

(19) DANMARK



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) PATENTSKRIFT

(11) 169430 B1

(21) Patentansøgning nr.: 5058/89

(51) Int.Cl.5

C 04 B 16/06
E 04 B 5/07

(22) Indleveringsdag: 12 okt 1989

(41) Alm. tilgængelig: 14 apr 1990

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 31 okt 1994

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 13 okt 1988 LU 87367

(73) Patenthaver: *Polyfibre SA; Chemin Plantaz 36; 1260 Nyon, CH

(72) Opfinder: Josef *Studinka; CH, Peter E. *Meier; CH

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) **Fiberforstærket, hydraulisk afbundet byggemateriale og fremgangsmåde til dets fremstilling**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

5058-89

Fiberforstærket, hydraulisk afbundet byggemateriale indeholdende 1-10 vægt% kortskårne polyvinylalkoholfibre, der udviser en forlængelse på 8,5-15% og en styrke på 4,0-9,0 cN/dtex.

Opfindelsen angår et byggemateriale bestående af bindemidler, fortrinsvis hydraulisk bindemiddel, såsom cement, gips, alkalimetalaluminater, alkalimetalsilicater, fyld- og tilsætningsstoffer, samt fiberagtige eller fiberformede blandingsbestanddele. Blandingerne er navnlig egnede til fremstilling af tyndskallede byggematerialer, for eksempel flade plader, bølgede plader, formlegemer, rør samt de mest forskelligartede tag- og facadematerialer.

Disse fiberforstærkede byggematerialer udmærker sig ved, at de ved ringe tykkelse udviser forholdsvis høje styrkeegenskaber forbundet med høje slagsejheder. Indtil for få år siden blev der til sådanne blandinger som fiberagtige blandingsbestanddele næsten udelukkende anvendt asbest. Siden det fra ca. 1979 begyndte at vise sig, at asbest af de mest forskelligartede grunde - økonomiske såvel som muligvis sundhedsmæssige - ikke længere ville kunne anvendes industrielt i denne udstrækning, begyndte en intensiv søgen efter nye fiberholdige byggematerialblandinger, der kunne afløse de hævdevundne asbestcementprodukter i byggeindustrien.

Som en af de første opfindelser til den nye generation af fibercementprodukter blev der i 1977 patentanmeldt anvendelsen af højmodul-polyvinylalkoholfibre (I). Siden er der patentanmeldt talrige yderligere fiberagtige eller fiberformede stoffer på basis af cellulose, glas, polyethylen, polypropylen, polyacrylnitril, polyamider osv.

Blandt de talrige til cementanvendelse foreslåede fibertyper har af de mest forskelligartede tekniske såvel som økonomiske grunde kun få fibre kunnet hævde sig industrielt. I forbindelse med den 25. Internationale Chemiefasertagung 1986 i Dornbirn, Østrig blev under temaet "Chemiefasern-Alternative für Asbest" det sidste stade for de tekniske realiserbare muligheder forelagt i specialforedrag under titlen "Zementverstär-

kung mit Asbestalternativen" (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9).
Det viste sig, at polyvinylalkohol-højmodulfibre i tek-
nisk henseende udgør de nok interessanteste armerings-
fibre til cementbrug. Økonomisk set kan samme imidler-
5 tid ikke siges at være tilfældet. Fibercementprodukter
fremstillet med højmodul-polyvinylalkoholfibre er gan-
ske vist kvalitativt meget værdifulde, men af prismæs-
sige grunde har de næppe nogen chance for på markedet
at indtage den plads, der tidligere har været tildelt
10 asbestcement-produkterne.

Ifølge læren i tysk patentskrift DE-PS nr.
2.850.337 skal polyvinylalkoholfibre udvise et E-modul
på minimum 130 g/dtex og en brudforlængelse på maksimum
4-8%, for at de skal være i stand til at forstærke ce-
15 ment.

Sådanne højmodul-fibre kan kun fremstilles ved
en teknisk kostbar spindemetode, hvilket forklarer de
høje priser på disse specialfibre.

Der er publiceret forslag til, hvorledes PVA-
20 fiberholdige produkter kan fremstilles økonomisk.

Således foreslår europæisk patentskrift
EP-A-0.220.649 at anvende meget fine PVA-fibre, hvilket
tillader fremstilling af plader under anvendelse af et
ringe fiberindhold på et Hatschek-anlæg. Herved kan der
25 opnås besparelser med procesfibre (cellstof-pulpe, syn-
tetiske pulpe), da de meget fine PVA-fibre samtidigt
virker som forstærkningsfibre og som procesfibre.

De meget fine PVA-fibre medfører imidlertid også
forskellige ulemper, hvorfor de ikke generelt kan an-
30 vendes i den regelrette fremstilling af fibercementpro-
dukter.

Hidtil har produktionsomkostningerne for meget
fine højmodul-PVA-fibre været væsentligt højere end for
fibre med konventionelle diametre. Under alle omstæn-
35 digheder er de imidlertid dyrere end cellstofpulpe el-
ler syntetiske pulpe, som de skal erstatte.

Fremstillingen af fiberopslæmningen er også mere kompliceret, og der kræves et specielt uorganisk dispergeringshjælpestof for at kunne fordele de fine fibre ensartet. Det anbefalede dispergeringshjælpestof, nemlig sepiolit, udviser yderligere en potentiel sundhedsfare, sammenlignelig med faren ved asbest. Endvidere skal de meget fine fibre skæres betydeligt kortere, på 2-3 mm, end sædvanlige fibre, hvis snitlængder er på 4-6 mm, da der ellers optræder problemer ved spindingen.

Af europæisk patentskrift EP-A-0.155.520 fremgår yderligere muligheder for at sænke omkostningerne ved de i fibercementprodukter anvendte forstærkningsfibre.

Det er fastslået, at der består en mulighed for at erstatte en væsentlig del af de dyre højmodul-PVA-fibre med billigere højmodul-PAN-fibre uden herved at miste de udmærkede produktionsegenskaber.

Det har imidlertid vist sig, at de beskrevne fordele kun gælder, så længe fibercementprodukterne endnu er unge. Så snart produkterne i nogen tid har været udsat for vejrliget, ændrer de almene produktsegenskaber sig, idet navnlig produktsejheden aftager hurtigere, end når der udelukkende er anvendt PVA-fibre.

Forklaringen på dette ældningsfænomen findes i forskellen mellem PVA- og PAN-fibrenes affinitet og binding til cementmatrixen.

Mens PVA-fibrenes binding til cementen hovedsageligt beror på fysiske kræfter, udvikler PAN-fibrene kemiske bindinger med cementmatrixen betinget af hydrolysen af de på den yderste overflade af PAN-fibrene foreliggende nitrilgrupper. Under ældningen af produktet har de derved opstående carboxylgrupper en tendens til at tiltage, og herved tiltager samtidigt fibrenes binding til matrixen. Alle disse reaktioner medvirker til at forøge produkternes sprødhed.

Alle hidtil kendte muligheder for at billiggøre udgangsmaterialerne til høj kvalitative fibercementpro-

dukter er mislykkedes, hvilket skyldes fejlkalkulationer for det totale fremstillingssystem eller har tekniske grunde.

Den foreliggende opfindelse har gjort det muligt at fremstille højkvalitative cementprodukter med en udmærket ældningsadfærd, idet der udelukkende anvendes specielle PVA-fibre.

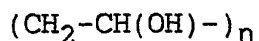
Det har overraskende vist sig, at det under bestemte betingelser er muligt at fremstille værdifulde fibercementprodukter under anvendelse af polyvinylalkoholfibre, der ikke opfylder kriterierne fra det omtalte DE-PS nr. 2.850.337. De ifølge opfindelsen anvendte fibre har den fordel, at de kan fremstilles økonomisk gunstigt ved en konventionel vådspindingsmetode.

Blandingerne til fremstilling af de omhandlede fiberforstærkede tyndskallede byggematerialer består fortrinsvis af et uorganisk bindemiddel, såsom cement, der udhærder ved hydratisering. Særligt egnet er portlandcement, smeltecement, jernportlandcement, trasscement, højovnscement eller gips.

Til det hydrauliske bindemiddel sættes fortrinsvis også fyldstoffer og tilsætningsstoffer, såsom kalkstensmel, amorfe kieselsyrer, flyveaske, kvarts kaolin, talkum, stensmel, osv.

Det hydrauliske afbundne byggemateriale ifølge opfindelsen er særegent ved at polyvinylalkoholfibre sættes til det cementagtige materiale som kortskårne fibre i en mængde på 1-10 vægt%. Fibrene udviser en forlængelse på 8,5-15% og en styrke på 4-9 cN/dtex.

Sådanne PVA-fibre kan opnås ud fra polymerisater med den almene formel



med molekyelvægte på f.eks. 20.000-100.000 og en vægtfylde på 1,23-1,32. PVA-Udgangsråstoffet fremstilles sædvanligvis ved forsæbning af polyvinylacetat, og fib-

rene produceres ved en konventionel vådspindingsproces (jvf. for eksempel: Handbook of Fiber Science and Technology, vol. IV, Fiber Chemistry, Marcel Dekker Inc., New York og Basel, fra side 547).

5 Til sådanne polyvinylalkoholfibre kan der afhængigt af fremstillingen stadig endnu hæfte op til 20 vægt% natriumsulfat. Fibrene iblandes fortrinsvis med en snitlængde på 2-12 mm. Der kan anvendes ensartet lange enkeltfibre såvel som fibre af forskellige længder og endvidere også formalede fibre.

Enkeltfibrener titer kan variere inden for et vidt område, men en titer i området 0,5-5 dtex har vist sig hensigtsmæssig. Fibrene kan fordeles ensartet i cementmatrixen, eller de kan ved specielle bygningsdele 15 på steder, der udsættes for retningsbestemte mekaniske belastninger, foreligge i forhøjede koncentrationer. Fibrene kan også anvendes i form af fibertæpper, små bånd, net, strikkede produkter, vævede produkter, osv.

Alt efter produktionsbetingelserne for fibrene 20 kan disses tværsnit varieres på mangfoldig måde, således at der kan foreligge fra runde fibre over multilobale fibre til hul fibre. Det er også muligt til spindelopløsningen før fiberfremstillingen at sætte pigmenter, fyldstoffer og andre additiver. Da polyvinylalkohol er 25 et substrat med høj kemisk reaktionsevne, er det også muligt med henblik på tilpasning af fiber-matrix-vedhæftning at indføre samtlige sædvanlige funktionelle grupper over additionsreaktioner, substitutionsreaktioner eller radikalreaktioner med de pågældende kemiske 30 forbindelser. Fibrene kan også uden egentlige reaktioner modificeres ved hjælp af aviveringsmidler eller vedhæftningsformidlere.

De som armeringsfibre anvendte, omhandlede polyvinylalkoholfibre kan blandes med det cementagtige 35 substrat alene eller i blanding med andre armeringsfibre. Som yderligere armeringsfibre egner sig også

højmodul-polyvinylalkoholfibre samt naturfibre, såsom ramiefibre eller cellstoffibre.

Procesbetinget bliver der til vandige fiberce-
mentblandinger, der afvandes ved hjælp af sigter, også
5 sat yderligere fibermaterialer, der forhøjer
cementretentionen. Som sådanne fiberstoffer egner sig
hovedsageligt træstoffibre, gammelt papir, cellstoffib-
re samt fibrider af formstoffer, såsom polypropylen,
polyethylen, osv.

10 Opfindelsen beskrives nærmere ved eksemplerne
1-4.

Eksempler 1-4

15 Fremstilling af blandinger til afvanding på en Hat- sche-maskine.

I et pulpapparat blev der indført 1 m³ vand, og
de i tabel I anførte mængder af filterfibre blev omdan-
net til pulp i løbet af 10 minutter. Derefter blev ar-
20 meringsfibrene ifølge eksemplerne 1-4 tilsat og omdan-
net til pulp i løbet af yderligere 3 minutter.

De ifølge opfindelsen anvendte PVA-fibre samt de
ifølge DE-PS nr. 2.850.337 beskyttede højmodul-PVA-fi-
bre udviste følgende tekstilmekaniske egenskaber:

Fiberegenskaber	Højmodul- PVA-fibre ifølge DE-PS 28 50 337	PVA-Fibre ifølge opfindelsen
Snitlængde	6 mm	6 mm
Titer dtex	2,0	1,6
Brudforlængelse %	7,4	9,6
Brudstyrke cN/dtex	11,7	6,0
A-Modul CN/dtex	279,0	120,0

I en horisontalblander blev der endvidere fremstillet en vandig opslæmning af cement med de tilsvarende additiver, og denne blev omrørt i 15 minutter. Til denne blanding blev der sat de opslæmmede fibre fra pulpapparatet, og der blev blandet i 5 minutter.

Den totale vandige fiber-cement-opslæmning blev over en gennemløbsblander fortyndet til et tørstofindhold på 80 g/liter og indført i stoftruget af en Hatschekmaskine. I gennemløbsblanderen blev der samtidigt tildoseret en fortyndet vandig opløsning af et flokkulationshjælpemiddel på basis af polyacrylamid for yderligere at forbedre cementretentionen under de efterfølgende afvandingstrin.

Fremstilling af fibercementplader

Med blandingerne 1-4 blev der på en 3-sigtecylinder-Hatschekmaskine ved 7 omdrejninger af formatvalsen fremstillet fibercementplader med en tykkelse på 6
5 mm. Derefter blev disse plader presset mellem olierede plader i 30 minutter ved et specifikt tryk på 180 bar, således at der efter presning forelå plader med en tykkelse på 4,9 mm. Efter udpladningen blev pladerne udhærdet 28 dage i et klimarum ved 100% RH og derefter
10 undersøgt ifølge ISO. De opnåede testresultater er vist i tabel II.

35
20
15
10
5

Tabel I
Blandingssammensætning for eksempler 1-4

Eksempel nr.	Højmodul-PVA-fibre ifølge DE-PS 2 850 337	PVA-fibre ifølge opfindelsen	Blandingsbestanddele		(vægt%) Portland-cement	Kalkstensmel	Amorf kiesel-syre
1	2	-	2,5	2,5	63	20	10
2	1	1	2,5	2,5	63	20	10
3	-	2	2,5	2,5	63	20	10
4	-	2	-	-	64,5	20	10

* Pulplus (Polyethylenfibril, Du Pont)

Sammenligningseksempel ifølge EP-A-0155520	Højmodul-PVA-fibre	PAN-fibre **	Blandingsbestanddel		(vægt%) Portland-cement	Kalkstensmel	Amorf kiesel-syre
5	1	1	2,5	2,5	61	20	10

** "Dolanit-10", Hoechst

*** "Pulpex EA", Hercules

Tabel II

5 Testresultater for de ifølge eksempler
1-4 fremstillede fibercementplader
(DIN-testning)

Ek- sem- pel	Bøjnings- styrke N/mm ²	Brud- arbejde kJ/m ²	Vægtfylde g/ccm	Vandoptag- ningsevne %	Brudarbejde efter 1 års udsættelse for vejrlig kJ/m ²
10 1	30,2 ± 5,6	3,08 ± 0,67	1,829 ± 0,012	15,5 ± 0,5	2,41 ± 0,71
2	28,9 ± 1,3	3,12 ± 0,58	1,831 ± 0,013	15,6 ± 0,4	2,38 ± 0,58
3	28,0 ± 1,6	2,98 ± 0,72	1,823 ± 0,011	15,8 ± 0,6	2,25 ± 0,63
4	28,3 ± 1,4	3,22 ± 0,60	1,872 ± 0,014	13,4 ± 0,4	2,80 ± 0,59
15 5	29,5 ± 1,9	2,95 ± 0,63	1,821 ± 0,012	15,8 ± 0,4	1,10 ± 0,35

Eksempel 1 viser teknikens stadi, ved hvilken
20 der ved tilsætning af 2% højmodul-PVA-fibre opnås pro-
dukter med høje specifikke styrker forbundet med høje
brudarbejder.

Sammenligningseksempel 5 viser, at ifølge
EP-A-0.155.520 kan også billigere fiberblandinger føre
25 til lignende korttidsegenskaber, men efter et års ud-
sættelse for vejrliget indtræder en tydelig sprødhed.

Eksemplerne 3 og 4 ifølge opfindelsen viser, at
der også med billigere PVA-fibre, der udviser lavere
styrker og højere brudforlængelser, enten alene eller i blan-
30 dinger (eksempel 2) kan opnås brudmekaniske værdier,
der ellers kun opnås med de dyre højmodul-PVA-fibre,
uden der fremkommer den ugunstige sprødhed ifølge
EP-A-0.155.520.

Egenskaberne hos fibercementpladerne fra eksem-
35 plerne 2-4 ifølge opfindelsen opfylder fuldstændigt
markedskravene og opfylder også samtidigt økonomi-
kriteriet.

Den foreliggende opfindelse angår følgelig henholdsvis et tyndskallet fiberforstærket byggemateriale, der er ejendommeligt ved, at det indeholder 1-10 vægt% af kortskårne polyvinylalkoholfibre, der udviser en
5 forlængelse på 8,5-15% og en styrke på 40-90 cN/dtex, eller en fremgangsmåde til fremstilling af et sådant fiberforstærket hydraulisk afbundet byggemateriale, eller anvendelse af polyvinylalkoholfibre med de nævnte karakteristika til fremstilling af et sådant fiberfor-
10 stærket materiale.

Litteratur:

- 5 (1) DP 2850337, Inventa AG.
- (2) Dr. J. Studinka, Asbestersatz in der Faserzementindustrie-
stand der Substitution, bisherige Erfahrungen.
- 10 (3) Dipl. Ing. H.I. Miko Wirkungsweise verschiedener Fasertypen
im zementgebundenen Verbundwerkstoff.
- (4) I. Hikasa, Substitution von Asbest bei der Zementverstaerk-
15 ung - "Kuralon" PVA-Fasern, ihre Eigenschaften und Struktur.
- (5) Dr. Ing. H. Haehne, Hochfeste Acrylfasern fuer Verbundwerk-
stoffe.
- 20 (6) Zhon Zhijiang, Hochfeste PVA-Fasern eine moegliche Alter-
native fuer Asbest.
- 25 (7) Dr. D.M. Gale, Zementverstaerkung mit Chemiefasern.
- (8) Dr. J.D. Crabtree, Ueberblick ueber alternative Verstaerk-
ungen, Fuellungen und Matrices bei der Entwicklung von as-
bestfreien Produkten.
- 30 (9) Dr. K. Okuda, Herstellung, Eigenschaften und Anwendung von
Kohlenstofffasern aus Pech.

P A T E N T K R A V

1. Fiberforstærket, hydraulisk afbundet byggemateriale, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder 1-10 vægt% af kortskårne polyvinylalkoholfibre, der udviser en forlængelse på 8,5-15% og en styrke på 4,0-9,0 5 cN/dtex.

2. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at polyvinylalkoholfibrene udviser en titer på 0,5-5 dtex.

3. Materiale ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at det yderligere indeholder glasfibre, polypropylenfibre eller andre naturlige eller syntetiske fiber-materialer.

4. Materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at det yderligere 15 indeholder fiberformede hjælpestoffer, såsom træstof, gammelt papir, cellstof eller fibrider af formstof.

5. Materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at det yderligere indeholder fyldstoffer, såsom kalkstensmel, amorf kiesel- 20 selsyre, flyveaske, kvartssand, kaolin, talkum, stensmel eller attapulgit.

6. Fremgangsmåde til fremstilling af et fiberforstærket cementagtigt materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at 25 der til et cementagtigt materiale sættes 1-10 vægt% af kortskårne polyvinylalkoholfibre, der udviser en forlængelse på 8,5-15% og en styrke på 4-9 cN/dtex.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at de anvendte polyvinylalkoholfibre 30 udviser en snitlængde på 2-12 mm og er ensartet lange, eller tilsættes som en blanding af forskelligt lange fibre.