



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **258 413 A1**4(51) **C 04 B 41/80**
C 04 B 24/08**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 04 B / 300 718 6	(22)	12.03.87	(44)	20.07.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Harzer Gipswerke Rottleberode, Straße des Friedens 60, Rottleberode, 4714, DD
(72)	Krämer, Georg, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Günther, Helmut, Dipl.-Ing.; Grohmann, Rainer, Dipl.-Chem.; Kinne, Helmut, Dipl.-Ing.-Ök., DD

(54) Verfahren zur Hydrophobierung von Gipsbauelementen

(55) Gipsbauelemente, Hydrophobierung, Hartwachs, Montanwachs, Metallsalz, Hydroxid, Sulfitablauge, Halbhydrat, Dihydrat, Trocknungstemperaturen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrophobierung von Gipsbauelementen mittels Wachs und wachsähnlichen Produkten, die in Vorfertigungsbetrieben hergestellt und während der Herstellung einen Wärmeprozess unterzogen werden. Erfindungsgemäß wurde die Aufgabe dadurch gelöst, daß Hartwachs oder hartwachshaltige Kombinationen mit festen Kohlenwasserstoffen mit Säurezahlen > 10 gemeinsam mit einem gegenüber Calciumsulfat besser dissoziierenden Metallsalz und/oder Hydroxid und einer Sulfitablauge bzw. einer modifizierten Sulfitablauge mit Gipsbinder und Wasser bzw. Dihydrat und Wasser zu einem Mischbrei in einem Mischaggregat aufbereitet, der Mischbrei danach geformt und im ersteren Falle bei Verwendung von Gipsbinder nach der Erhärtung bei Temperaturen, die über dem Schmelzpunkt des eingesetzten Wachses liegen, annähernd bis zur Massekonstanz getrocknet wird bzw. im zweiten Fall bei Verwendung von Dihydrat der geformte Materialstrang bei gesättigter Dampfatosphäre bei $> 130^\circ\text{C}$ zu Halbhydrat entwässert wird und anschließend erhärtet, wobei nach der Erhärtung eine Wärmebehandlung entfallen kann. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von hydrophob ausgerüsteten Gipsbauelementen mit hohem Hydrophobierungsgrad. Gegenüber dem Stand der Technik ist es möglich, bei gleichem Hydrophobierungsgrad des Gipselementes bis zu 50 % Wachs einzusparen bzw. bei Beibehaltung der bisherigen Einsatzmenge an Wachs einen wesentlich besseren Hydrophobierungsgrad zu erreichen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Hydrophobierung von Gipsbauelementen, bei deren Fertigungsprozeß Gipsbinder mit Zusätzen von Hartwachs oder hartwachshaltige Kombinationen mit festen Kohlenwasserstoffen, also Wachsen mit freien Säureresten, in fester feinverteilter Form mit Wasser aufbereitet, danach geformt und durch Temperaturprozesse ein Aufschmelzen der Wachskomponente erfolgt, **dadurch gekennzeichnet**, daß 1 bis 4%, bezogen auf die Masse des Gipsbinders bzw. des Dihydrates, Hartwachs oder hartwachshaltige Kombinationen mit festen Kohlenwasserstoffen mit Säurezahlen > 10 gemeinsam mit einem gegenüber Calciumsulfat besser dissoziierenden Metallsalz und/oder Hydroxid wie Kaliumsulfat, Aluminiumsulfat, Eisensulfat, Natriumcitrat, Calciumhydroxid, Ammoniumsulfat Sulfitablauge mit Gipsbinder und Wasser bzw. mit Dihydrat und Wasser zu einem Mischbrei in einem Mischaggregat aufbereitet, der Mischbrei danach geformt und im ersten Falle bei Verwendung, von Gipsbinder nach der Erhärtung bei Temperaturen, die über dem Schmelzpunkt des Wachses liegen, in der Regel $> 60^{\circ}\text{C}$, annähernd bis zur Massekonstanz getrocknet wird bzw. im zweiten Fall bei Verwendung von Dihydrat der geformte Materialstrang bei gesättigter Dampfatmosfera bei $> 130^{\circ}\text{C}$ zu Halbhydrat entwässert wird, wobei in diesem Stadium das Hydrophobierungsmittelsystem Wachs und Zusatzstoffe bereits voll wirksam wird und nach der anschließenden Erhärtung keine Temperaturbehandlung unter diesem Gesichtspunkt mehr erforderlich ist.
2. Verfahren zur Hydrophobierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß bezogen auf die Masse des Gipsbinders bzw. Dihydrates 0,01 % bis 1 % Metallsalze und/oder Hydroxid eingesetzt werden.
3. Verfahren zur Hydrophobierung nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß 0,1 bis 0,5% Sulfitablauge bzw. technisch modifizierte Sulfitablauge, bezogen auf ihre Feststoffanteile zum Gipsbinder bzw. Dihydrat, eingesetzt werden.
4. Verfahren zur Hydrophobierung nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Metallsalz, das Hydroxid und die Sulfitablauge ins Anmachwasser dosiert und vorgelöst werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrophobierung von Gipsbauelementen mittels Wachs und wachähnlichen Produkten, die in Vorfertigungsbetrieben hergestellt und während der Herstellung einem Wärmeprozess unterzogen werden.

Charakterisierung des bekannten technischen Standes

Für die Hydrophobierung von Gipsbauelementen während des Herstellungsverfahrens wurde bereits in DD-WP 215304 vorgeschlagen, daß Calciumsulfathalhydrat mit Zusätzen von Hartwachs oder Carnaubawachs oder hartwachshaltigen Kombinationen mit festen Kohlenwasserstoffen, also Wachsen mit freien Säureresten, in fester, feinverteilter Form mit Wasser gemischt und nach der Erhärtung dieses Gemisches einer thermischen Behandlung unterzogen werden. Dieses Verfahren ist gegenüber älteren Hydrophobierungsverfahren, bekannt und teilweise patentiert wurden diesbezüglich die vielfältigsten Stoffe und Stoffgemische wie Silikone, Paraffinwachse, Ceresine, Bitumen, Harzemulsionen, wasserlösliche Silikate, Stearate, den Vorteil, daß durch das Vorhandensein freier Säurereste in diesen Wachsen in Verbindung mit dem Gips sich wasserunlösliche Verbindungen bilden, die zu einem guten Langzeithydrophobierungseffekt nach Erhärtung und Temperaturbehandlung des Gemisches führen. Als weiterer Vorteil ist zu nennen, daß die Wachse in ihrem Einsatz physiologisch unbedenklich sind, sich im Wasser-Gips-Gemisch nahezu neutral verhalten und sich als feste Granulate einfach dosieren lassen.

Auch diesem Verfahren ist jedoch eigen, daß ein sehr guter Hydrophobierungsgrad, der die Anwendung der Bauelemente in ausgesprochenen Feucht- und Naßräumen ermöglicht, nur bei Zugabe von relativ hohen Mengen an aufschmelzbaren Hydrophobierungsmitteln — in der Praxis werden in der Regel 4% Wachs, bezogen auf die Gipsbindermasse dem Gipsbrei zugesetzt — erreicht wird. Da die für die Hydrophobierung geeigneten Wachse und wachshaltigen Produkte sehr teuer sind, wird der Materialkostenanteil bei der Herstellung von hydrophob ausgerüsteten Gipselementen zu hoch, so daß eine Anwendung dieses Verfahrens unter ökonomischen Erwägungen nur für masseextensive Gipsbauelemente, z. B. Gipskartonplatten bedingt in Frage kommt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren für die Hydrophobierung von Gipsbauelementen mittels der bereits bewährten und in ausreichender Menge zur Verfügung stehenden Wachse wie Hartwachs, Carnaubawachs oder hartwachshaltige Kombinationen mit festen Kohlenwasserstoffen, das sich gegenüber dem bekannten Verfahren durch ein günstigeres Verhältnis

von Hydrophobierungsmittelmenge zum Hydrophobierungsgrad auszeichnet, so daß es möglich wird, hydrophobe Gipselemente ökonomischer herzustellen und damit Anwendungsgebiet und Anwendungsumfang solcher Elemente zu erweitern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren für die Hydrophobierung von Gipsbauelementen auf der Basis von Hartwachs und hartwachshaltigen Kombinationen mit festen Kohlenwasserstoffen zu finden, das es ermöglicht, den Wirkungsgrad dieser Hydrophobierungsmittel zu erhöhen und somit mit geringem Wachseinsatz hydrophobe Gipselemente material- und kostengünstig herzustellen.

Erfindungsgemäß wurde die Aufgabe dadurch gelöst, daß 1 bis 4% Hartwachs oder hartwachshaltige Kombinationen mit festen Kohlenwasserstoffen mit Säurezahlen > 10 gemeinsam mit einem gegenüber Calciumsulfat besser dissoziierenden Metallsalz und/oder Hydroxid wie Kaliumsulfat, Aluminiumsulfat, Eisensulfat, Natriumcitrat, Calciumhydroxid, Ammoniumsulfat und einer Sulfitablauge bzw. einer technisch modifizierten Sulfitablauge mit Gipsbinder (Halbhydrat) und Wasser bzw. mit Dihydrat und Wasser zu einem Mischbrei aufbereitet und danach geformt wird. Im ersten Falle, bei Verwendung von Gipsbinder, erfolgt nach der Erhärtung eine künstliche Trocknung annähernd bis zur Massekonstanz bei Temperaturen, die über dem Schmelzpunkt des eingesetzten Wachses liegen, in der Regel $> 60^\circ\text{C}$. Bei Einsatz von Dihydrat als gemahlener Gipsstein oder als Anfallstoff aus der Industrie, z. B. aus der Rauchgasentschwefelung, wird vor der Erhärtungsphase das geformte Material in einem Autoklav bei gesättigter Dampfatmosfera bei Temperaturen $> 130^\circ\text{C}$ zu Halbhydrat entwässert, so daß in diesem technologischen Stadium das Hydrophobierungsmittelsystem Wachs und Zusatzstoff bereits voll wirksam wird, so daß nach der Dehydratation der Materialstrang bereits hydrophob ist und nach der sich anschließenden Erhärtung keine Temperaturbehandlung unter diesem Gesichtspunkt mehr erforderlich ist. Die hohe hydrophobe Wirkung der eingesetzten hydrophobierenden Materialkombination beruht darauf, daß die den Wachs ergänzenden Stoffe schnell dissoziieren und damit durch das hohe Angebot an freien Ionen optimale Bedingungen für die chemische Verseifungsreaktion mit den freien Säureresten des Wassers vorliegen und somit stark hydrophobe Verseifungsprodukte, die sich in die Gipsmatrix einlagern, gebildet werden. Um diesen Effekt zu erreichen, reicht es aus, 0,01% bis 1% Metallsalz und/oder Hydroxid und 0,1 bis 0,5% Sulfitablauge bzw. technisch modifizierte Sulfitablauge einzusetzen. Alle angegebenen Prozentsätze beziehen sich dabei auf die Masse des Gipsbinders bzw. des Dihydrates, wobei für die Sulfitablauge ihr Feststoffanteil die Basis bildet. Metallsalz, Hydroxid und Sulfitablauge sind zur Erreichung des höchsten Wirkungsgrades ins Anmachwasser zu dosieren und dadurch vorzulösen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von hydrophob ausgerüsteten Gipsbauelementen mit hohem Hydrophobierungsgrad. Gegenüber dem Stand der Technik ist es durch die erfindungsgemäße Lösung möglich, bei gleichem Hydrophobierungsgrad des Gipselementes bis zu 50% an Wachs einzusparen und damit den Gesamtkostenanteil der Zusatzmittel um ca. 25% an Wachs einzusparen und damit den Gesamtkostenanteil der Zusatzmittel um ca. 25% zu senken. Bei Beibehaltung der bisherigen Einsatzmenge an Wachs wird ein wesentlich verbesserter Hydrophobierungsgrad erreicht, der sich darin ausdrückt, daß Bauelemente nach der erfindungsgemäßen Lösung in vergleichbarer Zeiteinheit je nach Rezeptur nur ca. $\frac{1}{4}$ bis $\frac{2}{3}$ der Wassermenge bei Wasserlagerung aufnehmen. Damit wird es möglich unter qualitativen und anwendungstechnischen Gesichtspunkten einerseits und materialökonomischen Gesichtspunkten andererseits, Gipsbauelemente mit variablem Hydrophobierungsgrad herzustellen und ihren Einsatzbereich zu erweitern.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1:

ROMONTAN-Wachs R55, ein Wachsgemisch aus 50% Montanwachs und 50% Paraffin (hartwachshaltige Kombination mit festen Kohlenwasserstoffen) mit einer Säurezahl 14 sowie der in Tabelle, Spalte 1 angeführten Stoffe wird mit Gipsbinder G 5/B 2 und 70% Wasser zu einem Mischbrei aufbereitet, wobei das Metallsalz bzw. Hydroxid sowie die Sulfitablauge in dem Mischbehälter zu dem Anmachwasser dosiert wird. Die Dosierung der Wachskomponente erfolgt als Granulat $\leq 0,8\text{mm}$ Durchmesser, zusammen mit dem Gipsbinder bei laufendem Mischer. Nach Erhärtung des Gipsbreies und Trocknung bei 70°C bis annähernd zur Massekonstanz wurde die in Tabelle, Spalte 2 ausgewiesene Wasseraufnahme nach 30 min Wasserlagerung als Ausdruck des Hydrophobierungsgrades gemessen. In Spalte 3 sind Werte gegenübergestellt, die erreicht wurden bei Einsatz der Wachskomponente entsprechend Stand der Technik ohne die weiteren Zusätze. Die in der Tabelle angegebenen Prozentsätze des Materialeinsatzes beziehen sich auf die Masse des Gipsbinders. Als Sulfitablaugemodifikation wurde Lupoplast (eingedickte modifizierte Sulfitablauge mit ca. 20 bis 25% Feststoffanteil) verwendet.

Hydrophobe Gipsbauelemente nach erfindungsgemäßem Verfahren (Wachskomponente + Zusätze)		Hydrophobe Gipsbauelemente nach Stand der Technik (nur Wachskomponente)
Prozentsätze zum Gipsbrei	Wasseraufnahme nach 30 min Wasserlagerung %	Wasseraufnahme nach 30 min Wasserlagerung %
1	2	3
a) 2% R 55 1% Lupoplast 1% K ₂ SO ₄	4,8	15,8
B) 3% R55 1% Lupoplast 1% K ₂ SO ₄	2,7	10,1
c) 4% R 55 1% Lupoplast 1% K ₂ SO ₄	0,8	5,6
d) 2% R 55 1% Lupoplast 0,01 % Natriumcitrat	9,5	15,8
e) 4% R 55 1% Lupoplast 0,01 % Natriumcitrat	3,4	5,6
f) 2% R 55 1% Lupoplast 0,3% Ca(OH) ₂	12,4	15,8
g) 4% R 55 1% Lupoplast 0,5% Ca(OH) ₂	3,6	5,6

Beispiel 2:

Calciumsulfatdihydrat wird mit 50% Wasser, 3% Montanwachsgranulat R55 und 1% Kaliumsulfat gemischt, zu einem Materialstrang geformt, danach der Materialstrang durch Saugentwässerung auf ca. 20% Restwasseranteil gebracht. Dieser Materialstrang wird autoklavisiert bei ca. 140°C in annähernd wasserdampfgesättigte Atmosphäre und dadurch zu Halbhydrat umgewandelt. Anschließend erfolgt unter Normalatmosphäre die Rehydratisierung zu Dihydrat. In Laborversuchen wurden Proben hergestellt, die nach 30 min Wasserlagerung eine Wasseraufnahme von < 1% aufwiesen.