



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **279 460 A1**

5(51) C 03 C 25/02
 B 32 B 17/04
 E 04 C 2/04
 C 04 B 14/44

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 03 C / 291 621 0

(22) 24.06.86

(44) 06.06.90

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Bönisch, Ulrike, Dipl.-Chem.; Bösel, Michael, Dr. rer. nat.; Bretschneider, Mario, Dipl.-Ing.; Burghoff, Marina;
 Forkel, Klaus, Dr. rer. nat.; Friedrich, Jörg, Dr. rer. nat.; Masthoff, Rolf, Prof. Dr. sc. nat.; Mittelstädt, Mathis-
 Christian, Dipl.-Ing.; Nofz, Marianne, Dr. rer. nat.; Weiser, Peter, Dipl.-Ing.; Wiedenhöft, Steffi; Wihsmann,
 Fred-Gustav, Prof. Dr. sc.; Urzowski, Helmut, DD

(54) Verbundwerkstoff

(57) Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff, der Glasfasern enthält, und der in der Bauindustrie verwendet werden oder in Form von glasfaserverstärkten Platten oder Elasten vorliegen kann. Ziel der Erfindung ist eine Verbilligung bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen mit Glasfasern. Erfindungsaufgabe ist die Bereitstellung von Verbundwerkstoffen mit Glasfasern, bei denen die alkalische Korrosion der Glasfaser über einen ausreichenden Zeitraum weitgehend nicht erfolgen kann. Erfindungsgemäß enthält der Verbundwerkstoff Glasfasern, die mit Zelliulose und/oder Zelliulosederivaten oberflächenbehandelt sind. Dabei kann die Zelliulose durch einen Haftvermittler an die Glasfaser gebunden sein. Die Glasfaser kann im Verbund mit z. B. Zement oder einem organischen Plast vorliegen.

Patentansprüche:

1. Verbundwerkstoff, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Werkstoff Glasfasern enthält, die mit Zellulose und/oder Zellulosederivaten oberflächenbehandelt sind.
2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zellulose oder Zellulosederivate über einen Haftvermittler an die Glasfaser gebunden sind.
3. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der Zellulose um Trimethylsilyl-Zellulose handelt.
4. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Zellulosederivat Zelluloseacetat ist.
5. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Zellulosederivat Zellulosenitrat ist.
6. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Haftvermittler ein Oxid aus der Gruppe SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , CaO ist, erzeugt aus den Metallhalogeniden oder den metallorganischen Verbindungen, oder ein organofunktionelles Silan oder eine kationenaktive organofunktionelle Chromkomplexverbindung ist.
7. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Glasfaser in Form eines Glasstranges oder eines textilen Flächengebildes vorliegt.
8. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der Glasfaser um die kommerzielle E-Glasfaser oder um eine Faser höherer Beständigkeit im basischen Medium auf der Basis des Glassystems $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ handelt.
9. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und 6–8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Glasfaser vorbehandelt ist.
10. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Glasfaser eine Faser aus Schlacke oder natürlichen Gesteinen ist.
11. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich um einen Verbund Glasfaser–Zement handelt.
12. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich um einen Verbund Glasfaser–Plast bzw. Elast handelt.
13. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich um einen Verbund Glasfaser–anorganische Bindemittel handelt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff, der Glasfasern enthält, und der in der Bauindustrie verwendet werden oder in Form von glasfaserverstärkten Platten der Elasten vorliegen kann.

Bekannte technische Lösungen

Bei dem Bestreben, Asbestfasern wegen ihrer toxischen Auswirkungen als Verstärkungsmaterial zu substituieren, ist dem Einsatz von Glasfasern besondere Aufmerksamkeit gewidmet worden. Daraus hergestellte Verbundwerkstoffe mit Zement oder polymeren Materialien hatten jedoch den Nachteil, daß eine alkalische Korrosion der Glasfaser, zu wesentlichen Einbußen in der Festigkeit führten.

Für den Schutz von Glasfasern in Aufschlämmungen mit Zement sind bereits eine Reihe von Verfahren entwickelt worden. So ist beispielsweise aus der US-PS 4017322 bekannt, ZrO_2 enthaltende Glasfasern in eine wäßrige Lösung aus Phosphorsäuren, Zirkonsalzen, Titansalzen oder Hafniumsalzen vor dem Einbringen in den Zement zu geben, um dadurch die Alkalibeständigkeit zu verbessern. Aus der JP-OS 59-116163 ist bekannt, Glasfasern mit einem Saccharide enthaltenden Harz zu überziehen und darüber ein Epoxidharz aufzubringen. Eine Ummantelung von mit Bindemitteln granulierten Glasabfällen mit anorganischen oder organischen Bindemitteln wird in der DE-AS 2243118 beansprucht, um damit einen Zuschlagstoff für Beton und Betonsteine zu erhalten.

Darüber hinaus ist aus der DE-OS 2556539 ein Verfahren zum Schützen von Glasfasern in alkalischer Umgebung bekannt, bei dem auf den Glasfasern ein Niederschlag gebildet wird aus einer chemisch reaktionsfähigen Substanz, dem Matrixmaterial und Wasser. Ein anderes Verfahren (DE-OS 2231905) arbeitet mit einem härtbaren Furanharz als Überzugsmaterial.

Bei der bekannten Cem-Fil-Faser ist auf ein relativ beständiges Grundglas ein Überzug aufgetragen, der die schützenden Substanzen enthält (DE 2432017, 2559056, 2750560). Der Filmbildner, ein Phenol-Formaldehyd-Harz bzw. ein modifiziertes Polyvinylacetat ist hierbei nicht mit dem Schutzstoff, einer polyhydroxyaromatischen Verbindung, identisch.

Nachteilig bei den meisten Verfahren ist in erster Linie, daß verhältnismäßig teure Produkte für die Ummantelung der Glasfasern eingesetzt werden, um zu dem erwünschten Effekt zu gelangen. In vielen Fällen ist auch die Haftung zum Glas oder zur Matrix ungenügend.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, die Ökonomie bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen mit Glasfasern zu verbessern.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verbundwerkstoffe mit Glasfasern zu entwickeln, bei denen die alkalische Korrosion der Glasfaser über einen ausreichenden Zeitraum weitgehend nicht erfolgen kann.

Erfindungsgemäß enthält der Verbundwerkstoff Glasfasern, die mit Zellulose und/oder Zellulosederivaten oberflächenbehandelt sind. Dabei kann die Zellulose durch einen Haftvermittler an die Glasfaser gebunden sein. Besonders vorteilhaft ist es, die Zellulose in Form von Trimethylsilylzellulose einzusetzen.

Als Zellulosederivat kann beispielsweise Zelluloseacetat oder Zellulosenitrat verwendet werden. Im Falle von Zellulosenitrat ist ein Haftvermittler nicht erforderlich, da durch den oxidativen Abbau im alkalischen Medium wahrscheinlich vernetzungsfähige Produkte gebildet werden, die an der Glasoberfläche die gewünschte schützende Schicht bilden.

Bei Verwendung eines Haftvermittlers wird ein Oxid aus der Gruppe SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO oder CaO bevorzugt, erzeugt aus den Metallhalogeniden oder den metallorganischen Verbindungen, oder es wird ein organofunktionelles Silan oder eine kationenaktive organofunktionelle Chromkomplexverbindung bevorzugt.

Die Glasfaser kann vorbehandelt sein und in Form eines Glasstranges, als Einzelfaser oder als textiles Flächegebilde vorliegen, z. B. als Vlies. Dabei kann es sich um die handelsübliche E-Glasfaser handeln oder um eine Faser höherer Beständigkeit im basischen Medium, z. B. auf der Basis des Glassystems $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$.

Die Glasfaser kann erfindungsgemäß auch aus Schlacken oder natürlichen Gesteinen hergestellt worden sein.

Als Verbundmaterial, das zusammen mit der Glasfaser im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff vorliegt, kommt eine anorganische Matrix wie Zement oder ein organisches Plast- bzw. Elastprodukt in Frage.

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

200g Portlandzement PZ 4/45 und 70g destilliertes Wasser werden von Hand gemischt. Dem Zementbrei werden 5g E-Glasfasern (Faserlänge 20mm; Einzelfaserdurchmesser etwa $12\mu\text{m}$) zugegeben und wiederum von Hand homogenisiert. Der Faser-Zement-Brei wird in Formen von 10mm Höhe gegeben und zum Erhärten bei Raumtemperatur feucht gelagert. Aus den so erhaltenen Glasfaserzement-Platten werden nach dem Erhärten und Entschalen prismatische Prüfkörper von $10 \times 10 \times 60\text{mm}$ herausgeschnitten. Die Biegebruchfestigkeit der wärmebehandelten Proben beträgt nach 56d Warmbehandlung 63% (unbehandeltes E-Glas) und 133% (behandelt mit Zellulosenitrat), bezogen auf den Wert der Biegebruchfestigkeit der 28d bei Raumtemperatur gelagerten Proben (Anfangsfestigkeit).

Das Langzeitverhalten im Festigkeitsverlauf des Glasfaserzementverbundes ist bedeutend besser, wenn die verwendeten E-Glasfasern vorher mit Zellulosenitrat behandelt werden, gegenüber unbehandelten E-Glasfasern.

Beispiel 2

Beschichtete und unbeschichtete Fasern wurden der Einwirkung von synthetischem Zementporenwasser bei 60°C ausgesetzt. Der SiO_2 -Verlust der unbeschichteten Faser steigt im Verlaufe von 21 Tagen nahezu geradlinig von 0 bis etwa 15% SiO an (bezogen auf die im Glas vorhandene Menge = 100%), während aus den behandelten Fasern nur eine sehr geringe (unter 1%) und über die Versuchszeit konstante Menge herausgelöst wird.