



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **282 905 A5**

4(51) C 03 C 25/02

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 03 C / 328 290 0

(22) 05.05.89

(44) 26.09.90

(71) siehe (73)

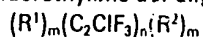
(72) Forkel, Klaus, Dr. rer. nat.; Calov, Ursula, Dr. rer. nat.; Kolditz, Lothar, Prof. Dr. Dr. h. c.; Milbradt, Joachim, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Balzer, Andreas, Dipl.-Ing., DD

(73) VEB Industrie-Kooperation Schiffbau, Petridamm 9/10, Rostock 1, 2500, DD

(54) Oberflächenbeschichtetes Glas

(55) oberflächenbeschichtetes Glas; Kompositwerkstoff; alkaliresistente Glasfaser; Überzug; Oligomere; Schutzschicht; Glasoberfläche; Haftvermittler; Silane

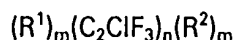
(57) Die Erfindung betrifft ein oberflächenbeschichtetes Glas bzw. eine Glasfaser, welches für den Einsatz in Kompositwerkstoffen, wie Faser-Zement-Erzeugnissen oder anderen Kompositwerkstoffen auf weiteren Gebieten der Technik vorgesehen ist, wobei vorwiegend konventionelles Glas der Typen A, C oder E eingesetzt wird. Diese Glasfaser wird mit einem schützenden und porenfreien Überzug versehen, der aus einem Gemisch von Oligomeren des Chlorfluorethylens der allgemeinen Formel



besteht, wobei R^1 ein teilweiser oder vollständig halogener Methylrest ist, R^2 ist Wasserstoff, Chlor oder Fluor, m ist 0 oder 1, n ist die mittlere Kettenlänge und hat einen Wert zwischen 2 und 2000. Damit wird eine ausreichend alkaliresistente Glasfaser erzeugt. Die Verbindung der Schutzschicht mit der Glasoberfläche und damit ihre Wirksamkeit kann durch Haftvermittler, wie Silane, noch verbessert werden.

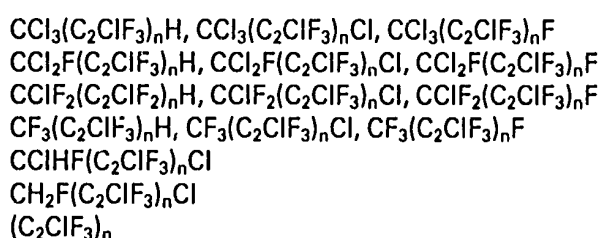
Patentansprüche:

1. Oberflächenbeschichtetes Glas, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schutzschicht auf dem Glas aus einem oder mehreren Oligomeren des Chlortrifluorethylens der allgemeinen Formel



besteht, worin R^1 ein teilweise oder vollständig halogenerter Methylrest ist, R^2 ist Wasserstoff, Chlor oder Fluor, m ist 0 oder 1, n ist die mittlere Kettenlänge und hat einen Wert zwischen 2 und 2000.

2. Glas nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R^1 aus der aus CCl_3 , CCl_2F , $CClF_2$, CF_3 , $CClHF$, CH_2F bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
3. Glas nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schutzschicht aus einem Oligomerenngemisch besteht, dessen Bestandteile unter den folgenden Verbindungen ausgewählt sind:



und die mittlere Kettenlänge n einen Wert von 2 bis 20 hat.

4. Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mittlere Kettenlänge n einen Wert von 3 bis 8, vorzugsweise 4 bis 6 hat.
5. Glas nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich um eine Glasfaser handelt, vorzugsweise vom Typ A, C oder E.
6. Glas nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei Auftrag der Schutzschicht aus der Schmelze die mittlere Kettenlänge n einen Wert von 20 bis 2000 hat, insbesondere von 20 bis 1000.
7. Glas nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich zwischen Schutzschicht und Glasoberfläche ein Überzug eines Haftmittels befindet, vorzugsweise eines Silans.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein durch Oligomere des Chlortrifluorethylens oberflächenbeschichtetes Glas, insbesondere Gläser der Typen A-, C- oder E-Glas, welches für die Herstellung von faserverstärkten Verbundwerkstoffen mit einer chemisch aggressiven Matrix bestimmt ist.

Die Erfindung ist auch anwendbar, wenn anstelle der Fasern andere glasartige Armierungselemente zum Einsatz kommen, welche einem Medienangriff unterliegen können.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Da sich die Korrosion einer Faser durch chemisch aggressive Medien aufgrund des geringen Durchmessers der Faser erheblich auf die Festigkeit auswirkt, ist ein solcher Angriff auf die Faseroberfläche unbedingt zu vermeiden.

Der Schutz der glasigen silikatischen Faser vor chemisch aggressiven Medien kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen. Zum einen kann durch den chemischen Aufbau des Faserglases eine ausreichende Resistenz erlangt werden, was üblicherweise durch einen Zusatz von Zirkondioxid erreicht wird. Für die Herstellung von Glasfaserverstärkungen und -beton ist das Glasfasermaterial Com-FIL der britischen Firma Pilkington Ltd. (DE 2279465) bekannt geworden. Aber es wird auch mit solchen Fasergläsern gearbeitet, welche einen minimierten ZrO_2 -Gehalt aufweisen. Als Beispiel für die zuletzt genannte Verfahrensweise steht eine Glasentwicklung aus der ČSFR. Das als REZAL 3 bezeichnete Glas weist einen ZrO_2 -Gehalt von 5 Ma.-% auf. (vgl. VANIS, M.; KOMLOS, K.; KOZANKOVA, J.; BABAL, B.: „Zement-Matrix-Bewehrung durch tschechoslowakische alkalibeständige Glasfasern“, Tagungsbericht 2/1 der 10. Internationalen Baustoff- und Silikattagung ibausil, Seite 326 bis 329, Weimar 1988)

Die Verarbeitung des Importrohstoffes Zirkon in resistenten Glasfasern erfordert spezielle energie- und kostenintensive Technologien und Anlagen, um entsprechende Mengen der Fasermaterialien herzustellen. Auch kann die chemische Resistenz ZrO_2 -reduzierter Fasergläser nicht immer für alle Einsatzfälle nachgewiesen werden.

Zum anderen wird eine Resistenz vor dem chemischen Angriff durch Aufbringen von Schutzschichten realisiert.

Für den Schutz der glasigen silikatischen Fasern vor dem basischen wäßrigen Medium des Zementsteines erhalten die Fasern nach dem Stand der Technik organische Polymerüberzüge (Polyvinylacetat, Phenol-Formaldehyd-Harz, Epoxidharz,

PTFE-Überzüge auf C-Glasfasern). Diese Stoffe sind sehr teuer in der Herstellung, kompliziert in die Anwendung und gewährleisten keine ausreichend festhaftende Schutzschicht bei mechanischen Beanspruchungen der Glasfasern, insbesondere beim Einbringen und Untermischen in wäßrige Phasen, wie es z. B. bei in Wasser gelöstem Zement vorkommt. Für den Faserschutz werden auch siliziumorganische Verbindungen mit haftvermittelnder Funktion eingesetzt. Bekannt sind Polysiloxane (DE 1796213, SU 1097576), reaktive Silane mit mindestens zwei hydrolysierbaren Gruppen, von welchen eine zur Verankerung des Silans an der Glasoberfläche dient, während die andere für eine Reaktion mit dem polymeren Umgebungsmedium zur Verfügung steht (DE 2517601).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Schaffung einer gegenüber chemisch aggressiven Medien beständigen und gut haftenden Korrosionsschutzschicht für glasige silikatische Fasern oder andere glasartige Armierungselemente. Dabei sollen gegenüber dem bekannten Stand der Technik sowohl verbesserte korrosionsschützende Eigenschaften als auch eine wirtschaftlich vertretbare Technologie erreicht werden, so daß der Einsatz großer Fasermengen unter Vermeidung von Inporten möglich ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, insbesondere für konventionelle Glasfasern der Typen A-, C- und E-Glas, einen solchen Überzug zu schaffen, der gewährleistet, daß die Glasfasern durch ihren festhaftenden Überzug eine solche Resistenz erlangen, wie sie von den als laugenbeständig eingestuften Gläsern mit einem die Alkaliresistenz stark beeinflussenden Zirkoniumdioxidgehalt bekannt ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die chemische Beständigkeit der Glasfasern durch das Aufbringen von Oligomeren des Chlortrifluorethylens (C_2ClF_3) als Faserkonservierungsmittel verbessert wird.

Oligomere des Chlortrifluorethylens sind weitgehend chemisch inerte Verbindungen. Sie sind thermisch beständiger als Kohlenwasserstoffverbindungen. Diese Chlorfluorkohlenstoffverbindungen finden üblicherweise Anwendung in der chemischen Industrie als Sperrflüssigkeit gegenüber aggressiven Substanzen und werden auch als unbrennbare Hydrauliköle eingesetzt.

Oligomere des Chlortrifluorethylens sind beständig gegenüber konzentrierten und verdünnten Lösungen von Säuren und Laugen. Es wurde gefunden, daß diese Oligomere ein Haftvermögen auf Glasoberflächen aufweisen und an sich wenig beständige Glasfasern durch eine porenfreie Schicht vor der Einwirkung eines basischen wäßrigen Mediums bei Normaltemperatur und auch bei erhöhter Temperatur wirkungsvoll schützen.

Die Verbesserung der chemischen Beständigkeit glasiger silikatischer Fasern erfolgt durch die Erzeugung einer auf der einzelnen Glasfaser festhaftenden Schutzschicht, welche die Glasfaser resistent gegenüber der Einwirkung basischer wäßriger Medien bei Temperaturen bis 200°C macht.

Die Erzeugung der konservierenden Schutzschicht auf den Glasfasern erfolgt nach Behandlung der nach dem Trockenspinnverfahren (vgl. FORKEL, K.; BRETSCHNEIDER, M.; WISHMANN, F. G.: „Asbestsubstitution durch glasfaserverstärkten Zement“, Wissenschaft und Fortschritt 34 [1984] Seite 258 bis 261) hergestellten Glasfasern mit einer Lösung von Oligomeren des Chlortrifluorethylens in Chlorkohlenwasserstoffverbindungen mit niedrigem Siedepunkt, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethylen und anderen niedrig siedenden Lösungsmitteln.

Dazu werden die ungekürzten oder die auf eine bestimmte Länge zerkleinerten Fasern in die Lösung gebracht. Die Lösung kann Raumtemperatur oder eine höhere Temperatur aufweisen.

Nach der Tauchbehandlung und Verdunstung des Lösungsmittels verbleiben auf der Glasfaser die wenig flüchtigen Oligomere mit ihrer schützenden Funktion. Des weiteren wurde gefunden, daß eine bessere Haftung der konservierenden Oligomerenschutzschicht durch eine zeitlich vorgelagerte oder gleichgeschaltete Oberflächenbehandlung der Glasfaser mittels Silanen oder anderen Haftvermittlern erreicht wird. Die Verbesserung der Oligomerenhaftung auf der Glasfaser wurde durch die Faservorbehandlung mit einer 5%igen Lösung von Trimethylchlorsilan in Trichlorethylen oder auch durch Zusatz von 2 Ma.-% Aminopropyltriethoxysilan zu einer alkoholischen Lösung des Oligomeren des Chlortrifluorethylens bewirkt.

Zur Erzeugung einer Schutzschicht von Oligomeren des Chlortrifluorethylens auf Fasern dienen Oligomere der Zusammensetzung

1. $CCl_3(C_2ClF_3)_nH$ und/oder $CCl_3(C_2ClF_3)_nCl$ und/oder $CCl_3(C_2ClF_3)_nF$
2. $CCl_2F(C_2ClF_3)_nH$ und/oder $CCl_2F(C_2ClF_3)_nCl$ und/oder $CCl_2F(C_2ClF_3)_nF$
3. $CClF_2(C_2ClF_3)_nH$ und/oder $CClF_2(C_2ClF_3)_nCl$ und/oder $CClF_2(C_2ClF_3)_nF$
4. $CF_3(C_2ClF_3)_nH$ und/oder $CF_3(C_2ClF_3)_nCl$ und/oder $CF_3(C_2ClF_3)_nF$
5. $CClHF(C_2ClF_3)_nCl$
6. $CH_2F(C_2ClF_3)_nCl$ und alle Oligomere des C_2ClF_3
7. $(C_2ClF_3)_n$

mit einer mittleren Kettenlänge von $n = 2$ bis 20, bei Benutzung von organischen Lösungsmitteln. Trägt man den Schutzüberzug vom plastischen bzw. schmelzflüssigen Zustand aus auf, dann sind Oligomeren im höheren Kettenlängenbereich verwendbar.

Ausführungsbeispiel

Die erfindungsgemäße Lösung wird durch das folgende Ausführungsbeispiel erläutert:
Stäbe aus C-Glas nachfolgender chemischer Zusammensetzung in Ma.-%:

SiO ₂	68,1
Al ₂ O ₃	3,5
B ₂ O ₃	1,8
CaO	5,0
MgO	4,0
Na ₂ O	13,8
K ₂ O	3,4

mit einem Durchmesser von etwa 7 mm werden wie folgt behandelt:

- Variante 1: Behandlung mit 10%iger Lösung von Oligomeren des Chlortrifluorethylens (OCTFE) in Chloroform bei Raumtemperatur.
- Variante 2: Vorbehandlung mit 5%iger Lösung von Trimethylchlorsilan in Trichlorethylen und Behandlung mit 10%iger Lösung von Oligomeren des Chlortrifluorethylens (OCTFE) in Chloroform bei Raumtemperatur.
- Variante 3: Behandlung mit 10%iger Lösung von Oligomeren des Chlortrifluorethylens (OCTFE) in Chloroform bei 80°C.
- Variante 4: Vorbehandlung mit 5%iger Lösung von Trimethylchlorsilan in Trichlorethylen und Behandlung mit 10%iger Lösung von Oligomeren des Chlortrifluorethylens (OCTFE) in Chloroform bei 80°C.

Die Prüfung der konservierenden Wirkung des entstandenen Überzuges auf den Stäben erfolgte durch Lagerung derselben in der Porenflüssigkeit des Zementsteines, bestehend aus 8 g/l NaOH, 42 g/l KOH und gesättigt an Ca(OH)₂, bei 60°C für die Dauer von 30 Tagen.

Es konnten auf den Glasstäben mikroskopisch keine Oberflächenschädigung festgestellt werden.