

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034809**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.24

(51) Int. Cl. **C04B 28/14** (2006.01)
C04B 40/00 (2006.01)

(21) Номер заявки
201891082

(22) Дата подачи заявки
2016.09.09

(54) **ДОБАВКА ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ГИПСА**

(31) **10 2015 015 300.5**

(32) **2015.11.30**

(33) **DE**

(43) **2018.10.31**

(86) **PCT/EP2016/001522**

(87) **WO 2017/092837 2017.06.08**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КНАУФ ГИПС КГ (DE)

(72) Изобретатель:
Кёлер Юлиане, Колер Верена (DE)

(74) Представитель:
Воль О.И., Фелицына С.Б. (RU)

(56) CN-A-105804357

JP-A-2000211961

CN-A-104446245

US-A1-2006288912

CN-A-104446608

HORVATH, I. ET AL.: "Process for production of portland cement with modified binding stability and rigidity", CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 24, 11 December 1989 (1989-12-11), page 263, XP000181244, ISSN: 0009-2258, abstract

US-A1-2006048680

CN-B-102276227

(57) Изобретение относится к добавкам для получения формованных изделий из гипса, где формованные изделия из гипса содержат указанные добавки, и к способам получения таких формованных изделий из гипса. Добавка включает борную кислоту и/или соли борной кислоты, винную кислоту и/или соли винной кислоты и цемент.

B1

034809

034809

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к добавке для строительных материалов из гипса. В частности, изобретение относится к добавке к строительным материалам из гипса, что увеличивает устойчивость против провисания и сопротивление разрыву строительных материалов из гипса.

Уровень техники

Из предшествующего уровня техники известны добавки, повышающие устойчивость против провисания формованных изделий из гипса, в частности гипсовых плит. Явление ползучести в случае гипсовых плит, особенно во влажных условиях, то есть, например, при высокой влажности воздуха, известно уже давно. В качестве примера, в документе DE 1771017 B2 описано использование винной кислоты для уменьшения ползучести формованных изделий из гипса. Улучшенные результаты достигаются с помощью полифосфатов, в частности, с STMP (триметафосфат натрия), например, см. документ WO 99/08978.

Кроме того, из уровня техники известны комбинации различных реагентов. Например, в патенте США № 2006/0048680 A1 описано использование комбинации винной кислоты с борной кислотой или боратами в качестве добавки для повышения устойчивости против провисания. Кроме того, могут использоваться фосфаты щелочных металлов или фосфаты щелочно-земельных металлов, например STMP.

Краткое изложение изобретения

Целью изобретения является разработка дополнительной добавки для улучшения устойчивости против провисания формованных изделий из гипса, при этом устойчивость против провисания формованных изделий из гипса должна быть, по меньшей мере, столь же хорошей, как у формованных изделий из гипса, которые содержат STMP в качестве добавки для улучшения устойчивости против провисания. Кроме того, предложены формованные изделия из гипса, а также способ изготовления формованных изделий из гипса этого типа, причем упомянутые изделия из гипса совсем не содержат STMP, однако устойчивость гипса против провисания, по меньшей мере, такая же, как у формованных изделий из гипса, изготовленных с использованием STMP.

Эта цель достигается с помощью добавки по пункту 1 формулы изобретения, формованного изделия из гипса по пункту 7, и способа получения формованного изделия из гипса по пункту 8. Особенности предпочтительных вариантов осуществления изобретения описаны в соответствующих зависимых пунктах формулы изобретения.

Термин "добавка" используется как охватывающий термин для составных частей гипсовой суспензии, которые положительно влияют на устойчивость против провисания готового изделия из гипса. Добавка необязательно должна быть приготовленной заранее смесью, и вместо этого отдельные компоненты могут также добавляться индивидуально к гипсовой суспензии.

Соответственно, добавка для получения формованных изделий из гипса включает борную кислоту и/или соли борной кислоты, винную кислоту и/или соли винной кислоты и цемент. Можно продемонстрировать, что по существу известные вещества, содержащие борную кислоту, бораты, винную кислоту и тартраты (соли винной кислоты), имеют улучшенный эффект в отношении устойчивости против провисания при сочетании с цементом.

Борная кислота или бораты, то есть соли борной кислоты, могут содержаться в добавке в количестве от 0,01 до 0,15 мас.% относительно количества прокаленного гипса, в котором используется добавка. Также возможны большие количества борной кислоты или боратов, но их избегают из-за необходимости декларации в соответствии с Регламентом Европейского союза REACH. Таким образом, добавка предпочтительно содержит от 0,01 до 0,1 мас.% борной кислоты или боратов по отношению к количеству прокаленного гипса.

В соответствии с особенно предпочтительным вариантом осуществления в качестве винной кислоты используют рацемат винной кислоты, то есть, смесь D- и L-винной кислоты. Рацемат винной кислоты является выгодным вариантом винной кислоты с точки зрения стоимости. Винная кислота и/или соли винной кислоты содержатся в добавке в количестве от 0,01 до 0,1 мас.% относительно количества прокаленного гипса, в котором они используются. Добавка предпочтительно содержит от 0,01 до 0,03 мас.% винной кислоты /тартрата или борной кислоты /бората.

Например, в качестве цемента можно использовать портланд-цемент. В соответствии с одним вариантом осуществления изобретения цемент содержится в количестве от 0,05 до 0,5 мас.%, предпочтительно от 0,08 до 0,25 мас.% относительно количества прокаленного гипса, в котором используется добавка.

Изобретение также относится к формованным изделиям из гипса, в частности к гипсовым плитам, таким как гипсокартонные плиты, которые были получены из суспензии, состоящей, по меньшей мере, из прокаленного гипса, воды и добавки для производства формованных изделий из затвердевшего гипса (для улучшения устойчивости против провисания). Добавка включает в себя или содержит вышеописанные вещества, в частности борную кислоту и/или соли борной кислоты, винную кислоту и/или соли винной кислоты и цемент.

Изобретение дополнительно относится к способу получения формованного гипсового изделия, в частности гипсокартона, включающему стадии смешивания прокаленного гипса с водой и добавкой, формования изделия из гипса и, необязательно, сушку формованного гипсового изделия для получения формованного изделия из затвердевшего гипса (для улучшения устойчивости против провисания). До-

бавка содержит вышеуказанные компоненты, в частности борную кислоту и/или соли борной кислоты, винной кислоты и/или соли винной кислоты и цемент.

Далее изобретение будет объяснено более подробно на основе типичных вариантов осуществления.

Испытания на конвейерной линии проводят с добавками различного состава, для улучшения устойчивости против провисания гипсокартона. Полученные гипсокартоны состоят из вспененного гипсового сердечника, который заключен в картонную сетку. Плиты изготавливают обычным способом, то есть гипсовую суспензию сначала получают из бета-гемигидрата, воды, соответствующей добавки и дополнительных добавок, в частности ускорителя и вспененного раствора поверхностно-активного вещества. Поскольку винная кислота, а также борная кислота оказывают замедляющее действие на скорость схватывания гипсовой суспензии, добавляемое количество ускорителя устанавливается таким образом, чтобы получить приблизительно постоянное время схватывания для различных суспензий. В качестве ускорителя используется мелкозернистый, то есть порошкообразный дигидрат сульфата калия. Выбор ускорителя не является критическим в пределах объема изобретения, и поэтому могут также использоваться другие ускорители, с которыми знакомы специалисты в этой области техники. Кроме гипсового сердечника, на заднюю часть видимой стороны картонной сетки дополнительно наносят тонкий сжатый слой гипса. Часть суспензии, полученной, как описано выше, транспортируется с помощью насоса предварительного сжатия, где пена разрушается контролируемым образом. Заднюю часть картонной сетки наносят непосредственно на суспензию основного слоя. Как тонкий гипсовый слой, так и основной слой имеют одинаковый состав, но отличаются плотностью.

С целью определения провисания произведенного гипсокартона, образцы размером 10 см × 67 см были вырезаны из гипсокартона в заданных точках листа, см. фиг. 1. Для каждого испытуемого листа вырезают три продольных образца (RL = правый продольный, ML = средний продольный и LL = левый продольный) и три поперечных образца (RQ = правый поперечный, MQ = средний поперечный и LQ = левый поперечный). Продольные образцы вырезают из испытуемого листа, таким образом, чтобы их протяженная сторона соответствовала направлению производства листа. Поперечные образцы вырезают из испытуемого листа, таким образом, чтобы их протяженная сторона была расположена перпендикулярно направлению производства листа. В каждом случае, один образец (ML, MQ) был взят из середины листа, то есть на равном расстоянии от двух продольных краев листа, и один образец в каждом случае (LL, LQ и RL, RQ) был взят из области листа, расположенной ближе к левому или правому краю соответственно. Затем таким образом вырезанные и поставленные на продольную кромку образцы высушивают в сушильном шкафу до достижения постоянного веса, и определяют нулевое значение провисания (начальное провисание) с помощью точного датчика глубины в середине образца.

Образцы поддерживаемые на кромке (расстояние между опорами: 60 см), выдерживали в климатической камере при $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и относительной влажности $90 \pm 1\%$ в течение 7 дней. Затем провисание снова определяли способом, описанным выше, и находили абсолютное значение путем вычитания начального провисания. В каждом случае усреднялись значения трех продольных образцов и значения трех поперечных образцов для листа.

В первом испытании провисание гипсокартона, содержащего исключительно STMP в качестве добавки (стандарт STMP, L1), сравнивали с листами гипсокартона, содержащими смесь STMP, борной кислоты и цемента (внутренний стандарт, L0), поскольку эта смесь обычно используется на конвейерной линии, используемой при испытании. Было обнаружено, что провисание листов внутреннего стандарта (смесь добавок, образованная из 0,022 мас.% СТМ, 0,05 мас.% борной кислоты и 0,1 мас.% цемента относительно количества использованного прокаленного гипса) была немного меньше, чем для стандарта STMP, но все еще находился в пределах диапазона ошибок провисания листов со стандартом STMP (0,022% по весу STMP), и поэтому внутренний стандарт можно было использовать аналогично стандарту STMP.

Кроме того, для сравнения исследован лист без добавки, улучшающей устойчивость против провисания (без добавки, L2). Установлено, что провисание листа без добавки оказалось в пять раз больше, чем при использовании стандарта STMP или внутреннего стандарта. Результаты испытаний обобщены в табл. 1.

Таблица 1

Образец	Направление	Провисание (мм)	Среднее провисание (мм)
L0 (внутренний стандарт, STMP, борная кислота, цемент)	продольное	RL	2,25
		ML	2,34
		LL	2,44
	поперечное	RQ	3,083
		MQ	3,11
L1 (стандарт STMP)	продольное	LQ	2,71
		RL	2,17
		ML	2,14
	поперечное	LL	2,37
		RQ	3,43
		MQ	3,46
L2 (без добавки)	продольное	LQ	3,06
		RL	8,93
		ML	8,72
	поперечное	LL	8,35
		RQ	14,61
		MQ	15,31
	LQ	14,56	

В табл. 2 показаны результаты испытаний провисания на листах, содержащих различные известные добавки, индивидуально и в двухсторонних комбинациях. Здесь в качестве добавки использовали 0,022 мас.% винной кислоты (L3) или 0,022 мас.% винной кислоты и 0,1 мас.% цемента (L4), или 0,05 мас.% борной кислоты и 0,1 мас.% цемента (L5). Данные показывают, что ни для одной из этих комбинаций не достигается уровень результатов для STMP или внутреннего стандарта. В частности, сочетание борной кислоты и цемента не дает приемлемых значений в отношении прогиба образцов листа после хранения в климатической камере.

Таблица 2

Образец	Направление	Провисание (мм)	Среднее провисание (мм)
L3 (винная кислота)	продольное	RL	3,9
		ML	3,94
		LL	3,96
	поперечное	RQ	6,25
		MQ	6,08
L4 (винная кислота, цемент)	продольное	LQ	5,61
		RL	3,79
		ML	3,81
	поперечное	LL	3,67
		RQ	5,68
		MQ	5,45
L5 (борная кислота, цемент)	продольное	LQ	5,46
		RL	6,21
		ML	6,24
	поперечное	LL	6,33
		RQ	9,57
		MQ	9,58
	LQ	9,03	

Комбинации согласно изобретению из борной кислоты, винной кислоты и цемента, а также конкретные значения провисания для этих комбинаций можно найти в таблице 3. Поскольку это испытание проводили в другой день по сравнению с испытаниями, рассмотренными выше, снова измеряли описанные листы со стандартными добавками.

В испытаниях образцов L10-L12 количество винной кислоты изменялось при постоянном количестве борной кислоты и цемента. Во всех трех тестах 0,05 мас.% борной кислоты и 0,1 мас.% цемента использовали в каждом случае относительно количества использованного прокаленного гипса. Количество винной кислоты варьировало от 0,011 до 0,033 мас.%. Провисание было самым низким как в продольном, так и в поперечном направлении для количества 0,022 мас.% винной кислоты (L11). Эти образцы продемонстрировали самое низкое измеренное значение провисания в серии испытаний.

В образцах L14 и L15 содержание винной кислоты (0,022 мас.%) и содержание цемента (0,1 мас.%) поддерживали постоянным. Содержание борной кислоты составляло 0,025 мас.% для L14 и 0,075 мас.% для L15. В этой серии испытаний образец L11 также соответствует указанной серии образцов для испытаний и содержит такое же содержание винной кислоты и цемента, как и образцы L14 и L15, но 0,05 мас.% борной кислоты. Для образцов, содержащих различные концентрации борной кислоты самое низкое значение провисания, как в продольном, так и в поперечном направлении, имеет образец L15.

В образце L16 содержание цемента было увеличено с 0,1 (образец L11) до 0,2 мас.%, а в образце L17 содержание цемента было увеличено до 0,3 мас.%. Тогда как содержание винной кислоты и борной кислоты поддерживали таким же высоким, как в образце L11. Все образцы L11, L16 и L17 имели близкие и малые значения провисания. Наилучшие результаты как в продольном, так и в поперечном направлении показал образец L17.

Помимо трехкомпонентной комбинации добавок согласно изобретению были испытаны дополнительные двухкомпонентные комбинации. Образец L13 по содержанию цемента и винной кислоты соответствовал образцу L12; однако добавление 0,05 мас.% борной кислоты было исключено. Измеренные

значения провисания для образца L13 после обработки в климатической камере были намного хуже по сравнению с образцом L12, который имеет аналогичный состав. Провисание увеличилось более чем в 1,5 раза, по сравнению с измеренным для L12.

В испытании L19 используется смесь 0,022 мас.% винной кислоты и 0,05 мас.% борной кислоты. Если эта смесь сравнивается с внутренним стандартом (L18), можно увидеть, что в среднем провисание образцов L19 немного больше, чем для стандарта.

Однако следует также отметить, что значения провисания намного хуже, чем для образцов L17, которые дополнительно содержат 0,3 мас.% цемента.

Таблица 3

Образец	STMP (мас.%)	Винная кислота (мас.%)	Борная кислота (мас.%)	Цемент (мас.%)	Направление	Провисание (мм)	Среднее провисание (мм)	
L9	0,022	-	0,05	0,1	продольное	RRL	3,32	3,39
						MML	3,40	
						LL	3,46	
					поперечное	RQ	3,08	3,15
						MQ	2,82	
						LQ	3,55	
L10	-	0,011	0,05	0,1	продольное	RL	3,15	3,12
						ML	3,20	
						LL	3,00	
					поперечное	RQ	2,81	2,67
						MQ	2,71	
						LQ	2,48	
L11	-	0,022	0,05	0,1	продольное	RL	2,62	2,61
						ML	2,63	
						LL	2,58	
					поперечное	RQ	1,78	2,04
						MQ	2,04	
						LQ	2,31	
L12	-	0,022	0,05	0,1	продольное	RL	3,24	3,15
						ML	3,17	
						LL	3,05	
					поперечное	RQ	2,55	2,37
						MQ	2,45	
						LQ	2,11	
L13	-	0,022	-	0,1	продольное	RL	5,55	5,51
						ML	5,69	
						LL	5,29	
					поперечное	RQ	3,63	3,95
						MQ	4,03	
						LQ	4,16	
L14	-	0,022	0,025	0,1	продольное	RL	3,93	3,69
						ML	3,78	
						LL	3,37	
					поперечное	RQ	2,76	2,78
						MQ	2,73	
						LQ	2,85	
L15	-	0,022	0,075	0,1	продольное	RL	2,33	2,44
						ML	2,56	
						LL	2,42	
					поперечное	RQ	1,64	1,93
						MQ	1,81	
						LQ	2,34	
L16	-	0,022	0,05	0,2	продольное	RL	2,73	2,73
						ML	2,52	
						LL	2,66	
					поперечное	RQ	1,86	2,02
						MQ	2,18	
						LQ	2,02	
L17	-	0,022	0,05	0,3	продольное	RL	2,37	2,34
						ML	2,37	
						LL	2,28	
					поперечное	RQ	1,93	1,91
						MQ	1,92	
						LQ	1,87	
L18	0,022	-	0,05	0,1	продольное	RL	3,11	3,08
						ML	3,07	
						LL	3,05	
					поперечное	RQ	2,66	2,77
						MQ	2,73	
						LQ	2,92	
L19	-	0,022	0,05	-	продольное	RL	3,06	3,09
						ML	3,12	
						LL	3,10	
					поперечное	RQ	2,81	2,83
						MQ	2,90	
						LQ	2,78	

В табл. 4 показаны образцы, в которых отдельные компоненты добавки были заменены на альтернативные, т.е. на L-винную кислоту, бораты и тартраты. И в этом случае, в качестве внутреннего стандарта (L24) использовали смесь 0,022 мас.% STMP, 0,05 мас.% борной кислоты и 0,1 мас.% цемента. Во всех других образцах (от L21 до L23) был изменен компонент добавки.

В образце L21 вместо STMPPL использовалась L-винная кислота в количестве 0,022 мас.%. Количество борной кислоты (0,05 мас.%) и количество цемента (0,1 мас.%) соответствовало внутреннему стандарту.

В L22 вместо STMPPL использовалась D/L-винная кислота в количестве 0,022 мас.%, тогда как ко-

личество борной кислоты и цемента соответствовало внутреннему стандарту (то есть, 0,05 мас.% борной кислоты и 0,1 мас.% цемента).

В L23 снова использовали D/L-винную кислоту в количестве 0,022 мас.%. Кроме того, вместо борной кислоты использовали количество бората, в частности пентабората натрия, эквивалентное 0,05 мас.% борной кислоты.

Результаты показывают, что замена STMP L-винной кислотой (L21) или D/L-винной кислотой (L22) возможна без потери качества и что с использованием этих композиций достигаются результаты испытаний провисания даже лучше, чем с внутренним стандартом. Замена борной кислоты пентаборатом натрия (L23) также возможна, но дает немного худший результат в испытании провисания по сравнению с внутренним стандартом или L22. Образец L22 отличается от L23 просто использованием борной кислоты вместо бората, используемого в L23.

В табл. 5 была проверена замена STMP тартратом, то есть, солью винной кислоты. Внутренний стандарт (L25) содержал 0,022 мас.% STMP, 0,05 мас.% борной кислоты и 0,1 мас.% цемента. В образце L26 STMP заменялся таким же количеством D/L-винной кислоты. В образце L27 STMP был заменен таким же количеством Na/K тартрата.

Результаты показывают, что для образцов с тартратом в сочетании с борной кислотой и цементом (L27) в испытании провисания достигается даже немного меньшее значение провисания, по сравнению с образцом с внутренним стандартом (L25).

Однако самые низкие значения провисания были достигнуты для образца L26, который содержал D/L-винную кислоту вместо STPM (L25). Содержание борной кислоты и цемента в обоих образцах было одинаковым.

Таблица 4

Образец	L-Винная кислота (масс.%)	D/L-Винная кислота (масс.%)	Борат (масс.%)	Направление	Провисание (мм)	Среднее провисание (мм)	
L21	0,022	-	-	продольное	RL	2,76	2,79
					ML	2,71	
					LL	2,90	
				поперечное	RQ	2,68	3,00
					MQ	3,15	
					LQ	3,17	
L22	-	0,022	-	продольное	RL	2,33	2,34
					ML	2,31	
					LL	2,39	
				поперечное	RQ	2,52	2,65
					MQ	2,72	
					LQ	2,72	
L23	-	0,022	0,05	продольное	RL	4,35	3,91
					ML	3,76	
					LL	3,63	
				поперечное	RQ	3,82	3,69
					MQ	3,75	
					LQ	3,51	
L24	Внутренний стандарт, см, текст			продольное	RL	3,52	3,46
					ML	3,46	
					LL	3,39	
				поперечное	RQ	3,14	3,74
					MQ	4,00	
					LQ	4,08	

Таблица 5

Образец	STMP (масс.%)	D/L-Винная кислота (масс.%)	Na/K тартрат (масс.%)	Направление	Провисание (мм)	Среднее провисание (мм)	
L25	0,022	-	-	продольное	RL	3,09	3,19
					ML	3,59	
					LL	2,89	
				поперечное	RQ	3,15	3,69
					MQ	4,05	
					LQ	3,88	
L26	-	0,022	-	продольное	RL	2,61	2,57
					ML	2,63	
					LL	2,48	
				поперечное	RQ	2,63	2,67
					MQ	2,83	
					LQ	2,56	
L27	-	-	0,022	продольное	RL	3,16	2,93
					ML	2,76	
					LL	2,88	
				поперечное	RQ	2,99	3,29
					MQ	3,52	
					LQ	3,36	

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Суспензия, образованная из прокаленного гипса, воды и добавки для получения формованных изделий из гипса, которая включает борную кислоту и/или соли борной кислоты, винную кислоту и/или

соли винной кислоты и цемент и которая содержит борную кислоту и/или соли борной кислоты в количестве от 0,01 до 0,15 мас.% относительно количества прокаленного гипса, винную кислоту и/или соли винной кислоты в количестве от 0,001 до 0,1 мас.% и цемент в количестве от 0,05 до 0,5 мас.% относительно количества прокаленного гипса.

2. Суспензия по п.1, которая содержит борную кислоту и/или соли борной кислоты в количестве от 0,01 до 0,1 мас.% относительно количества прокаленного гипса,

3. Суспензия по п.1 или 2, отличающаяся тем, что винная кислота представляет собой рацемическую форму винной кислоты или L-винную кислоту.

4. Суспензия по любому из пп.1-3, которая содержит винную кислоту и/или соли винной кислоты в количестве от 0,005 до 0,03 мас.% относительно количества прокаленного гипса.

5. Суспензия по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что цемент представляет собой портландцемент.

6. Суспензия по любому из пп.1-5, которая содержит цемент в количестве от 0,08 до 0,25 мас.% относительно количества прокаленного гипса.

7. Формованное изделие из гипса, которое получено, по меньшей мере, из суспензии по любому из пп.1-6.

8. Формованное изделие из гипса по п.7, которое представляет собой гипсовую плиту.

9. Способ получения формованных изделий из гипса, включающий стадии смешивания прокаленного гипса с водой и добавкой, где добавка содержит борную кислоту и/или соли борной кислоты, винную кислоту и/или соли винной кислоты и цемент, и формования изделия из гипса, причем добавка содержит борную кислоту и/или соли борной кислоты в количестве от 0,01 до 0,15 мас.% относительно количества прокаленного гипса, винную кислоту и/или соли винной кислоты в количестве от 0,001 до 0,1 мас.% и цемент в количестве от 0,05 до 0,5 мас.% относительно количества прокаленного гипса.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что он включает сушку формованного изделия из гипса.

11. Применение добавки для получения формованных изделий из гипса, которая включает борную кислоту и/или соли борной кислоты, винную кислоту и/или соли винной кислоты и цемент для увеличения устойчивости против провисания строительных материалов из гипса.

12. Применение по п.11, в котором винная кислота представляет собой L-винную кислоту.

