

(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **282 907 A5**
 4(51) C 04 B 28/00
 C 04 B 14/42
 E 04 B 1/80

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

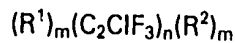
(21)	AP C 04 B / 328 291 7	(22)	05.05.89	(44)	26.09.90
(71)	siehe (73)				
(72)	Balzer, Andreas, Dipl.-Ing.; Milbradt, Joachim, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Forkel, Klaus, Dr. rer. nat.; Calov, Ursula, Dr. rer. nat.; Kolditz, Lothar, Prof. Dr. Dr. h. c., DD				
(73)	VEB Industrie-Kooperation Schiffbau, Petridamm 9/10, Rostock 1, 2500, DD				
(54)	Asbestfreie Feuerschutzplatte				

(55) asbestfreie Feuerschutzplatte; Glasfaser; Calziumsilikathydrat; Oligomere; Haftvermittler; Schiffbau; Bauwesen; Brandschutzkonstruktionen

(57) Die Erfindung betrifft eine asbestfreie Feuerschutzplatte auf der Basis Zement und Glasfasern, wobei ein Calziumsilikathydrat (Tobermorit) unter hydrothermalen Bedingungen aus CaO-haltigen und SiO₂-haltigen Rohstoffen gebildet wird, und durch Oligomere des Chlorfluorethylens und gegebenenfalls unter Mitwirkung von Haftvermittler beschichtete Glasfasern, vorwiegend der Typen A, C oder E, als Bewehrungsfasern sowie Zellulose als Filterhilfsstoff bei der Formgebung der Platten eingesetzt werden. Diese Feuerschutzplatten sind im Schiffbau oder im Bauwesen als Konstruktionswerkstoff, besonders für Brandschutzkonstruktionen einsetzbar.

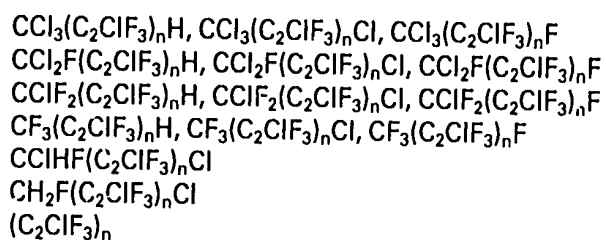
Patentansprüche:

1. Feuerschutzplatte auf Basis Calciumsilikathydrat, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Glasfasern, insbesondere der Glastypeen A, C oder E, mit einem schützenden Überzug, bestehend aus einem oder mehreren Oligomeren des Chlortrifluorethylens der allgemeinen Formel



enthält, worin R^1 ein teilweise oder vollständig halogener Methylrest ist, R^2 ist Wasserstoff, Chlor oder Fluor, m ist 0 oder 1, n ist die mittlere Kettenlänge und hat einen Wert zwischen 2 und 2000.

2. Feuerschutzplatte nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R^1 aus der aus CCl_3 , CCl_2F , $CClF_2$, CF_3 , $CClHF$, CH_2F bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
3. Feuerschutzplatte nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schutzschicht aus einem Oligomerengemisch besteht, dessen Bestandteile unter den folgenden Verbindungen ausgewählt sind:



und die mittlere Kettenlänge n einen Wert von 2 bis 20 hat.

4. Feuerschutzplatte nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mittlere Kettenlänge n einen Wert von 3 bis 8, vorzugsweise 4 bis 6 hat.
5. Feuerschutzplatte nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei Auftrag der Glasfaserschutzschicht aus der Schmelze die mittlere Kettenlänge n einen Wert von 20 bis 2000 hat, insbesondere von 20 bis 1000.
6. Feuerschutzplatte nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich zwischen Oligomerenschutzschicht und Glasfaseroberfläche ein Überzug eines Haftmittels befindet, vorzugsweise eines Silans.
7. Feuerschutzplatte nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei der Herstellung der Platte Zellulosefasern, vorzugsweise gemahlene Sulfatzellulose oder andere Materialien wie Filze und Siebe als Filterhilfsstoff verwendet werden.
8. Feuerschutzplatte nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Calciumsilikathydratbildung unter hydrothermalen Bedingungen stattfindet, wobei Temperaturen von 105 bis 200°C und Drücke von 0,03 bis 2,0 MPa, vorzugsweise von 181 bis 184°C und 11,0 bis 12,5 MPa, vorherrschen und als Medium gesättigter Wasserdampf eingesetzt wird.
9. Feuerschutzplatte nach Anspruch 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die getrocknete Platte eine Dichte von 350 bis 1000 kg/m³, insbesondere 500 bis 600 kg/m³ aufweist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine asbestfreie Feuerschutzplatte geringer Dichte auf der Basis Calciumsilikathydraten bzw. Zement und beschichteten Glasfasern für den Einsatz im Bauwesen und im Schiffbau oder dergleichen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Für die Herstellung von faserbewehrten, plattenförmigen Baustoffen mit einer guten Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen und auf Basis von Calciumsilikaten bzw. Zement wurden bisher Asbest aufgrund der hervorragenden Eigenschaften oder andere alkalibeständige anorganische Fasern eingesetzt.

(DD 97192, DD 159873, DE 3107600, DD 126548, DD 258799, DE 3110356; DE 2279465)

Diese Fasern sind entweder gesundheitsschädigend (Asbest) oder müssen durch aufwendige Technologien und Anlagen mittels Importrohstoffen hergestellt werden. Auch ist der Einsatz von Glasfasern mit minimiertem Zirkongehalt, wie REZAL 5 mit etwa 5 Ma.-% oder LG-2 mit etwa 9 Ma.-% bekanntgeworden (vgl. VANIS, M.; KOMLOS, K.; KONZANKOVA, J.; BABAL, B.: „Zement-Matrix-Bewehrung durch tschechoslowakische alkalibeständige Glasfasern“, Tagungsbericht 2/1 der 10. Internationalen Baustoff- und Silikattagung ibausil, Seite 326 bis 329, Weimar 1988 bzw. FORKEL, K.; URZOWSKI, H.: „Bewehrungsrelevante glasige Fasern für die Armierung von hydrothermal hergestellten Produkten mit einer Calciumsilikathydratmatrix“,

Abschlußbericht des Zentralinstitutes für Anorganische Chemie, AdW der DDR, Berlin, 1988), wobei eine Resistenz der Faser und eine Festigkeitserhöhung des Komposits im hochalkalischen Medium auf Basis Calciumsilikathydrat unter hydrothermalen Herstellungsbedingungen nicht nachgewiesen werden konnte.

Eine weitere Möglichkeit chemisch nicht beständige Fasern für einen Einsatz in chemisch aggressiven Medien, insbesondere alkalische Medien, resistent zu gestalten, ist das Aufbringen von Schutzschichten auf die Faseroberflächen. Diese Überzüge können nach dem Stand der Technik organische Polymerüberzüge (Polyvinylacetat, Phenol-Formaldehyd-Harz, Epoxidharz) oder auch siliziumorganische Verbindungen mit haftvermittelnder Funktion (Polysiloxane) sein. (DE 1796213, SU 1097576, DE 2517601)

Diese Stoffe sind relativ kostenintensiv in der Herstellung, kompliziert in der Anwendung und gewährleisten nicht immer eine ausreichend festhaftende, porenfreie und chemisch beständige Schutzschicht, die die verwertbaren Eigenschaften der Faser in einem Komposit voll zur Geltung bringt.

Der Einsatz von organischen Faserstoffen ist aufgrund des Brandverhaltens der Faser nur in sehr geringem Umfang für die Herstellung von Brand- und Feuerschutzkonstruktionswerkstoffen geeignet. (DE 3110864)

Für einen Einsatz in Massenbaustoffen sind aufgrund des relativ hohen Preises solche Synthesefasertypen wie z. B. Kevlar-49 der Fa. Du Pont oder Dolanit 10 der Fa. Hoechst nicht geeignet, obwohl ein ausreichender E-Modul vorliegt, ein ausreichender Stoffschluß mit der Matrix jedoch nicht. Gleiches gilt auch für Kohlenstofffasern.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung einer asbestfreien nichtbrennbaren Feuerschutzplatte unter Berücksichtigung nationaler und internationaler Vorschriften des Arbeits- und Gesundheitsschutzes, die speziell als flächenförmiges Brandschutzelement gemäß IMO-Resolution A.472(XII) im Schiffbau und auf weiten Gebieten des Bauwesens Verwendung findet.

Ein weiteres Ziel der Erfindung liegt in der Einsparung von Importmaterialien sowie in der Anwendung von kostengünstigen Fertigungstechnologien durch Verwendung von oberflächenbeschichtetem Glas.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, die traditionell eingesetzte Asbestfaser durch eine konventionelle Glasfaser der Typen A-, C- und E-Glas, welche mit einem festhaftenden, porenfreien Glasfaserüberzug versehen ist, zu substituieren. Dieser Überzug gewährleistet einen ausreichenden Schutz vor dem chemisch aggressiven Medium bei der Herstellung der Platten unter hydrothermalen Bedingungen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß eine Feuerschutzplatte auf der Basis von Calciumsilikathydrat hergestellt wird, wobei eine Glasfaser, vorwiegend der Glastypeen A, C oder G, als Bewehrungsfaser und eine gemahlene Zellulosefaser als Filterhilfsstoff und gleichzeitig Bewehrungsfaser bei Normaltemperaturen eingesetzt wird.

Die Beständigkeit der Glasfasern wird durch das Aufbringen von Oligomeren des Chlortrifluorethylens (C_2ClF_3) als Faserkonservierungsmittel verbessert.

Oligomere des Chlortrifluorethylens sind weitgehend chemisch inerte Verbindungen. Sie sind thermisch beständiger als Kohlenwasserstoffverbindungen. Diese Chlortrifluorkohlenstoffverbindungen finden üblicherweise Anwendung in der chemischen Industrie als Sperrflüssigkeit gegenüber aggressiven Substanzen und werden auch als unbrennbare Hydrauliköle eingesetzt.

Oligomere des Chlortrifluorethylens sind beständig gegenüber konzentrierten und verdünnten Lösungen von Säuren und Laugen. Es wurde gefunden, daß diese Oligomere ein Haftvermögen auf Glasoberflächen aufweisen und an sich schlecht beständige Glasfasern durch eine porenfreie Schicht vor der Einwirkung eines basischen wäßrigen Mediums bei Normaltemperatur und auch bei erhöhter Temperatur wirkungsvoll schützen.

Die Verbesserung der chemischen Beständigkeit glasiger silikatischer Fasern erfolgt durch die Erzeugung einer auf der einzelnen Glasfaser festhaftenden Schutzschicht, welche die Glasfaser resistent gegenüber der Einwirkung basischer wäßriger Medien bei Temperaturen bis 200°C macht.

Die Erzeugung der konservierenden Schutzschicht auf den Glasfasern erfolgt nach Behandlung der nach dem Trockenspinnverfahren (vgl. FORKEL, K.; BRETSCHNEIDER, M.; WISHMANN, F. G.: „Asbestsubstitution durch glasfaserverstärkten Zement“, Wissenschaft und Fortschritt 34 [1984] Seite 258 bis 261) hergestellten Glasfasern mit einer Lösung von Oligomeren des Chlortrifluorethylens in Chlorkohlenwasserstoffverbindungen mit niedrigem Siedepunkt, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethylen und anderen niedrig siedenden Lösungsmitteln.

Dazu werden die ungekürzten oder die auf eine bestimmte Länge zerkleinerten Fasern in die Lösung gebracht. Die Lösung kann Raumtemperatur oder eine höhere Temperatur aufweisen.

Nach der Tauchbehandlung und Verdunstung des Lösungsmittels verbleiben auf der Glasfaser die wenig flüchtigen Oligomere mit ihrer schützenden Funktion. Des weiteren wurde gefunden, daß eine bessere Haftung der konservierenden Oligomerschicht durch eine zeitlich vorgelagerte oder gleichgeschaltete Oberflächenbehandlung der Glasfaser mittels Silanen oder anderen Haftvermittlern erreicht wird. Die Verbesserung der Oligomerenhaftung auf der Glasfaser wurde durch die Faservorbehandlung mit einer 5%igen Lösung von Trimethylchlorsilan in Trichlorethylen oder auch durch Zusatz von 2 Ma.-% Aminopropyltriethoxysilan zu einer alkoholischen Lösung des Oligomeren des Chlortrifluorethylens bewirkt.

Zur Erzeugung einer Schutzschicht von Oligomeren des Chlortrifluorethylens auf Faserstoffen dienen Oligomere der Zusammensetzung

1. $CCl_3(C_2ClF_3)_nH$ und/oder $CCl_3(C_2ClF_3)_nCl$ und/oder $CCl_3(C_2ClF_3)_nF$
2. $CCl_2F(C_2ClF_3)_nH$ und/oder $CCl_2F(C_2ClF_3)_nCl$ und/oder $CCl_2F(C_2ClF_3)_nF$
3. $CClF_2(C_2ClF_3)_nH$ und/oder $CClF_2(C_2ClF_3)_nCl$ und/oder $CClF_2(C_2ClF_3)_nF$

4. $\text{CF}_3(\text{C}_2\text{ClF}_3)_n\text{H}$ und/oder $\text{CClF}_2(\text{C}_2\text{ClF}_3)_n\text{Cl}$ und/oder $\text{CF}_3(\text{C}_2\text{ClF}_3)_n\text{F}$
5. $\text{CClHF}(\text{C}_2\text{ClF}_3)_n\text{Cl}$
6. $\text{CH}_2\text{F}(\text{C}_2\text{ClF}_3)_n\text{Cl}$ und alle Oligomere des C_2ClF_3
7. $(\text{C}_2\text{ClF}_3)_n$

mit einer mittleren Kettenlänge von $n = 2$ bis 20, bei Benutzung von organischen Lösungsmitteln. Trägt man den Schutzüberzug vom plastischen bzw. schmelzflüssigen Zustand aus auf, dann sind Oligomeren im höheren Kettenlängenbereich verwendbar.

Ausführungsbeispiele

Die erfindungsgemäße Lösung wird durch zwei Ausführungsbeispiele erläutert.

Ausführungsbeispiel 1:

Für das Ausführungsbeispiel wurden nackte anorganische Bewehrungsfasern aus A-Glas, hergestellt nach dem bekannten Trockenspinnverfahren, verwendet.

Als Vergleichsfasern wurden unbehandelte, ZrO_2 -haltige anorganische Fasern (REZAL 5 und LG 2) mit folgender Zusammensetzung in Ma.-% eingesetzt:

	A-Glas	Rezal 5	LG-2
SiO_2	70,1	60,0	61,1
Al_2O_3	1,0	5,0	4,2
CaO	9,5	10,0	1,0
MgO	0,8	–	0,9
Na_2O	17,9	10,0	17,4
K_2O	0,4	–	0,5
ZrO_2	–	5,0	14,6
BaO	–	10,0	–
Li_2O	–	–	0,3
TiO_2	–	–	0,03
Fe_2O_3	0,2	–	0,02

Die A-Glasfasern wurden wie folgt behandelt:

1. 500 g der A-Glasfasern mit einer Faserlänge von 5 bis 12 mm wurde in eine 9%ige Lösung von Oligomeren des Chlortrifluorethylens in Chloroform getaucht. Danach wurde das Lösungsmittel durch Trocknen an der Luft verdunstet.
 2. 500 g der A-Glasfaser mit einer Faserlänge von 5 bis 12 mm wurde in eine 5%ige Trimethylchlorsilanlösung in Trichlorethylen getaucht und nach dem Herausnehmen aus der Lösung an der Luft getrocknet. Danach erfolgte eine Behandlung wie unter 1.
- Die so behandelten Fasern wurden zur Herstellung eines Faserverbundmaterials mit einer Matrix aus Calciumsilikathydrat verwendet. Der aufgetragene Masseanteil des schützenden Überzuges wurde durch Bestimmung des Glühverlustes ermittelt und betrug bei Behandlung nach 1. (mit Oligomerüberzug) 10,0%, nach 2. (mit Silan und Oligomerüberzug) 8,8%. In einem Turbolöser wurden 30 l Wasser vorgelegt, dazu kamen 153 g Zellulosefasern mit einem Feuchtegehalt von 8%, weiterhin 1395 g Portlandzement Portlandzement PZ 1/45 und Sikalit. Diese Mischung ist für die Dauer von 10 Minuten intensiv gerührt worden. Danach wurden 714 g Kaliwasserglas (Sorte 2) und 15 g Perlit P2 zugesetzt. Nach weiterem fünfminütigem Rühren erfolgte die Zugabe der jeweiligen Glasfaserprobe. Der Glasfaseranteil in der Maische betrug in allen Fällen 100 g. Für die Gewährleistung vergleichbarer Arbeitsbedingungen wurde für alle Ansätze eine Wassertemperatur von 25°C realisiert. Die Maische wurde in einen Gießkasten gegeben, die Formkörper mittels hydraulischer Presse abgepreßt und für die Dauer von 5,5 Stunden (isotherme Phase) in einer Autoklaven bei 185°C dampfgehärtet und danach getrocknet. An den in dem Beispiel hergestellten Platten wurden folgende Biegebruchspannungen als ein Ausdruck des Bewehrungseffektes der Fasern entsprechend IKN 200 gemessen:

Anorganische Bewehrungsfaser	Faseranteil in der Matrix Ma.-%	Biegebruch- spannung MPa
A-Glasfaser ohne Überzug	4,1	1,2
A-Glasfaser nach 1.	4,1	3,0
A-Glasfaser nach 2.	4,1	3,4
REZAL 5	10,1	1,4
LG-2	10,1	5,4
Feuerschutzplatte TGL 37478	20,0 Asbest	> 5,5

Die Platten sind nach IMO-Resolution A.472(XII) nicht brennbar und besitzen eine Dichte zwischen 530 und 600 kg/m³.

Ausführungsbeispiel 2:

Für das Ausführungsbeispiel wurden nackte anorganische Bewehrungsfasern aus E-Glas, hergestellt nach dem im Beispiel 1 zitierten Trockenspinnverfahren mit folgender Zusammensetzung in Ma.-% verwendet:

	E-Glas
SiO ₂	54,0
Al ₂	14,3
CaO	17,1
MgO	3,8
B ₂ O ₃	10,8

Die E-Glasfasern wurden wie im Ausführungsbeispiel 1 unter 1. und 2. behandelt, d. h. einmal mit Oligomerüberzug und einmal mit Silan und Oligomerüberzug versehen.

Die so behandelten Fasern wurden analog Beispiel 1 zur Herstellung eines Faserverbundes mit einer Matrix aus Calciumsilikathydrat verwendet. Der Masseanteil des schützenden Überzuges betrug nach Bestimmung des Glühverlustes der Fasern bei Behandlung nach 1. 5,2 Ma.-%, und bei Behandlung nach 2. 1,8 Ma.-%.

Die ermittelten Biegebruchspannungen betrugen:

Anorganische Bewehrungsfaser	Faseranteil in der Matrix Ma.-%	Biegebruch- spannung MPa
E-Glasfaser ohne Überzug	4,1	1,4
E-Glasfaser nach 1)	4,1	2,6
E-Glasfaser nach 2)	4,1	4,6

Die Platten sind nach IMO-Resolution A.472(XII) nicht brennbar und besitzen eine Dichte zwischen 530 und 600 kg/m³.