
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7903790**

Nederland

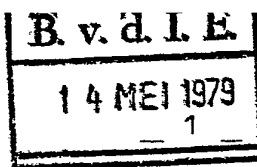
⑲ NL

- ⑤4 **Beklede glasvezels, werkwijze voor de vervaardiging daarvan en hun toepassing voor de vervaardiging van gewapend beton.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C03C25/02, C04B31/06.
- ⑦1 Aanvrager: Owens-Corning Fiberglas Corporation te Toledo, Ohio, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. H. Mathol c.s.
Octrooi- en Merkenbureau van Exter
Willem Witsenplein 3 & 4
2596 BK 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 7903790.
- ②2 Ingediend 14 mei 1979.
- ③2 Voorrang vanaf 5 maart 1979.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 16270 .
- ②3 - -
- ⑥1 - -
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 9 september 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).



7903790

Aanvraagster: OWENS-CORNING FIBERGLAS CORPORATION te TOLEDO, Ohio, U.S.A.

Titel : "Beklede glasvezels, werkwijze voor de vervaardiging daarvan en hun toepassing voor de vervaardiging van gewapend beton".

5 De uitvinding heeft betrekking op beklede glasvezels, een werkwijze voor de vervaardiging daarvan en hun toepassing voor de vervaardiging van gewapende betonprodukten.

10 Zoals bekend kunnen voor de bewapening van beton verschillende soorten vezels gebruikt worden. Tot de meer bekende gewapende produkten behoort met asbestvezels versterkt beton. De asbestvezels worden in de vorm van laminaten met cement vermengd onder vorming van gewapende produkten, bijvoorbeeld cementbuizen en -platen enzovoort met een goede sterkte.

15 Voor de vervaardiging van dergelijke met asbestvezels versterkte betonprodukten past men twee werkwijzen toe. De eerste werkwijze is het zogenaamde Hatschek-proces voor de vervaardiging van gewapende betonbuizen en de tweede is het Magniani-proces voor de vervaardiging van gewapende betonplaten. Volgens deze werkwijzen worden de asbestvezels met cementspecie tot een massa vermengd die men in een geperforeerde vorm giet (een cylinder bij het Hatschek-proces en een vlakke, gewoonlijk continue band bij het

20 Magniani-proces). Het water wordt uit het mengsel door de geperforeerde vorm naar buiten gezogen.

Het mechanisme waarop de werkzaamheid van asbestvezels in gewapende betonprodukten berust is op dit ogenblik niet geheel bekend. De asbestwapening schijnt bij de vervaardiging van de gewapende betonprodukten het water enigszins vast te houden, waardoor te sterke ontwatering en het eventuele verkruimelen van het betonprodukt wordt tegengegaan.

25

Men heeft de veronderstelling geopperd dat door de hoge oppervlakteladingsdichtheid de asbestvezels zeer werkzaam zijn bij het vasthouden van kleine cementdeeltjes en water, waardoor tijdens het ontwateren op de geperforeerde drager geen cement met het water wordt meegevoerd. De werkzaamheid wordt door het hoge soorgelijke oppervlak van asbestvezels ($10-20 \text{ m}^2/\text{g}$) nog versterkt. Men neemt dus aan dat door het zeer werkzame oppervlak van asbestvezels het cement uitvlokt en vastgehouden wordt onder vorming van een gewapend betonprodukt met goede structurele sterkte.

30

35 Men heeft verschillende pogingen ondernomen versterkte beton-

7903790

produkten zonder asbest te vervaardigen, doch zonder succes. Zonder de in het cement gedispergeerde asbestvezels neemt de snelheid, waarmee het water verwijderd wordt zodat het cementprodukt gehard kan worden, door te sterke hydratatie aanzienlijk af.

5 In het Franse octrooischrift 2.317.250 wordt voorgesteld de asbestvezels gedeeltelijk door glasvezels te vervangen. Ook deze methode heeft niet het gewenste resultaat gehad. Glasvezels hebben bij vermenging met cement ter vervaardiging van gewapend beton de neiging aan elkaar te kleven en bundels te vormen, waardoor de snelheid waarmee het water via de
10 geperforeerde vormen verwijderd kan worden afneemt. In het algemeen worden met glasvezels versterkte betonprodukten in de gehydrateerde toestand te poreus, waardoor het in het cementmengsel aanwezige water te snel afvloeit, en grote hoeveelheden cement meegevoerd worden. Omdat glasvezels een zeer klein oppervlak bezitten ($0,1-0,2 \text{ m}^2/\text{g}$) kunnen zij niet zoals asbestvezels
15 cement of water vasthouden. Tot op heden is het niet gelukt op het Hatschek-machine gewapende betonprodukten met meer dan 2 gewichtsprocent glasvezels te vervaardigen.

De uitvinding beoogt nu een werkwijze te verschaffen voor de vervaardiging van met glasvezels versterkte betonprodukten.

20 Meer in het bijzonder verschaft de uitvinding behandelde glasvezels een oppervlaktebehandelingsmiddel daarvoor, waardoor de glasvezels in een cementmengsel verdeeld kunnen worden, zodat de snelheid waarmee het water tijdens de vervaardiging van de met glasvezels versterkte betonprodukten afvloeit wordt geregeld. Tenslotte beoogt de uitvinding een verbeterde werkwijze te verschaffen voor de vervaardiging van met glasvezels versterkte
25 betonprodukten, waarbij glasvezels met cementspecie worden vermengd en daaruit een met een glasvezels gewapend betonprodukt wordt vervaardigd.

De uitvinding berust op de ontdekking dat als men het glasvezeloppervlak met een samenstelling behandelt waarbij men na elkaar een
30 kationische en een anionische dunne laag aanbrengt, een elektrisch neutrale bekleding op het glasvezeloppervlak ontstaat waardoor de verkregen beklede glasvezels met cementspecie vermengd kunnen worden en de bij de vervaardiging van met glasvezels versterkte betonprodukten gewenste bevochtigende en dispergerende eigenschappen verkregen worden. Men heeft vastgesteld dat glasvezels, waarvan het oppervlak volgens de werkwijze der uitvinding behandeld
35

is, zonder enig ander vezelvormig toevoegsel aan cementsamenstellingen voor de vervaardiging van met vezels versterkte betonprodukten kunnen worden toegevoegd.

Volgens de werkwijze der onderhavige uitvinding wordt het oppervlak van glasvezels, die voor het versterken van betonprodukten gebruikt worden, in twee trappen behandeld. In de eerste trap worden de glasvezels met een samenstelling bekleed die als belangrijkste bestanddeel een kationische filmvormend materiaal in de vorm van een kunsthars bevat. Daarna worden de met een kationische dunne laag beklede glasvezels opnieuw met een tweede samenstelling bekleed, die als belangrijkste bestanddeel een anionisch filmvormend materiaal bevat, bij voorkeur in de vorm van een synthetisch polymeer. Aangenomen wordt dat het glasvezeloppervlak van nature anionisch is. Het kationische filmvormende materiaal bezit de neiging bij het aanbrengen op het glasvezeloppervlak met de siloxangroepen in het anionische glasvezeloppervlak te reageren en op het glasoppervlak neer te slaan. Vervolgens zal het als bovenste laag aangebrachte anionische filmvormende materiaal met het kationische filmvormende materiaal reageren onder vorming van een in hoofdzaak neutrale bekleding.

Gelijktijdig ontstaat bij de reactie tussen het kationische en anionische filmvormende materiaal op het glasvezeloppervlak een goed aan het glasvezeloppervlak hechtend gel waarmee tevens voorkomen wordt dat de glasvezels zich aan elkaar hechten. Hierdoor kunnen de glasvezels op de gewenste wijze in de water bevattende cementspecie worden gedispergeerd. Als nu het cementmengsel dat de volgens de werkwijze der uitvinding behandelde glasvezels bevat bij de vervaardiging van met vezels versterkte betonprodukten in een geperforeerde vorm wordt gegoten, regelen de volgens de uitvinding beklede glasvezels de snelheid waarmee het water uit het vezels bevattende cementmengsel wordt verwijderd.

Men heeft vastgesteld dat de volgens de werkwijze der uitvinding behandelde glasvezels de tot nu toe op grote schaal toegepaste asbestvezels geheel of gedeeltelijk kunnen vervangen. Dit betekent een aanzienlijke besparing omdat asbestvezels veel duurder zijn dan glasvezels. Als kationisch filmvormend materiaal kunnen een aantal bekende kationische harsen gebruikt worden, waarbij de voorkeur uitgaat naar de zogenaamde watervaste, bij de papierfabrikage gebruikte harsen. Het hars waaraan volgens de onderhavige

uitvinding in het bijzonder de voorkeur wordt gegeven is een kationisch polyamide-epichloorhydrinehars dat door de Hercules Powder onder de naam "Kymene 557 H" in de handel wordt gebracht. Andere harsen die hoewel minder werkzaam eveneens gebruikt kunnen worden zijn kationische ureum-formaldehyde-
5 harsen, zoals Kymene 882 en Kymene 917.

Volgens de werkwijze der uitvinding is het in sommige gevallen gewenst aan het kationische filmvormende materiaal een reactief oppervlaktebehandelingsmiddel toe te voegen om de hechting van het kationische filmvormende materiaal aan het glasvezeloppervlak te verbeteren. De beste resultaten verkrijgt men in de meeste gevallen als men het bovengenoemde kationische polyamide-epichloorhydrinehars met een reactief oppervlaktebehandelingsmiddel vermengt, bestaande uit een van een vetzuur en een kationisch zetmeel afgeleid alkylketeendimeer, dat als beschermend colloïde dienst doet. Een dergelijk reactief oppervlaktebehandelingsmiddel wordt door Hercules
10 onder de naam "Aquapel 360 XC" in de handel gebracht.

De hoeveelheden reactief oppervlaktebehandelingsmiddel in het kationische filmvormende materiaal kunnen sterk uiteenlopen. In het algemeen bereikt men goede resultaten met hoeveelheden van 0,1-3 gew.deelen alkylketeendimeer per gew.deel kationisch filmvormend materiaal. De hoeveelheid kationisch zetmeel, indien aanwezig, bedraagt 0,01-1 gew.deel per gewichtsdeel kationisch filmvormend materiaal.
20

Het gehalte aan vaste bestanddelen in het kationische filmvormend materiaal dat op de glasvezels wordt aangebracht is niet kritisch en kan eveneens sterk uiteenlopen. Gewoonlijk bereikt men goede resultaten als het kationisch filmvormend materiaal bevattende oppervlaktebehandelingsmiddel 0,01-10 gew.% vaste bestanddelen bevat.
25

Het anionische oppervlaktebehandelingsmiddel bevat als belangrijkste bestanddeel een anionisch filmvormend materiaal, waarbij men met anionisch zetmeel goede resultaten bereikt. In de handel zijn een aantal anionische zetmeelsoorten verkrijgbaar die men als anionisch filmvormend materiaal kan gebruiken, waarbij de voorkeur uitgaat naar anionisch zetmeel dat onder de naam "Quicksol 40" door Scholten in de handel wordt gebracht.
30

Behalve het anionische filmvormende materiaal kan het oppervlaktebehandelingsmiddel ook een filmvormend materiaal bevatten, bij voorkeur een vinylhars, dat voor een goede hechting van het anionische film-
35

vormende materiaal aan het glasvezeloppervlak zorgt. Hiervoor kunnen een aantal vinylharsen toegepast worden, waarbij de voorkeur wordt gegeven aan een polyvinylalcohol, bijvoorbeeld "Mowiol 4.88" dat door de American Hoechst Corporation in de handel wordt gebracht. Verder kan het anionische oppervlaktebehandelingsmiddel ook een smeermiddel bevatten, bijvoorbeeld Sodamine, alsmede een anionisch peptisatiemiddel, bijvoorbeeld Hercofloc 819.2. Zoals bekend dient het peptisatiemiddel in hoofdzaak ter bevordering van de binding van het oppervlaktebehandelingsmiddel aan het glasvezeloppervlak.

De hoeveelheden van de bovengenoemde bestanddelen zijn niet kritisch en kunnen vrij sterk uiteenlopen. Gewoonlijk gebruikt men 0,01 tot 3 gew.delen vinylhars per gewichtsdeel anionisch filmvormend materiaal. De hoeveelheid van het eventueel aanwezige smeermiddel bedraagt 0,001 tot 2 gew.delen per gewichtsdeel anionisch filmvormend materiaal, terwijl het peptisatiemiddel in naar verhouding geringe, voor de binding van het oppervlaktebehandelingsmiddel voldoende hoeveelheid van 0,01 tot 0,5 gew.delen per gew.deel anionisch filmvormend materiaal wordt gebruikt.

Evenals bij het kationisch oppervlaktebehandelingsmiddel kan het gehalte aan vaste bestanddelen in het anionische oppervlaktebehandelingsmiddel 0,1 tot 10 gew.% of meer bedragen.

Het aanbrengen van het kationische of anionische oppervlaktebehandelingsmiddel op de glasvezels kan op verschillende bekende manieren worden uitgevoerd. Zo kan men bijvoorbeeld de glasvezels met een rol in aanraking brengen die met één van de oppervlaktebehandelingsmiddelen bevochtigd is, of kan men het behandelingsmiddel op de glasvezels verstuiwen. In beide gevallen verdient het in het algemeen de voorkeur het als eerste aangebrachte kationische behandelingsmiddel tijdens de vorming van de vezels aan te brengen om een betere hechting van de dunne laag of bekleding op het glasvezeloppervlak te verkrijgen.

De volgens de werkwijze der uitvinding gebruikte glasvezels kunnen van het bekende "E"-type zijn.

De voorkeur wordt gegeven aan glasvezels die tegen alkali bestand zijn. Dergelijke glasvezels zijn algemeen bekend.

Men kan de volgens de werkwijze der uitvinding behandelde glasvezels met elke bekende cementsoort vermengen, bijvoorbeeld cement, Portlandcement, betonspecie, metselspecie, gips, calciumsilicaathydraat enzovoort.

Men voegt de behandelde glasvezels in het algemeen in een hoeveelheid van 1-25 gew.% berekend op het cementgewicht aan het cementmengsel toe, al of niet onder toevoeging van andere vezels, bijvoorbeeld asbestvezels. Bij toepassing van andere vezels worden deze in het algemeen in een hoeveelheid van 1-10 gew.% berekend op het cementgewicht toegevoegd. Het uit vezels en cementspecie gevormde mengsel wordt volgens het bekende Hatschek- of Magnianiproces met een geperforeerde vorm in aanraking gebracht, waarbij op de geperforeerde vorm een vacuum wordt uitgeoefend om het water uit het met vezels versterkte cementprodukt te verwijderen, waarna het produkt volgens een bekende methode gehard wordt.

Het verkregen met vezels versterkte betonprodukt bezit een grote sterkte en kan op bekende wijze als bouw materiaal gebruikt worden.

De uitvinding wordt nu aan de hand van de voorbeelden nader toegelicht.

15 VOORBEELD I

In dit voorbeeld wordt de bereiding en toepassing van oppervlaktebehandelingsmiddelen volgens de uitvinding beschreven.

Men bereidt twee oppervlaktebehandelingsmiddelen met de volgende samenstellingen:

20 Samenstelling van een kationisch	Gew. %
<u>oppervlaktebehandelingsmiddel</u>	
Polyamide-epichloorhydrine	15
(Kymene 557 H - 12,5 gew.% vaste stofgehalte)	

25 Mengsel van een vetzuur-alkyl-keteendimeer en	15
een kationisch zetmeel	
(Aquapel 360 X2-7.7 gew.% vaste stofgehalte)*	

*Aquapel bevat ongeveer 6 gew.% dimeer en 2 gew.% kationisch zetmeel.

30 Samenstelling anionisch opper-	Gew. %
<u>vlak tebehandelingsmiddel</u>	
Anionisch zetmeel (Quicksol 40)	15
Polyvinylalcohol (Mowiol 4.88)	15

Smeermiddel (Sodamine CA)

5

Peptisatiemiddel (Hercofloc 819.2)

1

Men mengt de bovengenoemde oppervlaktebehandelingsmiddelen met water tot een suspensie met een vaste stofgehalte van 2,5 gew.%.
5

Voor de bereiding van het anionische oppervlaktebehandelingsmiddel mengt men 15 gew.delen Quicksol 40 ongeveer 10 minuten bij 65-70°C met water, waarna men het mengsel 30 minuten roert. Vervolgens voegt men in water opgelost Sodamine aan het anionische zetmeel toe. Men verhit de poly-
10 vinylalcohol tot 75°C om het hars oplosbaar te maken, koelt af tot kamertemperatuur en voegt het aan het zetmeelmengsel toe, waarna het peptisatiemiddel in water toegevoegd wordt. Men brengt het gehalte aan vaste stoffen van de verkregen samenstelling op 2,5%.

De aldus verkregen oppervlaktebehandelingsmiddelen worden op
15 glasvezels gespoten. De uit een glassmeltoven te voorschijn komende glasvezels worden eerst met het kationische oppervlaktebehandelingsmiddel bespoten. Daarna worden de aldus beklede vezels met het anionische oppervlaktebehandelingsmiddel bespoten en de glasvezels opgerold. De verkregen vezels zijn aan het oppervlak van een gelachtige bekleding voorzien die goed aan
20 het glasvezeloppervlak hecht.

VOORBEELD II

In dit voorbeeld wordt de toepassing van de volgens de werkwijze der uitvinding behandelde glasvezels bij de vervaardiging van met glasvezel versterkte betonbuizen beschreven. Men vermengt de volgens voorbeeld
25 I behandelde glasvezels met cement en witte asbestvezels. De tot een lengte van ongeveer 2,5 tot 7,5 cm gesneden glasvezels worden in een hoeveelheid van 10 gew.%, berekend op het cementgewicht, en de witte asbestvezels in een hoeveelheid van 3 gew.% toegevoegd. Uit het aldus gevormde mengsel vervaardigt men met een Hatschek-machine met vezels versterkte betonbuizen met een
30 goede sterkte.

C O N C L U S I E S

1. Beklede glasvezels verkregen door de vezels eerst met een kationisch oppervlaktebehandelingsmiddel, dat een kationisch filmvormend organisch polymeer bevat, te bekleden en vervolgens de behandelde glasvezels met een anionisch oppervlaktebehandelingsmiddel, dat een anionisch filmvormend organisch polymeer bevat, te bekleden, waarbij de kationisch en anionische polymeren met elkaar reageren onder vorming van een dunne laag op de glasvezels.
2. Glasvezels volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het kationische filmvormende polymeer uit een kationisch polyamide-epichloorhydrinehars bestaat.
3. Glasvezels volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het anionische filmvormende polymeer een anionisch zetmeel is.
4. Glasvezels volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het kationische oppervlaktebehandelingsmiddel bovendien een reactief behandelingsmiddel in de vorm van een alkylketeendimeer bevat.
5. Glasvezels volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het reactieve behandelingsmiddel bovendien een kationisch beschermend colloïde bevat.
6. Glasvezels volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het beschermende colloïde een kationisch zetmeel is.
7. Glasvezels volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het anionische oppervlaktebehandelingsmiddel bovendien een vinylhars bevat.
8. Glasvezels volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het anionische oppervlaktebehandelingsmiddel een smeermiddel bevat.
9. Glasvezels volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het anionische oppervlaktebehandelingsmiddel een peptisatiemiddel bevat.
10. Werkwijze voor de behandeling van glasvezels bestemd voor het versterken van cementbevattende materialen, met het kenmerk, dat men glasvezels bekleedt met een kationisch oppervlaktebehandelingsmiddel, dat een kationisch filmvormend organisch polymeer bevat, en de aldus behandelde glasvezels bekleedt met een anionisch oppervlaktebehandelingsmiddel dat een anionisch filmvormend organisch polymeer bevat, waarbij de kationische

7903790

en anionische polymeren met elkaar reageren onder vorming van een dunne laag op het glasvezeloppervlak.

11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het kationische filmvormende polymeer een kationisch polyamideepichloor-
5 hydrinehars is.

12. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het anionische filmvormende polymeer een anionisch zetmeel is.

13. Werkwijze voor de vervaardiging van met vezels versterkte betonprodukten waarbij men vezels met cement vermengt onder vorming van een
10 cementbrij, die men met een geperforeerde vorm in aanraking brengt waarin water wordt onttrokken, en het gevormde ruwe produkt hardt, met het kenmerk, dat men de cementbrij bereidt onder toepassing van beklede glasvezels, waarvan de bekleding is aangebracht door de glasvezels te behan-
15 delen met een kationisch oppervlaktebehandelingsmiddel dat een kationisch filmvormend organisch polymeer bevat en daarna de aldus verkregen glasvezels te behandelen met een anionisch oppervlaktebehandelingsmiddel dat een anio-
nisch filmvormend organisch polymeer bevat, waarbij de kationische en anio-
nische polymeren met elkaar reageren onder vorming van een dunne laag op de glasvezels.

14. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat het kationische filmvormende polymeer een kationisch polyamide-epichloor-
20 hydrinehars is.

15- Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat het anionische filmvormende polymeer een anionisch zetmeel is.

16. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat het kationische oppervlaktebehandelingsmiddel bovendien een reactief
25 behandelingsmiddel in de vorm van een alkylketeendimeer bevat.

17. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat het reactieve behandelingsmiddel bovendien een kationisch beschermend
30 colloïde bevat.

18. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat het anionische oppervlaktebehandelingsmiddel bovendien een vinylhars bevat.

19. Met vezels versterkte betonprodukten gevormd uit een cement-
35 materiaal in de vorm van een continue fase waarin vezels als versterking verdeeld zijn, met het kenmerk, dat de toegepaste vezels tenmin-

7903790

5

10

21.

15

20