



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 650 303 A5

⑤ Int. Cl.4: E 04 C 5/07
C 04 B 16/04
C 04 B 16/12

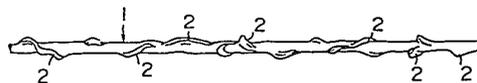
Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 6232/79</p> <p>㉑ Anmeldungsdatum: 04.07.1979</p> <p>⑳ Priorität(en): 07.07.1978 JP 53-81917 17.07.1978 JP 53-86182 20.12.1978 JP 53-160804</p> <p>㉒ Patent erteilt: 15.07.1985</p> <p>㉓ Patentschrift veröffentlicht: 15.07.1985</p>	<p>㉔ Inhaber: Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Tokyo (JP)</p> <p>㉕ Erfinder: Matsumoto, Hisashi, Iwakuni-shi/Yamaguchi-ken (JP)</p> <p>㉖ Vertreter: Hug Interlizenz AG, Birmensdorf ZH</p>
--	--

⑤④ **Verstärkungsmaterial für hydraulisch abbindende Substanzen und Verfahren zu dessen Herstellung.**

⑤⑦ Das Verstärkungsmaterial (1) für hydraulisch abbindende Substanzen, wie Zement, Mörtel, Beton, besteht aus einem verstreckten, länglichen Produkt aus Kunstharz mit Oberflächenvorsprüngen (2); es kann durch Extrudieren und anschliessendes Verstrecken erhalten werden. In einem Verfahren zu seiner Herstellung wird ein Polyäthylen mit einem Schmelzindex von nicht mehr als 0,01, gemessen bei 190°C unter einer Last von 21,2N, mit einem Polyäthylen mit einem Schmelzindex von mehr als 0,01 zu einem Polyäthylengemisch mit einem Schmelzindex von 0,01 bis 10 gemischt, das Polyäthylengemisch unter solchen Bedingungen schmelzextrudiert, dass ein Extrudat mit rauher Oberfläche entsteht, und das Extrudat verstreckt, wodurch das Oberflächenvorsprünge (2) aufweisende Verstärkungsmaterial (1) erhalten wird. Hydraulisch abbindende Substanzen mit dem darin eingearbeiteten Verstärkungsmaterial sind für die Herstellung von Betonplatten, Betonrohren, Betonkanälen, Tetrapoden, Bodenschwellen, Tunneln usw. brauchbar.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verstärkungsmaterial für hydraulisch abbindende Substanzen, das aus einem verstreckten, länglichen Produkt aus synthetischem Harz mit einer längenbezogenen Masse von 11 bis 5555 tex besteht, dadurch gekennzeichnet, dass das längliche Produkt Erhöhungen von 0,1 mm oder mehr aufweist, und dass das synthetische Harz eine Polyethylenmischung mit einem Schmelzindex von 0,01 bis 10 ist, wobei die Mischung aus einem Polyethylen mit einem Schmelzindex von nicht mehr als 0,01 und einem Polyethylen mit einem Schmelzindex von mehr als 0,01 besteht.

2. Verstärkungsmaterial für hydraulisch abbindende Substanzen, das aus einem verstreckten, länglichen Produkt aus synthetischem Harz mit einer längenbezogenen Masse von 11 bis 5555 tex besteht, dadurch gekennzeichnet, dass das längliche Produkt Erhöhungen von 0,1 mm oder mehr aufweist, und dass das synthetische Harz aus einer Mischung aus einem Polyolefin und einem wärmehärtbaren Harz besteht.

3. Verstärkungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyethylene eine Dichte (gemessen gemäss ASTM D-1505-63T) von 930 bis 980 kg/m³ aufweisen.

4. Verstärkungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyethylenmischung aus Polyethylen mit einem Schmelzindex von mehr als 0,01 und nicht mehr als 1,0 und 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung, eines Polyethylens mit einem Schmelzindex von nicht mehr als 0,01 besteht.

5. Verstärkungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das wärmehärtbare Harz ein Epoxyharz ist.

6. Verstärkungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxyharz 0,1 bis 50 Gew.-% der gesamten Menge der Mischung ausmacht.

7. Verstärkungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxyharz ein Epoxyäquivalentgewicht von 300 bis 5000 und eine Viskosität bei 25 °C von 0,1 bis 15 Pa·s hat.

8. Verfahren zur Herstellung des Verstärkungsmaterials nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das längliche Produkt schmelzextrudiert und anschliessend verstreckt wird, wobei die Erhöhungen beim Schmelzextrudieren durch Schmelzbruch gebildet werden.

In Zementmaterialien hat man bereits Verstärkungsmaterialien, wie Stahlfasern, Glasfasern, Polypropylenfasern oder Spaltgarne einverleibt, um die physikalischen Eigenschaften, wie die Reissfestigkeit, die Biegefestigkeit, die Schlagfestigkeit und die Rissfestigkeit des Zementes zu verbessern. So ist es aus «Civil Engineering and Public Works Review», September 1973, Seiten 745 bis 752, bekannt, Fasern mit einem niedrigen Modul, wie solche aus Nylon, Polypropylen oder Polyethylen zu verwenden. Da solche Fasern jedoch eine glatte Oberfläche aufweisen, haben sie nur eine geringe Verbundfestigkeit, so dass sie leicht beim Einwirken von Biegekräften aus solche Fasern enthaltenden Betonteilen herausgleiten und das Betonmaterial dann leicht Risse zeigt, weil eine ausreichende Verstärkung nicht vorliegt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verstärkungsmaterial für hydraulisch abbindende Substanzen zu Verfügung zu stellen, bei dem ein verstrecktes längliches Produkt, insbesondere Fasern, aus synthetischem Harz verwendet werden, und ein guter Verbund zwischen dem Verstärkungsmaterial und der hydraulisch abbindenden Substanz ermöglicht wird. Diese Aufgabe wird durch ein Verstärkungsmaterial gemäss den Patentansprüchen 1 oder 2 gelöst.

Aus der DE-OS 1 925 762 war zwar schon ein Verstärkungsmaterial aus Glasfasern bekannt, wobei diese Fasern durch einen Überzug aus einem Kunstharz mit noppenartigen Vorsprüngen versehen sind, und wobei diese Vorsprünge ein Herausgleiten der Fasern aus dem hydraulisch abbindenden Material verhindern sollen; im Vergleich zu den erfindungsgemäss verwendeten Fasern sind die Fasern gemäss der DE-OS 1 925 762 aber in der Herstellung und im Material vergleichsweise aufwendig und teuer.

Die erfindungsgemäss verwendeten schmelzextrudierten länglichen Produkte aus einem synthetischen Harz mit einer längenbezogenen Masse von 11 bis 5555 tex, wobei die Erhöhungen 0,1 mm oder grösser sind, erhält man durch Schmelzextrudieren von Harzen mit unterschiedlichen Schmelzindices und anschliessendem Verstrecken. Gemäss der Ausführungsform nach Anspruch 1 ist das synthetische Harz eine Polyethylenmischung mit einem Schmelzindex von 0,01 bis 10 und besteht aus einer Mischung aus einem Polyethylen mit einem Schmelzindex von nicht mehr als 0,01 und einem Polyethylen mit einem Schmelzindex von mehr als 0,01. Beim Schmelzextrudieren einer solchen Mischung bilden sich dann die Erhöhungen durch Schmelzbruch aus.

Besonders bevorzugterweise kann eine Polyethylenmischung aus Polyethylen mit einem Schmelzindex von mehr als 0,01 und nicht mehr als 1,0 und 30 bis 70 Gew.-% eines Polyethylens mit einem Schmelzindex von nicht mehr als 0,01, vorzugsweise von 0,001 bis 0,01, verwendet werden.

Der Schmelzindex wird gemessen gemäss ASTM D-1238-65T bei 190 °C unter einer Belastung von 21,2 N, Einheit: g/10 min.

Gemäss der Ausführungsform nach Anspruch 2 kann man das Verstärkungsmaterial in Form eines länglichen Produktes mit einer längenbezogenen Masse von 11 bis 5555 tex erhalten, indem man als synthetisches Harz eine Mischung aus einem Polyolefin und einem wärmehärtbaren Harz verwendet und anschliessend das schmelzextrudierte Produkt verstreckt. Auch hierbei werden beim Schmelzextrudieren Erhöhungen von 0,1 mm oder mehr durch Schmelzbruch gebildet. Geeignete Polyolefine sind beispielsweise Polymere und Copolymere von 1-Olefinen, wie Äthylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 3-Methyl-1-buten, 1-Hexen, 2-Methyl-1-penten, 1-Hepten, 1-Octen oder Copolymere dieser 1-Olefine mit geringeren Mengen anderer polymerisierbarer Monomere, wie Vinylacetat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methacrylsäure, Methylacrylat oder Methylmethacrylat oder Pfropfcopolymere; die man erhält durch Aufpfropfen auf die vorerwähnten Polyolefine von polymerisierbaren Monomeren, wie Vinylacetat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Methylmaleinsäure, Äthylacrylat, Äthylmethacrylat, Äthylmaleinsäure oder Maleinanhydrid. Polymere mit hoher Kristallinität, wie Polyäthylen, Polypropylen und Poly-1-buten werden bevorzugt, da sie sehr steif sind. Polyäthylen, insbesondere hochdichtes Polyäthylen mit einer Dichte von 930 bis 980 kg/m³ gemessen gemäss ASTM D-1505-63T werden besonders bevorzugt.

Das wärmehärtbare Harz kann ein Epoxyharz, Diallylphthalatharz, Phenolharz, Harnstoffharz, Melaminharz oder ein ungesättigtes Polyesterharz sein. Diese Harze können einzeln oder in Mischungen von zwei oder mehreren, je nach den gewünschten Bedingungen, verwendet werden. Besonders bevorzugt werden Epoxyharze mit einem Epoxyäquivalent von 300 bis 5000 und einer Viskosität bei 25 °C von 0,1 bis 15 Pa·s. Vorzugsweise macht das Epoxyharz in dem Verstärkungsmaterial 0,1 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 3 bis 30 Gew.-% aus.

Zum Vermischen von zwei oder mehr unterschiedlichen Harzen können übliche Mischvorrichtungen, wie Mischer, Mischwalzen oder Extruder, verwendet werden. Ebenso ist es

möglich, einen vorher hergestellten Grundansatz zu verwenden.

Die Streckbehandlung wird vorzugsweise bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes und oberhalb des Übergangspunktes zweiter Ordnung (Glasübergangstemperatur) des Polyolefins durchgeführt, wobei die Verstreckung das 2- bis 20fache und vorzugsweise 6- bis 12fache beträgt.

Das Verstärkungsmaterial der vorliegenden Erfindung kann in eine hydraulische Substanz, wie Zement, in verschiedenen Formen eingebracht werden. Es kann zum Beispiel in Form von kurzstämmigen Fragmenten, die man durch Schneiden des Materials auf geeignete Längen erhalten hat, eingebracht werden, in Form von Fadenfragmenten, die man durch Schneiden des Materials auf verhältnismässig grosse Längen erhalten hat, in Form von gedrahten Fragmenten, wie Seilen, die man durch Drallen von Fäden eines kleineren Durchmessers zusammen erhalten hat, oder in Form von Netzen, wie man sie durch Weben oder Wirken solcher Fäden erhält, eingebracht werden.

Die vorerwähnten kurzstämmigen Fragmente des Verstärkungsmaterials sollen vorzugsweise 5 bis 100 mm, insbesondere 30 bis 80 mm Länge haben, und dem Zement in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Zementes, einverleibt werden. Mengen unterhalb der unteren Grenze ergeben keine ausreichende Verfestigung und Mengen oberhalb der oberen Grenze machen den Anteil des Verstärkungsmaterials zu gross, um eine gleichmässige Verteilung des Materials zu erzielen.

Das erfindungsgemässe Verstärkungsmaterial kann in hydraulisch abbindende Substanzen, zum Beispiel hydraulische Zemente, wie Portlandzement, weissen Portlandzement, Aluminiumoxidzement, Siliciumdioxidzement, Magnesiament und Pozzolanzement.

Weiterhin kann das Verstärkungsmaterial auch zusammen mit anderen Materialien, wie Stahlfasern, Glasfasern, Asbest und Pulpen, verwendet werden.

Man kann das Verstärkungsmaterial auch in geschäumtes Betonmaterial, das durch Schäumung erhältlich ist, einbringen.

Erforderlichenfalls kann das Betonmaterial mit Paraffinen, Wachsen, wärmehärtbaren, wasserlöslichen Harzen, wie Phenolharzen vom Resoltyp, verschiedenen Polymeremulsionen, Härtingsbeschleunigungsmitteln und die Härtung unterdrückende Mittel vermischt werden.

Das heisst, dass das Verstärkungsmaterial gemäss der Erfindung in verschiedene anorganische Stoffe und deren Mischung mit anderen Materialien eingebracht werden kann.

Man kann das erfindungsgemässe Verstärkungsmaterial im Zement so einbringen, dass nach dem Vermischen des Zementes mit den erforderlichen Zuschlägen, wie Sand, Siliciumdioxid oder anderen Materialien, das Verstärkungsmaterial gemäss der Erfindung zugemischt wird, und dass man dann Wasser zugibt und die Mischung verfestigen lässt, oder derart, dass der Zement und die nötigen Additive zunächst mit Wasser vermischt werden und dann das Verstärkungsmaterial zugegeben wird. Das Verstärkungsmaterial wird in einer Menge von 0,1 bis 10 Vol.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Vol.-% und insbesondere 1 bis 3 Vol.-%, bezogen auf die nasse Aufschlammung, zugegeben.

Vor der Verwendung kann das Verstärkungsmaterial vorbehandelt werden. Es kann zum Beispiel mit einem oberflächenaktiven Mittel, Dispergiermittel oder einer Harzemulsion, imprägniert werden. Beim Behandeln mit Äthylenglykol hat das Verstärkungsmaterial eine verbesserte Dispergierbarkeit in eine wässrige Aufschlammung.

Das erfindungsgemässe Verstärkungsmaterial hat eine hohe Festigkeit und neigt nur wenig zum Entmischen und ist daher gut in hydraulisch abbindenden Substanzen, wie

Zement, dispergierbar. Daher ist es möglich, das Verstärkungsmaterial mittels einfacher Mischer mit Beton zu vermischen. Das Vermischen wird erleichtert, weil es nicht erforderlich ist, Holländer oder Spezialvorrichtungen, wie man sie bei den üblichen Verfahren benötigt, zu verwenden. Das Verstärkungsmaterial kann gleichmässig in Beton ohne Bildung von Fadenkugeln eingemischt werden, so dass man ein Endprodukt erhält mit einer gleichmässigen Verteilung des Verstärkungsmaterials und keiner unregelmässigen Festigkeit.

Aufgrund der Erhebungen hat das Verstärkungsmaterial verbesserte Anti-Herausgleitfestigkeit bei der Einwirkung von Biegekräften auf das Betonmaterial, in das sie eingebettet sind. Infolgedessen werden dadurch die Biegefestigkeit, die Schlagfestigkeit und die Rissfestigkeit des Betonmaterials erhöht, und das Abfallen von Ecken beim Betonmaterial weitgehend verhindert.

In der Figur wird eine perspektivische Ansicht des Verstärkungsmaterials, welches durch Verstrecken des extrudierten Produktes erhalten wurde, gezeigt. 1 bedeutet das Verstärkungsmaterial, 2 die Erhöhungen.

Beispiele 1 bis 6 und Vergleichsversuch Herstellung des Verstärkungsmaterials

Eine homogene Mischung aus 40 Gewichtsteilen Polyäthylen mit einem Schmelzindex von 0,04 und 60 Gewichtsteilen eines Polyäthylens mit einem Schmelzindex von nicht mehr als 0,01 wird in einen Extruder gegeben und bei einer Harztemperatur von 220 bis 250 °C unter einem Druck von 150 bis 220 bar durch eine Düse mit 6 Öffnungen und einem Porendurchmesser von jeweils 2,5 mm und mit einem Schergrad von 8 s^{-1} gegeben und die erhaltenen Bänder werden in einem Wasserbad gekühlt und bei 120 °C um das 8fache verstreckt, wobei man ein Fadenmaterial von 555 tex (Probe 1) erhält. Die konkaven und konvexen Stellen, die in dieser Probe 1 beim Extrudieren aus den Öffnungen gebildet wurden, und die erhabenen Stellen, bleiben auch nach dem Verstrecken erhalten. Die Fäden haben einen Durchschnittsdurchmesser von 1,32 mm, einschliesslich der erhöhten Stellen und einen Durchschnittsdurchmesser von etwa 0,7 mm, die erhöhten Stellen ausgenommen, und über eine Länge von 30 mm haben die Fäden 4 erhöhte Stellen. Jede Erhöhung hat eine Länge von durchschnittlich etwa 1 mm.

Probe 1 hat einen Anfangselastizitätsmodul von 1960 N/mm², eine Bruchdehnung von 10% und eine Reissfestigkeit von 26460 N/mm².

Wird dagegen ein Polyäthylen mit einem Schmelzindex von 4 bei einer Harztemperatur von 160 bis 200 °C durch die gleiche Düse extrudiert, erhält man Fäden mit verhältnismässig glatten konkaven und konvexen Stellen an der Oberfläche. Bei einer Verstreckung um das 4fache behalten die Fäden die Erhöhungen bei. Bei einer Verstreckung um das 8fache verschwinden die Erhöhungen der Probe 6.

Weitere Harze wurden in ähnlicher Weise extrudiert und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Herstellung der Testproben

100 Gewichtsteile Portlandzement und 200 Gewichtsteile Standardsand wurden gründlich miteinander vermischt und dann wurde das Verstärkungsmaterial, das gemäss den vorerwähnten Beispielen erhalten worden war, in den in Tabelle 2 angegebenen Anteilen zugegeben. Nach gründlichem Mischen wurden etwa 65 Gew.-% Wasser zugegeben und die Mischung wurde weiter unter Erhalt einer gleichmässigen Zusammensetzung vermischt. Dann wurde die Mischung in Formrahmen von 40 × 40 × 160 mm gegossen und 24 Stunden an der Luft und dann 6 Tage in Wasser gelassen, so dass insgesamt 7 Tage zum Härten und Ausbilden des Betonmaterials zur Verfügung standen.

Messung der Biegefestigkeit

Die nach dem oben erwähnten Versuch erhaltenen Testproben wurden mittels eines Instron-Instrumentes gemessen, wobei die Reissfestigkeit mit einer Spannung von 100 mm,

einem Biegegrad von 1 mm/min und einer Krümmung an der Spitze des Biegewerkzeuges von 5 R geprüft wurde.

Die erzielten Ergebnisse werden in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 1

Proben	Zusammensetzung des Verstärkungsmaterials							Art des Verstärkungsmaterials		Physik. Eigenschaften des Verstärkungsmaterials		
	Polyäthylen Schmelz-index (g/10 min)	Menge (Gew.-Teile)	Polyäthylen Schmelz-index (g/10 min)	Menge (Gew.-Teile)	Epoxyharz Epoxy-äqui-valent	Viskosi-tät Pa·s	Menge (Gew.-Teile)	Streck-verhält-nis (X-fach)	Dicke (tex)	Anfangs-elasti-zitäts-modul (N/mm ²)	Festig-keit (cN/tex)	Deh-nung (%)
Probe 1	0,04	40	0,01 od. weniger	60	-	-	-	7,0	500	1960	2,2	10
Probe 2	0,04	50	0,01 od. weniger	50	-	-	-	8,0	378	2550	30,9	10
Probe 3	0,04	50	0,01 od. weniger	45	4000	12,5	5	8,0	667	1960	24,7	10
Probe 4	0,04	45	0,01 od. weniger	50	4000	12,5	5	8,0	789	2350	21,2	15
Probe 5	0,04	40	0,01 od. weniger	60	-	-	-	3,0	1089	1080	9,7	25
Probe 6	0,04	100	-	-	-	-	-	8,0	489	2840	40,6	15

Tabelle 2

Beispiele	Proben	Verstärkungsmaterial Erhöhen	Länge (mm)	Menge (Gewichts-teile)	Biegezug-festigkeit des Beton-materials (N/cm ²)
Beispiel 1	Probe 1	ja	40	10	1470
Beispiel 2	Probe 2	ja	40	15	1470
Beispiel 3	Probe 3	ja	40	10	2060
Beispiel 4	Probe 3	ja	60	8	1420
Beispiel 5	Probe 4	ja	40	10	1813
Beispiel 6	Probe 5	ja	40	15	1080
Vergleichs-versuch	Probe 6	nein	40	10	705

