(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 619 560**

(51) Int. CI.:

***C04B 28/14*** (2006.01)
***C04B 24/26*** (2006.01)
***B01F 17/34*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.05.2010 PCT/IB2010/001187**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **02.12.2010 WO2010136867**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2010 E 10726206 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2435381**

(54) Título: **Uso de un polímero de peine (met) acrílico que contiene un ester de (met) acrílico como agente dispersante y agente anti-espumante en una suspensión acuosa de hemihidrato de sulfato de calcio**

(30) Prioridad:

**28.05.2009 FR 0953525**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**26.06.2017**

(73) Titular/es:

**COATEX (100.0%)**
**35 rue Ampère**
**69730 Genay, FR**

(72) Inventor/es:

**SUAU, JEAN-MARC y**
**KENSICHER, YVES**

(74) Agente/Representante:

**MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia**

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

**Uso de un polímero de peine (met) acrílico que contiene un ester de (met) acrílico como agente dispersante y agente anti-espumante en una suspensión acuosa de hemihidrato de sulfato de calcio**

La presente invención se refiere al sector de los aditivos utilizados para disminuir el contenido de agua y aumentar la cantidad de espuma en una suspensión acuosa de hemihidrato de sulfato de calcio, para la fabricación de paneles de yeso.

El primer paso en la fabricación de paneles de yeso recae en la fabricación de una suspensión acuosa de hemihidrato de sulfato de calcio. Concretamente, el hemihidrato en forma de polvo se añade al agua que se agita en un mezclador y en presencia de un agente dispersante. La hidratación se realiza al entrar en contacto con el agua, formando dihidrato de sulfato de calcio, es decir yeso.

La función del agente dispersante es asegurar que el hemihidrato de sulfato de calcio esté en un estado uniforme de dispersión dentro de la fase acuosa; su efectividad puede medirse particularmente por la cantidad de hemihidrato de sulfato de calcio que es dispersable para obtener una reología dada (o valor de viscosidad). Estos agentes se llaman indistintamente "dispersantes", "reductores de agua" y "plastificantes", o se dice que mejoran la "consistencia" o "fluidez" de la suspensión de yeso.

Diversos aditivos se añaden en paralelo en la suspensión acuosa, tales como agentes de encolado, aceleradores, etc. Luego se mezclan con espuma tomada de un generador (el agua se inyecta en una turbina en presencia de un agente espumante), luego se emparedan entre dos tiras de un rollo de papel. La pieza entera se corta entonces con las dimensiones deseadas para paneles de yeso. En cuanto a la fabricación de tales tableros, se puede hacer referencia a los documentos US 5 879 446 y la Enciclopedia Kirk-Othmer de Tecnología Química (Segunda Edición 1970, vol 21, pág. 621-24, y cuarta edición 1992, vol 4, págs. 618-619).

La mezcla entre la suspensión de hemihidrato de sulfato de calcio y espuma sólo dura unos segundos. Sin embargo, como la estructura de la espuma es particularmente sensible a las agitaciones en el entorno, a menudo se degrada durante esta etapa. Tal degradación conduce a la formación de grandes burbujas que afectan a la adhesión de la suspensión de hemihidrato de sulfato de calcio sobre las tiras de papel; por lo tanto, es necesario sobre dosificar la cantidad de agente espumante - que disminuye consiguientemente la productividad del procedimiento -, para obtener la cantidad deseada de espuma. Esta cuestión se recuenta claramente en los documentos JP 08-217505 y US 6.264.739.

La espuma es también sensible a la naturaleza del agente dispersante. El experto en la materia utilizó inicialmente lignosulfato y productos de naftaleno-sulfonato, pero su eficacia en la dispersión resultó rápidamente insuficiente. Los denominados agentes dispersantes de "peine" se manipularon a continuación, fabricados de un esqueleto (met) acrílico sobre el cual se injertan cadenas laterales de alcoxi o hidroxi-polialquilenglicol.

Ejemplos de tales agentes dispersantes se encuentran en las patentes JP 08-217505 y US 6 264 739, citadas anteriormente. Estos documentos tratan la cuestión de las interacciones entre la espuma y el agente dispersante, a través de pruebas basadas en la mezcla de espuma y una suspensión de hemihidrato de sulfato de calcio que contiene un agente dispersante. Esta mezcla se produce durante la agitación en un cuarto de hora. Por lo tanto, es una mezcla "cercana" entre los constituyentes, creada en un periodo que es muy largo en comparación con unos pocos segundos cuando se opera a escala industrial.

Los resultados obtenidos de acuerdo con estas dos patentes parecen demostrar que los agentes dispersantes de naftaleno-sulfonato son mucho más destructivos para la espuma que sus contrapartes de peine. Sin embargo, la estructura de la espuma se altera por la propia naturaleza del procedimiento que se utiliza: los 15 minutos de mezclado necesariamente desestructuran la espuma, y es razonable cuestionar cuán representativos son los resultados obtenidos.

En apoyo de tales alegaciones, el solicitante ha demostrado que, en condiciones muy cercanas a la realidad, los agentes dispersantes de peine conducirían a una disminución más notable de la espuma que en productos de sulfonato de naftaleno. Estos resultados se obtuvieron utilizando ensayos que reproducen la realidad industrial lo más cerca posible, y se describen con mucha precisión en los ejemplos que ilustran esta solicitud.

Continuando su investigación en el campo de los polímeros de peine usados para suspensiones acuosas espumosas de hemihidrato de sulfato de calcio, el solicitante ha demostrado con éxito que la adición de un termonómero a base de éster de ácido (met) acrílico condujo a un poder antiespumante mejorado, sin alterar la eficacia de tales polímeros como agentes dispersantes. La expresión "potencia antiespumante" no significa que dicho polímero genere espuma, sino más bien que, en presencia de espuma, su interacción con ella es limitada: desestructura poco o nada de la espuma.

Aunque los documentos anteriores sugieren que, entre un gran número de variantes, tal monómero podría ser utilizado en la fabricación de agentes dispersantes de peine, no contienen ningún ejemplo que de sustento a tal posibilidad. Además, no proporcionaron ninguna idea de las funciones que un éster podría jugar con respecto a la espuma, copolimerizando este éster con los otros monómeros del agente dispersante de peine.

De manera totalmente sorprendente, los ensayos realizados por el solicitante, en condiciones mucho más cercanas a la realidad que las descritas en los documentos JP 08-217505 y US 6 264 739, demuestran inequívocamente la ventaja proporcionada por un éster de ácido (met) acrílico, si es utilizado para sintetizar los polímeros de peine de la técnica anterior: no sólo no se alterar la eficacia del polímero resultante como agente dispersante, sino que también mejora su poder anti-espumante.

De este modo, un primer objeto de la invención reside en el uso de una suspensión acuosa espumosa de hemihidrato de sulfato cálcico, como agente dispersante y antiespumante, de un polímero en peine caracterizado porque consiste en:

a) al menos un monómero que es el ácido (met) acrílico,
b) al menos un monómero que es un éster de ácido (met) acrílico,
c) al menos un monómero que es un alcoxi o un hidroxi-polialquilenglicol.

La expresión suspensión acuosa espumosa de hemihidrato de sulfato cálcico significa que la función antiespumante del polímero de acuerdo con la invención sólo se expresa a partir del momento en que la espuma entra en contacto con dicha suspensión acuosa.

Además, el solicitante añade que la fabricación de tales polímeros es bien conocida por el experto en la materia, particularmente en un proceso continuo, semi-continuo o discontinuo. Ejemplos de tales procesos aparecen en los documentos US 6 815 513; US 6 214 958; US 6 64 360 y US 7 232 875. Las composiciones que contienen polímeros en peine son conocidas en los documentos FR 2 900 930 y US 2004/0209979.

Este uso se caracteriza además porque dicho polímero de peine se compone, expresado como porcentaje en peso de cada uno de sus constituyentes, siendo el total igual al 100%:

a) de 5% a 30%, preferentemente de 15% a 25% de al menos un monómero que es ácido (met) acrílico,
b) de 1% a 20%, preferentemente de 5% a 10% de al menos un monómero que es un éster de ácido (met) acrílico,
c) de 70% a 90%, preferentemente de 75% a 85% de al menos un monómero que es un alcoxi- o un hidroxi-polialquilenglicol,

Siendo la suma de los porcentajes a), b) y c) igual al 100%.

Este uso se caracteriza además porque el monómero a) es preferiblemente ácido metacrílico.

Este uso se caracteriza además porque el monómero b) se elige preferentemente entre acrilato de etilo, acrilato de butilo y metacrilato de metilo.

Este uso se caracteriza además porque el monómero c) es un monómero de fórmula (I):

$$\mathbf{R\text{-}(A\text{-}O)_m\text{-}(B\text{-}O)_n\text{-}R} \qquad \mathbf{(I)}$$

- m y n son números enteros de menos de 150, al menos uno de los cuales es distinto de cero,
- A y B designan grupos alquilo que son diferentes entre sí y tienen de 2 a 4 átomos de carbono, el grupo AO designa preferentemente óxido de etileno y el grupo BO designa preferentemente óxido de propileno,
- R designa una función insaturada polimerizable,
- R' representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y preferentemente hidrógeno.

Las estructuras $-(A\text{-}O)_m\text{-}(B\text{-}O)_n-$ designan estructuras tanto de bloques como aleatorias, ambas dentro de la presente solicitud

Este uso se caracteriza además porque dicho polímero se obtiene por polimerización radical en solución, en emulsión directa o inversa, en suspensión o precipitación en disolventes, en presencia de sistemas catalíticos y agentes de transferencia, o mediante métodos de polimerización radical controlada, y preferentemente por polimerización (NMP) o cobaloximas mediada por nitróxido, polimerización por radicales de transferencia de

átomos (ATRP), o polimerización por radicales mediada por derivado de azufre, siendo dichos derivados elegidos entre carbamatos, ditioésteres o tritiocarbonatos (RAFT) o xantatos.

Este uso se caracteriza además porque dicho polímero está neutralizado total o parcialmente por uno o más agentes de neutralización que tienen un catión monovalente o polivalente, siendo dichos agentes elegidos preferentemente entre hidróxido de amonio o entre hidróxidos y/u óxidos de calcio o magnesio, o de entre hidróxidos de sodio, potasio o litio, o entre aminas primarias, secundarias y terciarias alifáticas y/o cíclicas preferentemente tales como estearilamina, etanolaminas (mono-di, trietanolamina), mono- y dietilamina, ciclohexilamina, metilciclohexilamina, amino-metilo propanol, morfolina, y preferentemente porque el agente de neutralización se elige entre trietanolomina e hidróxido sódico.

Este uso se caracteriza además porque dicho polímero se separa en varias fases, utilizando procesos estáticos o dinámicos, por uno o más disolventes polares pertenecientes preferentemente al grupo constituido por agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanoles, acetona, tetrahidrofurano, o mezclas de los mismos.

Este uso se caracteriza además por el hecho de que la suspensión acuosa espumosa de hemihidrato de sulfato de calcio contiene, expresada como porcentaje en peso seco de polímero en relación con el peso seco de hemihidrato de sulfato cálcico, de 0,005% a 0,5%, preferentemente de 0,02% a 0,35% de dicho polímero.

Un objeto adicional de la invención reside en una suspensión acuosa espumosa de hemihidrato de sulfato cálcico, que contiene un polímero en peine, caracterizado porque está constituido:

a) de al menos un monómero que es ácido (met) acrílico,
b) de al menos un monómero que es un éster de ácido (met) acrílico,
c) de al menos un monómero que es un alcoxi o un hidroxi-polialquilenglicol.

Esta suspensión acuosa se caracteriza además porque dicho polímero de peine se compone, expresado como porcentaje en peso de cada uno de sus constituyentes, siendo el total igual al 100%:

a) de 5% a 30%, preferentemente de 15% a 25% de al menos un monómero que es ácido (met) acrílico,
b) de 1% a 20%, preferentemente de 5% a 10% de al menos un monómero que es un éster de ácido (met) acrílico,
c) de 70% a 90%, preferentemente de 75% a 85% de al menos un monómero que es un alcoxi- o un hidroxi-polialquilenglicol,

Siendo la suma de los porcentajes a), b) y c) igual al 100%.

Esta suspensión acuosa se caracteriza además porque, para dicho polímero en peine, el monómero a) es preferentemente ácido metacrílico.

Esta suspensión acuosa se caracteriza además porque, para dicho polímero en peine, el monómero b) se elige preferentemente de entre acrilato de etilo, acrilato de butilo y metacrilato de metilo.

Esta suspensión acuosa se caracteriza además porque, para dicho polímero en peine, el monómero c) es un monómero de fórmula (I):

$$\mathbf{R\text{-}(A\text{-}O)_m\text{-}(B\text{-}O)_n\text{-}R} \qquad \mathbf{(I)}$$

- m y n son números enteros inferiores a 150, al menos uno de los cuales es distinto de cero,
- A y B designan grupos alquilo que son diferentes entre sí y tienen de 2 a 4 átomos de carbono, el grupo AO designa preferentemente óxido de etileno y el grupo BO designa preferentemente óxido de propileno,
- R designa una función insaturada polimerizable,
- R' representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y preferentemente hidrógeno.

Un objeto adicional de la invención consiste en un panel de yeso compuesto por 2 láminas de papel y un cuerpo resultante del secado de una suspensión acuosa espumosa de hemihidrato de sulfato de calcio que contiene un polímero de peine caracterizado porque está constituido:

a) de al menos un monómero que es ácido (met) acrílico,
b) de al menos un monómero que es un éster de ácido (met) acrílico,
c) de al menos un monómero que es un alcoxi o un hidroxi-polialquilenglicol.

Este panel de yeso se caracteriza además porque dicho polímero de peine está compuesto, expresado como un porcentaje en peso de cada uno de sus constituyentes, siendo el total igual al 100%:

a) de 5% a 30%, preferentemente de 15% a 25% de al menos un monómero que es ácido (met) acrílico,
b) de 1% a 20%, preferentemente de 5% a 10% de al menos un monómero que es un éster de ácido (met) acrílico,
c) de 70% a 90%, preferentemente de 75% a 85% de al menos un monómero que es un alcoxi- o un hidroxi-polialquilenglicol,

Siendo la suma de los porcentajes a), b) y c) igual al 100%.

Este panel de yeso se caracteriza además porque, para dicho polímero de peine, el monómero a) es preferentemente ácido metacrílico.

Este panel de yeso se caracteriza además porque, para dicho polímero de peine, el monómero b) se elige preferentemente entre acrilato de etilo, acrilato de butilo y metacrilato de metilo.

Este panel de yeso se caracteriza además porque, para dicho polímero de peine, el monómero c) es un monómero de fórmula (I):

$$\mathbf{R\text{-}(A\text{-}O)_m\text{-}(B\text{-}O)_n\text{-}R} \qquad \mathbf{(I)}$$

- m y n son números enteros inferiores a 150, al menos uno de los cuales es distinto de cero,
- A y B designan grupos alquilo que son diferentes entre sí y tienen de 2 a 4 átomos de carbono, el grupo AO designa preferentemente óxido de etileno y el grupo BO designa preferentemente óxido de propileno,
- R designa una función insaturada polimerizable,
- R' representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y preferentemente hidrógeno.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente solicitud, sin limitar su alcance.

EJEMPLOS

En todos los ejemplos, el peso molecular de los polímeros utilizados se determina basándose en el método explicado más adelante, usando cromatografía de exclusión estérica de detección múltiple (CES 3D).

La cadena CES 3D se compone de:

- un desgasificador en línea ERC 3112 para una fase en movimiento,
- una bomba isocrática Waters 515 o Viscotek VE1121,
- un inyector automático Waters 717+,
- un calentador de columna Waters CHM,
- un conjunto de 3 columnas Ultrahydrogel de Waters de 30 cm de largo y con un diámetro interno de 7,8 mm, una columna lineal seguida de 2 columnas de 120 Å, precedidas todas por una columna de protección de la misma naturaleza,
- un conjunto de detectores conectados en paralelo: Viscotek T60A que combina LS y viscosimetría y un refractómetro diferencial Waters 2410
- un sistema informático y software: Viscotek TriSEC 3.0 GPC software

Composición de la fase móvil:

- preparar una solución madre: $Na_2SO_4$ 666 mM, filtrada a 0,1 µm
- preparar la fase móvil a 66,6 mM de $Na_2SO_4$ (por ejemplo, una fuerza iónica de 0,2 M):
    - 10% en volumen de la solución madre mencionada anteriormente,
    - 5% en volumen de acetonitrilo,
    - 85% en volumen de agua a 18,2 MΩ,
    - ajustar PH a 9,0 con unas gotas de hidróxido de sodio N.

Parámetros operacionales

- velocidad de flujo: 0,8 ml/min

- temperatura de las columnas y el refractómetro: 40°C
- volumen de inyección: 100 µl
- concentración de polímero en la inyección: 2 a 4 mg/ml dependiendo de la masa molecular media esperada para cada muestra (optimización de las respuestas de los detectores),
- duración del análisis: 50 min

Calibración de los detectores:

Uso de dos estándares certificados:

- Viscotek PEO22k, un estándar de baja polidispersidad (Ip) para la calibración del sistema propiamente dicho,
- Viscotek Dextran T70k, un estándar de alta polidispersidad (Ip) para la verificación y ajuste fino de la calibración.

En las pruebas siguientes, en primer lugar se creó una suspensión acuosa de hemihidrato de sulfato de calcio en presencia de un polímero de acuerdo con la técnica anterior o la invención, cuya "fluidez" se determinó entonces. Esta fluidez se expresa como un porcentaje de reducción de agua, que puede producirse dentro de dicha suspensión, con vistas a mantener su fluidez constante y que, para un nivel de agente dispersante dado (lo que significa que la cantidad de agua en la suspensión se reduce con éxito para el nivel de dispersión del agente, minetras se mantiene su viscosidad en un cierto valor). Este porcentaje se determinó para un nivel de agente dispersante fijado arbitrariamente en 0,3% en peso de polímero seco en relación con el peso en seco del hemihidrato de sulfato cálcico. Cuanto mayor sea este porcentaje, mejor será el poder de dispersión del polímero en cuestión.

En segundo lugar, por medio de un procedimiento particular, se simulan las condiciones experimentales para poner en contacto la suspensión previamente obtenida con la espuma. La capacidad de cada polímero para estabilizar la espuma se determinó midiendo la densidad de la mezcla formada por la suspensión y la espuma. Cuanto menor sea esta densidad, mejor será el poder antiespumante del polímero en cuestión.

**1. Medición de la reducción de porcentaje de agua:**

El porcentaje de reducción de agua basado en la dosis de agente dispersante se mide creando una dispersión de hemihidrato de calcio con una viscosidad constante. Esta viscosidad constante se mantiene reduciendo la cantidad de agua utilizada para compensar la disminución de la viscosidad causada por el aumento de la dosis del agente dispersante. El procedimiento utilizado es el siguiente.

1.1 Determinación de la cantidad de agua requerida en ausencia de dispersante :

En un vaso de precipitados de 250 ml, se pesan 37 g de agua, se añaden 50 g de hemihidrato de sulfato de calcio y se deja reposar durante 60 segundos para humedecer el polvo. Se agita cuidadosamente durante 30 segundos con una espátula, y la dispersión obtenida se vierte sobre una placa de vidrio. El borde del vaso debe estar a unos 90 mm de la placa.

Se mide el diámetro de la torta de yeso formada de este modo, que debe ser de 90 mm. Si el diámetro de la torta es superior a 90 mm, se vuelve a realizar una prueba reduciendo la cantidad de agua utilizada; De lo contrario, se rehace el ensayo aumentando la cantidad de agua. La cantidad de agua utilizada para obtener una torta de 90 mm es el valor de referencia utilizado para el resto de las pruebas.

1.2 Determinación del porcentaje de reducción de agua en función de la dosis de dispersante utilizada:

El procedimiento anterior se usa añadiendo una cantidad definida de agente dispersante al agua de mezcla de hemihidrato de sulfato cálcico. La cantidad de agente dispersante se calcula para realizar pruebas con 0,3% de agente dispersante por contenido de sólidos en relación con el hemihidrato de sulfato de calcio. Para cada dosis de agente dispersante, la cantidad de agua se ajusta mediante ensayos sucesivos para obtener una torta de 90 mm de diámetro. Los resultados se expresan como un porcentaje de reducción de agua (en relación al ensayo sin agente dispersante) dependiendo del porcentaje de agente dispersante calculado por el contenido de sólidos en relación con el hemihidrato de sulfato de calcio.

**2. Medición de la densidad de la suspensión acuosa espumosa de hemihidrato de sulfato de calcio:**

La densidad de la suspensión acuosa de yeso espumado se mide mediante la producción simultánea, utilizando 2 mezcladores de motor, de la dispersión de hemihidrato de sulfato de calcio y de espuma.

Estas dos formulaciones se mezclan entonces, y la densidad de un volumen fijo de la mezcla se mide a continuación por peso.

2.1 Preparación de la espuma:

Un mezclador Hamilton Beach o equipo equivalente, equipado con un recipiente de acero inoxidable de aproximadamente 900 ml en volumen. En el recipiente se pesan 130 g de agua y luego se añaden 0,2 g del agente espumante (Steol™ FA 406 de la empresa STEPAN™). El Hamilton Beach se pone entonces en agitación durante un minuto a la velocidad 3, tiempo durante el cual se prepara la dispersión de hemihidrato de sulfato de calcio de modo que ambas formulaciones estén listas al mismo tiempo.

2.2 Preparación de la dispersión de hemihidrato de sulfato de calcio:

Se utiliza una batidora de alimentos y bebidas Waring Pro MBB518, equipada con un tazón de mezcla de 1 litro o equipo equivalente. En un recipiente de mezcla, se pesan 193 g de agua, 0,2 g por peso seco de polímero, y se mezcla cuidadosamente. A continuación se añaden rápidamente 407 g de hemihidrato de sulfato de calcio y se mezcla con un motor durante 7 segundos a una velocidad de aproximadamente 21.000 rpm.

2.3 Producción de una mezcla de ambas formulaciones y medición de la densidad:

Ambas formulaciones se añaden simultáneamente en un mezclador planetario Kenwood Chef Classic o equipo equivalente, equipado con un batidor K en funcionamiento, y se mezclan durante un tiempo muy corto de 20 segundos y a una velocidad muy baja de 50 rpm. La mezcla obtenida se utiliza entonces para llenar un vaso de precipitados de vidrio de 300 ml hasta llenar, que se nivela y luego se pesa. De esta manera, una masa neta de 300 g indicará una densidad de 1,00.

Ensayo Nº 1

Este ensayo ilustra la técnica anterior y utiliza un sulfonato de polinaftaleno comercializado por la empresa GEO SPECIALTY CHEMICALS™ (Horsham, PA) con el nombre de Diloflow™ GW.

Ensayo Nº 2

Este ensayo ilustra la técnica anterior y utiliza un polímero cuya masa molecular en peso es igual a 75.000 g/mol, totalmente neutralizada por hidróxido sódico, y que consta, expresada como porcentaje en peso de cada uno de sus constituyentes, de:

- 12,5% de ácido metacrílico,
- 87,5% en peso de un monómero de fórmula (I) en la que R representa el grupo metacrilato, R' representa hidrógeno, m = 46, n = 15, AO designa óxido de etileno y BO designa óxido de propileno, las unidades (AO) y (BO) tienen una distribución aleatoria.

Ensayo Nº 3

Este ensayo ilustra la técnica anterior y utiliza un polímero cuya masa molecular en peso es igual a 60.000 g/mol, completamente neutralizado por hidróxido sódico, y compuesto, expresado como un porcentaje en peso de cada uno de sus constituyentes, de:

- 20,0% de ácido metacrílico,
- 80,0% en peso de un monómero de fórmula (I) en la que R representa el grupo metacrilato, R' representa hidrógeno, m = 46, n = 15, AO designa óxido de etileno y BO designa óxido de propileno, que se denota como monómero especial Nº 1.

Ensayo Nº 4

Este ensayo ilustra la invención y utiliza un polímero cuya masa molecular en peso es igual a 40.000 g/mol, completamente neutralizada por hidróxido sódico, y constituida, expresada como porcentaje en peso de cada uno de sus constituyentes, por:

- 19,3% de ácido metacrílico,

- 2,8% de acrilato de etilo,
- 77,9% en peso del monómero especial Nº 1.

Ensayo Nº 5

Este ensayo ilustra la invención y utiliza un polímero cuya masa molecular en peso es igual a 35.000 g/mol, totalmente neutralizada por hidróxido sódico, y que consta, expresada como porcentaje en peso de cada uno de sus constituyentes, de:

- 19,3% de ácido metacrílico,
- 5,6% de acrilato de etilo,
- 75,1% en peso de monómero especial Nº 1.

Ensayo Nº 6

Este ensayo ilustra la invención y utiliza un polímero cuya masa molecular en peso es igual a 37.000 g/mol, totalmente neutralizado por hidróxido sódico, y compuesto, expresado como porcentaje en peso de cada uno de sus constituyentes, de:

- 19,3% de ácido metacrílico,
- 2,8% de acrilato de butilo,
- 77,9% en peso de monómero especial Nº 1.

Ensayo Nº 7

Este ensayo ilustra la invención y utiliza un polímero cuya masa molecular en peso es igual a 44.500 g/mol, totalmente neutralizada por hidróxido sódico, y compuesta, expresada como porcentaje en peso de cada uno de sus constituyentes, de:

- 19,3% de ácido metacrílico,
- 5,6% de acrilato de butilo,
- 75,1% en peso de monómero especial Nº 1.

Ensayo Nº 8

Este ensayo ilustra la invención y utiliza un polímero cuya masa molecular en peso es igual a 38.000 g/mol, totalmente neutralizada por hidróxido sódico, y constituida, expresada como porcentaje en peso de cada uno de sus constituyentes, de:

- 19,3% de ácido metacrílico,
- 2,8% de metacrilato de metilo,
- 77,9% en peso de monómero especial Nº 1.

Ensayo Nº 9

Este ensayo ilustra la invención y utiliza un polímero cuya masa molecular en peso es igual a 45.000 g/mol, totalmente neutralizada por hidróxido sódico, y compuesta, expresada como porcentaje en peso de cada uno de sus constituyentes, de:

- 19,3% de ácido metacrílico,
- 5,6% de metacrilato de metilo,
- 75,1% en peso de monómero especial Nº 1.

Ensayo Nº 10

Este ensayo ilustra la invención y utiliza un polímero cuya masa molecular en peso es igual a 32.000 g/mol, totalmente neutralizada por hidróxido sódico, y constituida, expresada como porcentaje en peso de cada uno de sus constituyentes, de:

- 19,8% de ácido acrílico,
- 1,0% de metacrilato de alquilo que consiste en una mezcla de 2 grupos que tienen respectivamente 12 y 14 átomos de carbono,
- 79,2% en peso de monómero especial Nº 1.

Ensayo Nº 11

Este ensayo ilustra la invención y utiliza un polímero cuya masa molecular en peso es igual a 32.000 g/mol, totalmente neutralizada por hidróxido sódico, y constituida, expresada como porcentaje en peso de cada uno de sus constituyentes, de:

- 19,8% de ácido acrílico,
- 5,0% de metacrilato de alquilo que consiste en una mezcla de 2 grupos que tienen respectivamente 12 y 14 átomos de carbono,
- 75,2% en peso de monómero especial Nº 1.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1**

| Técnica Anterior (TA) / INvención (IN) | Ensayo Nº. | % reducción de agua | Densidad de la suspensión espumosa |
|---|---|---|---|
| TA | 1 | 9,7 | 0,968 |
| TA | 2 | 17,2 | 1,166 |
| TA | 3 | 17,5 | 1,140 |
| IN | 4 | 19,2 | 1,008 |
| IN | 5 | 20,3 | 1,005 |
| IN | 6 | 20,3 | 1,037 |
| IN | 7 | 21,9 | 1,021 |
| IN | 8 | 21,1 | 1,016 |
| IN | 9 | 19,7 | 0,989 |
| IN | 10 | 18,1 | 1,040 |
| IN | 11 | 19,1 | 1,004 |

Observando primero los resultados obtenidos para los dos productos de la técnica anterior, no es sorprendente ver que los polímeros en peine según los ensayos Nº 2 y Nº 3 son agentes dispersantes mucho mejores que el sulfonato de naftaleno de acuerdo con el ensayo Nº 1. Por otra parte, a diferencia de lo que se indica en el estado de la técnica, los polímeros en peine han demostrado ser agentes que desestructuran la espuma de una manera muy significativa, en comparación con el sulfonato de naftaleno.

Estos resultados contradicen las observaciones realizadas en los documentos JP 08-217505 y US 6.264.739. Como ya se ha indicado, estas patentes utilizan un protocolo operativo que está muy alejado de la realidad, con respecto a la fabricación de la suspensión espumosa de yeso. Por lo tanto, no es de extrañar que sus resultados estén ahora desacreditados: el solicitante, a la luz de los ensayos que ha realizado, confirma ahora que, contrariamente con estos documentos, los polímeros en peine no necesariamente estabilizan mejor la espuma que el sulfonato de naftaleno

Observando ahora los resultados obtenidos con los polímeros de acuerdo con la invención, se puede observar primero que el poder de dispersión de estos productos no se altera en modo alguno por la presencia de un éster acrílico; por el contrario, en realidad se mejora ligeramente. A continuación, parece que la espuma está mucho menos desestructurada que con el polímero de peine de la técnica anterior, que no contiene éster acrílico: los valores de densidad de la suspensión acuosa espumosa se obtienen en el mismo orden de magnitud que para el sulfonato de naftaleno.

**REIVINDICACIONES**

1. Uso en una suspensión acuosa espumosa de hemihidrato de sulfato cálcico, como agente dispersante y antiespumante, de un polímero en peine, caracterizado porque está constituido por:

a) al menos un monómero que es ácido (met) acrílico,
b) al menos un monómero que es un éster de ácido (met) acrílico,
c) al menos un monómero que es un alcoxi o un hidroxi-polialquilenglicol.

2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero en peine está constituido, expresado como porcentaje en peso de cada uno de sus constituyentes, siendo el total igual al 100%:

a) de 5% a 30%, preferentemente de 15% a 25% de al menos un monómero que es ácido (met) acrílico,
b) de 1% a 20%, preferentemente de 5% a 10% de al menos un monómero que es un éster de ácido (met) acrílico,
c) del 70% al 90%, preferentemente del 75% al 85% de al menos un monómero que es un alcoxi o un hidroxi-polialquilenglicol,

Siendo la suma de los porcentajes a), b) y c) igual al 100%.

3. Uso según la reivindicación 2, caracterizado porque el monómero a) es preferentemente ácido metacrílico.

4. Uso según la reivindicación 2, caracterizado porque el monómero b) se elige preferentemente entre acrilato de etilo, acrilato de butilo y metacrilato de metilo.

5. Uso según la reivindicación 2, caracterizado porque el monómero c) es un monómero de fórmula (I):

$$R\text{-}(A\text{-}O)_m\text{-}(B\text{-}O)_n\text{-}R \qquad (I)$$

- m y n son números enteros inferiores a 150, al menos uno de los cuales es distinto de cero,
- A y B designan grupos alquilo que son diferentes entre sí y que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, el grupo AO designa preferentemente óxido de etileno y el grupo BO designa preferentemente óxido de propileno,
- R designa una función insaturada polimerizable,
- R' representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y preferentemente hidrógeno.

6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dicho polímero se obtiene mediante polimerización de radicales en solución, en emulsión directa o inversa, en suspensión o precipitación en disolventes, en presencia de sistemas catalíticos y agentes de transferencia, o también en polimerización radical controlada, y preferentemente en la polimerización mediada por nitróxido (NMP) o por cobaloximas, en la polimerización por radicales de transferencia de átomos (ATRP), en la polimerización radical mediada por derivados de azufre, siendo dichos derivados elegidos entre carbamatos, ditioésteres o tritiocarbonatos (RAFT).

7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicho copolímero está neutralizado total o parcialmente por uno o más agentes de neutralización que tienen un catión monovalente o polivalente, siendo dichos agentes preferentemente elegidos entre amoníaco o entre hidróxidos y/u óxidos de calcio o magnesio, o entre hidróxidos de sodio, potasio o litio, o entre aminas primarias, secundarias y terciarias alifáticas y/o cíclicas preferentemente tales como estearilamina, etanolaminas (mono-, di-trietanolamina), mono y dietilamina, ciclohexilamina, metilciclohexilamina, amino metil propanol, morfolina, y preferentemente porque el agente de neutralización se elige entre trietanolomina e hidróxido sódico.

8. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el polímero se separa en varias fases, utilizando procesos estáticos o dinámicos, por uno o más disolventes polares pertenecientes preferentemente al grupo constituido por agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanoles, acetona, tetrahidrofurano o sus mezclas.

9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la suspensión acuosa espumosa de hemihidrato de sulfato de calcio contiene, expresado como porcentaje en peso seco de polímero en relación con el peso en seco de yeso, de 0,005% a 0,5%, preferentemente de 0,02% a 0,35% del polímero.

10. Suspensión acuosa espumosa de hemihidrato de sulfato de calcio, que contiene un polímero peine caracterizado porque está constituido por:

a) al menos un monómero que es ácido (met) acrílico,
b) al menos un monómero que es un éster de ácido (met) acrílico, elegido entre acrilato de etilo, acrilato de butilo y metacrilato de metilo,
c) al menos un monómero que es un alcoxi o un hidroxi-polialquilenglicol.

11. Suspensión acuosa según la reivindicación 10, caracterizada porque dicho polímero peine está constituido, expresado en porcentaje en peso de cada uno de sus constituyentes, siendo el total igual al 100%:

a) de 5% a 30%, preferentemente de 15% a 25% de al menos un monómero que es ácido (met) acrílico,
b) de 1% a 20%, preferentemente de 5% a 10% de al menos un monómero que es un éster de ácido (met) acrílico, elegido entre acrilato de etilo, acrilato de butilo y metacrilato de metilo,
c) del 70% al 90%, preferentemente del 75% al 85% de al menos un monómero que es un alcoxi o un hidroxi-polialquilenglicol,

Siendo la suma de los porcentajes a), b) y c) igual al 100%.

12. Suspensión acuosa según la reivindicación 10, caracterizada porque para dicho polímero en peine, el monómero a) es preferentemente ácido metacrílico.

13. Suspensión acuosa según la reivindicación 10, caracterizada porque para dicho polímero en peine, el monómero c) es un monómero de fórmula (I):

$$\mathbf{R\text{-}(A\text{-}O)_m\text{-}(B\text{-}O)_n\text{-}R} \qquad \mathbf{(I)}$$

- m y n son números enteros inferiores a 150, al menos uno de los cuales es distinto de cero,
- A y B designan grupos alquilo que son diferentes entre sí y que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, el grupo AO designa preferentemente óxido de etileno y el grupo BO designa preferentemente óxido de propileno,
- R designa una función insaturada polimerizable,
- R' representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y preferentemente hidrógeno.

14. Panel de yeso compuesto por 2 láminas de papel y un cuerpo resultante del secado de una suspensión acuosa espumosa de hemihidrato de sulfato de calcio que contiene un polímero de peine caracterizado porque está constituido:

a) de al menos un monómero que es ácido (met) acrílico,
b) de al menos un monómero que es un éster de ácido (met) acrílico, elegido entre acrilato de etilo, acrilato de butilo y metacrilato de metilo,
c) de al menos un monómero que es un alcoxi o un hidroxi-polialquilenglicol.

15. Panel de yeso según la reivindicación 14, caracterizado porque dicho polímero de peine está constituido, expresado como porcentaje en peso de cada uno de sus constituyentes, siendo el total igual al 100%:

a) de 5% a 30%, preferentemente de 15% a 25% de al menos un monómero que es ácido (met) acrílico,
b) de 1% a 20%, preferentemente de 5% a 10% de al menos un monómero que es un éster de ácido (met) acrílico, elegido entre acrilato de etilo, acrilato de butilo y metacrilato de metilo,
c) del 70% al 90%, preferentemente del 75% al 85% de al menos un monómero que es un alcoxi o un hidroxi-polialquilenglicol,

Siendo la suma de los porcentajes a), b) y c) igual a 100%.

16. Panel de yeso según la reivindicación 15, caracterizado porque para dicho polímero de peine, el monómero a) es preferentemente ácido metacrílico.

17. Panel de yeso según la reivindicación 15, caracterizado porque para dicho polímero de peine, el monómero c) es un monómero de fórmula (I):

$$\mathbf{R\text{-}(A\text{-}O)_m\text{-}(B\text{-}O)_n\text{-}R} \qquad \mathbf{(I)}$$

- m y n son números enteros inferiores a 150, al menos uno de los cuales es distinto de cero,
- A y B designan grupos alquilo que son diferentes entre sí y tienen de 2 a 4 átomos de carbono, el grupo AO designa preferentemente óxido de etileno y el grupo BO designa preferentemente óxido de propileno,
- R designa una función insaturada polimerizable,
- R' representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y preferentemente hidrógeno.