



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz
der DDR vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) ~~C 03 C 25/02~~
B 32 B 17/08

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 03 C / 321 793 3	(22)	14.11.88	(44)	17.10.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) siehe (73)

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

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

(54) **Verbundwerkstoff mit alkalisch reagierender Matrix und einer Glaskomponente sowie deren Verwendung**

(55) Verbundwerkstoff; Alkalibeständigkeit; Glasfaser; Glasfaserschicht; Ester, makromolekulare; Asbestsubstitution; Alkydharze; Korrosion, alkalische; Korrosionsschutz

(57) Die Erfindung betrifft Verbundwerkstoffe mit alkalisch reagierender Matrix und einer Glaskomponente sowie ein Verfahren zum Schützen von Glasoberflächen vor alkalischer Korrosion. Erfindungsgemäß weist die Glaskomponente vor dem Einbringen in die Matrix beschichtete Oberflächen auf, die aus der Reaktion eines ungesättigten Polyesters mit Härtungsmitteln oder aus der Reaktion eines gesättigten Polyesters mit Vernetzungsmitteln oder aus der Oberflächenhaftung von Celluloseestern herrühren. Derart beschichtete Oberflächen sind weitgehend alkalistabil und haften auf Glasoberflächen, insbesondere auf Glasfasern.

Verbundwerkstoff mit alkalisch reagierender Matrix und einer Glas-
komponente sowie dessen Verwendung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff, der eine alkalisch reagierende Matrix aufweist, die einen Körper aus Glas umhüllt. Ein solcher Verbundwerkstoff kann entweder ein aus Bindemitteln bestehendes, glasfaserverstärktes Baumaterial oder ein in der chemischen Industrie eingesetzter Glasbehälter bzw. ein Glasrohr sein.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

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 zu substituieren. So wurde z. B. bei Verbundwerkstoffe 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 4017 322 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 59-116 163 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 2243 118 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 2231 905) 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 Alkalibeständigkeit 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.

In der GB-PS 1278777 wurden wasserlösliche Alkydharze eingesetzt, um den Abrieb bei glasfaserverstärkten Polymeren zu verbessern.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, die Nachteile bekannter Verbundwerkstoffe hinsichtlich der Kosten und der Alkalistabilität zu vermeiden.

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 und ein Verfahren zum Schützen von Glasoberflächen vor alkalischer Korrosion bereitzustellen.

Erfindungsgemäß besteht der Verbundwerkstoff aus einer alkalisch reagierenden Matrix und einer Glaskomponente, wobei die Glaskomponente vor dem Einbringen in die Matrix beschichtete Oberflächen aufweist, die aus der Reaktion eines ungesättigten Polyesters mit Härtungsmitteln oder aus der Reaktion eines gesättigten Polyesters mit Vernetzungsmitteln oder aus der Oberflächenhaftung von Celluloseestern herrührt.

Die Oberflächen der Glaskomponenten können in Form von Glasbehältern, 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 hydrolysierbaren Ausgangsstoffen nach dem Sol-Gel-Verfahren erhalten worden sein. Vorzugsweise kann auch E-Glas oder 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. Unter Zement im Sinne der Erfindung sind Bindemittel zu verstehen, die wenigstens zeitweilig ein alkalisches Medium bilden. 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. Bei Einsatz eines gesättigten Polyesters können als Vernetzungsmittel Verbindungen mit ungesättigten C-C-Bindungen eingesetzt werden, z. B. ungesättigte Fettsäuren, Acryl- oder Vinylverbindungen, die neben dem eigentlichen Harz in der Mischung vorhanden sein können. Das Alkydharz kann auch vor der Anwendung durch ein solches Vernetzungsmittel chemisch modifiziert sein. Die Glasfaser weist dadurch eine Schicht aus vernetztem, gesättigtem Polyester auf, die alkalistabil ist. Der aufgebraute Filmbildner ist dabei zugleich Schutzstoff.

Während die Esterbindungen des gesättigten Polyesters verknüpfenden Esterbindungen alkaliinstabil sind, wird durch das Vernetzungsmittel ein alkaliresistentes Kohlenstoffgerüst geschaffen, in das der Polyester eingebaut ist. Die Verseifung der Esterbindungen findet danach nur noch an der Oberfläche der Schutzschicht statt. Die dabei entstehenden Carboxylatgruppen bewirken eine gute Haftung in anorganischen Matrices, z. B. Zement. Die Glasfaser kann vorbehandelt sein, z. B. durch Haftmittel.

Bei Einsatz eines ungesättigten Polyesters werden vorzugsweise solche verwendet, bei denen der Anteil der Mehrfachbindungen mehr als 50 Mol% beträgt, bezogen auf die im Polyester enthaltenen Säurereste. Ein erfindungsgemäßes ungesättigtes Polyesterharz ist vorzugsweise mit Styren vernetzt.

Es können jedoch auch vorzugsweise wäßrige Alkydharzdispersionen eingesetzt werden, die eine vorteilhafte Verarbeitung von z. B. Glasfaser ohne die Probleme der mit organischen Lösungsmitteln vorliegenden Beschichtungs-Zusammensetzungen gewährleisten.

Ein bevorzugtes wäßriges Alkydharz ist z. B. Hydroduxalkyd L 130 v vom VEB Lackkunstharze Zwickau, DDR, das auf Basis von Leinölfettsäure vinylmodifiziert wurde.

Die Polyesterschicht auf einer Glasfaser oder einem Glasfaserbündel weist eine Dicke im Bereich von 0,1 bis 3 Mikrometer auf.

Bei Einsatz eines Celluloseesters kann dieser durch einen Haftvermittler an die Glasfaser gebunden sein. Besonders vorteilhaft ist es, einen Celluloseester in Form von Trimethylsilylzellulose einzusetzen.

Als Celluloseester kann beispielsweise auch 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 Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Schützen von Glasoberflächen vor alkalischer Korrosion. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine Glasoberfläche vor Einbringen in ein alkalisches Medium mit einer Mischung behandelt, die mindestens einen gesättigten Polyester und mindestens ein Vernetzungsmittel sowie Sikkative enthält, oder einen Celluloseester enthält. Das Vernetzungsmittel enthält vorzugsweise ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Das Vernetzungsmittel ist vorteilhaft ein ungesättigte Fettsäuren enthaltendes Mittel.

Der Celluloseester wird vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, die aus Trimethylsilyl-Cellulose, Celluloseacetat und Cellulosenitrat besteht.

Im Falle von Cellulosenitrat mit einem Stickstoffgehalt von etwa 10 bis etwa 12,5 % ist kein Haftvermittler erforderlich. Bei anderen Celluloseestern sind Haftvermittler einzusetzen. Dies kann ein Oxid aus der Gruppe SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , CaO , erzeugt aus den Metallhalogeniden oder den metallorganischen Verbindungen, ein organofunktionelles Silan, beispielsweise ein Vinylsilan, Methacrylatsilan, Aminosilan, Epoxysilan, Mercaptosilan, oder eine kationenaktive organofunktionelle Chromkomplexverbindung, beispielsweise ein Chrom(III)-Chloridacrylat, Chrom(III)-Chloridmethacrylat, sein. Die organischen Haftvermittler können bekanntermaßen als Grundierschicht auf die Glasfaser aufgebracht werden oder als oberflächenaktiven Zusatz der beabsichtigten Überzugskomponente beigelegt sein. Beim Auftrag von Celluloseestern mittels eines Haftvermittlers wurde überraschenderweise festgestellt, daß sich der Celluloseester über eine ausreichend lange Zeit z. B. an eine Glasfaser binden läßt, ohne daß ein alkalischer Angriff aus dem umgebenden Medium zu einer merklichen Korrosion der Glasfasern führt. Dies ist um so bemerkenswerter, da der Einsatz von Cellulosefasern als Bewehrungsfaser in Zementen durchaus nicht neu ist, wobei jedoch bisher die Cellulosefaser stets zusammen mit der Zementaufschlämmung und gegebenenfalls weiteren Zuschlagstoffen vermischt worden ist (z. B. DE-OS 2 850 337, DE-OS 2 718 745). Dadurch trat zwar eine gewisse Verbesserung der Verteilung in der Matrix auf, das Problem der Alkalikorrosion wurde jedoch nicht berührt.

Auch durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise tritt der bekannte Verbesserungseffekt hinsichtlich der Suspendierbarkeit auf. Darüber hinaus wird jedoch der alkalische Angriff entscheidend und für einen ausreichenden Zeitraum verringert.

Allgemein wurde die Wirksamkeit der Schutzschicht beim Schutz von Glasoberflächen vor alkalischer Korrosion an E-Glasfasern nachgewiesen, die mit synthetischem Zementporenwasser bei 60 °C behandelt wurden. Als Maß für die Glaszerstörung diente die Menge an Silizium, das durch das Porenwasser aus den Glasfasern herausgelöst wurde, während diese Menge bei ungeschützten E-Glasfasern kontinuierlich bis zur völligen Glasauflösung ansteigt, ist sie bei erfindungsgemäß beschichteten Glasfasern auch nach mehreren Wochen kaum nachweisbar.

Die Dicke der auf die Fasern aufgetragenen Schutzschicht hängt von den Arbeitsbedingungen ab. Die verwendeten Schichten haben vorzugsweise eine Dicke von 0,1 - 3 Mikrometer.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1

Auf Fasern aus E-Glas wird unmittelbar nach deren Herstellung mit Hilfe einer Walze ein handelsüblicher Regattalack aufgetragen, der mit handelsüblicher Verdünnung im Verhältnis 1 : 30 verdünnt wurde. Der handelsübliche Lack enthält Alkydharze, Sojaöl und Sikkative. Die benetzten Fasern durchlaufen anschließend einen Schacht, durch den elektrisch auf maximal 400 °C geheizte Warmluft im Gegenstrom geführt wird, und werden auf eine Trommel aufgespult.

Beispiel 2

Ein vorgefertigtes Faserbündel aus E-Glas wird mit Hilfe von Umlenkwalzen durch einen handelsüblichen Regattalack entsprechend Beispiel 1 gezogen. Das Verdünnungsverhältnis beträgt hierbei 1 : 5. Das benetzte Faserbündel durchläuft anschließend einen elektrisch auf maximal 200 °C beheizten röhrenförmigen Ofen und wird auf eine Trommel aufgespult.

Beispiel 3

200 g Portlandzement PZ 4/45 und 70 g destilliertes Wasser werden von Hand gemischt. Dem Zementbrei werden 5 g E-Glasfasern (Faserlänge 20 mm; Einzelfaserdurchmesser ca. 12 µm) zugegeben und wiederum von Hand homogenisiert. Der Faser-Zement-Brei wird in Formen von 10 mm Höhe gegeben und zum Erhärten bei Raumtemperatur feucht gelagert. Aus den so erhaltenen Glasfaserzementplatten werden nach dem Erhärten und Entschalen prismatische Prüfkörper von 10 x 10 x 60 mm herausgeschnitten.

Die Biegebruchfestigkeit der wärmebehandelten Proben beträgt nach 56 d Warmbehandlung 63 % (unbehandeltes E-Glas) und 95 % (behandelt mit gesättigtem Polyester) bezogen auf den Wert der Biegebruchfestigkeit der 28 d bei Raumtemperatur gelagerten Proben (Anfangsfestigkeit).

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

Beispiel 4

Beschichtete und unbeschichtete Fasern wurden der Einwirkung von synthetischen Zementporenwasser bei 60 °C ausgesetzt. Der SiO₂-Verlust der unbeschichteten Faser steigt im Verlaufe von 21 Tagen nahezu geradlinig von 0 bis etwa 15 % SiO₂ 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.

Beispiel 5

Es wurden jeweils 5 % der gemäß Beispiel 1 und 2 überzogenen Faser in einem Zementbrei mit einem pH-Wert von 13,5 nach dem modifizierten Hatschek-Verfahren eingebracht und der erhaltene Formkörper an der Luft getrocknet. Über einen längeren Zeitraum trat kein Festigkeitsabfall auf.

Vergleichsbeispiel 1

Um die Alkalibeständigkeit der gemäß Beispiel 1, 2 und 5 beschichteten Glasoberfläche zu demonstrieren, wurde die Menge des Siliciums bestimmt, die aus beschichteten sowie aus unbeschichteten E-Glasfasern durch synthetische Zementporenwasser bei 60 °C, in Abhängigkeit von der Einwirkdauer herausgelöst wird. Der SiO₂-Verlust der unbeschichteten Faser steigt im Verlaufe von 21 Tagen nahezu geradlinig von 0 bis etwa 15 % SiO₂ an (bezogen auf die im Glas vorhandene Menge = 100 %), während aus den erfindungsgemäß behandelten Fasern nur eine sehr geringe (unter 1 %) und über die Versuchszeit konstante Menge herausgelöst wird.

Beispiel 6

Glasstäbe aus dem alkaliempfindlichen Glas AV 55 wurden mit einer Mischung beschichtet, die den ungesättigten Polyester und je 2 Masse-% Cyclohexanonperoxid und Cobaltnaphthenat enthält. 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	1
unbehandelte Stäbe	61	64	184	673
behandelte Stäbe	1218	1238	1249	1352

Beispiel 7

200 g Portlandzement PZ 4/45 und 70 g destilliertes Wasser werden von Hand gemischt. Dem Zementbrei werden 5 g E-Glasfasern (Faserlänge 20 mm; Einzelfaserdurchmesser ca. 12 μ m) zugegeben und wiederum von Hand homogenisiert. Der Faser-Zement-Brei wird in Formen von 10 mm 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 x 10 x 60 mm herausgeschnitten.

Die Biegebruchfestigkeit der wärmebehandelten Proben beträgt nach 56 d Warmbehandlung bei 60 °C und Feuchtluft 63 % (unbehandeltes Glas) und 103 % (behandelt mit ungesättigtem Polyester) bezogen auf den Wert der Biegebruchfestigkeit der 28 d bei Raumtemperatur gelagerten Proben (Anfangsfestigkeit).

Beispiel 8

Eine 3 %ige Lösung von Trimethylsilylcellulose in Tetrahydrofuran wird auf einen Glasseidenstrang aufgebracht und in einer sauren Lösung (10 g H_2SO_4 + 20 g Na_2CO_3 /l) kommt es zur Rückbildung der Cellulose. Bei Durchleiten der o. g. Lösung durch ein Behälterglasrohr bildete sich nach der gleichen Behandlung eine Celluloseschutzschicht auf der Innenseite des Rohres aus.

Beispiel 9

Eine 3%ige Lösung von Cellulosetriacetat in Methylenchlorid wird mit einer 5 %igen Lösung von Cyclohexanglethoxytriethoxysilan vermischt und erfindungsgemäß auf einen Glasseidenstrang aufgebracht. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft, so daß im Ergebnis der Behandlung ein dünner Acetatfilm um die Einzelfäden des Glasseidenstranges zur Ausbildung kommt.

Beispiel 10

Eine 3 %ige Lösung von Cellulosenitrat mit einem Stickstoffgehalt von 10,75 % und einem k-Wert von ca. 48 wird in Aceton gelöst, mit einer 5 %igen Lösung von Glycidoxyprepylethoxysilan in Aceton vermischt und so auf die Glasseide aufgebracht, daß ein Film mit einer Schichtdicke unter 10 μ m entsteht. Dieser Überzug übernimmt die in der Erfindung dargelegte Funktion.

Beispiel 11

Es wurden jeweils 5 % der gemäß Beispiel 8 bis 10 überzogenen Faser in einem Zementbrei mit einem pH-Wert von 13,5 nach dem modifizierten Natschek-Verfahren eingebracht und der erhaltene Formkörper an der Luft getrocknet. Über einen längeren Zeitraum trat kein Festigkeitsabfall auf.

Vergleichsbeispiel 2

Um die Alkalibeständigkeit der gemäß Beispiel 8 bis 10 beschichteten Glasoberfläche zu demonstrieren, wurde die Menge des Siliciums bestimmt, die aus beschichteten sowie aus unbeschichteten E-Glasfasern durch synthetische Zementporenwasser bei 60 °C, in Abhängigkeit von der Einwirkdauer herausgelöst wird. Der SiO₂-Verlust der unbeschichteten Faser steigt im Verlaufe von 21 Tagen nahezu geradlinig von 0 bis etwa 15 % SiO₂ an (bezogen auf die im Glas vorhandene Menge = 100 %), während aus den erfindungsgemäß behandelten Fasern nur eine sehr geringe (unter 1 %) und über die Versuchszeit konstante Menge herausgelöst wird.

Beispiel 12

Auf E-Glasfasern wird bei deren Herstellungsprozeß mit Hilfe einer Graphitwalze eine wäßrige Dispersion von Hydrodualkyd L130v (Hersteller: VEB Lackkunstharz- und Lackfabrik Zwickau, DDR), einem vinylmodifizierten Alkydharz auf Basis von Leinölfettsäure, aufgetragen, die durch Mischung des kommerziell in Butylglykol gelösten Harzes (100 ml) mit wäßriger Ammoniaklösung (4 ml) und Wasser (520 ml) hergestellt wurde. Die derart beschichteten Glasfasern werden aufgespult und die Spulen 2 h bei 110 °C in einem Trockenschrank belassen, wobei die Beschichtung trocknet und aushärtet.

Zur Überprüfung der Wirksamkeit der Schutzschicht werden 2 g der erfindungsgemäß beschichteten und getrockneten E-Glasfasern der Wirkung von 200 ml 60 °C warmen synthetischen Zementporenwassers, das in 1 l Wasser 8 g NaOH, 42 g KOH und CaO gesättigt enthält, ausgesetzt und die Menge des in der Lösung enthaltenen SiO_2 bestimmt. Während unbeschichtete E-Glasfasern innerhalb von 16 Wochen Behandlungszeit 20 % des im Glas ursprünglich enthaltenen SiO_2 verlieren, beträgt der SiO_2 -Verlust der erfindungsgemäß beschichteten Fasern nur 5 %.

Patentansprüche

1. Verbundwerkstoff mit alkalisch reagierender Matrix und einer Glaskomponente, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaskomponente vor dem Einbringen in die Matrix beschichtete Oberflächen aufweist, die aus der Reaktion eines ungesättigten Polyesters mit Härtungsmitteln oder aus der Reaktion eines gesättigten Polyesters mit Vernetzungsmitteln oder aus der Oberflächenhaftung von Celluloseestern herrührt.
2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaskomponente in Form einer Glasfaser, insbesondere in Form eines Glasstranges oder eines textilen Flächengebildes vorliegt.
3. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 und 2, 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 $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ handelt.
4. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasfaser vorbehandelt ist, vorzugsweise durch Auftrag einer Schlichte oder Behandlung in Salzlösungen.
5. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasfaser eine Faser aus Schlacke oder natürlichen Gesteinen ist.
6. Verbundwerkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Mehrfachbindungen im ungesättigten Polyester mehr als 50 Mol% beträgt, bezogen auf die im Polyester enthaltenden Säurereste.
7. Verbundwerkstoff nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterharz mit Styren vernetzt ist.
8. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die gesättigten oder ungesättigten Polyester in einer wäßrigen Dispersion vorliegen.

9. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesterschicht auf der Glasfaser oder dem Faserbündel eine Dicke im Bereich von 0,1 bis 3 Mikrometer aufweist.
10. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zelluloseester über einen Haftvermittler an die Glasfaser gebunden sind.
11. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Zelluloseester um Trimethylsilyl-Zellulose handelt.
12. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Zelluloseester Zelluloseacetat ist.
13. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Zelluloseester Zellulosenitrat ist.
14. Verbundwerkstoff nach Anspruch 10 bis 13, 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.
15. Verfahren zum Schützen von Glasoberflächen vor alkalischer Korrosion, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Glasoberfläche vor Einbringen in ein alkalisches Medium mit einer Mischung behandelt, die einen gesättigten Polyester und mindestens ein Vernetzungsmittel sowie Sikattive enthält, oder mit einen Celluloseester, gegebenenfalls zusammen mit einem Haftvermittler behandelt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas ein Oxidglas ist.
17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas aus Schlacken oder natürlichen Gesteinen erhalten worden ist.

18. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas aus Alkoxylaten oder anderen hydrolysierbaren Ausgangsstoffen nach dem Sol-Gel-Verfahren erhalten worden ist.
19. Verfahren nach Anspruch 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas vorbehandelt ist, vorzugsweise mit einem Haftvermittler.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Glasoberfläche um die Oberfläche eines Behälters, einer Faser, eines Fadens oder eines textilen Gebildes handelt.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß als Glasfaser die kommerzielle E-Glasfaser oder eine Faser höherer Beständigkeit im basischen Medium auf der Basis des Glassystems $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ eingesetzt wird.
22. Verfahren nach Anspruch 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen enthält.
23. Verfahren nach Anspruch 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel ein ungesättigte Fettsäuren enthaltendes Mittel ist.
24. Verfahren nach Anspruch 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß der gesättigte Polyester ein handelsübliches Alkydharz ist.
25. Verfahren nach Anspruch 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Celluloseester aus der aus Trimethylsilyl-Cellulose, Celluloseacetat und Cellulosenitrat bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
26. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasoberfläche ohne Vorhandensein eines Haftvermittlers mit Zellulose nitrat behandelt wird, dessen Stickstoffgehalt vorzugsweise zwischen etwa 10 und etwa 12,5 % liegt.
27. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftvermittler ein Oxid aus der Gruppe SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CrO_3 , Fe_2O_3 , NiO , CaO , erzeugt aus den Metallhalogeniden oder den metallorganischen Verbindungen, ein organofunktionelles Silan oder eine kationenaktive organofunktionelle Chromkomplexverbindung ist.