calculó para proporcionar una razón molar de  $Al^{3+}:H_3PO_4$  de 0,33. Los ensayos fueron realizados de la misma manera que la descrita en el Ejemplo 5.

Los cambios de masa calculados a partir de las diferencias de peso de cada una de las muestras secas de los Ejemplos 5 y 6 entre los ciclos de inmersión son mostrados en la Figura 6 acompañantes. Estos resultados muestran que la presencia de aluminio aumenta la durabilidad del sulfato de calcio y su resistencia a la rehumectación.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un cuerpo a base de sulfato de calcio resistente al agua que comprende una matriz cristalina de sulfato de calcio cristalino anhidro, estando los cristales de dicha matriz unidos entre sí por zonas con enlaces fosfato resistentes al agua.
2. Un cuerpo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas zonas con enlaces consisten esencialmente en fosfato no cristalino.
- 10 3. Un cuerpo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas zonas con enlaces comprenden aluminofosfato anhidro.
- 15 4. Un método para la producción de un cuerpo a base de sulfato de calcio resistente al agua, método en el cual (a) se impregna un cuerpo de sulfato de calcio poroso con una fuente de iones fosfato y a continuación (b) el cuerpo impregnado se calcina para producir un cuerpo que comprende sulfato de calcio anhidro cristalino poroso unido por fosfato resistente al agua.
- 20 5. Un método para producir un cuerpo de sulfato de calcio resistente al agua, método en el cual (a) se calienta o comprime una pasta que comprende sulfato de calcio y una fuente de iones fosfato para formar un cuerpo verde y a continuación (b) el cuerpo verde se calcina, de modo que el cuerpo calcinado resultante comprende sulfato de calcio anhidro cristalino poroso unido por fosfato resistente al agua.
- 25 6. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, en el que dicha fuente de iones fosfato comprende ácido ortofosfórico y/o ácido pirofosfórico, o una sal de estos.
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicha sal es una sal de aluminio.
- 30 8. Un método de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, en el que dicha fuente de iones fosfato incluye iones de aluminio.



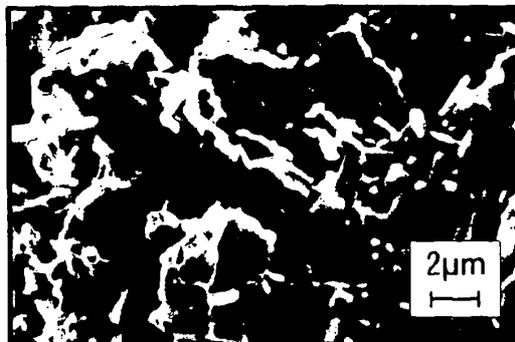
Aumento 2.500 x

*FIG. 1*



Aumento 1.000 x

*FIG. 2A*



Aumento 10.000 x

*FIG. 2B*

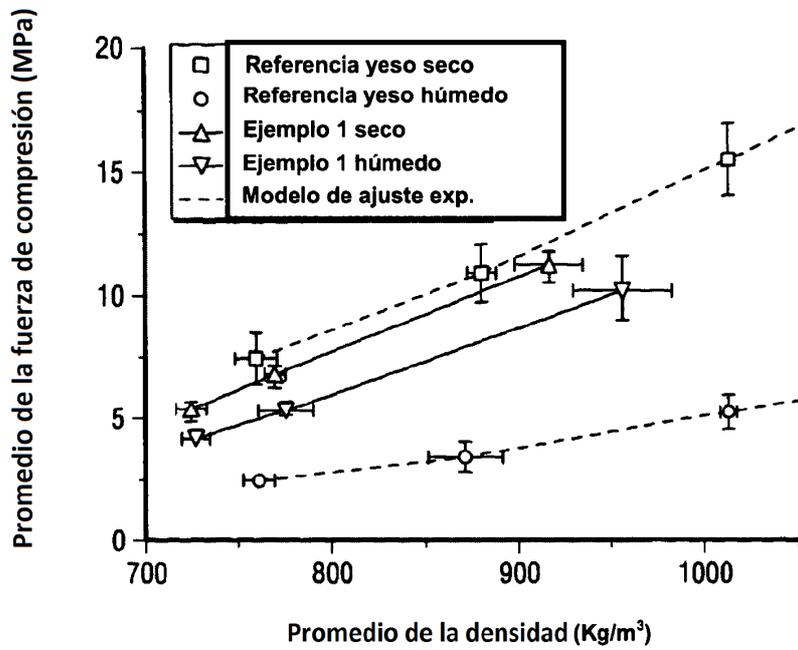


FIG. 3

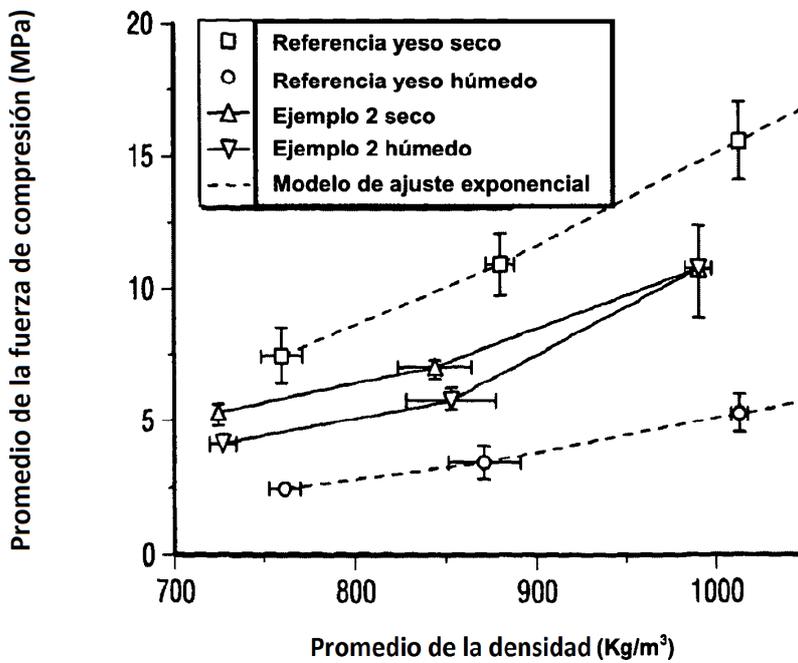


FIG. 4

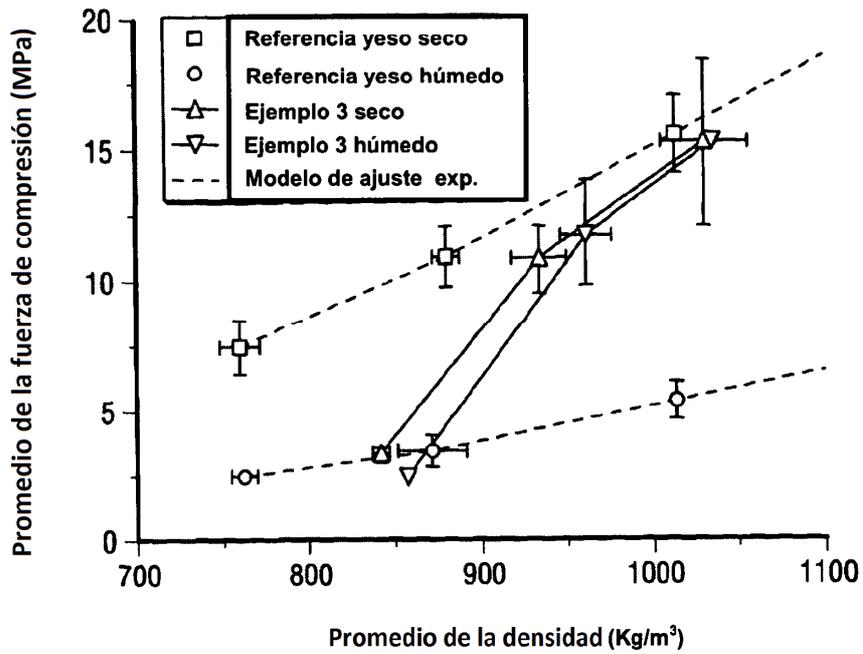


FIG. 5

Ciclo de inmersión

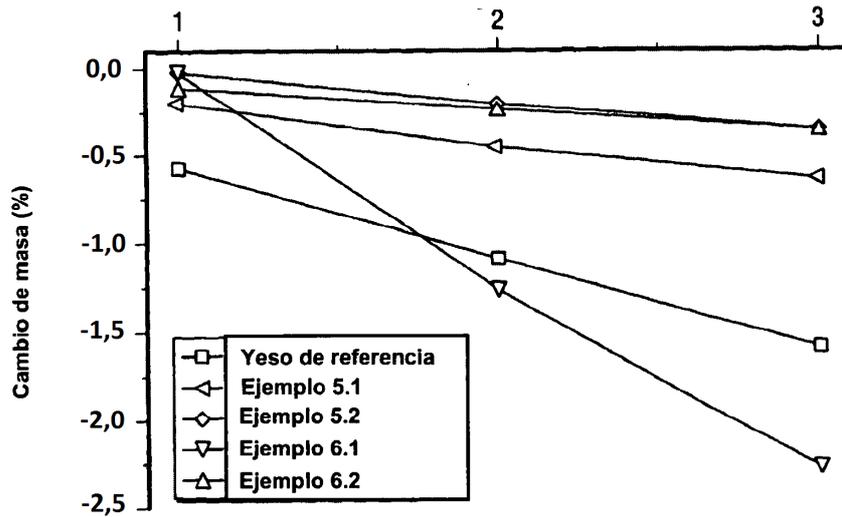
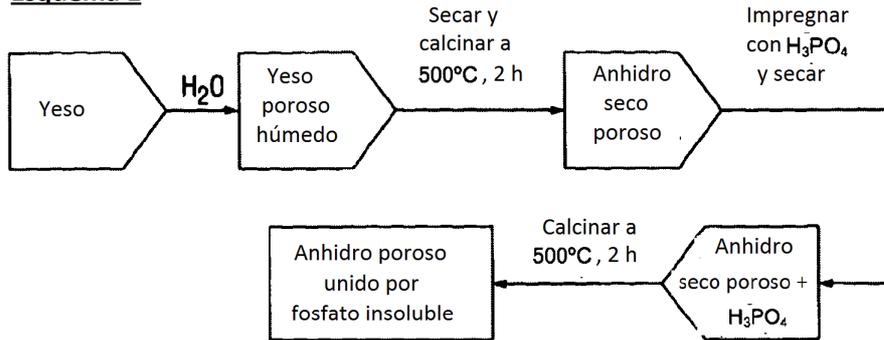
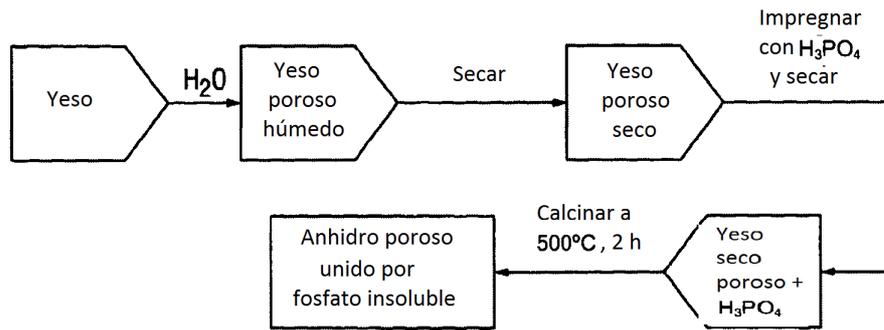


FIG. 6

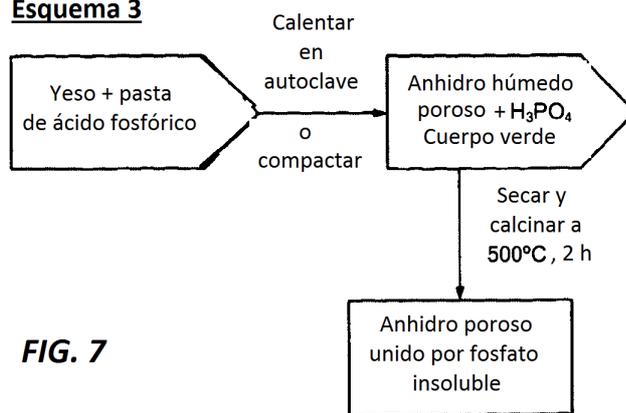
**Esquema 1**



**Esquema 2**



**Esquema 3**



**FIG. 7**