

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**

(11) **153645 B**



(21) Patentansøgning nr.: **0590/82**

(22) Indleveringsdag: **11 feb 1982**

(41) Alm. tilgængelig: **18 aug 1982**

(44) Fremlagt: **08 aug 1988**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **17 feb 1981 IT 19797/81**

(51) Int.Cl.⁴ **C 04 B 16/06**

//B 29 D 28/00

// C 08 K 3/26

// D 01 D 5/42

(71) Ansøger: ***MONTEDISON S.P.A.; 31, Foro Buonaparte; Milano, IT**

(72) Opfinder: **Pierpaolo *Campricoli; IT**

(74) Fuldmægtig: **Hofman-Bang & Boutard A/S**

(54) **Fremstillede genstande baseret på hydrauliske bindemidler**

(56) Fremdragne publikationer

EP off.g.skrift nr. 58558

FR off.g.skrift nr. 2074347, 2109869

(57) Sammendrag:

590-82

Fibrillerede, polymere film, der har en netlignende struktur, indeholder i inkorporeret form mellem 1 og 30 vægt-% af et carbonat af et jordalkalimetal, og de anvendes som forstærkning ved fremstilling af genstande på basis af hydrauliske bindemidler.

DK 153645 B

Opfindelsen angår fremstillede genstande baseret på hydrauliske bindemidler.

Fransk patentskrift nr. 2 109 869 beskriver en fremgangsmåde til fremstilling af fibre omfattende en fibrillering af en folie af en orienterbar foliedannende polymer, hvori der f.eks. er inkorporeret 10 vægt-% calciumcarbonat.

Fransk patentskrift nr. 2 047 347 beskriver en lignende fremgangsmåde til fremstilling af fibre omfattende fibrilleringen af en folie af polypropylen, hvori der f.eks. er inkorporeret 17 til 29 vægt-% calciumcarbonat. Magnesiumcarbonat er også anført som fyldstofmateriale.

Fra GB patentskrift nr. 1 073 741 er det kendt, hvorledes man kan fremstille flade eller tubulære, netlignende strukturer, bestående af med hinanden forbundne filamenter af longitudinalt orienterede, syntetiske polymere, ved at man ved hjælp af passende skæreorganer tildanner et sæt parallelle og indbyrdes adskilte spalter i en flad eller tubulær, monoorienteret, polymer folie, således at en successiv transversal expansion af folien kan tilvejebringe en sådan netlignende struktur.

Skønt analoge, netlignende strukturer består af langt mere uregelmæssige og randomiserede, indbyrdes forbundne filamenter, kan de også fremstilles ved disaggregering eller opslidsning af monoorienterede, polymere folier i henhold til forskellige metoder, såsom sandblæsning, børstning og gnidning.

De således fremkomne produkter er generelt voluminøse og flexible og anvendes itl fremstilling af reb, snore, tråd og forskellige arter af textilmaterialer.

Det er også fra spansk patentskrift nr. 460 292 kendt,

5 hvorledes man kan anvende strukturer af en sådan type, hvilke er åbne på grund af transversal strækning, i fremstillede genstande, der er baseret på uorganiske, hydrauliske bindemidler for at opnå en forbedring af de mekaniske egenskaber deraf.

10 På grund af den kemiske uforlignelighed af de syntetiske polymere generelt med de uorganiske materialer, der udgør de hydrauliske bindemidler, adhærerer de således udnyttede polymere strukturer i utilstrækkeligt omfang til bindemiddelmateriale, hvorfor den forstærkende virkning ikke er gennemført effektiv.

15 GB patentskrift nr. 1 316 661 beskriver en fremgangsmåde, hvis formål er at forbedre egenskaberne af de genstande, der er fremstillet ud fra hydrauliske bindemidler, ved forstærkning med fibre af syntetiske polymere, hvortil der som additiv er tilsat 20 - 80% af cementer. I et sådant tilfælde er fibre af den konventionelle type, med en høj garnnummerering (Over 50 denier), og de skæres i stabelfibre med en længde på 5 - 30 mm.

20 Lignende fibrøse blandinger, der er beregnet til at blive anvendt ved forstærkning af genstande, der fremstilles ud fra hydrauliske bindemidler, er også beskrevet i JP patentansøgning nr. 74/48 721.

25 Anvendelsen af en sådan art af forstærkning frembringer visse vanskeligheder ved produktionen af fibre, på grund af den store mængde af additiv, der findes deri, og muliggør ikke opnåelsen af fremstillede genstande baseret på hydrauliske bindemidler med tilfredsstillende egenskaber. Det kan især anføres, at bøjningsstyrken af de forstærkede genstande kun er lidt højere end bøjningsstyrken af de ikke forstærkede genstande.

30

Ansøgerne har nu fundet, at de mekaniske egenskaber af de fremstillede genstande baseret på uorganiske, hydrauliske bindemidler kan forøges i betydeligt omfang ved som forstærkning at anvende åbnede, fibrillerede, polymere folier eller netlignende strukturer, som indeholder carbonater af jordalkalimetaller, især calciumcarbonat, i mængder mellem 1 og 30 vægt-%.

De fremstillede genstande ifølge opfindelsen, der er af den i indledningen til krav 1 angivne art, er ejendommelige ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne.

Fortrinsvis har de fibrillerede folier eller de flade, netlignende strukturer et overfladeareal på mindst $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$, især mellem $0,25$ og $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$.

De kan bestå af enhver strækkelig folie-dannende syntetisk polymer, såsom f.eks. polyolefiner, polyamider, vinyl-polymere, polyester-resiner og blandinger af sådanne polymere, og især de olefiniske polymere fremstillet med stereospecifikke katalysatorer, såsom polypropylen, der overvejende har isotaktiske makromolekyler, polyethylen, ethylen-propylen krystallinske copolymere, der overvejende indeholder propylen, begge af den statistiske type og af blok-typen, eller blandinger deraf.

Blandingerne af polypropylen og op til 20 vægt-%, i forhold til blandingen, af lavmassefyldigt polyethylen og/eller copolymere af ethylen/propylen har vist sig at være særligt fordelagtigt til fremstilling af folier eller strukturer, der skal anvendes i genstande ifølge opfindelsen.

De carbonater af jordalkalimetaller, der skal anvendes ifølge opfindelsen, er fortrinsvis calcium-, strontium-, barium- og magnesium-carbonaterne.

En fibrilleret folie eller netlignende struktur af mindst en orienterbar, foliedannende syntetisk polymer, som skal anvendes i en genstand ifølge opfindelsen, kan fremstilles under anvendelse af følgende trin:

- 5 a) fremstilling af en blanding af mindst én orienterbar og foliedannende, syntetisk polymer med 1 - 30 vægt-%, beregnet på basis af blandingen, af mindst et carbonat af et jordalkalimetal i pulverform, og eventuelt 0,05 - 0,5 vægt-% af et expanderings- eller kvældemiddel,
- 10 b) omdannelse af blandingen til en flad eller tubulær folie,
- c) orientering af folien i den langsgående, eller i fremherskende grad langsgående retning, ved hjælp af mekanisk strækning, under anvendelse af strækkeforhold mellem 1:3 og 1:15, hvorved der dannes en orienteret folie med en tykkelse mellem 20 og 200 μm , og
- 15 d) fibrillering af den orienterede folie.

20 Nogle eksempler på expanderingsmidler, der kan anvendes i den blanding, der er dannet under trin a), er: azodicarbonamid, azobis-iso-butyronitril, dinitro-isopentamethylen-tetramin og natrium-bicarbonat.

25 Fremstillingen af folierne ud fra blandingen af polymer og carbonat af et jordalkalimetal kan udføres ved hjælp af konventionelle metoder; såsom f.eks. ekstrudering og støbning.

Folieorienteringstrinnet c) kan gennemføres ved varme-strækning mellem langsomme valser og hurtige valser.

30 Fibrillering af den orienterede folie opnås ved hjælp af opslidsning, som fortrinsvis udføres ved at føre folien på overflader, der er forsynet med opslidsningsorganer,

såsom blade og nåle, i henhold til de metoder, der er beskrevet i GB patentskrift nr. 1 073 741.

Man kan opnå høje værdier af overfladearealet ved hjælp af en sådan opslidsningsoperation, fortrinsvis ved
5 før opslidsning at udsætte folien for yderligere behandlinger, såsom overfladeslidsning med børster eller sandblæsning. Metoder, der er anvendelige til et sådant formål, er f.eks. beskrevet i europæisk patent-publikation nr. 21017, der er publiceret den 7. januar 1981.

10 Når de fibrillerede folier eller de netlignende strukturer ifølge opfindelsen først er fremkommet, kan de gøres befugtelige ved oxiderende overfladebehandlinger, såsom de kendte flammebehandlinger eller behandlingerne med højfrekvente udladninger, og herved foregår der også en
15 dimensionsmæssig stabilisering.

De fibrillerede folier eller netlignende strukturer kan foreligge i form af individuelle elementer eller i form af pakker af fibrillerede folier, der på reciprokerende måde er overlejet i henhold til forskellige arrangementer, hvorved de individuelle folier enten er indbyrdes
20 frie eller svejset til hinanden.

Sådanne strukturer kan anvendes som forstærkning i enhver type af uorganiske, hydrauliske bindemidler, såsom f.eks. Portland-cementer, aluminiumholdige cementer, hydraulisk kalk og calciumsulfat.
25

Opfindelsen skal yderligere beskrives under henvisning til de følgende eksempler.

EKSEMPEL 1

Man fremstillede en blanding ved i en Battagion-blander

- polypropylen i flager (smelteindex = 10;
 aske = 75 ppm (dele pr. million), remanens efter
 ekstraktion med heptan = 97,5%) 35 kg
- lavmassefyldigt polyethylen 3 kg
- calciumcarbonat 2 kg

10 Folien blev strakt i den longitudinale retning med et strækkeforhold på 1:10, og ved en temperatur på 130 °C. Tykkelsen af den strakte folie var 60 µm.

Den således fremkomne netlignende struktur blev åbnet med et åbningsforhold på 1:12. Nu blev den åbne, netlignende struktur dimensionsmæssigt stabiliseret ved hjælp af varmebehandling ved en temperatur af 125 °C i 5 minutter.

Man fremstillede derpå sammensatte plader ved hjælp af
alternerende lag af sådanne reticulære strukturer med
25 lag af Portland-cement 325 blandet med vand i et vægt-
forhold vand/cement på 0,35/1, ved at anvende 110 net
(med et volumenforhold reticulær struktur/cement på
9/91), hvorved man lod disse plader henstå i 24 timer,
hvorpå man lod dem hærde i 28 dage ved 25 °C.

Trepunkts-bøjningsstyrken bestemt på prøvestykker, der var udsåret fra sådanne plader i overensstemmelse med foliens orienteringsretning, målt i henhold til standarderne UNI - 3948, var 350 kg/cm^2 ($34,30 \text{ N/mm}^2$).

5 EKSEMPEL 2

Man arbejdede som i eksempel 1, med undtagelse af at udgangsblendingen indeholdt 33 kg polypropylen og 4 kg calciumcarbonat, ved siden af 3 kg lavmassefyldigt polyethylen, og at de fibrillerede folier udviste et overfladeareal på $0,3 \text{ m}^2/\text{g}$.

Trepunkts-bøjningsstyrken på prøvestykker, der var udsåret fra sammensatte plader i henhold til foliernes orienteringsretning, bestemt i henhold til standarderne UNI - 3948, var 360 kg/cm^2 ($35,28 \text{ N/mm}^2$).

15 EKSEMPEL 3

Man fremstillede en blanding ved i en Battagion-blander med kapacitet på 100 liter at blande følgende produkter:

- | | | |
|----|--|--------|
| 20 | - polypropylen i flader (smelteindex = 10;
aske = 75 ppm; remanens efter ekstraktion
med heptan = 97,5%) | 35 kg |
| | - lavmassefyldigt polyethylen | 3 kg |
| | - calciumcarbonat | 2 kg |
| | - azodicarbonamid (expanderingsmiddel) | 0,1 kg |

25 Den resulterende blanding blev ekstruderet til dannelse af en flad folie.

Folien blev strakt i den longitudinale retning med et strækkeforhold på 1:8 ved en temperatur på 130°C . Tykkelsen af den strakte folie var $60 \mu\text{m}$.

Den monoaxialt strakte folie blev opslidset ved fremfø-
ring på en fibrillerende valse forsynet med nåle. Her-
ved opnåede man en fibrilleret folie, der udviste et
overfladeareal på $0,35 \text{ m}^2/\text{g}$, bestemt ved absorption af
5 gasformigt krypton.

Den således fremkomne net-lignende struktur blev åbnet,
hvorved åbningsforholdet var 1:12. De åbne, netlignende
strukturer blev derpå dimensionsmæssigt stabiliseret ved
hjælp af varmebehandling ved en temperatur på $125 \text{ }^\circ\text{C}$ i 5
10 minutter.

Man fremstillede derpå sammensatte plader ved alterne-
rende lag af sådanne reticulære strukturer med lag af
Portland-cement 325 blandet med vand i et vægtforhold
vand/cement på 0,3/1, idet man anvendte 100 net (hvorved
15 forholdet reticulær struktur/cement er 9/91 på volumen-
basis), idet man lod dem henstå i 24 timer, og idet man
derpå lod dem hærde i 28 dage ved $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Trepunkts-bøjningsstyrken af pladerne, bestemt på prøve-
stykker, der var udskåret fra sådanne plader i henhold
20 til foliens orienteringsretning, var i henhold til UNI -
 $3948 \text{ } 360 \text{ kg/cm}^2$ ($35,28 \text{ N/mm}^2$).

EKSEMPEL 4

Man fremstillede en blanding ved i en Battagion-blander
med volumenkapacitet på 100 liter at blande følgende:

- | | | |
|----|---|-------|
| 25 | - polypropylen i flager (smelteindex = 10;
aske = 5 ppm; remanens efter ekstraktion
med heptan = 97,5%) | 35 kg |
| | - lavmassefyldigt polyethylen | 3 kg |
| | - bariumcarbonat | 2 kg |

På basis af en sådan blanding fremstillede man ved at arbejde i henhold til eksempel 1 en fibrilleret folie, der efter åbning i henhold til et forhold på 1:9 og dimensionsmæssig stabilisering blev anvendt til fremstilling af sammensatte cementplader. Sådanne plader fremstilledes ved anvendelse af alternerende lag af reticulære strukturer med Portland-cement 325, blandet med vand i et forhold vand/cement på 0,3/1, under anvendelse af 120 net (volumenforholdet reticulær struktur/cement = 8/92), idet man lod dem henstå i 24 timer og derpå hærde i 28 dage ved 25 °C.

Trepunkts-bøjningsstynken af pladerne, målt på prøver udskåret langs orienteringsretningen af folierne, i henhold til standarden UNI - 3948, var 345 kg/cm^2 (33,81 N/mm²).

P a t e n t k r a v :

1. Fremstillet genstand baseret på et hydraulisk binde-
middel og omfattende alternerende lag af hydraulisk bin-
demiddel og lag af mindst en åbnet, fibrilleret polymer
folie eller netlignende struktur, k e n d e t e g n e t
5 ved, at der i den fibrillerede polymere folie eller net-
lignende struktur er inkorporeret mellem 1 og 30 vægt-%,
fortrinsvis mellem 3 og 20 vægt-%, af mindst et carbonat
af et jordalkalimetal.
2. Genstand ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
10 at den polymere er polypropylen.
3. Genstand ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
at den polymere omfatter en blanding af polypropylen med
op til 20 vægt-% lavmassefyldigt polyethylen.
4. Genstand ifølge krav 1 til 3, k e n d e t e g n e t
15 ved, at carbonatet af et jordalkalimetal er carbonatet
af calcium, barium, strontium eller magnesium.
5. Genstand ifølge krav 1 til 4, k e n d e t e g n e t
ved, at der i folien eller strukturen er inkorporeret
mellem 3 og 20 vægt-% calciumcarbonat.