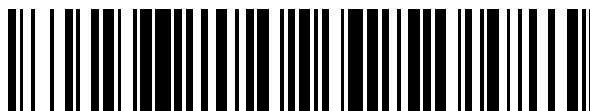


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 544**

51 Int. Cl.:

C04B 22/14 (2006.01)

C04B 28/14 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

C01F 11/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.06.2013 PCT/EP2013/062328**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2014 WO14012720**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2013 E 13728405 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 2874967**

54 Título: **Síntesis y uso de material de siembra de yeso**

30 Prioridad:

20.07.2012 EP 12177315

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.02.2018

73 Titular/es:

**BASF CONSTRUCTION SOLUTIONS GMBH
(100.0%)**

**Dr-Albert-Frank-Str. 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**LOGES, NIKLAS;
GEHRIG, UWE;
SCHINABECK, MICHAEL;
DIERSCHKE, FRANK;
BRÄU, MICHAEL y
NICOLEAU, LUC**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 656 544 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

Síntesis y uso de material de siembra de yeso

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de dihidrato de sulfato de calcio y al uso del mismo para la producción de paneles de yeso.

5 El término "yeso" se usa coloquialmente tanto para el compuesto dihidrato de sulfato de calcio como para la roca que consiste en este compuesto y el material de construcción correspondiente, hemihidrato de sulfato de calcio o anhídrita. El dihidrato de sulfato de calcio se produce de forma natural en grandes depósitos que se formaron cuando los océanos se evaporaron durante la historia de la tierra. Además, se obtiene dihidrato de sulfato de calcio como un producto o subproducto en diversos procedimientos industriales, por ejemplo, la desulfuración de gases de
10 combustión, en la que el dióxido de azufre se retira de los gases de escape de combustión de centrales eléctricas de carbón por medio de una suspensión de carbonato de calcio o hidróxido de calcio.

Cuando se calienta a temperaturas de 120-130 °C, el dihidrato de sulfato de calcio libera una porción del agua de cristalización en el mismo y se convierte en hemihidrato de sulfato de calcio. Cuando el hemihidrato se mezcla con agua, el dihidrato después se reforma en un corto periodo de tiempo con el endurecimiento del material.

15 El hemihidrato de sulfato de calcio es un material de construcción importante para la producción de morteros, revestimientos de cemento, moldes de fundición y, en particular, paneles de yeso. Debido a los requisitos técnicos, se exigen propiedades considerablemente variables de los aglutinantes de sulfato de calcio. En particular con respecto al tiempo de procesamiento y al tiempo en el que se produce el endurecimiento, los aglutinantes deben ser ajustables de forma variable durante el periodo de unos pocos minutos a varias horas. Con el fin de satisfacer
20 estos requisitos, es necesario el uso de aditivos de regulación de la solidificación.

Es de crucial importancia la aceleración de la solidificación en la producción de planchas de yeso, especialmente paneles de yeso. En la actualidad, se producen más de 8000 millones de m² de paneles de yeso por año a nivel mundial. La producción de paneles de yeso se conoce desde hace tiempo. Se describe, por ejemplo, en la Patente de los US 4.009.062. La suspensión de yeso solidificable utilizada, compuesta de hemihidrato de sulfato de calcio y
25 agua, se produce normamente en un mezclador de flujo a alta velocidad, se aplica continuamente a una lámina de cartón y se cubre con un segundo trozo de cartón. Las dos láminas de cartón se denominan los paneles frontal y posterior. La línea de paneles después se mueve a lo largo de lo que se llama una cinta de solidificación y debe haber tenido lugar una conversión casi completa de las fases de sulfato de calcio solidificables en dihidrato de sulfato de calcio en el extremo de la correa de solidificación. Después de este endurecimiento, la lámina se
30 individualiza en paneles y el agua todavía presente en los paneles se retira en secadores de etapas múltiples con calefacción.

Dicho panel de yeso se usa a gran escala para techos y paredes interiores.

Con el fin de satisfacer la demanda creciente y minimizar los costes de producción, se están haciendo esfuerzos constantemente para mejorar el procedimiento de producción. Las plantas modernas para la fabricación de planchas
35 de yeso pueden alcanzar tasas de fabricación de hasta 180 metros por minuto. La mayor explotación posible de la capacidad de la planta es posible solo a través del uso de aceleradores de alta eficiencia. El tiempo de solidificación del hemihidrato de sulfato de calcio en el presente documento determina el tiempo hasta que el panel de yeso puede cortarse y, por tanto, la longitud y la velocidad de la cinta transportadora y, por tanto, la tasa de producción. Además, la hidratación tiene que ser completa antes de que los paneles se expongan a altas temperaturas en el secador. De
40 lo contrario, el potencial de resistencia del aglutinante se utiliza inadecuadamente y surge el riesgo de expansión del volumen como resultado de la hidratación posterior con la entrada de humedad.

Por tanto, existe un interés económico considerable en acelerar la operación de solidificación.

El acelerador de la solidificación utilizado hoy en día en la producción industrial de paneles de yeso es dihidrato de sulfato de calcio molido, estando una gran porción de las partículas utilizadas en la región de 1 µm. Para la
45 operación continua de la producción de paneles de yeso, la estabilidad notable de la acción de aceleración del dihidrato de sulfato de calcio molido es de crucial importancia. La producción de un acelerador de la solidificación que sea igualmente eficaz durante un periodo de tiempo prolongado, sin embargo, todavía presenta grandes problemas técnicos. La eficacia del dihidrato de sulfato de calcio molido, especialmente en presencia de humedad en el aire, disminuye en un tiempo corto. Además, el dihidrato de sulfato de calcio molido solo puede usarse en
50 forma de polvo puesto que su introducción en agua conduce inmediatamente a la disolución de las partículas más finas, que son cruciales para la aceleración de la solidificación. La tesis de Müller ("*Die Abbindebeschleunigung von Stuckgips durch Calciumsulfatdihydrat*") [La aceleración de la solidificación de yeso de París mediante dihidrato de sulfato de calcio], ISBN 978-3-899-58-328-1) desvela que el dihidrato de sulfato de calcio precipitado es inadecuado como acelerador de la solidificación y puede conseguirse una buena aceleración de la solidificación solo mediante la
55 molienda de dihidrato de sulfato de calcio, en cuyo caso tanto la cantidad de partículas ultrafinas en el intervalo nanométrico como el daño de la red cristalina provocado en la molienda son importantes para la eficacia.

Un acelerador adicional utilizado también además de dihidrato de sulfato de calcio molido es sulfato de potasio. Sin embargo, esto tiene la desventaja de que conduce a una disminución distintiva en la resistencia a la compresión final de los productos producidos.

5 En la producción de paneles de yeso, el dihidrato de sulfato de calcio molido pulverulento se introduce en el mezclador de flujo, puesto que solo en este punto se garantiza la mezcla homogénea del acelerador de la solidificación con el hemihidrato de sulfato de calcio. Esto, sin embargo, tiene la desventaja de que el acelerador de la solidificación ya conduce a la incrustación en el mezclador y en las tuberías que conducen la suspensión de yeso a la lámina de cartón. Las incrustaciones tienen que retirarse a intervalos de tiempo regulares de una manera muy laboriosa con paradas en la producción.

10 El documento WO 2005/021632 desvela un procedimiento para producir sólidos inorgánicos finos por precipitación de los sólidos inorgánicos finos a partir de soluciones. La superficie de los sólidos inorgánicos finos se reviste en el presente documento con al menos un dispersante. Los sólidos inorgánicos desvelados incluyen sulfato de calcio precipitado entre muchos otros compuestos, mientras que los dispersantes utilizados son, por ejemplo, copolímeros de acrilato o metacrilato y las sales, polifosfatos y derivados de ácidos grasos modificados de los mismos.

15 El documento US 6 409 825 B1 desvela un procedimiento para la preparación de dihidrato de sulfato de calcio que comprende la reacción y la rehidratación de sulfato de calcio calcinado en presencia de un derivado de ácido fosfónico. Por tanto, era un objeto de la presente invención proporcionar un acelerador de la solidificación para el hemihidrato y el anhídrido de sulfato de calcio, que, así como muy buena aceleración ajuste, tiene una estabilidad de almacenamiento marcada y, por tanto, también permite un régimen de procedimiento estable en la producción de
20 placas de yeso.

Este objeto se consigue mediante un procedimiento para la producción de dihidrato de sulfato de calcio haciendo reaccionar un compuesto de calcio hidrosoluble con un compuesto de sulfato hidrosoluble en presencia de agua y un polímero que contiene grupos ácido, en el que el polímero que contiene grupos ácido comprende grupos poliéter de
25 unidad estructural (I)

25
$$*-\text{U}-(\text{C}(\text{O}))_k-\text{X}-(\text{AlqO})_n-\text{W} \quad (\text{I})$$

en la que

- * indica el sitio de unión al polímero que contiene grupos ácido,
- U representa un enlace químico o un grupo alquileo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono,
- X es oxígeno o un grupo NR,
- 30 k es 0 o 1,
- n es un número entero con una media, basada en el polímero que contiene grupos ácido, en el intervalo de 3 a 300,
- Alq es alquileo C₂-C₄, donde Alq puede ser igual o diferente dentro del grupo (Alq-O)_n,
- W es un hidrógeno, radical alquilo C₁-C₆ o arilo o es el grupo Y-F en el que
- 35 Y es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 2 a 8 átomos de carbono y puede llevar un anillo de fenilo,
- F es un heterociclo de nitrógeno de 5 a 10 miembros unido a nitrógeno que puede tener, como miembros del anillo, así como el átomo de nitrógeno y así como los átomos de carbono, 1, 2 o 3 heteroátomos adicionales seleccionados entre oxígeno, nitrógeno y azufre, en el que los miembros del anillo de nitrógeno pueden tener un grupo R² y en el que 1 o 2 miembros del anillo de carbono pueden estar en forma de grupos carbonilo,
- 40 R¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o bencilo, y
- R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o bencilo.

Se ha descubierto en el presente documento, sorprendentemente, que el dihidrato de sulfato de calcio producido mediante el procedimiento de acuerdo con la invención tiene una eficacia excelente como acelerador de la
45 solidificación para el hemihidrato de sulfato de calcio y la anhídrita. Particularmente sorprendente en este contexto fue la muy buena estabilidad en el almacenamiento de los productos acuosos obtenidos, que están preferentemente en forma de suspensiones. El almacenamiento del producto durante varios meses tampoco conduce a ningún cambio en la aceleración de la solidificación. Fue adicionalmente sorprendente que también sea posible secar las suspensiones de dihidrato de sulfato de calcio obtenidas de acuerdo con la invención y usar los polvos resultantes
50 como aceleradores de la solidificación, en cuyo caso los polvos, basados en la cantidad de dihidrato de sulfato de calcio, tienen una aceleración de la solidificación comparable a las suspensiones de la invención y análogamente una buena estabilidad de almacenamiento.

Es esencial para la invención que el polímero de la invención comprenda un grupo ácido. Se entiende que la expresión "grupo ácido" en la presente solicitud significa tanto el ácido libre como las sales del mismo. El ácido
55 puede ser preferentemente al menos uno entre el grupo de los grupos carboxilo, fosfona, sulfino, sulfo, sulfamido, sulfoxi, sulfoalquiloxi, sulfinoalquiloxi y fosfonooxi. Se da particular preferencia a los grupos carboxilo y fosfonooxi.

Los compuestos de calcio hidrosolubles y compuestos de sulfato hidrosolubles útiles en cada caso, en principio, son también solamente compuestos comparativamente poco hidrosolubles, aunque se da preferencia a compuestos que

tengan una buena solubilidad en agua y se disuelvan completamente o casi completamente en agua en cada caso. Sin embargo, tiene que garantizarse que existe suficiente reactividad para la reacción en un entorno acuoso con el reactivo apropiado, es decir, el compuesto de calcio hidrosoluble y los compuestos de sulfato hidrosolubles. Preferentemente, el compuesto de calcio hidrosoluble tiene una solubilidad de 0,01 a 8 mol/l, preferentemente de 0,1 a 5 mol/l, especialmente de 0,5 a 3 mol/l en agua y el compuesto de sulfato hidrosoluble tiene una solubilidad de 0,01 a 8 mol/l, preferentemente de 0,1 a 5 mol/l, especialmente de 0,5 a 3 mol/l en agua.

En una realización preferida, en una primera etapa, el compuesto de sulfato hidrosoluble se mezcla con agua y el polímero que contiene grupos ácido, de manera que se obtiene una mezcla preferentemente en forma de una solución, a la que, en una segunda etapa posterior, se le añade el compuesto de calcio hidrosoluble, preferentemente en forma de una solución. Más en particular, el compuesto de calcio hidrosoluble y el compuesto de sulfato hidrosoluble pueden usarse en forma de soluciones acuosas en las siguientes concentraciones:

- i) de 0,1 a 0,6 mol/l, preferentemente de 0,5 a 2 mol/l, especialmente de 0,6 a 1 mol/l, del compuesto de sulfato,
- ii) de 0,1 a 10 mol/l, preferentemente de 3 a 8 mol/l, especialmente de 4 a 6 mol/l, del compuesto de calcio.

La mezcla acuosa también puede comprender, además de agua, uno o más disolventes adicionales. La reacción del compuesto de calcio hidrosoluble con el compuesto de sulfato hidrosoluble se realiza preferentemente en presencia de agua y un polímero que contiene grupos ácido a una temperatura de entre 5 y 25 °C. Temperaturas más altas conducen a una peor eficacia del acelerador de la solidificación.

El compuesto de calcio hidrosoluble es especialmente al menos uno entre el grupo de cloruro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio, bicarbonato de calcio, bromuro de calcio, carbonato de calcio, citrato de calcio, clorato de calcio, fluoruro de calcio, gluconato de calcio, hidróxido de calcio, hipoclorito de calcio, yodato de calcio, yoduro de calcio, lactato de calcio, nitrito de calcio, oxalato de calcio, fosfato de calcio, propionato de calcio, sulfuro de calcio, tartrato de calcio, tiocianato de calcio y aluminato de calcio.

El compuesto de calcio hidrosoluble es preferentemente al menos uno entre el grupo de cloruro de calcio, nitrato de calcio, tiocianato de calcio, acetato de calcio y formiato de calcio.

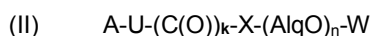
El compuesto de sulfato hidrosoluble es especialmente al menos uno entre el grupo de sulfato de amonio, sulfato de magnesio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, sulfato de litio, sulfato de rubidio, sulfato de cesio, hidrogenosulfato de sodio, hidrogenosulfato de potasio, hidrogenosulfato de litio, hidrogenosulfato de rubidio e hidrogenosulfato de cesio y ácido sulfúrico.

El compuesto de sulfato hidrosoluble es preferentemente al menos uno entre el grupo de sulfato de amonio, sulfato de magnesio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, sulfato de litio, sulfato de rubidio y sulfato de cesio.

En una realización particularmente preferida, el polímero que contiene grupos ácido es un producto de policondensación que comprende

- (II) una unidad estructural que tiene un sistema aromático o heteroaromático y un grupo poliéter de fórmula (I) y
- (III) una unidad estructural fosfatada que tiene un sistema aromático o heteroaromático.

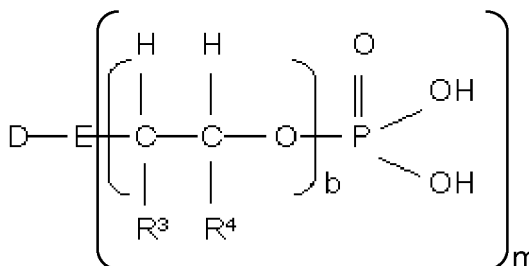
Las unidades estructurales (II) y (III) se representan preferentemente por las siguientes fórmulas generales



en la que

A es igual o diferente y se representa por un compuesto aromático o heteroaromático, sustituido o sin sustituir, que tiene de 5 a 10 átomos de carbono en el sistema aromático, en la que los radicales adicionales son como se han definido para la unidad estructural (I);

(III)



en la que

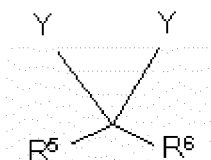
D es igual o diferente y se representa por un compuesto aromático o heteroaromático, sustituido o sin sustituir, que tiene de 5 a 10 átomos de carbono en el sistema aromático.

Además, E es igual o diferente y se representa por N, NH u O, m = 2 si E = N y m = 1 si E = NH u O.

5 R³ y R⁴ son iguales o diferentes y cada uno se representa independientemente por un radical alquilo de C₁ a C₁₀ ramificado o no ramificado, radical cicloalquilo de C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H, preferentemente por H, metilo, etilo o fenilo, más preferentemente por H o metilo y especialmente preferentemente por H. Además, b es igual o diferente y se representa por un número entero de 0 a 300. Si b = 0, E = O.

El producto de policondensación contiene preferentemente una unidad estructural (IV) adicional que se representa por la siguiente fórmula

(IV)



en la que

10 Y es igual o diferente y se representa independientemente por (II), (III) o constituyentes adicionales del producto de policondensación.

R⁵ y R⁶ son preferentemente iguales o diferentes y se representan por H, CH₃, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático, sustituido o sin sustituir, que tiene de 5 a 10 átomos de carbono. En este contexto, R⁵ y R⁶ en la unidad estructural (IV) se representan preferentemente cada uno independientemente por H, COOH y/o metilo.

15 En una realización particularmente preferida, R⁵ y R⁶ se representan cada uno por H.

La relación molar de las unidades estructurales (II), (III) y (IV) del producto de policondensación fosfatado de acuerdo con la invención pueden variar dentro de intervalos amplios. Se ha descubierto que es conveniente que la relación molar de las unidades estructurales [(II)+(III)]:(IV) es 1:0,8 a 3, preferentemente 1:0,9 a 2 y más preferentemente 1:0,95 a 1.

20 La relación molar de las unidades estructurales (II):(III) es normalmente de 1:10 a 10:1, preferentemente de 1:7 a 5:1 y más preferentemente de 1:5 a 3:1,2.

25 Los grupos A y D en las unidades estructurales (II) y (III) del producto de policondensación se representan por lo general por fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo, 4-metoxinaftilo, preferentemente fenilo, en las que A y D pueden seleccionarse independientemente entre sí y cada uno también puede consistir en una mezcla de los compuestos mencionados. Los grupos X y E se representan preferentemente cada uno independientemente por O.

30 Preferentemente, n en la unidad estructural (I) se representa por un número entero de 5 a 280, especialmente de 10 a 160 y más preferentemente de 12 a 120, y b en la unidad estructural (III) por un número entero de 0 a 10, preferentemente de 1 a 7 y más preferentemente de 1 a 5. Los respectivos radicales, cuya longitud se define por n y b, puede consistir en el presente documento en grupos de componentes uniformes, pero también puede ser apropiado que sean una mezcla de diferentes grupos de componentes. Además, los radicales de las unidades estructurales (II) y (III) pueden tener cada uno independientemente la misma longitud de cadena, en cuyo caso n y b se representan cada uno por un número. Sin embargo, generalmente será apropiado que las mezclas con diferentes longitudes de cadena estén implicadas en cada caso, de manera que los radicales de las unidades estructurales en el producto de policondensación tengan diferentes valores numéricos para n e, independientemente, para b.

35 En una realización particular, la presente invención prevé, adicionalmente, que esté implicada una sal de sodio, potasio, amonio y/o calcio y, preferentemente, una sal de sodio y de calcio del producto de policondensación fosfatado.

40 Con frecuencia, el producto de policondensación fosfatado de la invención tiene un peso molecular promedio en peso de 4000 g/mol a 150 000 g/mol, preferentemente de 10 000 a 100 000 g/mol y más preferentemente de 20 000 a 75 000 g/mol.

Con respecto a los productos de policondensación fosfatados para su uso con preferencia de acuerdo con la presente invención y la preparación de los mismos, también se hace referencia a las solicitudes de patente WO 2006/042709 y WO 2010/040612.

45 En una realización preferida adicional, el polímero que contiene grupos ácido es al menos un copolímero obtenible mediante polimerización de una mezcla de monómeros que comprende

(V) al menos un monómero etilénicamente insaturado que comprende al menos un radical entre el grupo de ácido carboxílico, sal carboxílica, éster carboxílico, carboxamida, anhídrido carboxílico y carboximida

y
(VI) al menos un monómero etilénicamente insaturado con un grupo poliéter de unidad estructural (I).

Los copolímeros de acuerdo con la presente invención contienen al menos dos unidades de monómero. Sin embargo, también puede ser ventajoso el uso de copolímeros con tres o más unidades de monómero.

- 5 En una realización preferida, el monómero etilénicamente insaturado (V) se representa por al menos una de las siguientes fórmulas generales de los grupos (Va), (Vb) y (Vc):

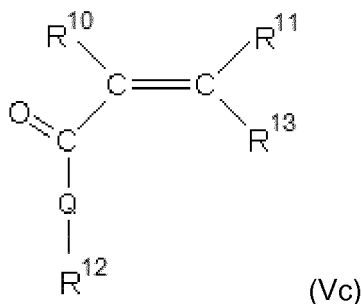


10 En el derivado de ácido mono o dicarboxílico (Va) y el monómero (Vb) en forma cíclica, en el que Z = O (anhídrido de ácido) o NR⁷ (imida de ácido), R⁷ y R⁸ son cada uno independientemente hidrógeno o un radical hidrocarbilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente un grupo metilo. B es H, -COOM_a, -CO-O(C_qH_{2q}O)_r-R⁹, -CO-NH-(C_qH_{2q}O)_r-R⁹.

15 M es hidrógeno, un catión de metal mono o divalente, preferentemente un ion de sodio, potasio, calcio o magnesio o si no amonio o un radical de amina orgánica y a = ½ o 1, dependiendo de si M es un catión mono o divalente. Los radicales de aminas orgánicas utilizados son preferentemente grupos amonio sustituidos que derivan de alquilaminas C₁₋₂₀, alcanolaminas C₁₋₂₀, cicloalquilaminas C₅₋₈ y arilaminas C₆₋₁₄, primarias, secundarias o terciarias. Son ejemplos de las aminas correspondientes metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, metildietanolamina, ciclohexilamina, dicitlohexilamina, fenilamina, difenilamina en la forma protonada (amonio).

20 R⁹ es hidrógeno, un radical hidrocarbilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radical hidrocarbilo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, un radical arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono que también puede estar opcionalmente sustituido, q = 2, 3 o 4 y r = de 0 a 200, preferentemente de 1 a 150. Los hidrocarburos alifáticos en el presente documento pueden ser lineales o ramificados y saturados o insaturados. Se considera que son radicales cicloalquilo preferidos los radicales ciclopentilo o ciclohexilo y que son radicales arilo preferidos fenilo o naftilo, que, especialmente, también pueden estar sustituidos con grupos hidroxilo, carboxilo o sulfuro.

La siguiente fórmula representa el monómero (Vc):



30 R¹⁰ y R¹¹ en el presente documento son cada uno independientemente hidrógeno o un radical hidrocarbilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radical hidrocarbilo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, un radical arilo opcionalmente sustituido que tiene de 6 a 14 átomos de carbono. Q puede ser igual o diferente y se representa por NH, NR⁹ o O, donde R⁹ es como se ha definido anteriormente.

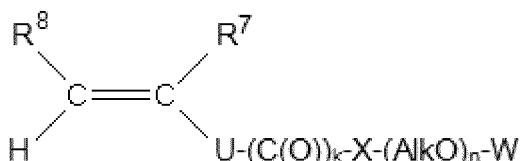
Además, R¹² es igual o diferente y se representa por (C_nH_{2n})-SO₃H en el que n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OH en el que n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C_nH_{2n})-PO₃H₂ en el que n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OPO₃H₂ en el que n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C₆H₄)-SO₃H, (C₆H₄)-PO₃H₂, (C₆H₄)-OPO₃H₂ y (C_nH_{2n})-NR¹⁴₂ en el que n = 0, 1, 2, 3 o 4.

35 R¹³ es H, -COOM_a, -CO-O(C_qH_{2q}O)_r-R⁹, -CO-NH-(C_qH_{2q}O)_r-R⁹, en los que M_a, R⁹, q y r son cada uno como se han definido anteriormente.

R¹⁴ es hidrógeno, un radical hidrocarbilo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un radical hidrocarbilo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, un radical arilo opcionalmente sustituido que tiene de 6 a 14 átomos de carbono.

En una realización particularmente preferida, el monómero insaturado etilénicamente (VI) se representa por la siguiente fórmula general

(VI)



en la que cada radical es como se ha definido anteriormente.

- 5 Con respecto al procedimiento de acuerdo con la invención, basado en el dihidrato de sulfato de calcio, preferentemente se usa entre el 0,005 y el 100 % en peso, especialmente entre el 0,01 y el 50 % en peso, especialmente preferentemente entre el 0,02 y el 30 % en peso, más preferentemente entre el 0,03 y el 15 % en peso y mucho más preferentemente entre el 0,05 y el 10 % en peso del polímero que contiene grupos ácido.

10 La presente invención proporciona adicionalmente dihidrato de sulfato de calcio producible mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

La presente invención también proporciona el uso de dihidrato de sulfato de calcio, producido mediante la reacción de un compuesto de calcio hidrosoluble con un compuesto de sulfato hidrosoluble en presencia de agua y un polímero que contiene grupos ácido para la producción de paneles de yeso de yeso.

- 15 Especialmente preferentemente, los polímeros que contienen grupos ácido pueden ser los polímeros que tienen grupos poliéter de unidad estructural (I) y se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención. Sin embargo, adicionalmente, también es posible usar al menos un polímero que contiene grupos ácido entre el grupo de ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, ácido polivinilfosfónico y copolímeros que comprenden ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y ácido vinilfosfónico. Son especialmente preferidos ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico y ácido polivinilfosfónico.

- 20 Más en particular, basándose en el hemihidrato de sulfato de calcio utilizado en la producción del panel de yeso, se usa del 0,0001 al 1 % en peso, preferentemente del 0,001 al 0,5 % en peso y especialmente preferentemente del 0,005 al 0,2 % en peso de dihidrato de sulfato de calcio.

- 25 En una realización particularmente preferida, el dihidrato de sulfato de calcio obtenido por reacción de un compuesto de calcio hidrosoluble con un compuesto de sulfato hidrosoluble en presencia de agua y un polímero que contiene grupos ácido se usa en forma de una suspensión acuosa, en particular como se obtiene directamente del procedimiento de acuerdo con la invención, para la producción de paneles de yeso de yeso. La suspensión de dihidrato de sulfato de calcio de la invención contiene preferentemente entre 0,1 y 3,0 mol/l, especialmente entre 0,3 y 1,5 mol/l y más preferentemente entre 0,6 y 1,0 mol/l de dihidrato de sulfato de calcio. Es especialmente ventajoso en el presente documento que la suspensión de yeso utilizada para la producción del panel de yeso no pueda ponerse en contacto con el dihidrato de sulfato de calcio de la invención hasta después de la aplicación a la lámina de cartón, usándose el dihidrato de sulfato de calcio en forma de una suspensión acuosa. El uso de una suspensión de dihidrato de sulfato de calcio consigue una aplicabilidad fácil y una distribución homogénea muy buena en la suspensión de yeso. Es especialmente ventajoso en este contexto que la incrustación del mezclador de flujo y de las tuberías que conducen la suspensión de yeso a la lámina de cartón puede evitarse sustancialmente. Como resultado, los intervalos de limpieza de una planta continua se prolongan drásticamente.

- 35 Es una ventaja adicional que la resistencia a la compresión del panel de yeso no se vea afectada o incluso mejorada por el uso del dihidrato de sulfato de calcio de acuerdo con la invención.

- 40 Para la producción de paneles de yeso, el dihidrato de sulfato de calcio obtenido por reacción de un compuesto de calcio hidrosoluble con un compuesto de sulfato hidrosoluble en presencia de agua y un polímero que contiene grupos ácido puede añadirse en diferentes etapas del procedimiento de producción. Preferentemente, el dihidrato de sulfato de calcio de acuerdo con la invención se aplica al menos sobre una de las superficies de las láminas de cartón, en particular, en forma de una suspensión acuosa, a la que la suspensión de yeso se aplica posteriormente. En una realización adicional, también es posible añadir el dihidrato de sulfato de calcio de acuerdo con la invención en el procedimiento de producción de las láminas de cartón.

- 45 Para la producción de paneles de yeso, el dihidrato de sulfato de calcio de acuerdo con la invención también puede añadirse al mezclador de flujo, directamente después del mezclador de flujo, al agua de procesamiento por lotes, a la espuma y/o a la preparación de estuco antes de que se añada al mezclador de flujo.

- 50 En una realización preferida, el dihidrato de sulfato de calcio de acuerdo con la invención se usa en combinación con polvo de dihidrato de sulfato de calcio, preferentemente en una forma finamente molida, para la producción de paneles de yeso.

La presente invención proporciona adicionalmente un procedimiento para la producción de un panel de yeso, en el que se usa del 0,0001 al 1 % en peso del dihidrato de sulfato de calcio como se obtiene directamente del procedimiento de acuerdo con la invención, basándose en el hemihidrato de sulfato de calcio utilizado en la producción del panel de yeso. Preferentemente, la suspensión de yeso utilizada para la producción del panel de yeso no se pone en contacto con el dihidrato de sulfato de calcio hasta después de la aplicación a la lámina de cartón, usándose el dihidrato de sulfato de calcio en forma de una suspensión acuosa.

Los ejemplos a continuación ilustran las ventajas de la presente invención.

Ejemplos

Síntesis del polímero

10 Síntesis del polímero peine que contiene éster fosfórico:

Un reactor de vidrio equipado con un agitador, termómetro, electrodo de pH y varios dispositivos de alimentación se cargó inicialmente con 180 g de agua desionizada y se calentó a una temperatura de comienzo de polimerización de 80 °C (carga inicial). En un vaso de alimentación separado, se mezclaron 4,669 g de una solución acuosa purificada de metacrilato de metil polietilenglicol (5000) (metacrilato de MPEG5000) al 25,7 % con 297,6 g de fosfato de metacrilato de hidroxietilo (fosfato de HEMA) y 190,2 g de una solución de NaOH al 20 % (corresponde a la solución A). En un vaso de alimentación separado adicional, se mezclaron 13,71 g de peroxodisulfato de sodio con 182,1 g de agua (solución B). En una tercera alimentación, se usaron 13,2 g de 2-mercaptoetanol y 39,6 g de agua desionizada para preparar una solución al 25 % (solución C).

20 Después de la producción de la solución A, B y C, comenzó la adición de las tres soluciones a la carga inicial agitada simultáneamente.

Después de que hubiera terminado la adición, la temperatura se dejó a 80 °C durante otros 30 minutos, después, la solución se dejó enfriar y se realizó la neutralización a pH 7,3 con solución de hidróxido de sodio al 50 %. El copolímero resultante se obtuvo en forma de una solución transparente que tenía un contenido de sólidos del 27,8 %. El peso molecular medio del copolímero fue de Pm 39 000 g/mol, Pp 34 000 g/mol y la polidispersidad fue de 1,55.

Síntesis del producto de policondensación fosfatado:

Un reactor calentable equipado con un agitador se cargó con 17,8 partes de ácido polifosfórico y se calentó a 90 °C. A los 15 min, se dosificaron 30,7 partes de fenoxietanol con agitación. Después de 60 min, se añadieron 445 partes de poli(óxido de etileno) monofenil éter (peso molecular medio 5000 g/mol), 34,8 partes de ácido metanosulfónico concentrado, 14,16 partes de paraformaldehído y 23,2 partes de agua. La mezcla de reacción se calentó a 105 °C mientras se agitaba durante otras 6 horas. Después se dejó enfriar y se neutralizó a pH 7 con solución de hidróxido de sodio al 50 %. El producto de condensación tenía un peso molecular medio Pm de aprox. 22 000 g/mol (determinado por CPG).

Descripción de los polímeros adicionales utilizados:

35 El polímero peine Melflux 2650 L es un éter de policarboxilato disponible en el mercado de BASF Construction Polymers GmbH. El polímero se basa en los monómeros ácido maleico, ácido acrílico, viniloxibutil polietilenglicol-5800. Pm = 36 000 g/mol, determinado por CPG; el contenido de sólidos de la solución es del 33 %.

Producción del dihidrato de sulfato de calcio

Ejemplos de la invención:

40 Productos químicos utilizados: cloruro de calcio (anhidro): Sigma-Aldrich >97 %; heptahidrato de sulfato de magnesio: Merck >99 %.

Ejemplo 1

45 Una solución de 44,4 g de cloruro de calcio (anhidro, 0,4 mol) en 75 g de agua se añadió a una solución de 52,9 g de sulfato de amonio (0,4 mol) y 0,93 g del producto de policondensación fosfatado descrito anteriormente (basado en el contenido activo de polímero) en 282 g de agua. La suspensión resultante se agitó con un agitador axial a 800 revoluciones por minuto durante 1 hora.

Ejemplo 2

50 Una solución de 44,4 g de cloruro de calcio (anhidro, 0,4 mol) en 75 g de agua se añadió a una solución de 98,6 g de heptahidrato de sulfato de magnesio (0,4 mol) y 0,46 g (basado en el contenido activo de polímero) del polímero peine descrito anteriormente que contenía éster fosfórico en 282 g de agua. La suspensión resultante se agitó con un agitador axial a 800 revoluciones por minuto durante 1 hora.

Ejemplo 3

Una solución de 44,4 g de cloruro de calcio (anhidro, 0,4 mol) en 75 g de agua se añadió a una solución de 57,6 g de sulfato de amonio (0,42 mol) y 0,93 g del producto de policondensación fosfatado descrito anteriormente (basado en el contenido activo de polímero) en 282 g de agua. La suspensión resultante se agitó con un agitador axial a 800 revoluciones por minuto durante 1 hora.

Ejemplo 4

Una solución de 44,4 g de cloruro de calcio (anhidro, 0,4 mol) en 75 g de agua se añadió a una solución de 52,9 g de sulfato de amonio (0,4 mol) y 4,63 g de MVA 2650 L (basado en el contenido activo de polímero) en 282 g de agua. La suspensión resultante se agitó con un agitador axial a 800 revoluciones por minuto durante 1 hora.

Ejemplo 5

Una solución de 44,4 g de cloruro de calcio (anhidro, 0,4 mol) en 75 g de agua se añadió a una solución de 98,6 g de heptahidrato de sulfato de magnesio (0,4 mol) y 0,93 g de un ácido poliacrílico (Pm = 2,500 g/mol) en 282 g de agua. La suspensión resultante se agitó con un agitador axial a 800 revoluciones por minuto durante 1 hora.

Ejemplos comparativos

Ejemplo 6

Una solución de 44,4 g de cloruro de calcio (anhidro, 0,4 mol) en 75 g de agua se añadió a una solución de 98,6 g de heptahidrato de sulfato de magnesio (0,4 mol) en 282 g de agua. La suspensión resultante se agitó con un agitador axial a 800 revoluciones por minuto durante 1 hora.

También se usaron como ejemplos comparativos dos muestras de dihidrato de sulfato de calcio molido que se utilizan comercialmente en la producción de paneles de yeso. Estos se denominan en lo sucesivo en el presente documento muestra 1 y la muestra 2.

Propiedades físicas de las muestras utilizadas

Mientras que los aceleradores utilizados basados en el dihidrato de sulfato de calcio molido (muestra 1 y muestra 2) tenían partículas relativamente grandes, los tamaños de partícula de las suspensiones producidas de acuerdo con la invención eran mucho más pequeños (véase la Tabla 1). También puede observarse que la naturaleza del polímero (consúltense los Ejemplos 1 a 4 y el Ejemplo 5) y la presencia de polímero (Ejemplo 6 en comparación con los Ejemplos 1 a 5) desempeñaron un papel muy importante para los tamaños de partícula y las propiedades de rendimiento (véase la Tabla 1 y la Tabla 3).

Tabla 1. Distribuciones de tamaño de partículas para las muestras 1 y 2 (dihidrato de sulfato de calcio molido) y de las muestras descritas en los Ejemplos 1 a 6.

	d(0,1)/μm	d(0,5)/μm	d(0,9)/μm
Referencia: muestra 1	0,833	12,542	125,452
Referencia: muestra 2	0,674	4,176	32,200
Ejemplo 1	0,134	0,180	0,248
Ejemplo 2	0,140	0,194	0,701
Ejemplo 3	0,136	0,182	0,253
Ejemplo 4	0,136	0,181	0,251
Ejemplo 5	2,452	10,148	21,901
Ejemplo 6	1,579	6,473	18,505

Las suspensiones de dihidrato de sulfato de calcio de la invención presentaron una distribución de tamaño de partícula muy estable durante un largo periodo de tiempo. La Figura 5 muestra los datos característicos para la distribución de tamaño de partícula (medida por medio de dispersión de luz estática con un Malvern Mastersizer 2000) de una suspensión de dihidrato de sulfato de calcio producida de acuerdo con la invención. Se puede observar que los tamaños de partículas permanecieron prácticamente sin cambios durante un periodo de al menos 160 días. Este comportamiento también se reflejó en el ensayo de uso: el rendimiento permaneció constante durante el periodo examinado.

Ensayos de uso

El rendimiento de las muestras 1 y 2 de dihidrato de sulfato de calcio molido y de los aceleradores basados en suspensiones de dihidrato de sulfato de calcio producidos de acuerdo con la invención se sometió a ensayo de diversas maneras:

Por calorimetría de flujo térmico

5 Puesto que el hemihidrato de sulfato de calcio puro presenta una reactividad demasiado alta para que se estudie mediante calorimetría de flujo térmico, en primer lugar, la reacción se retardó. Para el análisis, se mezclaron 40 g de hemihidrato de sulfato de calcio (Sigma-Aldrich, >97 %) con una mezcla de 15 g de agua y 25 g de una solución al 0,056 % de una sal de calcio de un aminoácido de N-polioximetileno (Retardan P de Sika AG). La mezcla resultante se agitó con un agitador axial a 750 revoluciones por minuto durante 60 segundos. En una pausa posterior durante 30 segundos, se añadió el acelerador y después la mezcla se agitó una vez más con un agitador axial a 750 revoluciones por minuto durante 30 segundos. El flujo térmico se registró con un calorímetro TAM Air (TA Instruments).

10 El rendimiento de los aceleradores se evaluó de dos maneras (las curvas de flujo térmico se muestran en la Figura 1):

(i) Desplazamiento en el tiempo t de flujo térmico máximo. En el ejemplo, el flujo térmico máximo se desplazó de 164 min sin acelerador (= t_{blanco}) a 22 min (Ejemplo 1 = $t_{muestra}$), del que el factor de aceleración a_t se calculó como se indica a continuación:

$$a_t = \frac{t_{blanco} - t_{muestra}}{t_{blanco}}$$

15

Por tanto, para el ejemplo citado:

$$a_t = \frac{164 \text{ min} - 22 \text{ min}}{164 \text{ min}} = 0,87 = 87\%$$

20

(ii) Cambio en la pendiente (inclinación) p del pico máximo de flujo térmico. En el ejemplo citado, la pendiente del valor de la imagen es de 2,42 y la del sistema mezclado con el acelerador del Ejemplo 1 0,0374. El factor de aceleración a_p se calcula a partir de:

$$a_p = \frac{P_{muestra}}{P_{blanco}} - 1$$

Para el ejemplo citado:

$$a_p = \frac{0,794}{0,152} - 1 = 4,22 = 422 \%$$

Ensayos en uso

25 En primer lugar, se prehomogenizaron 300 g de β -hemihidrato (REA) con 0,05 g de Retardan P, se rociaron en 198 g de agua y después se dejaron reposar durante 15 segundos. Después, la agitación con el mezclador Hobart comenzó en el nivel II (285 revoluciones por minuto) durante 15 segundos adicionales. Durante este tiempo, se añadió el acelerador rápidamente. Después de que se rellenara un cilindro ($h = 10 \text{ cm}$, $d = 5 \text{ cm}$) que se aclaró después de 60 segundos, se determinó la pendiente. El tiempo de solidificación se determinó por lo que se denomina el procedimiento de corte de cuchillo (de acuerdo con la norma DIN EN 13279-2). Una comparación de los resultados para un acelerador convencional (muestra 1) y para un acelerador producido de acuerdo con la invención (Ejemplo 1) se compila en la Tabla 2.

35 Si el acelerador no se añadió hasta el final de la mezcla, se observaron los mismos tiempos de solidificación para aceleradores producidos de acuerdo con la invención como en el caso de la adición temprana. Los aceleradores convencionales presentaron una aceleración mucho peor en el caso de la adición posterior (consúltese la Tabla 2).

Tabla 2. Comparación de los datos de rendimiento para un acelerador convencional (muestra 1) y un acelerador producido de acuerdo con la invención (Ejemplo 1)

p/g	Acelerador	Dosificación de acelerador (g)	Retardan P (g)	Caída por ASTM (cm)	Tiempo de solidificación (min:s)
0,66	Acelerador convencional, dosis temprana	0,2	0,05	19,7	04:10

(continuación)

p/g	Acelerador	Dosificación de acelerador (g)	Retardan P (g)	Caída por ASTM (cm)	Tiempo de solidificación (min:s)
0,66	Acelerador convencional, dosis tardía	0,2	0,05	19,8	5:15
0,66	Ejemplo 1	0,2	0,05	18,4	1:50

Resultados

5 Los datos de rendimiento de las suspensiones de dihidrato de sulfato de calcio de los Ejemplos 1 a 6 y de las muestras 1 y 2 se resumen en la Tabla 3 y se muestran en forma de gráficos en las Figuras 2a y 2b para los Ejemplos 1 a 6. Para la comparación, la Figura 3 muestra las curvas de flujo térmico de los aceleradores convencionales (muestras 1 y 2). Para cada uno de los estudios de calorimetría, se usó un 5 % de sustancia activa a base de hemihidrato de sulfato de calcio y para cada una de los ensayos de uso para la determinación del tiempo de solidificación, un 0,067 %.

10 Tabla 3. Resumen de los datos de rendimiento para dos aceleradores convencionales (muestra 1 y muestra 2) a base de dihidrato de sulfato de calcio molido y para las suspensiones de los Ejemplos 1 a 6. Para el tiempo de solidificación, se notifican en cada caso el tiempo y la aceleración con respecto a la media de los tiempos para los dos aceleradores convencionales).

	a_t (%)	a_p (%)	Tiempo de solidificación (min:s; %)
Referencia: muestra 1	51	56	4:20; 0 %
Referencia: muestra 2	39	24	3:50; 0 %
Ejemplo 1	87	422	1:50; 55 %
Ejemplo 2	75	109	2:15; 45 %
Ejemplo 3	84	350	1:50; 55 %
Ejemplo 4	79	84	2:55; 30 %
Ejemplo 5	76	107	2:15; 45 %
Ejemplo 6	4	3	8:15; -100 %

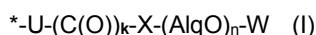
15 Es evidente a partir de la tabla que, en el caso de la misma dosis con las suspensiones de yeso producidas de acuerdo con la invención, puede conseguirse un resultado mucho mejor. Teniendo en cuenta la dosificación necesaria para obtener un tiempo de solidificación particular, se necesita solo aproximadamente el 15 % de la dosificación de dihidrato de sulfato de calcio en el caso del uso de las suspensiones de la invención, en comparación con los aceleradores convencionales, por ejemplo, la muestra 1 o la muestra 2.

20 La curva de dosificación de un acelerador convencional a base de dihidrato de sulfato de calcio molido (muestra 1) se muestra en la Figura 4. Es evidente que no puede superarse una aceleración particular puesto que cualquier dosificación adicional más allá de una cantidad particular de acelerador apenas muestra ningún efecto adicional o ninguno en absoluto.

25 Para la comparación, se muestra una curva de dosificación para una suspensión producida de acuerdo con la invención (Ejemplo 1). Son evidentes una eficiencia de dosificación mucho más alta y un rendimiento máximo significativamente más alto.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de dihidrato de sulfato de calcio haciendo reaccionar un compuesto de calcio hidrosoluble con un compuesto de sulfato hidrosoluble en presencia de agua y un polímero que contiene grupos ácido, **caracterizado porque** el polímero que contiene grupos ácido comprende grupos poliéter de unidad estructural (I)



en la que

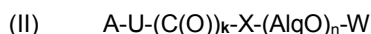
* indica el sitio de unión al polímero que contiene grupos ácido,
 U representa un enlace químico o un grupo alquileo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono,
 X es oxígeno o un grupo NR¹,
 k es 0 o 1,
 n es un número entero con una media, basada en el polímero que contiene grupos ácido, en el intervalo de 3 a 300,
 Alq es alquileo C₂-C₄, en la que Alq puede ser igual o diferente dentro del grupo (Alq-O)_n,
 W es un hidrógeno, radical alquilo C₁-C₆ o arilo o es el grupo Y-F en el que
 Y es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 2 a 8 átomos de carbono y puede llevar un anillo de fenilo,
 F es un heterociclo de nitrógeno de 5 a 10 miembros unido a nitrógeno que puede tener, como miembros del anillo, así como el átomo de nitrógeno y así como los átomos de carbono, 1, 2 o 3 heteroátomos adicionales seleccionados entre oxígeno, nitrógeno y azufre, en el que los miembros del anillo de nitrógeno pueden tener un grupo R² y en el que 1 o 2 miembros del anillo de carbono pueden estar en forma de grupos carbonilo,
 R¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o bencilo, y
 R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o bencilo.

2. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1, **caracterizado porque** el grupo ácido del polímero es al menos uno entre el grupo de grupos carboxilo, fosfona, sulfino, sulfo, sulfamido, sulfoxi, sulfoalquiloxi, sulfinoalquiloxi y fosfonooxi.

3. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1, **caracterizado porque** el polímero que contiene grupos ácido es un producto de policondensación que contiene

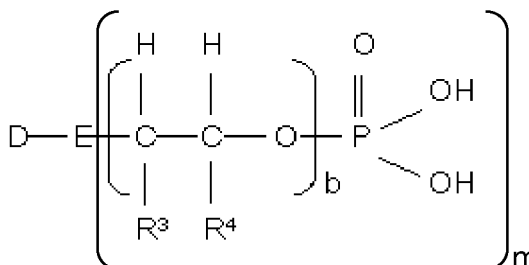
(II) una unidad estructural que tiene un sistema aromático o heteroaromático y un grupo poliéter de fórmula (I), y
 (III) una unidad estructural fosfatada que tiene un sistema aromático o heteroaromático.

4. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 3, **caracterizado porque** las unidades estructurales (II) y (III) se representan por las siguientes fórmulas generales



en la que
 A es igual o diferente y se representa por un compuesto aromático o heteroaromático, sustituido o sin sustituir, que tiene de 5 a 10 átomos de carbono en el sistema aromático, en la que los radicales adicionales son como se han definido para la unidad estructural (I);

(III)



en la que
 D es igual o diferente y se representa por un compuesto aromático o heteroaromático, sustituido o sin sustituir, que tiene de 5 a 10 átomos de carbono en el sistema aromático

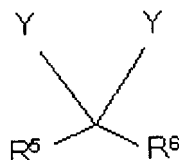
en la que
 E es igual o diferente y se representa por N, NH u O

en la que
 m = 2 si E = N y m = 1 si E = NH u O
 en la que

R³ y R⁴ son iguales o diferentes y cada uno se representa independientemente por un radical alquilo de C₁ a C₁₀ ramificado o no ramificado, radical cicloalquilo de C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H en la que b es igual o diferente y se representa por un número entero de 0 a 300.

5. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 3 o 4, **caracterizado porque** el producto de policondensación contiene una unidad estructural adicional (IV) que se representa por la siguiente fórmula

(IV)



en la que

- 10 Y es igual o diferente y se representa independientemente por (II), (III) o constituyentes adicionales del producto de policondensación.

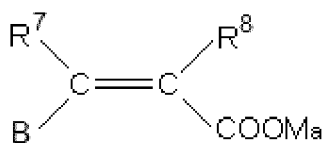
6. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1, **caracterizado porque** el polímero que contiene grupos ácido es al menos un copolímero obtenible mediante polimerización de una mezcla de monómeros que comprende

- 15 (V) al menos un monómero etilénicamente insaturado que comprende al menos un radical entre el grupo de ácido carboxílico, sal carboxílica, éster carboxílico, carboxamida, anhídrido carboxílico y carboximida

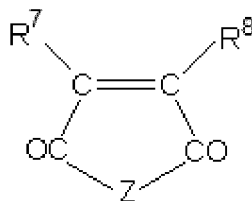
y

- (VI) al menos un monómero etilénicamente insaturado con un grupo poliéter de unidad estructural (I).

7. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 6, **caracterizado porque** el monómero etilénicamente insaturado (V) se representa por al menos una de las siguientes fórmulas generales entre los grupos (Va), (Vb) y (Vc)



(Va)



(Vb)

- 20 en las que

R⁷ y R⁸ son cada uno independientemente hidrógeno o un radical hidrocarbilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,

B es H, -COOM_a, -CO-O(C_qH_{2q}O)_r-R⁹, -CO-NH-(C_qH_{2q}O)_r-R⁹

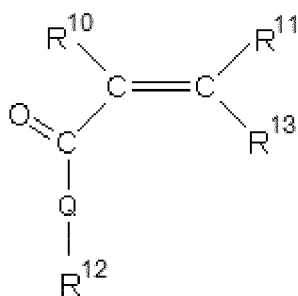
- 25 M es hidrógeno, un catión de metal mono o divalente, un ion amonio o un radical amina orgánica, a es ½ o 1

R⁹ es hidrógeno, un radical hidrocarbilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radical hidrocarbilo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, un radical arilo opcionalmente sustituido que tiene de 6 a 14 átomos de carbono,

- 30 q para cada unidad (C_qH_{2q}O) es igual o diferente y es independientemente 2, 3 o 4, y

r es de 0 a 200

Z es O, NR³,



(Vc)

en la que

R¹⁰ y R¹¹ son cada uno independientemente hidrógeno o un radical hidrocarbilo alifático que tiene de 1 a 20

átomos de carbono, un radical hidrocarbilo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, un radical arilo opcionalmente sustituido que tiene de 6 a 14 átomos de carbono,

R¹² es igual o diferente y se representa por (C_nH_{2n})-SO₃H en el que n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OH en la que n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C_nH_{2n})-PO₃H₂ en la que n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OPO₃H₂ en la que n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C₆H₄)-SO₃H, (C₆H₄)-PO₃H₂, (C₆H₄)-OPO₃H₂ y (C_nH_{2n})-NR¹⁴_b en la que n = 0, 1, 2, 3 o 4 y b = 2 o 3,

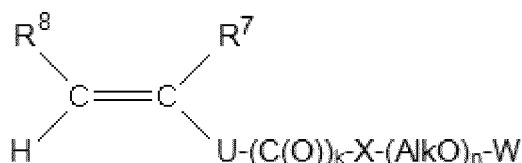
R¹³ es H, -COOM_a, -CO-O(C_qH_{2q}O)_r-R⁹, -CO-NH-(C_qH_{2q}O)_r-R⁹, en las que M_a, R⁹, q y r son cada uno como se han definido anteriormente.

R¹⁴ es hidrógeno, un radical hidrocarbilo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un radical hidrocarbilo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, un radical arilo opcionalmente sustituido que tiene de 6 a 14 átomos de carbono,

Q es igual o diferente y se representa por NH, NR¹⁵ u O; en la que R¹⁵ es un radical hidrocarbilo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un radical hidrocarbilo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono o un radical arilo opcionalmente sustituido que tiene de 6 a 14 átomos de carbono.

8. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 6 o 7, **caracterizado porque** el monómero insaturado etilénicamente (VI) se representa por la siguiente fórmula general

(VI)



en la que cada radical es como se ha definido anteriormente.

9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque**, basándose en el dihidrato de sulfato de calcio, se usa entre el 0,005 y el 100 % en peso del polímero que contiene grupos ácido.

10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque**, en una primera etapa, el compuesto de sulfato hidrosoluble se mezcla con agua y el polímero que contiene grupos ácido, a los que, en una segunda etapa posterior, se añade el compuesto de calcio hidrosoluble.

11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el compuesto de calcio hidrosoluble y el compuesto de sulfato hidrosoluble se usan en forma de soluciones acuosas en las siguientes concentraciones:

- i) de 0,1 a 6 mol/l del compuesto de sulfato,
- ii) de 0,1 a 10 mol/l del compuesto de calcio.

12. Dihidrato de sulfato de calcio producible mediante un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 11.

13. Uso de dihidrato de sulfato de calcio producido haciendo reaccionar un compuesto de calcio hidrosoluble con un compuesto de sulfato hidrosoluble en presencia de agua y un polímero que contiene grupos ácido de acuerdo con la reivindicación 12 para la producción de paneles de yeso.

14. Procedimiento de producción de un panel de yeso, **caracterizado porque** se usa del 0,0001 al 1 % en peso del dihidrato de sulfato de calcio de acuerdo con la reivindicación 12, en base al hemihidrato de sulfato de calcio utilizado en la producción del panel de yeso.

15. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 14, **caracterizado porque** la suspensión de yeso utilizada para la producción del panel de yeso no se pone en contacto con el dihidrato de sulfato de calcio hasta después de la aplicación a la lámina de cartón, usándose el dihidrato de sulfato de calcio en forma de una suspensión acuosa.

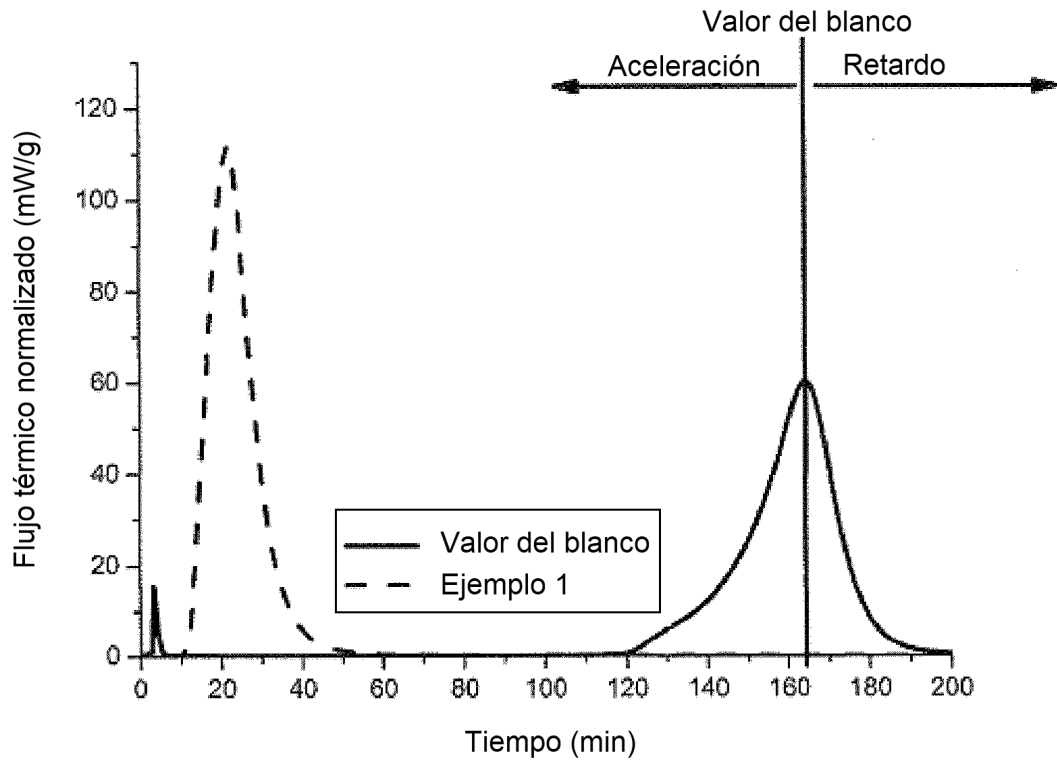


Figura 1. Curvas de flujo térmico típicas del sistema de blanco retardado sin acelerador (línea continua) y del sistema acelerado (Ejemplo 1, línea discontinua).

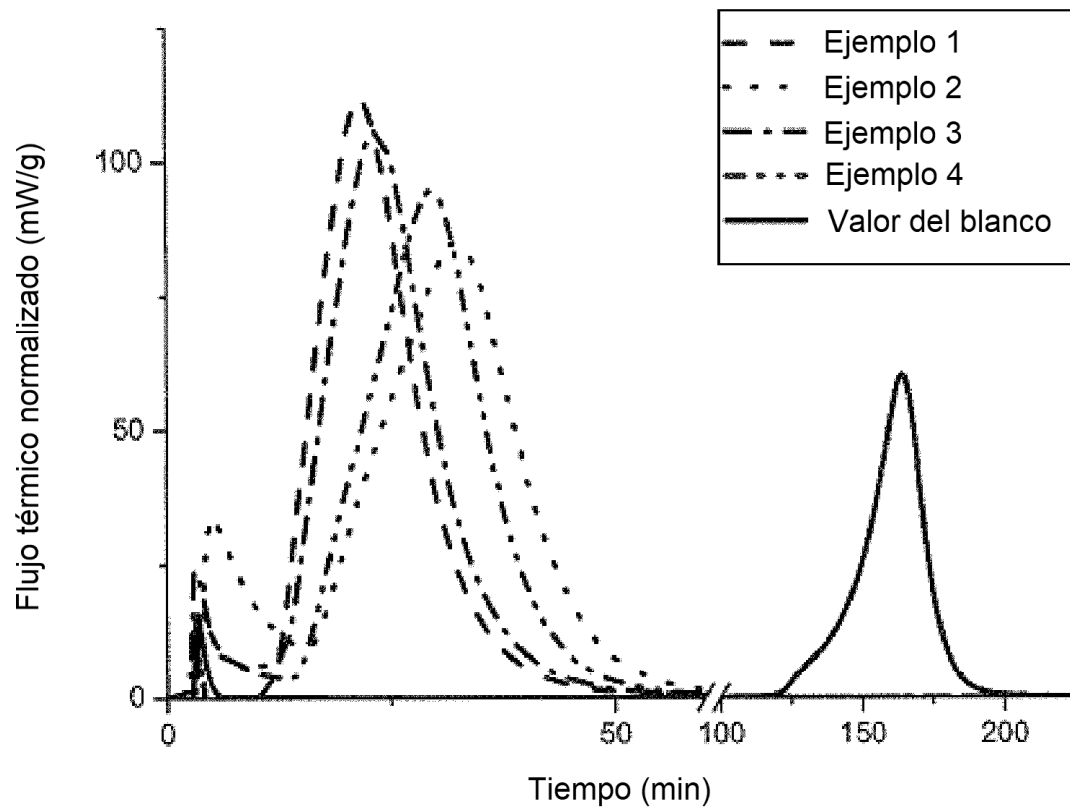


Figura 2a. Curvas de flujo térmico de las muestras de los Ejemplos 1-4, cada una con una dosificación de sustancia activa al 0,5 % basada en el hemihidrato de sulfato de calcio. En comparación, el valor del blanco sin acelerador (línea continua).

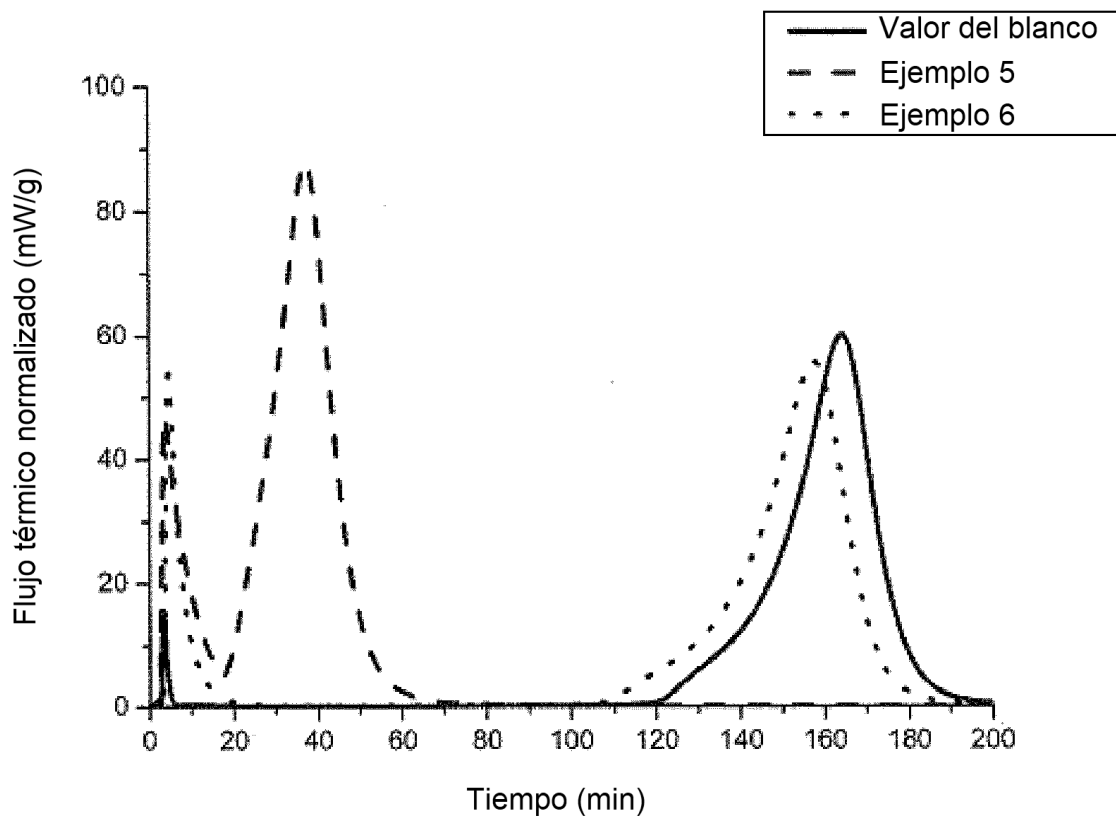


Figura 2b. Curvas de flujo térmico de las muestras de los Ejemplos 5 y 6, cada una con una dosificación de sustancia activa al 0,5 % basada en el hemihidrato de sulfato de calcio. En comparación, el valor del blanco sin acelerador (línea continua).

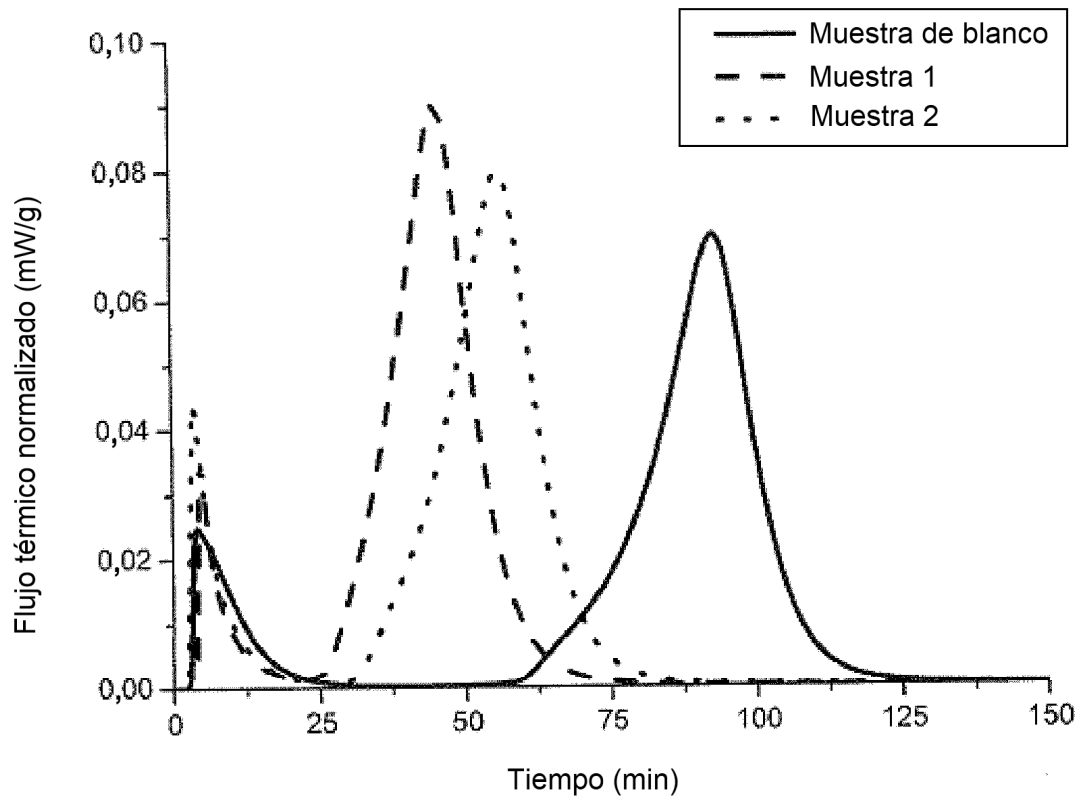


Figura 3. Curvas de flujo térmico del valor del blanco sin acelerador (línea continua) y de dos aceleradores convencionales (muestra 1 y muestra 2) con una dosificación de sustancia activa al 0,5 % basada en el hemihidrato de sulfato de calcio.

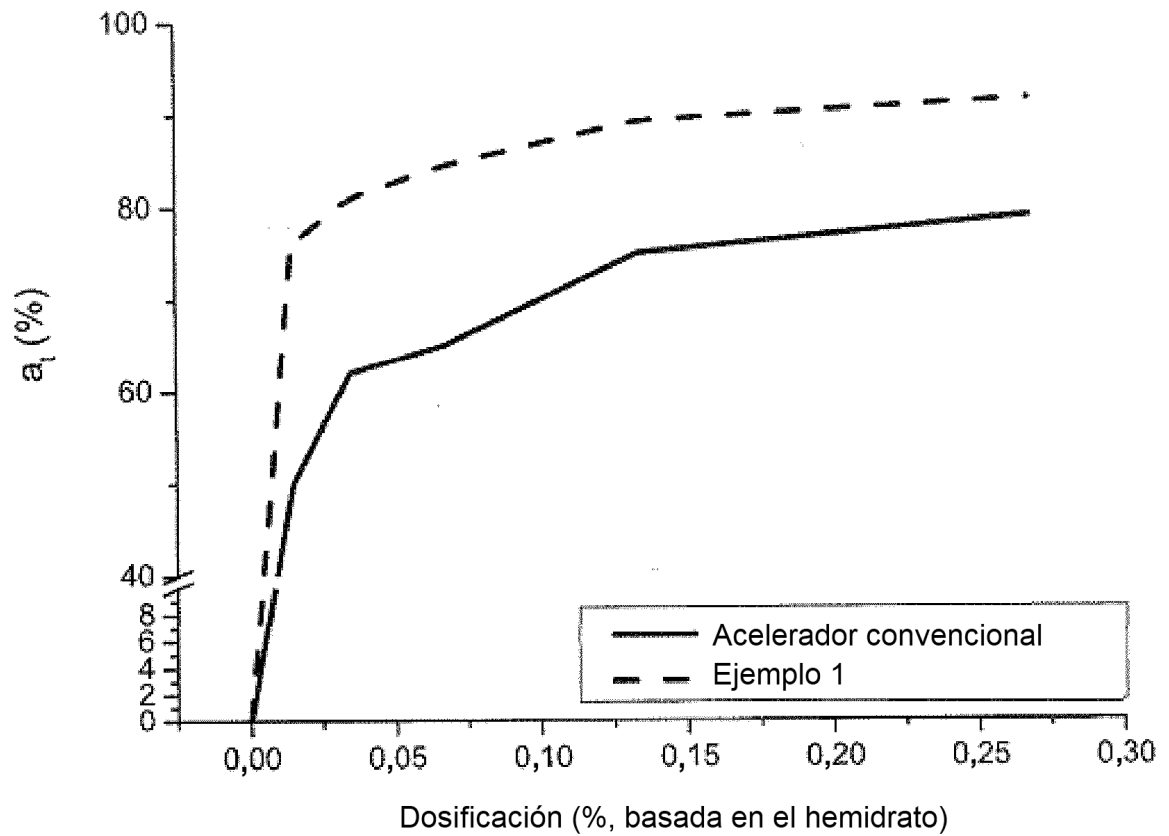


Figura 4. Series de dosificación de un acelerador convencional (acelerador convencional = muestra 1; línea continua) y de un acelerador producido de acuerdo con la invención (Ejemplo 1, línea discontinua): desplazamiento en el tiempo de flujo térmico máximo (a_t).

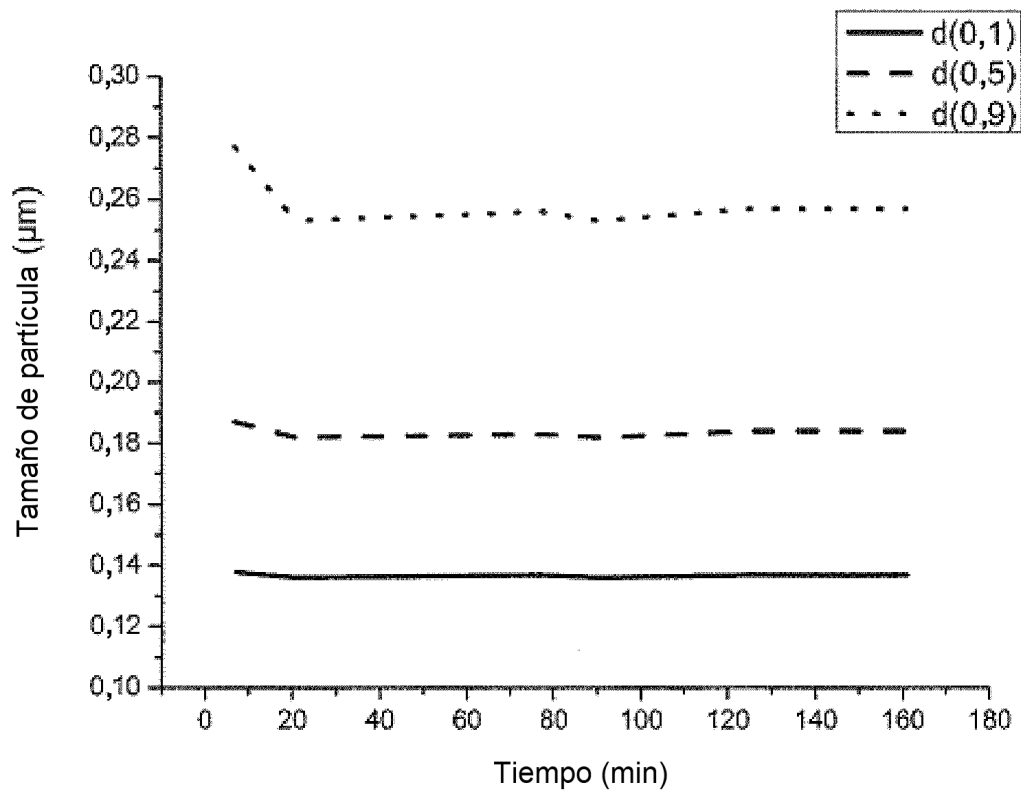


Figura 5. Evolución de los parámetros de distribución del tamaño de partícula $d(0,1)$, $d(0,5)$ y $d(0,9)$ frente al tiempo para una suspensión de dihidrato de sulfato de calcio producida de acuerdo con la invención del Ejemplo 1.