



УКРАЇНА

(19) UA (11) 78697 (13) C2
(51) МПК

C04B 24/16 (2007.01)

C04B 28/14 (2007.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ГІПСОВИХ ПЛИТ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНОЇ РЕЧОВИНИ У СПОСОБІ

1

(21) 2003108983
(22) 05.03.2002
(24) 25.04.2007
(86) PCT/FR02/00786, 05.03.2002
(31) 01/03020
(32) 06.03.2001
(33) FR
(46) 25.04.2007, Бюл. № 5, 2007 р.
(72) Мартен Даніель, FR, Гарсен Робер, FR
(73) ЛАФАРЖ ПЛАТР, FR
(56) US 5643510 A, 01.07.1997
WO 9908978 A, 25.02.1999
US 5714001 A, 03.02.1998
WO 0006518 A, 10.02.2000
WO 9516515 A, 22.06.1995
US 5240639 A, 31.08.1993
(57) 1. Спосіб виготовлення гіпсових плит, які мають щільність серцевини менше 0,77, який включає одержання піни з води і поверхнево-активної речовини, яка складається з щонайменше одного алкілсульфату формули $H(CH_2)_nOSO_3^-M^+$, де n - число у діапазоні від 6 до 16, M - одновалентний катіон, причому середнє число атомів вуглецю n_m знаходиться в інтервалі від 9 до 10, та наступне введення одержаної піни у гіпсову масу, який відрізняється тим, що кількість поверхнево-активної речовини, яку вводять, не перевищує 0,32 г на літр гіпсової маси.
2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що кількість поверхнево-активної речовини, яку вводять, менше 0,24 г на літр гіпсової маси.
3. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що виготовлена гіпсова плита має міцність на стиснення більше 2 МПа.
4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що поверхнево-активна речовина містить від 5 до 60 мас. % додецилсульфату.

2

5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що поверхнево-активна речовина містить від 40 до 95 мас. % децилсульфату.
6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що поверхнево-активна речовина містить від 5 до 60 мас. % октилсульфату.
7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що M вибирають з натрію, калію, магнію та амонію.
8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що поверхнево-активна речовина містить від 5 до 25 мас. % октилсульфату натрію і від 75 до 95 мас. % децилсульфату натрію.
9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що поверхнево-активна речовина містить від 5 до 15 мас. % октилсульфату натрію і від 85 до 95 мас. % децилсульфату натрію.
10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що поверхнево-активна речовина додатково містить комплексоутворювач.
11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що поверхнево-активна речовина додатково містить гідротропну сполуку.
12. Застосування поверхнево-активної речовини, яка складається з щонайменше одного алкілсульфату формули $H(CH_2)_nOSO_3^-M^+$, де n - число у діапазоні від 6 до 16, M - одновалентний катіон, при чому середнє число атомів вуглецю n_m знаходиться в інтервалі від 9 до 10, для виготовлення гіпсових плит як речовини, що зменшує вагу плит, причому кількість поверхнево-активної речовини, що використовується, менше 0,32 г на літр гіпсової маси.
13. Застосування поверхнево-активної речовини за попереднім пунктом, яке відрізняється тим, що гіпсова плита має щільність серцевини менше 0,77.

Даний винахід стосується способу виготовлення полегшених гіпсових плит.

Гіпсова плита являє собою елемент у формі паралелепіпеда, заздалегідь виготовлений з гіпсу

(13) C2

(11) 78697

(19) UA

(дигідросульфат кальцію), покритий з кожної з його поверхонь картоном, або папером, або мінеральними волокнами. Утворений таким чином композиційний виріб має хороші механічні властивості, при цьому листи на його поверхнях служать водночас арматурою і лицьовою стороною.

Гіпсову серцевину одержують виходячи з гіпсової маси, утвореної, в основному, сумішшю сульфату кальцію, що гідратується, і води, до якої, у разі необхідності, додають звичайні домішки. Під терміном «сульфат кальцію, що гідратується» у даному описі треба розуміти безводний сульфат кальцію (ангідрит II або III) або напівгідратований сульфат кальцію ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) в його кристалічній модифікації α або β . Такі сполуки добре відомі фахівцю, і їх одержують, звичайно, випаленням гіпсу.

Маса швидко затвердіває внаслідок гідратації гіпсу. Потім плити нагрівають у сушильних печах для того, щоб видалити надлишок води.

Полегшення гіпсових плит, крім їх механічної міцності, являє собою головну мету. Щоб полегшити гіпсову плиту, прийнято вводити в масу повітря, додаючи до гіпсової маси піну.

Зменшення щільності гіпсових плит є бажаним через його подвійну економічну вигоду. З одного боку, воно дозволяє полегшити продукт і спростити, таким чином, його транспортування, і, з іншого боку, воно дозволяє вирішити проблему низького темпу виробництва за рахунок зменшення споживання гіпсу. Дійсно, випалення гіпсу вимагає часу, і, можливо, що дана стадія буде елементом, лімітуючим швидкість виробничої лінії. Зменшення потреби в гіпсі дозволяє, крім того, зменшити виробничі витрати, пов'язані з випаленням. Таким чином, зменшення щільності гіпсових плит дозволяє знизити транспортні витрати, збільшити швидкість лінії і, у той самий час, зменшити виробничі витрати.

Відомі різні композиції поверхнево-активних речовин для полегшення гіпсових плит. Композиції, що часто згадуються, містять алкілоксисульфати. Так у документі W09516515 описана композиція поверхнево-активних речовин на основі алкілсульфатів та алкілоксисульфатів. У вказаній композиції співвідношення між алкілсульфатами та алкілдіоксисульфатами або алкілтриоксисульфатами становить щонайменше 12:1. Переважно, в інтервалі від 30:1 до 60:1. Використання тільки алкілсульфатів є небажаним. Дійсно, гіпсова плита, одержана з одним тільки алкілсульфатом, демонструє дуже посереднє полегшення.

У документі US 5643510 описане застосування суміші алкілсульфатів та алкілоксисульфатів для регулювання розміру пухирців повітря у гіпсових плитах. У документі вказано, що алкілсульфати, що утворюють нестабільні піни, не використовуються індивідуально, оскільки одержання плити заданої щільності вимагало б витрати, приблизно в 3 рази більшої, ніж витрата поверхнево-активної речовини, що містить алкілоксисульфат. Таким чином, Переважною поверхнево-активною речовиною є суміш, що містить близько 10% алкілоксисульфату.

Однак, використання алкілсульфатів замість алкілоксисульфата як поверхнево-активної речо-

вини має деякі переваги. Дійсно, у той час як алкілсульфат може бути одержаний прямою сульфатацією відповідного жирного спирту, для одержання алкілоксисульфата треба пройти через стадію етоксидування. Дана стадія є такою, що не тільки дорого коштує, але вона може призводити, крім того, до утворення небажаних побічних продуктів.

Проблема, на вирішення якої направлений даний винахід, полягає у розробці дешевого способу виготовлення полегшених гіпсових плит, з використанням поверхнево-активної речовини, яка була б недорогою та легко доступною.

Взагалі, якість поверхнево-активної речовини оцінюють по відношенню до об'єму піни, який вона дозволяє одержати. Дійсно, для одержання даного об'єму піни здається логічним, що витрата поверхнево-активної речовини з низькою піноутворюючою здатністю буде вищою. Це погіршує економічні показники, зокрема, збільшує собівартість гіпсової плити.

Однак, стабільність піни перед її введенням у гіпсову масу, потім у гіпсовій масі, також являє собою фактор, що заслуговує уваги. Так, при рівному об'ємі, піна з низькою стійкістю призводить до менш полегшеної гіпсової плити, ніж стійка піна. Згідно з документом US 5643510, алкілсульфати утворюють піни, слабко стійкі у гіпсовій масі.

З іншого боку, зрозуміло, що гіпсова плита, навіть полегшена, повинна у той самий час мати характеристики, порівнянні з характеристиками неполегшених плит, такими як рівень механічної міцності. Якість зчеплення між гіпсовою масою та лицьовими поверхнями плити, як в сухому, так і у вологому оточуючому середовищі, також являє собою вимогу до якості, яку потрібно виконувати.

Винахід оснований на тому факті, що якщо деякі композиції на основі алкілсульфатів виявляють, звичайно, невелике надспоживання у порівнянні зі сумішами з алкілоксисульфатами, вони дозволяють одержувати значно полегшені гіпсові плити. У зв'язку з таким полегшенням, можливе збільшення економічних витрат компенсується. Дійсно, економія, що виникає за рахунок полегшення, може майже у 7 разів перевершувати перевитрату, пов'язану з додатковим споживанням поверхнево-активної речовини. Таким чином, баланс залишається загалом дуже позитивним.

Гіпсові плити, полегшені таким чином, мають, крім того, цілком прийнятні характеристики механічної міцності і зчеплення із зовнішніми поверхнями.

Згаданий цікавий ефект представляється пов'язаним з взаємодією між поверхнево-активною речовиною, піною та гіпсовою масою.

Дійсно, якщо піноутворююча здатність згаданих алкілсульфатів є часто менш високою у порівнянні із звичайними поверхнево-активними речовинами, що містять алкілоксисульфати, виявляється, що деякі з них дають можливість одержання пін, сумісних з гіпсовою масою. Крім того, всупереч відомостям з рівня техніки, було виявлено, що надспоживання є дуже помірним і у деяких випадках може бути навіть нульовим.

Здається, що даний ефект щонайменше частково виникає внаслідок дуже хорошої сумісності

між гіпсовою масою і піною, яка залежить від їх відповідної в'язкості. Більш конкретно, представляється, що текучість двох фаз може бути відрегульована таким чином, щоб суміш утворювалася б без надмірної втрати об'єму піни. Таким чином, ефективність піни, генерованої поверхнево-активною речовиною, є поліпшеною.

Таким чином, виявляється, що споживання поверхнево-активної речовини, а також її здатність здійснювати полегшення не є функцією тільки її піноутворюючої здатності, але рівним чином залежать від складного набору інших параметрів процесу. Є підстава думати, що, зокрема, фізико-хімічні характеристики гіпсової маси, і, зокрема, її текучість, впливають на ефект полегшення, що одержується.

Таким чином, предметом винаходу є спосіб виготовлення гіпсових плит, які мають щільність серцевини менше 0,77 г і який містить стадії:

- одержання піни з води і поверхнево-активної речовини, що складається з, щонайменше, одного алкілсульфата формули $H(CH_2)_nOSO_3^-M^+$, в якій n означає число в діапазоні від 6 до 16, M являє собою одновалентний катіон і середнє число атомів вуглецю n_m знаходиться в інтервалі від 9 до 10, і

- введення одержаної піни у гіпсову масу, який відрізняється тим, що кількість поверхнево-активної речовини, що вводиться, не перевищує 0,32 г на літр гіпсової маси.

Під терміном «щільність» розуміють відношення маси даного об'єму гіпсової маси до маси згаданого об'єму води. Під «щільністю серцевини» розуміють щільність гіпсової плити за винятком матеріалу, що покриває поверхні.

Переважно, витрата поверхнево-активної речовини становить менше 0,24 г/л, зокрема, менше 0,16 г на літр гіпсової маси. Звичайно, витрата становить більше 0,05 г на літр гіпсової маси для плит товщиною 12,5 мм, і 0,02 г/л для плит товщиною 6 мм.

Виготовлена гіпсова плита має, Переважно, міцність на стиснення більше 2 МПа, зокрема, більше 3 МПа.

Згідно з переважним варіантом здійснення, поверхнево-активна речовина містить від 5 до 60% мас. додецилсульфату.

Згідно з переважним варіантом здійснення, поверхнево-активна речовина містить від 40 до 95% мас. децилсульфата. Згідно з іншим переважним варіантом здійснення, поверхнево-активна речовина містить від 5 до 60% мас. октилсульфату. Особливо переважна поверхнево-активна речовина містить від 5 до 15% мас. октилсульфата натрію і від 85 до 95% мас. децилсульфату натрію.

Особливо переважна поверхнево-активна речовина має середнє число атомів вуглецю в інтервалі від 9,5 до 10, Переважно, від 9,7 до 9,9.

Переважно, M вибраний серед натрію, калію, магнію та амонію.

Згідно з варіантом здійснення, поверхнево-активна речовина містить, крім того, комплексують і/або гідротропну сполуку.

Винахід поширюється також на застосування поверхнево-активної речовини, що складається з, щонайменше, одного алкілсульфату формули

$H(CH_2)_nOSO_3^-M^+$, в якій n означає число у діапазоні від 6 до 16, M являє собою одновалентний катіон і середнє число атомів вуглецю n_m знаходиться в інтервалі від 9 до 10, для полегшення гіпсових плит, причому кількість поверхнево-активної речовини, що використовується, менше 0,32 г на літр гіпсової маси.

Переважно, вищезазначену поверхнево-активну речовину використовують для одержання гіпсових плит, що мають щільність серцевини менше 0,77, зокрема, менше 0,74, і, більш конкретно, менше 0,72. Однак, звичайно, щільність серцевини становить більше 0,48.

Інші характеристики і переваги винаходу будуть детально описані у нижченаведеному викладі.

Гіпсова композиція містить гіпс, воду і композицію поверхнево-активних речовин. Крім того, вона може містити інші домішки, такі як звичайно використовуються.

Крім того, піна, що утворюється композицією поверхнево-активних речовин, на яку націлений винахід, дозволяє одержувати порівнянні полегшення для гіпсових плит, виготовлених з використанням різних типів гіпсу. Таким чином, композиція поверхнево-активних речовин є вигідною, оскільки вона є мало чутливою до якості гіпсу, що використовується.

У той самий час, характеристики піни, що утворюється композицією поверхнево-активних речовин, мало чутливі до температури. Таким чином, коли температура води змінюється, об'єм піни, що генерується, залишається практично постійним.

Крім того, виявляється, що якість сполуки між гіпсом та зовнішнім листовим матеріалом гіпсових плит є чудовою.

Механічні властивості гіпсових плит оцінюють, звичайно, за допомогою міцності серцевини на вигин, твердості серцевини, твердості за Брінеллем та міцності гіпсової плити на стиснення. Велике практичне значення має також опір, який чинить гіпсова плита забиттю головки цвяха діаметром 1/4 дюйма, те що прийнято називати «nail pull test», або опір вдавненню. Умови вищезазначеного тесту описані у стандарті ASTM C473 - метод В.

Крім того, виявляється, що одержані гіпсові плити виявляють хороше зчеплення між гіпсом і зовнішнім листовим матеріалом.

Композиція поверхнево-активних речовин, придатна для здійснення способу, являє собою, наприклад, суміш алкілсульфатів, що містять 8 та 10 атомів вуглецю, таку як Emal A10 DE, що поставляється фірмою KAO CORPORATION SA. Однак, можна також використовувати суміш на основі інших алкілсульфатів або суміші алкілсульфатів, які призводять до композиції, що має середнє число атомів вуглецю від 9 до 10.

Алкілсульфати, що відповідають формулі $H(CH_2)_nOSO_3M$, одержують, звичайно, сульфатуванням відповідних спиртів. У принципі, n частіше за все є парним числом внаслідок найкращої доступності даних спиртів. Однак, алкілсульфати з непарним n також можуть бути використані в обсязі охорони винаходу.

Переважно, ланцюжок алкілсульфатів, що

входять до композиції, містить від 8 до 12 атомів вуглецю.

Композиція поверхнево-активних речовин може, крім того, містити гідротропну сполуку. Такими гідротропними сполуками є, наприклад, метанол, етанол, ізопропанол, етиленгліколь, пропіленгліколь, поліетиленгліколь та поліпропіленгліколь, а також прості моноалкілові ефіри етиленгліколю, алкілполіглікозиди та їх суміші.

Переважно, композиція може містити комплексують або хелатуючий агент, який дозволяє зберігати у розчині іони магнію або кальцію, зокрема, у жорсткій воді. Такими комплексують або хелатують агентами є, наприклад, гідроксикарбонові кислоти та їх солі, альдози та кетози, неорганічні комплексують, більш конкретно, фосфати, борати та поліфосфати, органічні комплексують, вибрані, більш конкретно, у групі, що містить ЕДТК (EDTA), НТК (NTA) тощо, і похідні фосфорної кислоти полімерної структури, які містять гідрокси і/або аміно, і/або карбоксилатні групи.

Одержана піна дозволяє вводити у гіпсову плиту від 0,01 до 0,04% мас. поверхнево-активної речовини (з розрахунку на суху речовину) по відношенню до маси плити. Вона займає об'єм, що становить від 20 до 40% від об'єму гіпсової плити.

Переважно, спінена гіпсова плита, може містити, крім того, домішки, що звичайно використовуються, такі як розріджувачі, прискорювачі, крохмаль, тощо.

Винахід буде краще зрозумілий при розгляді нижченаведених прикладів, які наведені як ілюструючі і, які не обмежують обсяг винаходу.

Приклади

Приклад 1

Готують мініплити площею 0,1м², що мають товщину 12,5мм, на основі гіпсу з St. Loubes, який являє собою гіпс, одержаний імпульсним випаленням природного гіпсу, що має такі характеристики:

- вміст гіпсу: 68,8%
- ангідрит: 0,90%
- магnezія: 3,70%
- доломіт: 8,80%
- тальк: 0,80%
- флогопіт: 1,10%
- мікролін: 3,80%
- кварц: 9,50%
- целестин: 0,60%
- клінохлор: 2,00%.

Дані плити готують таким чином. Перемішуванням протягом 1 хвилини у генераторі піни типу Hamilton Beach, який настроєний на напругу 55 вольт, суміші 5,25мл розчину з концентрацією 50г/л композиції, утвореною алкілсульфатами натрію, що містить 47% мас. сполук C₈ та 53% мас. сполук C₁₀, при цьому середнє число атомів вуглецю n_m, враховуючи молярну масу компонентів, дорівнює 9, з 170мл води при 22°C, готують піну. Потім вводять піну в суміш 700г води з температурою 50°C і 1130г гіпсу з температурою 22°C. Гіпсову масу вміщують між двома листами картону. Надлишок після заповнення видаляють. Потім мініплиту сушать у сушильній печі при температурі, що поступово збільшується від 100°C до 200°C за 15 хвилин, потім поступово зменшується від

200°C до 90°C за 25 хвилин.

Приклад 2

Гіпсові плити виготовлені згідно з прикладом 1, але із заміною композиції поверхнево-активних речовин тією ж самою кількістю поверхнево-активної речовини, що містить 25% мас. C₈-алкілсульфату та 75% мас. C₁₀-алкілсульфату. Середнє число атомів вуглецю n_m в композиції дорівнює 9,5.

Приклад 3

Гіпсові плити виготовлені згідно з прикладом 1, але із заміною композиції поверхнево-активних речовин тією ж самою кількістю поверхнево-активної речовини, що містить 11% мас. C₈-алкілсульфату та 89% мас. C₁₀-алкілсульфату. Середнє число атомів вуглецю n_m в композиції дорівнює 9,8.

Приклад 4

Гіпсові плити виготовлені згідно з прикладом 1, але із заміною композиції поверхнево-активних речовин тією ж самою кількістю поверхнево-активної речовини, що містить 33,3% мас. C₈-алкілсульфату, 58,4% мас. C₁₀-алкілсульфату і 8,3% мас. C₁₂-алкілсульфату. Середнє число атомів вуглецю n_m в композиції дорівнює 9,5.

Приклад 5

Гіпсові плити виготовлені згідно з прикладом 1, але із заміною композиції поверхнево-активних речовин тією ж самою кількістю поверхнево-активної речовини, що містить 75% мас. C₈-алкілсульфату і 25% мас. C₁₀-алкілсульфату. Середнє число атомів вуглецю n_m в композиції дорівнює 8,5.

Приклад 6

Гіпсові плити виготовлені згідно з прикладом 1, але із заміною композиції поверхнево-активних речовин тією ж самою кількістю поверхнево-активної речовини, що містить алкілсульфат (AC) (AS) та алкілоксисульфат (AOC) (AES). Дана поверхнево-активна речовина випускається фірмою STEPAN під назвою Alphafoamer.

Плити, виготовлені згідно з прикладами і висушені до постійної маси відповідно до французького стандарту NF P 72-302, зважують і визначають щільність їх серцевини. Результати представлені наведені в таблиці 1 нижче.

Таблиця 1

Приклад	n _m	Об'єм піни [мл]	Щільність плити
1	9,0	688	0,728
2	9,5	688	0,712
3	9,8	695	0,692
4	9,5	700	0,698
5*	8,5	680	0,771
6*	AC+AEC	750	0,700

*Порівняльні приклади

Композиції згідно з винаходом дозволяють без надмірного надспоживання, порівняно зі сумішами алкілсульфатів та алкілоксисульфатів, одержувати порівнянні полегшення. Приклад 3 ілюструє композицію поверхнево-активних речовин, що використовується як переважна.

Щоб оцінити механічні властивості плит, вимірюють міцність на стиснення зразка розміром

5x5см², вилученого з плити. Твердість за Брінеллем і руйнівне навантаження для серцевини (випробування на вигин з трьома точками) вимірюють згідно із стандартом NF P 72-302.

Твердість серцевини і опір вдавненню (nail pull test) вимірюють згідно із стандартом ASTM C473 метод В.

Одержані результати доводять, що з композицією поверхнево-активних речовин згідно з відомим рівнем техніки (приклад 6), коли мають еквівалентну щільність серцевини, одержані механічні характеристики нижче, ніж характеристики, які одержують завдяки способу згідно з винаходом.

Характеристики, одержані з композицією згідно з прикладом 5, відповідають плитам, що мають більш високу щільність серцевини.

Таким чином, при достатній механічній характеристиці, переважне здійснення відповідає здійсненню, яке призводить до максимального полегшення. Результати цих вимірювань наведені в таблиці 2 нижче.

Таблиця 2

Приклад	Кількість поверхнево-активної речовини, що використовується [г/л]	Зусилля стиснення [МПа]	Твердість за Брінеллем [мм]	Твердість серцевини [даН]	Опір вдавненню [даН]
1	0,139	3,72	18,70	9,60	37
2	0,139	3,63	19,90	11,40	38
3	0,136	3,46	18,65	9,55	34,8

4	0,138	3,52	18,78	10,25	35,9
5*	0,152	4,52	17,30	14,00	42
6*	0,134	2,59	19,8	7,6	32,6

*Порівняльні приклади

Крім того, виготовлені гіпсові плити були охарактеризовані за допомогою вимірювання зчеплення між картоном та серцевиною. Вимірювання полягає у відриванні картону і оцінці відсотка відклеювання картону від серцевини. Випробування зчеплення у сухому стані здійснюють на сухій плиті. Випробування зчеплення у вологому стані через 2 години здійснюють після повторного зволоження протягом 2 годин при 30°C в регульованій атмосфері з вологістю 90%. Результати представлені в таблиці 3 нижче.

Таблиця 3

Приклад	Зчеплення у сухому стані (% відклеювання)	Зчеплення у вологому стані через 2 години (% відклеювання)
1	0	6
2	0	4
3	0	4
4	0	5
5*	0	7
6*	3	30

*Порівняльні приклади

Результати доводять перевагу композицій згідно з винаходом на рівні зчеплення як у сухому стані, так і у вологому стані через 2 години, зокрема, у порівнянні з поверхнево-активними речовинами, що містять алкілоксисульфати.