

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 479**

51 Int. Cl.:

**C04B 24/38** (2006.01)

**C04B 28/14** (2006.01)

**C04B 40/00** (2006.01)

**C04B 24/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2012 PCT/US2012/067752**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2013 WO13085897**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2012 E 12799486 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 2771303**

54 Título: **Un método para reducir aglomeración en composiciones de yeso o de relleno que comprenden éter de celulosa**

30 Prioridad:

**09.12.2011 US 201161568899 P**

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

**25.03.2019**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
P.O. Box 1967  
Midland, MI 48641-1967, US**

72 Inventor/es:

**NEUBAUER, JOERG y  
SCHARLEMANN, SONJA**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 705 479 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

Un método para reducir aglomeración en composiciones de yeso o de relleno que comprenden éter de celulosa

La presente invención se refiere a un método para proporcionar composiciones de yeso o de relleno modificadas que tienen una aglomeración reducida en comparación con las composiciones de yeso o de relleno que comprenden éter de celulosa soluble en agua en una cantidad especificada de 0,1 a 1,0 por ciento en peso, basado en el peso seco total de dicha composición. También se proporcionan morteros secos que comprenden éter de celulosa soluble en agua, gelatina y yeso para su uso en dichos métodos, y mezclas exentas de yeso que comprenden éter de celulosa soluble en agua y gelatina que se pueden añadir al aglutinante de yeso para su uso en dichos métodos.

**Antecedentes**

Las composiciones de yeso y de relleno se preparan generalmente en el lugar de uso al combinar morteros de yeso, es decir, mezclas secas que comprenden no menos del 10 por ciento en peso de yeso, basado en el peso seco total del mortero, con una cantidad de agua suficiente para permitir la aplicación de la composición de yeso o de relleno resultante a una superficie antes de su fraguado y endurecimiento después del secado.

Las composiciones convencionales de yeso y de relleno a menudo comprenden una combinación de yeso y uno o más aditivos tales como, por ejemplo, agentes espesantes, agentes retardantes, agentes acelerantes, agentes dispersantes, plastificantes y estabilizantes, obteniéndose de este modo una composición de yeso o de relleno con características físicas mejoradas. En particular, se pueden utilizar agentes humectantes o aditivos de retención de agua para impartir un efecto beneficioso sobre las características físicas de las composiciones de yeso o de relleno y/o el producto endurecido resultante, que son altamente dependientes tanto del procedimiento de hidratación inicial como de la posterior eliminación del agua a medida que la composición se fragua y endurece al secarse. Por ejemplo, la incorporación de agentes humectantes o aditivos de retención de agua puede dar lugar a un efecto beneficioso sobre las propiedades de procesamiento, tal como la viscosidad, el tiempo de apertura, la velocidad de fraguado y el tiempo de secado.

El uso de derivados de polisacáridos, en particular los compuestos de éter de celulosa solubles en agua, como aditivos de retención de agua en morteros de yeso, es bien conocido. Por ejemplo, el documento de patente US-A-2004/0258901 describe un yeso que comprende un aglutinante de éter de celulosa soluble en agua que tiene un peso molecular preferido entre 12.000 y 30.000. Además, el documento de patente US-A-2003/0005861 describe una formulación de mortero a base de yeso seco modificada con polvos poliméricos redispersables en agua para usar en la industria de la construcción. Los espesantes adecuados para usar en esta formulación incluyen polisacáridos tal como éteres de celulosa. Además, el documento de patente EP-A-0774445 describe una composición de yeso que contiene cal que usa una combinación de un éter de celulosa no iónico y una carboximetilcelulosa como el agente de retención de agua y espesante. La combinación de estos aditivos da como resultado un tiempo abierto prolongado.

Además del éter de celulosa, se sabe que las composiciones de yeso contienen otros aditivos. Por ejemplo, el documento de patente US-A-2005/0241541 describe una composición de mezcla para su uso en la preparación de yesos modificados, en donde el yeso resultante comprende de 0,01 a 1,0 por ciento en peso de alquilhidroxialquilcelulosa y/o hidroxialquilcelulosa preparada a partir de pelusas de semillas de algodón no procesado y de 0,0001 a 10 por ciento en peso de al menos un aditivo. La lista de aditivos específicos descritos genéricamente incluye, entre otros, gelatina.

Cuando las partículas de éter de celulosa incluidas en dichos morteros de yeso se vuelven solubles cuando se combinan con agua, la composición se espesa. Como consecuencia de dicho espesamiento, la fase acuosa tiende a no humedecer las partículas de yeso de manera uniforme. Dicha humectación no uniforme de las partículas de yeso puede causar la aglomeración de los componentes en la composición, dando como resultado la formación de defectos visuales tales como cúmulos, grumos o nódulos, conocidos colectivamente como estructuras aglomeradas, que se vuelven particularmente evidentes después de la aplicación de dichas composiciones a un sustrato que puede ser, o bien mediante pulverización en el caso de aplicación a máquina, o bien a mano. Dicha aglomeración puede proporcionar un acabado insatisfactorio a la composición endurecida y, en consecuencia, una vez identificado el problema, puede requerir la eliminación y la reelaboración intensiva de la composición de yeso húmedo para intentar eliminar o reducir dichas estructuras aglomeradas en la composición o alisar la superficie endurecida seca, por ejemplo, mediante lijado

El problema de la aglomeración en composiciones de yeso que comprenden éteres de celulosa se describe en el documento de patente WO 99/64368, en el que se usa un aditivo que consiste principalmente en éter de celulosa y pequeñas cantidades de ácido carboxílico polimerizado y un homopolímero o interpolímero de metacrilato o acrilato. Sin embargo, el uso de disoluciones acuosas de ácido carboxílico puede dar lugar a una degradación de la cadena del éter de celulosa inducida por el pH. El problema de la aglomeración también se describe en el documento de patente WO2009/018876, en el que una alquil hidroxialquilcelulosa se trata con un agente de reticulación, tal como monoaldehídos, dialdehídos, por ejemplo, glioxal, y compuestos de silicio. Sin embargo, la reacción de reticulación depende del pH de la composición resultante, induciendo un alto pH a una rápida escisión de la reticulación. Por

consiguiente, el pH de la composición debe controlarse cuidadosamente para que la reacción de reticulación se produzca en un período de tiempo adecuado para reducir la aglomeración.

5 Si bien el problema de la aglomeración en dichas composiciones de yeso y/o de relleno modificadas se aborda en cierta medida en las referencias anteriores de la técnica anterior, las soluciones presentadas por la técnica anterior se basan en las composiciones que tienen un pH alto o bajo, lo que puede ser perjudicial para la composición o idoneidad para la aplicación. Por consiguiente, sigue existiendo el deseo de obtener una reducción de la aglomeración dentro de las composiciones de yeso o de relleno que contienen éter de celulosa sin causar ningún efecto perjudicial significativo sobre el rendimiento o las propiedades de las composiciones de yeso que contienen éter de celulosa.

### Compendio de la invención

10 La presente invención en sus diversos aspectos es como se expone en las reivindicaciones anexas.

15 Según un primer aspecto, la presente invención proporciona un método para producir una composición de yeso o de relleno modificada que tiene aglomeración reducida en comparación con una composición de yeso o de relleno que comprende un éter de celulosa soluble en agua en una cantidad especificada X, en donde la cantidad especificada es de 0,1 a 1,0 por ciento en peso, basado en el peso seco total de dichos componentes de la composición, caracterizado porque dicho método comprende: formar un mortero seco que comprende aglutinante de yeso; éter de celulosa soluble en agua en una cantidad de X menos Y; y gelatina en una cantidad Y, en donde Y es de 0,02X a 0,30X; y combinar dicho mortero seco con agua para formar una composición de yeso o de relleno modificada, en donde dicho éter de celulosa es una alquilhidroxialquilcelulosa, una hidroxialquilcelulosa o una de sus mezclas.

20 Según un segundo aspecto, la presente invención proporciona un mortero seco que comprende aglutinante de yeso, éter de celulosa y gelatina para su uso en el primer aspecto de la presente invención, en donde dicha mezcla comprende del 0,1 al 1,0 por ciento en peso, basado en el peso total de dicho mortero seco, de una mezcla que consiste en éter de celulosa soluble en agua y gelatina, y en donde la relación en peso de éter de celulosa a gelatina es de 49:1 a 7:3, en donde dicho éter de celulosa es una alquilhidroxialquilcelulosa, una hidroxialquilcelulosa o una de sus mezclas.

25 Las composiciones de yeso y de relleno preparadas de acuerdo con la presente invención muestran una aglomeración relativamente reducida sin ningún efecto perjudicial significativo sobre el rendimiento o las propiedades de la composición. Además, las composiciones se pueden proporcionar a un pH de aproximadamente 7, superando así los problemas asociados con la particularidad de las composiciones de la técnica anterior, que se basan esencialmente en el uso de condiciones de pH alto o bajo para reducir la aglomeración.

### 30 Descripción detallada de la invención

35 Se ha descubierto sorprendentemente que la aglomeración en una composición de yeso o de relleno se reduce cuando del 2 al 30 por ciento en peso de una cantidad de éter de celulosa soluble en agua añadida normalmente a la composición para proporcionar propiedades deseables, por ejemplo, alta retención de agua y bajo asentamiento, es sustituida por gelatina sin causar un efecto perjudicial significativo sobre dichas propiedades deseables, siempre que la cantidad total de éter de celulosa soluble en agua y gelatina incluida dentro de dicha composición sea de 0,1 a 1,0 por ciento en peso, basada en el peso seco total de dichos componentes de la composición. Preferiblemente, la cantidad total de éter de celulosa soluble en agua y gelatina incluida dentro de dicha composición es de 0,1 a 0,5 por ciento en peso, incluso más preferiblemente de 0,15 a 0,4 por ciento en peso, basado en el peso seco total de dichos componentes de la composición. Se cree que dichas cantidades preferidas de éter de celulosa y gelatina proporcionan una buena reducción de la aglomeración en las composiciones de yeso o de relleno adecuadas para la aplicación con máquinas.

45 En la presente invención, una mezcla de éter de celulosa soluble en agua y gelatina está presente en una relación en peso de 7:3 a 49:1. Preferiblemente, el éter de celulosa y la gelatina están presentes en una relación en peso mayor que o igual a 3:1, más preferiblemente mayor que o igual a 4:1. Al mismo tiempo, el éter de celulosa y la gelatina están presentes preferiblemente en una relación en peso menor que o igual a 19:1, más preferiblemente menor que o igual a 9:1.

50 En el primer aspecto de la presente invención, se forma un mortero seco que comprende aglutinante de yeso, éter de celulosa soluble en agua en una cantidad de X menos Y, y gelatina en una cantidad Y, ambas cantidades son porcentajes en peso basados en el peso seco total de dicho mortero seco, en donde Y es de 0,02X a 0,30X. Preferiblemente, Y es mayor que o igual a 0,05X, más preferiblemente mayor que 0,1X. Al mismo tiempo, Y es preferiblemente menor que o igual a 0,25X, más preferiblemente menor que o igual a 0,2X.

55 Se cree que cualquier éter de celulosa que sea soluble en agua a 20°C es adecuado para su uso en la presente invención. En dichos compuestos, los grupos hidroxilo presentes en la celulosa pueden estar parcial o totalmente reemplazados por grupos -OR, en donde R se selecciona de un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), un grupo hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) y mezclas de los mismos. La presencia de una sustitución de alquilo en éteres de celulosa se describe convencionalmente mediante el DS, es decir, el número medio de grupos OH sustituidos por unidad de anhidroglucosa. Por ejemplo, una sustitución de metilo se especifica como DS (metilo) o DS (M). De manera similar, la presencia de

una sustitución de hidroxialquilo se describe convencionalmente por la MS, es decir, el número medio de moles del reactivo de esterificación que se unen de manera similar al éter por mol de unidades de anhidroglucosa. Por ejemplo, la eterificación con el óxido de etileno se indica como MS (hidroxietilo) o MS (HE) y la eterificación con óxido de propileno como MS (hidroxipropilo) o MS (HP). La determinación de DS y MS se efectúa mediante el método de Zeisel que se describe, por ejemplo, en P. W. Morgan, *Ind. Eng. Chem. Anal.* Ed. 18 (1946) 500-504, y R. U. Lemieux, C. B. Purves, *Can. J. Res. Secta. B* 25 (1947) 485-489.

Los éteres de celulosa adecuados para su uso en la presente invención se pueden preparar por métodos convencionales conocidos en la técnica. Típicamente, el procedimiento de producción comprende la etapa de activar la celulosa, por ejemplo, mediante tratamiento con un hidróxido de metal alcalino, antes de hacer reaccionar la celulosa activada con uno o más agentes eterificantes y lavar el éter de celulosa resultante en agua u otros licores de lavado como isopropanol, acetona, metiletilcetona o salmuera para eliminar los subproductos. Después de la etapa de lavado, el éter de celulosa, que puede estar en forma de gránulos, grumos y/o pasta, se separa del líquido de lavado por cualquier método convencional, por ejemplo, centrifugación, y tiene típicamente un contenido de humedad de 30 a 60 por ciento basado en el peso total del éter de celulosa húmedo. El éter de celulosa húmedo se somete luego a secado y molienda, lo que se puede llevar a cabo simultáneamente en una sola etapa del procedimiento, convencionalmente conocida como molienda en seco.

El éter de celulosa soluble en agua es preferiblemente una alquilhidroxialquilcelulosa, una hidroxialquilcelulosa o una alquilcelulosa, o una mezcla de dichos éteres de celulosa. Entre los ejemplos de compuestos de éter de celulosa adecuados para su uso en la presente invención se incluyen, por ejemplo, metilhidroxietilcelulosa (MHEC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC), hidroxietilcelulosa (HEC), etilhidroxietilcelulosa (EHEC), metiletilhidroxietilcelulosa (MEHEC), etilhidroxietilcelulosas hidrófobamente modificadas (HMEHEC), hidroxietilcelulosas hidrófobamente modificadas (HMHEC), sulfoetil metilhidroxietilcelulosas (SEMHEC), sulfoetil metilhidroxipropilcelulosas (SEMHP), y sulfoetil hidroxietilcelulosa (SEHEC). Todos estos compuestos son bien conocidos.

Preferiblemente, el éter de celulosa soluble en agua es una alquilhidroxialquilcelulosa, es decir, un compuesto a base de celulosa en el que los grupos hidroxilo están parcial o totalmente reemplazados por grupos -OR, en donde R representa un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), un grupo hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) y mezclas de los mismos porque los sustituyentes que tienen cadenas de alquilo de más de 6 carbonos de longitud tienden a impartir suficiente hidrofobicidad al éter de celulosa para hacer que el compuesto sea insoluble o sólo ligeramente soluble en agua. Preferiblemente, el grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) es un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>). Preferiblemente, el grupo hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) es un grupo hidroxialquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>). Más preferiblemente, el éter de celulosa se selecciona de metilhidroxietilcelulosa (MHEC), una etilhidroxietilcelulosa (EHEC), una metilhidroxipropilcelulosa (MHPC), una metiletilhidroxietilcelulosa (MEHEC), una metilhidroxietilhidroxipropilcelulosa (MHEHPC) y mezclas de las mismas. Más preferiblemente, el éter de celulosa se selecciona de MHEC y MHPC.

Aunque el grado de sustitución del éter de celulosa, calculado como la suma total de DS más MS, no se considera un factor crítico para proporcionar una reducción en la aglomeración, se cree que, en ausencia de gelatina, existe una relación inversa entre la tendencia a formar estructuras aglomeradas a medida que aumenta el grado de sustitución. Por lo tanto, es particularmente sorprendente que se observe una reducción de la aglomeración cuando se agrega un éter de celulosa que tiene una baja DS y/o MS a una composición a base de yeso o de relleno. En una realización preferida, el éter de celulosa usado en la presente invención tiene una DS menor que 2. Al mismo tiempo, la DS es preferiblemente mayor que 1. Preferiblemente, la MS es menor que 1. Al mismo tiempo, mientras la MS puede ser 0, la MS es preferiblemente mayor que o igual a 0,01. En una realización más preferida, el grado combinado de sustitución de alquilo e hidroxialquilo dentro del éter de celulosa, es menor que o igual a 2,0, más preferiblemente menor que o igual a 1,9. En una realización aún más preferida, el éter de celulosa se selecciona de una metilhidroxietilcelulosa que tiene un grado combinado de sustitución alquilo e hidroxialquilo menor que o igual a 1,88, una metilhidroxipropilcelulosa que tiene un grado combinado de sustitución alquilo e hidroxialquilo menor que o igual a 1,99, y combinaciones de las mismas.

Aunque la morfología de la partícula de éter de celulosa no se considera un factor crítico para proporcionar una reducción de la aglomeración, se cree que, en ausencia de gelatina, hay una mayor tendencia a formar estructuras aglomeradas a medida que disminuyen las dimensiones de las partículas de éter de celulosa. Una indicación de las dimensiones de las partículas del éter de celulosa utilizado en la presente invención, se puede registrar como el diámetro de la partícula (DOP) y/o el diámetro de un círculo de área de proyección equivalente (EQPC). Las partículas de éter de celulosa que tienen una morfología deseada se pueden preparar variando la temperatura y/o controlando el contenido de humedad de las partículas de éter de celulosa lavadas, antes del inicio de un procedimiento de molienda en seco. Alternativamente, o más bien además de esto, la morfología del éter de celulosa se puede controlar mediante el ajuste de las condiciones de secado y molienda, tales como la temperatura y la velocidad de la molienda.

El DOP se mide mediante un sistema de análisis de imágenes a alta velocidad que combina el análisis de formas y los tamaños de partículas. Este método de análisis de imagen específico se describe en: W. Witt, U. Köhler, J. List, *Current Limits of Particle Size and Shape Analysis with High Speed Image Analysis*, PARTEC 2007. Se define el diámetro medio de partícula DOP (50,3) de la siguiente manera: todas las distribuciones de tamaño de partícula, por ejemplo, el DOP se puede visualizar y aplicar como distribución de número (0), longitud (1), área (2) o volumen (3). La distribución de volumen del DOP se calcula como la distribución acumulada Q<sub>3</sub>. La distribución de volumen dentro del

valor de diámetro de partícula DOP (50,3) se designa por el número 3 después de la coma. La designación 50, que refleja el valor mediano, denota que el 50% del diámetro de la distribución de partículas es menor que el valor dado en  $\mu\text{m}$  y que el 50% es mayor. El programa informático analizador de imágenes calcula el valor DOP del 50%. Un sistema de análisis de imágenes de alta velocidad está disponible comercialmente en Sympatec GmbH, Clausthal Zellerfeld, Alemania, como el sistema de análisis dinámico de imágenes (DIA) QICPIC™. Dicho sistema analiza la forma de las partículas y tiene en cuenta la forma potencial no uniforme de las partículas. Por lo tanto, proporciona una medición más precisa de los tamaños de partículas reales que otros métodos. El sistema DIA QICPIC™ es descrito con detalle por Witt, W., Köhler, U., List, J.: *Direct Imaging of very fast Particles Opens the Application of Powerful (dry) Dispersion for Size and Shape Characterisation*, PARTEC 2004, Nuremberg Alemania.

El EQPC se mide mediante un sistema de análisis de imágenes de alta velocidad que combina el análisis de formas y tamaños de partículas. Este método de análisis de imagen específico es descrito con más detalle por Witt, W., Köhler, U., List, J.: *Direct Imaging of very fast Particles Opens the Application of Powerful (dry) Dispersion for Size and Shape Characterisation*, PARTEC 2004, Nuremberg, Alemania. El EQPC (50,3) es el diámetro medio de un círculo de área de proyección equivalente y se define de la siguiente manera: todas las distribuciones de tamaño de partícula, por ejemplo, el EQPC se puede visualizar y aplicar como distribución de número (0), longitud (1), área (2) o volumen (3). La distribución de volumen del EQPC se calcula como la distribución acumulada  $Q_3$ . La distribución del volumen dentro del diámetro de un valor de círculo de área de proyección equivalente EQPC (50,3) se designa por el número 3 después de la coma. La designación 50, que refleja el valor mediano, denota que el 50% del EQPC de la distribución de partículas es más pequeño que el valor dado en  $\mu\text{m}$  y que el 50% es mayor. El programa informático del analizador de imágenes calcula el valor del 50% de EQPC.

El éter de celulosa usado en la presente invención tiene preferiblemente un DOP (50,3) de al menos 25  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de al menos 30  $\mu\text{m}$ . El éter de celulosa tiene preferiblemente un DOP (50,3) menor que o igual a 45  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menor que o igual a 40  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menor que o igual a 37  $\mu\text{m}$ , e incluso más preferiblemente menor que o igual a 35  $\mu\text{m}$ .

El éter de celulosa usado en los métodos de la presente invención tiene preferiblemente un EQPC (50,3) de al menos 65  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de al menos 70  $\mu\text{m}$ . El éter de celulosa tiene preferiblemente un EQPC (50,3) menor que o igual a 100  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menor que o igual a 90  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menor que o igual a 80  $\mu\text{m}$ , e incluso más preferiblemente menor que o igual a 75  $\mu\text{m}$ .

Aunque el grado de viscosidad del éter de celulosa usado en la presente invención no se considera un factor crítico para proporcionar una reducción de la aglomeración, se cree que, en ausencia de gelatina, hay una mayor tendencia a formar estructuras aglomeradas a medida que aumenta el grado de viscosidad. El grado de viscosidad del éter de celulosa, medido como una disolución acuosa al 2% a 20 °C usando un viscosímetro de tubo Ubbelohde, es preferiblemente mayor que o igual a 1.000 mPa s, más preferiblemente mayor que o igual a 2.000 mPa s. Al mismo tiempo, el grado de viscosidad es preferiblemente menor que o igual a 500.000 mPa s, más preferiblemente menor que o igual a 300.000 mPa s.

Las composiciones de mortero seco, yeso y relleno modificadas de la presente invención comprenden yeso, éter de celulosa y gelatina. Todas estas composiciones de mortero, yeso y relleno contienen yeso en una cantidad no menor que 10 por ciento en peso, preferiblemente de al menos 40 por ciento en peso, más preferiblemente de al menos 60 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente de al menos 80 por ciento en peso, basado en el peso seco total de sus componentes. Además del yeso, el éter de celulosa y la gelatina, las composiciones de mortero seco, yeso y relleno de la presente invención pueden comprender uno o más aditivos seleccionados entre agentes espesantes orgánicos o inorgánicos y/o agentes de retención de agua secundarios, agentes antipandeo, agentes inclusores de aire, agentes humectantes, antiespumantes, superplastificantes, dispersantes, agentes complejantes de calcio, retardantes, aceleradores, repelentes al agua, polvos poliméricos redispersables en agua, biopolímeros y fibras, todos ellos bien conocidos en la técnica y están disponibles en distribuidores comerciales. Dichos aditivos adicionales también se pueden mezclar con la mezcla exenta de yeso de la presente invención.

Algunas realizaciones de la invención se describirán ahora con más detalle sólo a modo de ilustración. Todas las relaciones, partes y porcentajes se expresan en peso seco, a menos que se especifique lo contrario, y todos los componentes son de buena calidad comercial, a menos que se especifique lo contrario. Las abreviaturas utilizadas en los ejemplos y tablas se enumeran a continuación junto con sus descripciones correspondientes:

MHEC: hidroxietilmetilcelulosa disponible comercialmente de Dow Wolff Cellulosics GmbH como WALOCEL™ MKX 40000 PF 01.

MHPC: hidroxipropilmetilcelulosa disponible comercialmente de Dow Wolff Cellulosics GmbH como METHOCEL™ 254.

Mortero: material base de yeso en aerosol genérico disponible de Knauf Gips KG.

Gelatina: polvo de gelatina semigranulada disponible comercialmente de Caesar & Loretz GmbH.

## Ejemplos

La reducción de la aglomeración tras la sustitución de una cantidad específica de éter de celulosa con una combinación de éter de celulosa y gelatina se demostró probando varias composiciones de yeso que comprendían cantidades variables de MHEC o MHPC en combinación con gelatina.

### 5 Preparación de mortero

A lo largo de los siguientes ejemplos, el mortero se combinó con éter de celulosa (MHEC o MHPC) y, cuando fue necesario, gelatina en una bolsa de polietileno de 3 litros que posteriormente se cerró herméticamente y se agitó manualmente durante un período de tres minutos para formar morteros secos modificados homogéneos.

### Análisis morfológico de partículas

10 El tamaño de partícula DOP (50,3) de las partículas de éter de celulosa utilizadas en los presentes ejemplos se midió utilizando el sistema de análisis de imágenes directo (DIA) QICPIC™ descrito con detalle por Witt, W., Köhler, U., List, J.: *Direct Imaging of very fast Particles Opens the Application of Powerful (dry) Dispersion for Size and Shape Characterisation*, PARTEC 2004, Nuremberg, Alemania. Cuando fue necesario, el tamaño de partícula DOP (50,3) se modificó ajustando la temperatura y/o el contenido de humedad del éter de celulosa antes del inicio de la molienda en seco.

15 El tamaño de partícula de EQPC (50,3) de las partículas de éter de celulosa utilizadas en los presentes ejemplos se midió de acuerdo con el método descrito por Witt, W., Köhler, U., List, J.: *Direct Imaging of very fast Particles Opens the Application of Powerful (dry) Dispersion for Size and Shape Characterisation*, PARTEC 2004, Nuremberg, Alemania. Cuando fue necesario, se modificó el tamaño de partícula de EQPC (50,3) ajustando la temperatura y/o el contenido de humedad del éter de celulosa antes del inicio de la molienda en seco.

### Evaluación de Retención de Agua y Viscosidad.

La retención de agua y el asentamiento, es decir, una indicación de la viscosidad, de las composiciones de yeso resultantes se determinaron en un ensayo combinado. Para cada ensayo, se preparó una composición de mortero seco modificado al menos 24 horas antes del comienzo del procedimiento de ensayo mediante la combinación de 700 g de yeso (medido con una precisión de  $\pm 0,1$  g) con las cantidades deseadas (con una precisión de  $\pm 0,001$  g) de éter de celulosa y, cuando fuese necesario, gelatina, como se ha descrito anteriormente.

El procedimiento de ensayo se inició mediante la adición de una composición de mortero seco modificado con un peso inicial conocido de agua ( $20\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ ) en condiciones de mezclado mecánico a baja velocidad en un mezclador de laboratorio durante un período de quince segundos, antes de que la velocidad de mezclado se incrementara durante un período adicional de veinte segundos (EN 196 y DIN 1164).

Una parte de la composición de yeso resultante se vertió posteriormente en un molde de anillo frustocónico en húmedo colocado sobre una placa de vidrio horizontal. El molde tenía las siguientes dimensiones internas: diámetro inferior: 100 mm; diámetro superior: 70 mm; Altura: 60 mm. La composición de yeso se compactó luego para minimizar el aire atrapado antes de eliminar el exceso de yeso con una regla de acero. A continuación, dentro de un período de sesenta segundos después de finalizar el procedimiento de agitación, el molde se agitó quince veces antes de levantarlo verticalmente para separarlo de la placa de vidrio y obtener un trozo de yeso. Una vez que el trozo de yeso se asentó en la placa, el diámetro del trozo de yeso se midió en cuatro puntos con una precisión de  $\pm 1$  mm, representando la media de los cuatro valores el asentamiento estándar de la composición de yeso. Siempre y cuando se obtenga un asentamiento estándar aceptable de  $170 \pm 5$  mm, se puede registrar la retención de agua de la composición de yeso. Sin embargo, si el asentamiento estándar se sitúa fuera de este valor, el ensayo se repite utilizando un volumen diferente de agua hasta que se registre un asentamiento estándar aceptable.

Con el fin de medir la retención de agua de la composición de yeso, se vertió un peso conocido de la misma composición de yeso resultante en un aparato que comprendía un molde de anillo cilíndrico (diámetro interno 90 mm, altura 15 mm) situado en la parte superior de una pila de papeles de filtro de peso conocido, en donde la hoja superior de la pila fue una hoja seca única de papel de filtro de calidad 0980/1 y las hojas subsiguientes fueron de papel de filtro de celulosa de calidad 2294 (8-15  $\mu\text{m}$ ), ambas calidades de papel de filtro están disponibles comercialmente de Whatman®. La composición presente dentro del molde se cubrió luego con papel aluminio y se dejó durante un período de 60 minutos, cuando se retiraron y pesaron las hojas de papel de filtro.

El factor agua a sólido de la composición de yeso resultante ( $\frac{W}{S}$ ) y el porcentaje de retención de agua ("WRV"), es decir, la cantidad de agua retenida en la composición en el molde de anillo cilíndrico después de 60 minutos, se calcularon luego de la siguiente manera:

$$\frac{W}{S} = \frac{\text{cantidad inicial de agua (g)}}{\text{cantidad de mortero seco modificado (g)}}$$

$$WRV = 100 - \frac{100A(1 + \frac{W}{S})}{\frac{W}{S} B}$$

en la que:

A = peso (en gramos) de agua absorbida por las hojas de papel de filtro (es decir, el peso de los papeles de filtro después de 60 minutos menos el peso seco conocido de los papeles de filtro); y

5 B = el peso (en gramos) de la composición de yeso resultante dentro del molde de anillo cilíndrico al inicio del ensayo.

Un WRV mínimo de 75 a 60 minutos se considera aceptable para los fines de estos ensayos.

### Ejemplo 1

10 Los resultados de los ensayos que muestran el efecto de MHEC y los aditivos de gelatina en el asentamiento, la retención de agua y la aglomeración de las composiciones de yeso se muestran a continuación en la Tabla 1. En cada ensayo, se preparó una composición de mortero seco modificado al menos 24 horas antes del comienzo del procedimiento de ensayo al combinar 400 g de yeso (medido con una precisión de ± 0,1 g) con la cantidad indicada (con una precisión de ± 0,001 g) de MHEC con un tamaño de partícula DOP (50,3) de 46,6 µm y un tamaño de partícula EQPC (50,3) de 94,4 µm y, cuando fue necesario, gelatina.

15 El procedimiento de ensayo de aglomeración se inició mediante la adición durante un período de treinta segundos de la composición de mortero seco modificado al agua (20 °C ± 1 °C) para proporcionar una composición de yeso con una  $\frac{W}{S}$  de 0,75 y permitir que la mezcla se empapara otros treinta segundos. La mezcla empapada se sometió luego a un mezclamiento mecánico a baja velocidad en un mezclador de laboratorio durante otros treinta segundos antes de ser transferida a un área de 1.800 cm<sup>2</sup> de placa de yeso. Luego, se agitó la placa de yeso para que la mezcla aplicada rellenara uniformemente el área hasta un espesor de aproximadamente 3 mm, sin utilizar ninguna herramienta para ayudar a la nivelación. El yeso se dejó reposar durante un período de 24 a 48 horas antes de contar y notar el número de grumos en la Tabla 1.

**Tabla 1**

Ejemplo	MHEC %	Gelatina %	Asentamiento (mm)	WRV (60 min)	MHEC: Gelatina	Total de grumos
1,1	0,24	0,0	166	82,5	—	11
1,2	0,228	0,012	168	81,7	19:1	3
1,3	0,216	0,024	170	80,5	9:1	4
1,4	0,192	0,048	171	78,7	4:1	5
1,5	0,168	0,072	169	78,6	7:3	2
1,6	0,24	0,024	170	82,0	91:9	8

25 Es evidente en la comparación del Ejemplo 1,1, que contiene 0,24% de éter de celulosa y 0% de gelatina, con los Ejemplos 1,2 a 1,5, en los cuales entre el 5 y el 30% del éter de celulosa incluido en el Ejemplo 1,1 se ha sustituido por gelatina, que esa aglomeración, es decir, la formación de grumos, se reduce mediante la sustitución de hasta el 30% del éter de celulosa por gelatina. Además, estos datos indican que dicha sustitución del éter de celulosa por gelatina no produce un efecto adverso significativo sobre el asentamiento y/o la retención de agua, en relación con el Ejemplo 1,1. Sin embargo, la comparación del Ejemplo 1,1 con el Ejemplo 1,6, que incorpora gelatina en una cantidad de aditivo al éter de celulosa incluido en el Ejemplo 1,1, muestra que la reducción de la aglomeración observada en los Ejemplos 1,2 a 1,5, es decir, cuando el éter de celulosa se sustituye en parte por gelatina, no se observa en la misma medida cuando la gelatina se incorpora a un mortero seco además de la cantidad deseada de éter de celulosa.

**Ejemplo 2**

Los resultados de los ensayos que muestran el efecto de MHPC y los aditivos de gelatina sobre el asentamiento, la retención de agua y la aglomeración de las composiciones de yeso se muestran a continuación en la Tabla 2. Cada ensayo se llevó a cabo según el Ejemplo 1, excepto que se usó MHPC con un tamaño de partícula DOP (50,3) de 31,4  $\mu\text{m}$  y un tamaño de partícula EQPC (50,3) de 87,4  $\mu\text{m}$ , en lugar de MHEC, y la composición de yeso resultante tuvo un  $\frac{w}{s}$  de 0,63.

**Tabla 2**

Ejemplo	MHPC % en peso	Gelatina % en peso	Asentamiento / consistencia (mm)	WRV (60 min)	MHPC: Gelatina	Total de grumos
2,1	0,24	0,0	177	92,9	—	9
2,2	0,228	0,012	177	90,6	95:5	6
2,3	0,216	0,024	178	93,5	9:1	6
2,4	0,192	0,048	174	91,7	8:2	3
2,5	0,168	0,072	176	92,2	70:30	2
2,6	0,24	0,024	177	90,4	91:9	9

Similar al Ejemplo 1, es evidente al comparar el Ejemplo 2,1 con los Ejemplos 2,2 a 2,5, que la aglomeración se reduce mediante la sustitución de hasta un 30% de éter de celulosa por gelatina. Además, estos datos indican que dicha sustitución de gelatina no produce un efecto adverso significativo sobre el asentamiento y/o la retención de agua. Sin embargo, la comparación del Ejemplo 2,1 con el Ejemplo 2,6, que incorpora gelatina en una cantidad de aditivo al éter de celulosa incluido en el Ejemplo 2,1, muestra que la reducción de la aglomeración observada en los Ejemplos 2,2 a 2,5 no se muestra cuando la gelatina se incorpora a un mortero seco en además de la cantidad deseada de éter de celulosa.

**Ejemplo 3**

Los resultados de los ensayos que muestran el efecto del tamaño de partícula del éter de celulosa en la aglomeración de las composiciones de yeso se muestran a continuación en la Tabla 3. En este ejemplo, las partículas de MHEC que tienen los tamaños de partícula DOP (50,3) deseados se prepararon ajustando la temperatura y el contenido de humedad del éter de celulosa antes del inicio de la molienda en seco. En cada ensayo, se combinaron morteros que comprendían 0,24% en peso de MHEC con agua para proporcionar una composición de yeso que tenía un  $\frac{w}{s}$  de 0,75. Las composiciones de yeso resultantes luego se aplicaron por pulverización a una superficie de ladrillo vertical de aproximadamente 2 x 3 m<sup>2</sup> utilizando una máquina de pulverización de yeso PFT G4 estándar. La calidad del acabado de yeso fue visualmente observada por un aplicador experto después de nivelar la composición de yeso y se le asignó una calificación global que osciló entre 1 ("muy bueno") y 5 ("totalmente inaceptable"). La puntuación final de calificación tomó en consideración tanto el tamaño como la frecuencia de las estructuras aglomeradas observables en la superficie enyesada.

**Tabla 3**

Ejemplo	Tamaño de partícula de MHEC (DOP(50, 3))	Calificación de grumos
3,1	52	1,5
3,2	45	2,5
3,3	40	5
3,4	37	5

Es evidente a partir de los datos anteriores que cada composición de yeso sometida a ensayo sufrió en cierta medida la aglomeración que se hizo evidente después de la aplicación y la nivelación. Además, es evidente que el problema de la aglomeración se puede exacerbar gravemente por el uso de compuestos de éter de celulosa con pequeños tamaños de partículas como aditivos de retención de agua. En particular, cabe resaltar que se observó un aumento

significativo en el tamaño y/o la frecuencia de las estructuras aglomeradas al agregar éter de celulosa con un tamaño de partícula DOP (50,3) por debajo de 45  $\mu\text{m}$ , calificándose las composiciones de yeso que comprendían éter de celulosa con un tamaño de partícula DOP (50,3) menor que o igual a 40  $\mu\text{m}$ , como totalmente inaceptables.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para producir una composición de yeso o de relleno modificada que tiene aglomeración reducida en comparación con una composición de yeso o de relleno que comprende un éter de celulosa soluble en agua en una cantidad especificada X, en donde la cantidad especificada es de 0,1 a 1,0 por ciento en peso, basado en el peso seco total de dichos componentes de la composición, caracterizado porque dicho método comprende:
- a) formar un mortero seco que comprende aglutinante de yeso; éter de celulosa soluble en agua en una cantidad de X menos Y; y gelatina en una cantidad Y, en donde Y es de 0,02X a 0,30X; y
- b) combinar dicho mortero seco con agua para formar una composición de yeso o de relleno modificada, en donde dicho éter de celulosa es una alquilhidroxialquilcelulosa, una hidroxialquilcelulosa o una mezcla de las mismas.
- 10 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha alquilhidroxialquilcelulosa se selecciona de una metilhidroxietilcelulosa (MHEC), una etilhidroxietilcelulosa (EHEC), una metilhidroxipropilcelulosa (MHPC), una metiletilhidroxietilcelulosa (MEHEC), una metilhidroxietilhidroxipropilcelulosa (MHEHPC) y mezclas de las mismas.
- 15 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde cuando dicho éter de celulosa es una alquilhidroxialquilcelulosa, teniendo dicha alquilhidroxialquilcelulosa una DS(alquilo) de > 1 a 1,99 y una MS(hidroxialquilo) de 0,01 a < 1, siempre que el total de DS más MS sea menor que o igual a 2,0.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho éter de celulosa tiene un diámetro medio de partícula DOP (50,3) de 25 µm a 45 µm.
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho éter de celulosa tiene un diámetro medio de partícula del círculo de partículas equivalente EQPC (50,3) de 65 µm a 100 µm.
- 20 6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho éter de celulosa tiene un grado de viscosidad de 1.000 a 500.000 mPa s, medido como una disolución acuosa al 2 % a 20 °C usando un viscosímetro de tubo Ubbelohde.
- 25 7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la cantidad total de éter de celulosa y gelatina presente en dicha composición de yeso o de relleno modificada es de 0,1 a 0,5 por ciento en peso, basado en el peso seco total de dicha composición.
8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho mortero seco comprende yeso en una cantidad no inferior a 10 por ciento en peso, basado en el peso seco total de sus componentes.
- 30 9. Un mortero seco que comprende aglutinante de yeso, éter de celulosa y gelatina para su uso en un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho mortero seco comprende de 0,1 a 1,0 por ciento en peso, basado en el peso total de dicho mortero seco, de una mezcla que consiste en éter de celulosa y gelatina, en donde la relación en peso de éter de celulosa a gelatina es de 49:1 a 7:3, y en donde dicho éter de celulosa es una alquilhidroxialquilcelulosa, una hidroxialquilcelulosa o una mezcla de las mismas.