



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **280 959 A1**

5(51) C 07 C 25/02
B 32 B 17/04
C 04 B 14/44
C 08 J 5/06

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 03 C / 293 151 5	(22)	30.07.86	(44)	25.07.90
(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD				
(72)	Bönisch, Ulrike, Dipl.-Chem.; Burghoff, Marina; Friedrich, Jörg, Dr. rer. nat.; Masthoff, Rolf, Prof. Dr. sc. nat.; Weiser, Peter, Dipl.-Ing.; Wiedenhöft, Steffi, DD				
(54)	Verbundwerkstoff mit alkalisch reagierender anorganischer und organischer Matrix und einer Glaskomponente				

(57) Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff mit alkalisch reagierender anorganischer oder organischer Matrix und einer Glaskomponente. Der Verbundwerkstoff ist in der Bauindustrie einsetzbar. Erfindungsgemäß besteht der Verbundwerkstoff aus einer Glaskomponente, die mit einem Polyesterharz überzogen ist, das aus der Reaktion eines ungesättigten Polyesters mit Härtungsmitteln entstanden ist, in einer alkalischen Matrix. Der Überzug verleiht der Glaskomponente Alkaliresistenz und läßt ihre Verwendung z. B. in Zement als Ersatz von Asbestfasern zu.

Patentansprüche:

1. Verbundwerkstoff mit alkalisch reagierender, anorganischer oder organischer Matrix und mit einer Glaskomponente, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Glaskomponente Oberflächen aufweist, die mit einem Polyesterharz überzogen sind, das aus der Reaktion eines ungesättigten Polyesters mit Härtungsmitteln entstanden ist.
2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil an Mehrfachbindungen im Polyester mehr als 50 Mol-% betrug, bezogen auf die im Polyester enthaltenen Säurereste.
3. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polyesterharz mit Styren vernetzt ist.
4. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Glaskomponente eine Faser ist.
5. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 4, **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.
6. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Glasfaser vorbehandelt ist.
7. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Glasfaser eine Faser aus Schlacke oder natürlichen Gesteinen ist.
8. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich um einen Verbund Glasfaser-Zement handelt.
9. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich um einen Verbund Glas-Plast/Elast, insbesondere Glasfaser-Plast bzw. Elast handelt.
10. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich um einen Verbund Glasfaser-anorganische Bindemittel handelt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff, der eine alkalisch reagierende anorganische oder organische Matrix aufweist, die einen Körper aus Glas umhüllt.

Bekannte technische Lösungen

Bei der Einbettung von Glas in Medien, die eine alkalische Korrosion bewirken, besteht die Gefahr des korrosiven Angriffs auf die entsprechenden Glasoberflächen. Besonders deutlich ist dieses Problem bei der Einbringung von Glasfasern in Zemente geworden, wo es erforderlich war, die bisher in Zementen eingesetzten Asbestfasern aus Toxizitätsgründen zu substituieren. So wurde z. B. bei Verbundwerkstoffen mit Zement oder polymeren Materialien festgestellt, 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-AS 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.

Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit von Glasfasern ist in der US-PS 4370157 ein Schlichtemittel vorgeschlagen worden, das ein ungesättigtes Polyesterharz mit freien Carboxygruppen enthält. Dieses Schlichtematerial soll in erster Linie bei der Herstellung, Lagerung und Verarbeitung der Glasfasern Vorteile bringen und mit einem aminofunktionellen Silan zu einem festen Produkt reagieren. Das Problem der Alkalistabilität wurde bei diesem Vorschlag nicht berührt, ebenso auch nicht bei anderen Schlichtemitteln, die Polyesterharze enthalten (z. B. DE 2557073, DE 2528995, DE 2459320, DE 2430616, DE 2429922). 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 Umhüllung 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

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

Wesen der Erfindung

Erfindungsgemäß enthält der Verbundwerkstoff in einer alkalisch reagierenden anorganischen oder organischen Matrix alkaliresistente Glasprodukte, deren Oberfläche mit einem Polyesterharz überzogen ist, das aus der Reaktion eines ungesättigten Polyesters mit Härtungsmitteln entstanden ist. Dabei beträgt der Anteil an Mehrfachbindungen im Polyester mehr als 50 Mol-%, bezogen auf die im Polyester enthaltenden Säurereste. Als Härtungsmittel werden übliche Mittel wie Benzoylperoxid, Cyclohexanonperoxid + Cobaltnaphthenat oder Photosensibilisatoren eingesetzt. Der dabei erreichte Vernetzungsgrad kann durch den zusätzlichen Einsatz von Styren als reaktivem Verdünner erhöht werden.

Die behandelten Glasoberflächen können in Form von Glasbehältern, Glasfasern, Glasfäden oder textilen Glaserzeugnissen oder sonstigen Glasgegenständen vorliegen. Das Glas ist vorzugsweise ein Oxidglas und kann durch Schmelzen erhalten werden. Es kann auch aus Schlacken oder natürlichen Gesteinen erhalten worden sein. Es kann weiterhin aus Alkoxylaten oder anderen hydrolysisbaren Ausgangsstoffen nach dem Sol-Gel-Verfahren erhalten worden sein. Vorzugsweise können auch Gläser mit einer höheren Beständigkeit im basischen Medium eingesetzt werden, z. B. auf Basis des Glassystems $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$. Das Auftragen des schützenden Mediums erfolgt durch Tauchen, Sprühen, mittels einer Walze oder eines getränkten Hilfsmittels oder auf eine andere geeignete Weise. 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. Der mit dem schützenden Überzug versehene Glasgegenstand wird im allgemeinen in die Matrix eingebettet, um einen entsprechenden Verbund zu bilden. Im Falle von beispielsweise Platten für die Bauindustrie werden geschnittene, überzogene Fasern in einen Zementbrei oder ein viskoses Polymeres eingeblasen und die fertige Platte in üblicher Weise nach erfolgter Aushärtung der Form entnommen. Die Matrix kann aber auch auf einen Glasgegenstand aufgetragen und ohne weitere Formgebung gehärtet werden. Die Matrix kann im weiteren Sinne auch eine alkalisch reagierende Flüssigkeit sein, in der sich der erfindungsgemäß beschichtete Glasgegenstand befindet. In der durch die alkalische Matrix erzeugten korrosiven Umgebung wird die Glasoberfläche nicht oder nicht wesentlich angegriffen. Dies ist darin begründet, daß durch die alkalische Umgebung zwar die Esterbindungen an der Oberfläche der Schutzschicht verseift werden, das durch die Vernetzung der Mehrfachbindungen entstandene Kohlenstoffgerüst aber gegen den alkalischen Angriff inert ist. Die bei der Verseifung entstandenen Carboxylatgruppen sollten eine gute Haftung der Schutzschicht in anorganischen Matrices wie Zement bewirken. Die Schutzwirkung soll an einem Beispiel näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Glasstäbe aus dem alkaliempfindlichen Glas AV55 wurden mit einer Mischung beschichtet, die den ungesättigten Polyester und je Ma.-% Cyclohexanonperoxid und Cobaltnaphthenat enthielt. Die Härtung erfolgte innerhalb von 30 min bei Raumtemperatur. Die so beschichteten Glasstäbe wurden dann der Wirkung von synthetischem Zementporenwasser bei 60°C ausgesetzt. Während unbeschichtete Stäbe desselben Glases einen kontinuierlichen Masseverlust, bezogen auf die Oberfläche des Stabes und die Einwirkungszeit des Porenwassers, aufweisen, kommt bei den beschichteten Stäben der Masseverlust nach kurzer Zeit zum Stillstand.

Zeit in Wochen	Masseverlust in mg nach Wochen Wärmebehandlung			
	1	4	8	16
unbehandelte Stäbe	61	64	184	673
behandelte Stäbe	1 218	1 238	1 249	1 352

Beispiel 2

200g Portlandzement PZ 4/45 und 70g destilliertes Wasser werden von Hand gemischt. Dem Zementbrei werden 5g E-Glasfasern (Faserlänge 20mm; Einzelfaserdurchmesser etwa 12 µm) 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 × 10 × 60mm herausgeschnitten. Die Biegebruchfestigkeit der wärmebehandelten Proben beträgt nach 56d Warmbehandlung 63% (unbehandeltes E-Glas) und 103% (behandelt mit ungesättigtem Polyester), 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 ungesättigtem Polyester behandelt werden, gegenüber unbehandelten E-Glasfasern.

Beispiel 3

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_2 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.