

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037830**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.05.26

(21) Номер заявки
201891172

(22) Дата подачи заявки
2016.12.21

(51) Int. Cl. **C04B 28/02** (2006.01)
C04B 28/04 (2006.01)
C04B 28/12 (2006.01)
C04B 28/14 (2006.01)
C04B 38/02 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПРИДАНИЯ ПОРИСТОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫМ МАТЕРИАЛАМ С ПРИМЕНЕНИЕМ СИЛОКСАНОВ И ПОРИСТЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

(31) **102015016733.2**

(32) **2015.12.22**

(33) **DE**

(43) **2018.12.28**

(86) **PCT/EP2016/002147**

(87) **WO 2017/108182 2017.06.29**

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

(72) Изобретатель:
Безе Рауно (DE)

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) **US-A1-2008257218**
WO-A1-2008157714
JP-A-2001163683

(57) Предложен способ получения пористого строительного элемента на цементной основе, включающий по меньшей мере стадии смешения связующего с водой и агентом активного порообразования с получением суспензии, формования и сушки суспензии, характеризующийся тем, что агент активного порообразования представляет собой полиметилгидросилоксан, характеризующийся тем, что полиметилгидросилоксан используют в количестве от 0,1 до 5,0 мас.% в расчете на количество связующего, и характеризующийся тем, что значение pH суспензии устанавливают выше 8; при этом уменьшение общей массы строительного элемента на цементной основе по меньшей мере 10 мас.% обеспечено исключительно за счет придания активной пористости с помощью полиметилгидросилоксана, и при этом уменьшение общей массы получаемого пористого строительного элемента на цементной основе определяют по сравнению с общей массой идентичного строительного элемента, полученного без добавления агента порообразования.

B1**037830****037830****B1**

Изобретение относится к приданию пористости конструкционным материалам с применением силоксанов, а также к строительным материалам, которым придана пористость с помощью силоксанов. Изобретение, в частности, относится к применению Н-силоксана, в частности полиметилгидросилоксана, для придания пористости строительным материалам на цементной основе.

Придание пористости строительным материалам на цементной основе, например строительным материалам на основе гипса или цемента, известно из уровня техники. С одной стороны, придание пористости строительным материалам приводит к уменьшению массы отдельных строительных элементов. С другой стороны, пористость также может быть целесообразной с функциональной точки зрения, если например, в результате придания пористости возможно применение материала в качестве теплоизоляционного строительного элемента.

Придание пористости строительным материалам может быть обеспечено различными способами. Одним из вариантов придания пористости является добавление вспенивающих веществ к строительному материалу, приготовленному с использованием воды (суспензии). Как правило, сначала получают пену, а затем добавляют ее к строительному материалу, полученному с использованием воды. Обычно в качестве пенообразователя или воздухововлекающего агента используют поверхностно-активное вещество.

Другим способом придания пористости строительным материалам является придание активной пористости строительным материалам во время изготовления. Например, активную пористость бетона можно обеспечить путем добавления алюминиевого порошка или пасты. Алюминиевый порошок или паста вступают в реакцию в щелочной среде с водой с образованием гидроксида алюминия и одновременным выделением водорода. Реакция алюминиевого порошка или пасты происходит с задержкой во времени, и в некоторых условиях впоследствии возможно нежелательное набухание.

Известно, что для применения во влажных средах строительные материалы на цементной основе обрабатывают гидрофобными составами, преимущественно силоксанами, чтобы избежать их повреждения или постоянной сырости из-за влаги. Силоксаны можно добавлять в суспензию, в результате строительный элемент в целом становится гидрофобным. С другой стороны, силоксаны могут быть нанесены также в качестве покрытия на готовый строительный элемент, так что элемент будет гидрофобным только снаружи.

Поскольку поверхность, особенно высокопористых строительных элементов, является очень большой и полное покрытие поверхности гидрофобным веществом вряд ли возможно, в таких случаях нередко гидрофобные свойства придают элементу в целом.

Таким образом, для получения пористого строительного элемента на цементной основе, обладающего гидрофобными свойствами, требуются по меньшей мере две добавки: одно пенообразующее или воздухововлекающее вещество и одно гидрофобное вещество. Однако указанный способ является не только дорогим, но и затруднительным с точки зрения осуществления.

Задача настоящего изобретения состоит в упрощении способа получения пористых строительных материалов на цементной основе, обладающих гидрофобными свойствами.

Задача решена с помощью способа по п.1 и строительного элемента по п.2.

Способ получения пористого строительного элемента на цементной основе в соответствии с настоящим изобретением включает по меньшей мере стадию смешения связующего с водой и с агентом активного порообразования с получением суспензии. Смесь формуют, затем полученный строительный элемент сушат. Агент активного порообразования представляет собой силоксан. Снижение общей массы строительного элемента на цементной основе не менее 10 мас.% обеспечено только за счет придания активной пористости с помощью силоксана. Уменьшение общей массы указано относительно листового материала, не содержащего агент порообразования на основе силоксана, но в остальном имеющего идентичный состав и размер.

Силоксан, предпочтительно Н-силоксан, используют для придания активной пористости различным строительным материалам (например, цементу на основе сульфата кальция, такому как гипс и ангидрит или гидравлический цемент, например портландцемент). Образование пор в строительном материале приводит к уменьшению общей плотности и, следовательно, общей массы. Таким образом, могут быть получены более легкие изделия, и теплопроводность продукта уменьшается. Кроме того, полученные изделия являются полностью гидрофобизированными.

Н-Силоксан в соответствии с настоящим изобретением представляет собой полиметилгидросилоксан, который имеет низкую вязкость при комнатной температуре, т.е. предпочтительно является жидкостью.

При использовании силоксана, в частности Н-силоксана в количестве от 0,1 до 5,0 мас.% в расчете на количество связующего, порообразование происходит при значении pH выше 8, более значительно при значении pH выше 10 или 11. В качестве связующего могут быть использованы гипс, полугидрат гипса, ангидрит и цемент. Количество силоксана особенно предпочтительно составляет от 0,5 до 1 мас.% в расчете на количество связующего.

Согласно предпочтительному варианту реализации изобретения значение pH суспензии, т.е. смеси по меньшей мере связующего, агента порообразования и воды, устанавливают выше 11. При указанном значении pH максимально выражен эффект придания пористости с помощью Н-силоксана.

Регулирование значения pH суспензии может быть выполнено, например, с помощью гидроксида кальция. Однако возможно применение других добавок, смещающих значение pH в щелочную сторону. Соответствующие добавки известны специалистам в данной области техники.

Придание активной пористости суспензии обеспечивает уменьшение общей массы готового строительного элемента по меньшей мере 10 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 20 мас.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 30 мас.%. Снижение определяют по сравнению с общей массой идентичного строительного элемента, полученного без добавления агента порообразования.

В соответствии с другим предпочтительным вариантом реализации изобретения в дополнение к приданию активной пористости строительному элементу может быть придана пассивная пористость путем добавления по меньшей мере одного воздухововлекающего вещества (воздухововлекающего агента). Воздухововлекающее вещество может представлять собой, например, поверхностно-активное вещество, известное для указанной цели специалистам в данной области техники, например анионные поверхностно-активные вещества, такие как сульфонаты (олефин сульфонаты, гидроксилированные сульфонаты с этоксилированными жирными спиртами и т.п.).

Воздухововлекающий агент предпочтительно используют в количестве от 0,02 до 0,1 мас.% в расчете на количество связующего. Количество воздухововлекающего агента в любом случае составляет значительно меньше количества агента активного порообразования. Изобретатели неожиданно обнаружили, что при добавлении незначительных количеств воздухововлекающего агента реакция силоксана может быть усилена.

Особенно предпочтительным является то, что силоксан не теряет присущего ему гидрофобного эффекта при вспенивании строительного материала. Таким образом, наблюдается синергетический эффект. В результате использования только одной добавки может быть получен пористый строительный элемент на цементной основе, обладающий полной гидрофобизацией.

Агент активного порообразования, или силоксан, можно добавлять непосредственно в суспензию. Кроме того, авторы изобретения обнаружили, что силоксан также может быть распылен на сухие компоненты строительного элемента, которые по существу представляют собой связующее. Высушенные детали с распыленным покрытием пригодны для хранения. Для распыления можно применять, например, краскопульт или использовать любой способ тонкого равномерного нанесения жидкости на порошкообразный материал, известный специалисту в данной области техники.

Подходящие для хранения варианты реализации в соответствии с изобретением целесообразны для легких штукатурок и затирочных составов, которые смешивают с водой в месте применения. Только после этого они становятся пористыми.

Изобретение также включает пористый строительный элемент на цементной основе, полученный описанным выше способом. Строительный элемент может быть получен из затирочного состава, штукатурки, представлять собой плиту для разделительной стены или строительную панель, предпочтительно гипскартонную плиту или гипсоволокнистую плиту. Строительный элемент является полностью гидрофобизированным.

Согласно конкретному варианту реализации изобретения по меньшей мере 40 об.% пор, предпочтительно по меньшей мере 60 об.% пор имеют относительный размер пор от 1000 до 10000 нм.

Далее изобретение рассмотрено более подробно на примерах. На фигурах представлены:

Фиг. 1. Сравнение общих плотностей образцов различного состава на основе β -полугидрата.

Фиг. 2. Сравнение общих плотностей образцов различного состава на основе α -полугидрата.

Фиг. 3. Изображения в оптическом микроскопе пористых гипсовых строительных материалов, полученных способом в соответствии с изобретением.

Фиг. 4. График распределения размеров пор в образцах различного состава.

Н-Силоксан добавляли в различных концентрациях (0,5, 1,0 и 3,0 мас.% в расчете на количество использованного обожженного гипса) в воду для замешивания.

Полученные смеси нескольких базовых композиций смешивали с различными количествами Н-силоксана. Кроме того, добавляли разные дополнительные воздухововлекающие вещества. Подробно приведены в таблице.

Образцы с 1 по 3 не содержат агента порообразования. Образец 1 содержит связующее, состоящее из 30 мас.% гипса FGD (FGD = десульфурация дымовых газов) и 70 мас.% обожженного природного гипса. В образце 2 в качестве связующего использовали α -полугидрат. Образец 3 содержит в качестве связующего 70 мас.% обожженного гипса FGD и 30 мас.% обожженного природного гипса. Все остальные образцы отличаются только количеством и типом включенных добавок. Все образцы приготовили с использованием воды, придали форму призм и высушили.

Состав и общая плотность выбранных образцов

	Состав	Общая плотность [кг/м³]
Образец 1	30% масс. FGD, 70% масс. природный гипс, обожженный	1072
Образец 2	100% масс. α -полугидрат	1741
Образец 3	70% масс. FGD, 30% масс. природный гипс, обожженный	1133
Образец 4	Образец 1 + 0,5% масс. Н-силоксан + pH 8	894
Образец 5	Образец 1 + 1% масс. Н-силоксан + pH 8	845
Образец 6	Образец 1 + 3% масс. Н-силоксан + pH 12	624
Образец 7	Образец 1 + 1% масс. Н-силоксан + pH 12	714
Образец 8	Образец 1 + 1% масс. Н-силоксан + pH 12	632
Образец 9	Образец 1 + 1% масс. Н-силоксан + pH 12 + Poro264	751
Образец 10	Образец 1 + 1% масс. Н-силоксан + pH 12 + Poro265	588
Образец 11	Образец 1 + 1% масс. Н-силоксан + pH 12 + Alenal	768
Образец 12	Образец 1 + 1% масс. Н-силоксан + pH 12	793
Образец 13	Образец 2 + 1% масс. Н-силоксан + pH 9	1557
Образец 14	Образец 2 + 1% масс. Н-силоксан + pH 12	1520
Образец 15	Образец 2 + 1% масс. Н-силоксан + pH 9 + <63 мкм	1575
Образец 16	Образец 3 + 1% масс. Н-силоксан + pH 12	997

OSB: Порообразователь с олефинсульфонатом добавляли в количестве 0,02 мас.% в расчете на использованный обожженный гипс (сумма природного и FGD гипса).

Poro 264: Порообразователь на основе олефинсульфоната добавляли в количестве 0,1 мас.% в расчете на количество обожженного гипса (сумма природного и FGD гипса).

Poro 265: Порообразователь на основе производного древесной канифоли с высушенной малеиновой смолой добавляли в количестве 0,1 мас.% в расчете на количество используемого обожженного гипса (сумма природного и FGD гипса).

Alenal: Винную кислоту (замедлитель схватывания) добавляли в количестве 0,02 мас.% в расчете на количество используемого обожженного гипса (сумма природного и FGD гипса).

PPE: Замедлитель схватывания на основе деградированного полиамида с кальциевой и костной мукой добавляли в количестве 0,01 мас.% в расчете на количество используемого обожженного гипса (сумма природного и FGD гипса).

В некоторых испытаниях дополнительно добавляли гидратированную известь ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) для того, чтобы установить щелочное значение pH (выше 11), так как это способствует проявлению сильного эффекта порообразования с помощью Н-силоксана. Кроме того, были проведены испытания с тремя различными порообразователями (Poro 264, Poro 265, OSB).

Результаты показывают, что возможно снижение общей плотности до 350-400 кг/м³ (см. фиг. 1, таблица 1: сравнение, например, Образца 1 и Образца 4). Замедление схватывания гипса с помощью винной кислоты (Alenal) или PPE не оказывает существенного влияния на конечную общую плотность, таблица: сравнение Образца 7 и Образца 11 или Образца 12. Размер зерен штукатурки не имеет решающего значения, что показывают испытания с α -гипсом, просеянным до 63 мкм (таблица 1: сравнение Образца 13 и Образца 15).

Придание пористости с помощью силоксана обычно приводит к образованию сферических пор (см. фиг. 3); более 50% пор имеют размер от 1000 до 10000 нм (см. фиг. 4).

Гидрофобный эффект Н-силоксана сохраняется, несмотря на сильное порообразование.

Применение Н-силоксана особенно целесообразно, когда требуются низкие массы/общие плотности. Кроме того, при данном типе пористости может быть обеспечено снижение теплопроводности. Поскольку Н-силоксан можно добавлять в воду для замешивания, а также распылять на сухую смесь сульфата кальция, возможно широкое применение изобретения. При этом сохраняется исходный гидрофобный эффект.

На фиг. 1 представлено сравнение общих плотностей образцов различного состава на основе β -полугидрата. Черная линия, соответствующая общей плотности 1072 кг/м³, представляет собой общую плотность непористого Образца 1 в таблице, использованную в качестве контрольного значения.

Образец 5 и Образец 7 имеют одинаковые составы, однако их обрабатывали при различных значениях pH. Результаты наглядно показывают, что эффект придания пористости используемого Н-силоксана зависит от значения pH и возрастает с увеличением значения pH.

При сравнении Образца 6 с Образцом 7 заметно влияние количества Н-силоксана. Образец 7 содержит 1 мас.%, а Образец 6 содержит 3 мас.% Н-силоксана. При увеличении количества Н-силоксана общая плотность образца уменьшается.

При сравнении Образца 7 с Образцом 8 понятно, что применение дополнительного воздухововле-

кающего агента (OSB), использованного в Образце 8, также приводит к уменьшению общей плотности при равном содержании Н-силоксана. Однако данный эффект совершенно различен в зависимости от использованного воздухововлекающего агента, о чем можно судить на основании значений общей плотности Образцов 9 и 10. Состав указанных образцов отличается только дополнительным воздухововлекающим агентом (Рого 264 в Образце 9 и Рого 265 в Образце 10).

Сравнение Образца 7 с Образцом 11 показывает, что дополнительное применение замедлителя схватывания, в данном случае винной кислоты (Alenal), не оказывало существенного влияния на активность использованного Н-силоксана. Кроме того, замедление схватывания с помощью PPE (Образец 12) не оказывало существенного влияния на конечную общую плотность.

На фиг. 2 представлено сравнение, аналогичное сравнению на фиг. 1, однако в данном случае в качестве связующего использовали α -полугидрат, в результате подтверждены те же тенденции, что и на фиг. 1. Кроме того, исследовали влияние различных размеров зерен связующего (цемента). Показано, что существенное влияние на эффект придания пористости с помощью Н-силоксана отсутствует.

На фиг. 3 представлены изображения в оптическом микроскопе гипсовых строительных материалов, которым была придана пористость с помощью Н-силоксана при различных значениях pH. Изображения образцов получали с одинаковым увеличением. Поры имеют различные размеры и по существу сферическую форму.

На фиг. 4 заметно преобладание размеров пор от 1000 до 10000 нм для всех образцов, содержащих базовую композицию Образца 1 и различные количества и типы добавок. При дополнительном введении воздухововлекающего агента наблюдается еще один относительный максимум с более значительными размерами пор (от 10000 до 100000 нм).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения пористого строительного элемента на цементной основе, включающий по меньшей мере стадии смешения связующего с водой и агентом активного порообразования с получением суспензии, формования и сушки суспензии, характеризующийся тем, что агент активного порообразования представляет собой полиметилгидросилоксан, характеризующийся тем, что полиметилгидросилоксан используют в количестве от 0,1 до 5,0 мас.% в расчете на количество связующего, и характеризующийся тем, что значение pH суспензии устанавливают выше 8; при этом уменьшение общей массы строительного элемента на цементной основе по меньшей мере 10 мас.% обеспечено исключительно за счет придания активной пористости с помощью полиметилгидросилоксана, и при этом уменьшение общей массы получаемого пористого строительного элемента на цементной основе определяют по сравнению с общей массой идентичного строительного элемента, полученного без добавления агента порообразования.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что полиметилгидросилоксан используют в количестве от 0,5 до 1,0 мас.% в расчете на количество связующего.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что в результате придания активной пористости уменьшение общей массы строительного элемента составляет по меньшей мере 20 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 30 мас.%.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что связующее содержит по меньшей мере один цемент.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве цемента используют цемент на основе сульфата кальция или гидравлический цемент.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что в дополнение к приданию активной пористости строительного элемента может быть обеспечено придание пассивной пористости путем добавления по меньшей мере одного воздухововлекающего вещества.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что воздухововлекающее вещество представляет собой поверхностно-активное вещество.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что значение pH суспензии устанавливают выше 10, предпочтительно выше 11.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что значение pH суспензии регулируют с помощью гидроксидов кальция или портландцемента.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что полиметилгидросилоксан добавляют в указанную суспензию или полиметилгидросилоксан распыляют на сухие компоненты строительного элемента перед смешиванием с водой.

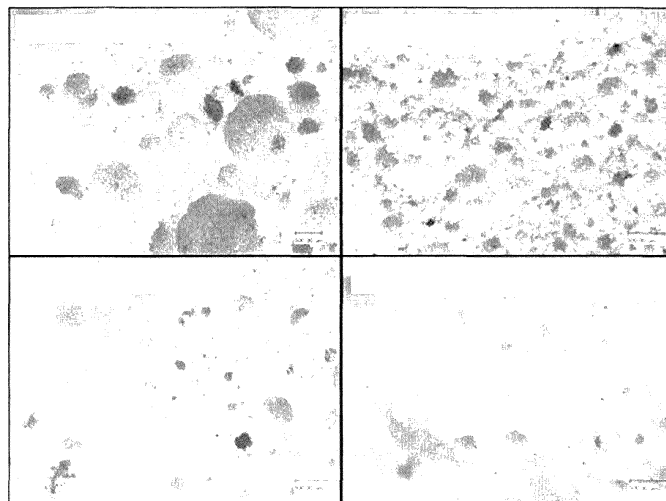
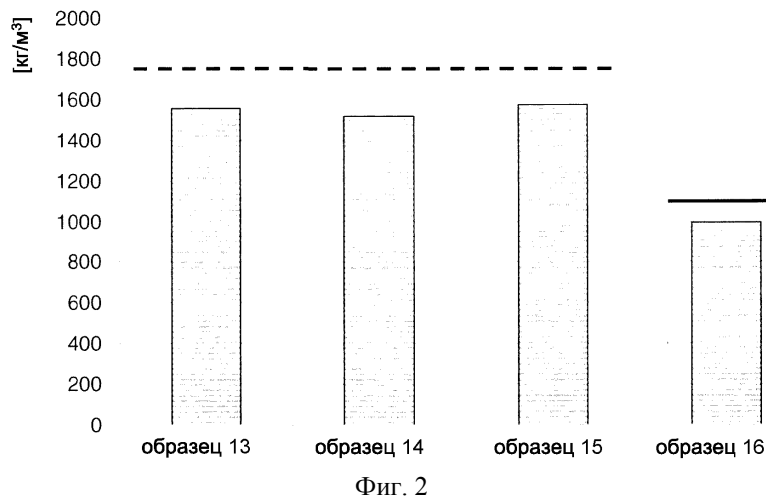
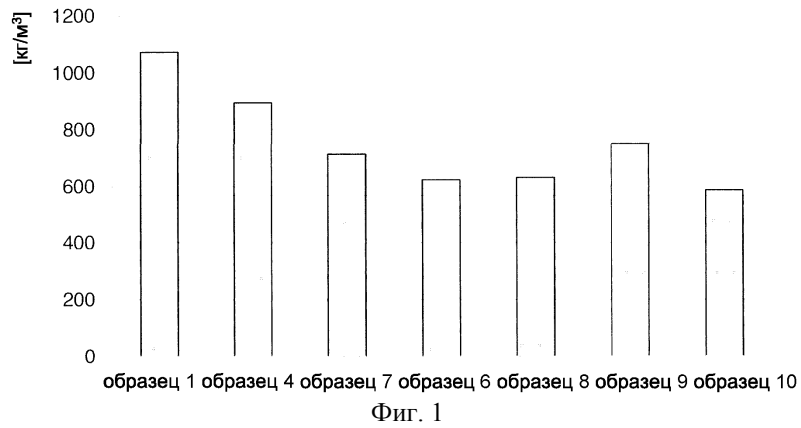
11. Применение полиметилгидросилоксана для придания пористости строительным элементам на цементной основе.

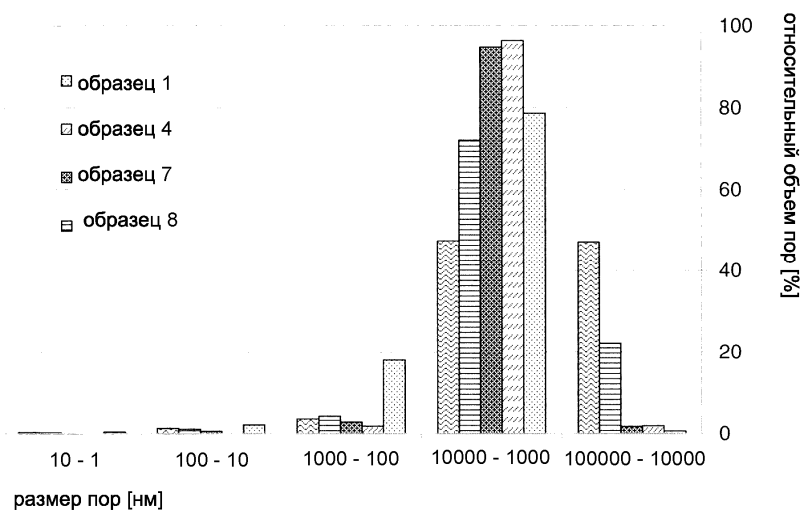
12. Пористый строительный элемент на цементной основе, полученный способом по одному из пп.1-10, при этом строительный элемент получен из затирочного состава, получен из штукатурки, представляет собой плиту для разделительной стены или строительную панель.

13. Пористый строительный элемент на цементной основе по п.12, отличающийся тем, что строи-

тельный элемент представляет собой гипсокартонную плиту или гипсоволокнистую плиту.

14. Пористый строительный элемент на цементной основе по п.12 или 13, отличающийся тем, что по меньшей мере 40% пор, предпочтительно по меньшей мере 60% пор имеют относительный размер пор от 1000 до 10000 нм.





Фиг. 4

