



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **280 958 A1**

5(51) C 03 C 25/02
B 32 B 17/04
C 04 B 14/44
C 08 J 5/06

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 03 C / 293 150 7

(22) 30.07.86

(44) 25.07.90

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

(72) Bönisch, Ulrike, Dipl.-Chem.; Burghoff, Marina; Friedrich, Jörg, Dr. rer. nat.; Masthoff, Rolf, Prof. Dr. sc. nat.; Weiser, Peter, Dipl.-Ing.; Wiedenhöft, Steffi, DD

(54) **Verbundwerkstoff mit Glasfasern und alkalisch reagierender anorganischer oder organischer Matrix**

(57) Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff mit Glasfasern und alkalisch reagierender anorganischer oder organischer Matrix. Die Anwendung erfolgt insbesondere in der Bauindustrie. Erfindungsgemäß besteht der Verbundwerkstoff aus Glasfasern, die an ihrer Oberfläche eine Schicht aus vernetztem, gesättigtem Polyester aufweisen, in einer alkalischen Matrix. Der Überzug verleiht den Fasern Alkaliresistenz und läßt ihre Verwendung z. B. in Zement als Ersatz von Asbestfasern zu.

Patentansprüche:

1. Verbundwerkstoff mit Glasfasern und alkalisch reagierender anorganischer oder organischer Matrix, **dadurch gekennzeichnet**, daß die im Werkstoff vorliegenden Glasfasern an ihrer Oberfläche eine Schicht aus vernetztem, gesättigtem Polyester aufweist.
2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polyesterschicht eine Dicke im Bereich von 0,5 bis 3 µm aufweist.
3. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Glasfaser in Form eines Glasstranges oder eines textilen Flächengebildes vorliegt.
4. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 3, **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 $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ handelt.
5. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Glasfaser vorbehandelt ist.
6. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Glasfaser eine Faser aus Schlacke oder natürlichen Gesteinen ist.
7. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich um einen Verbund Glasfaser-Zement handelt.
8. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich um einen Verbund Glasfaser-Plast bzw. Elast handelt.
9. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich um einen Verbund Glasfaser anorganische Bindemittel handelt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff, der Glasfasern enthält, und der in der Bauindustrie verwendet werden oder in Form von glasfaserverstärkten Plasten oder Elasten vorliegen kann.

Bekannte technische Lösungen

Bei dem Bestreben, Asbestfasern wegen ihrer toxischen Auswirkungen als Verstärkungsmaterial zu substituieren, ist dem Einsatz von Glasfasern besondere Aufmerksamkeit gewidmet worden. Daraus hergestellte Verbundwerkstoffe mit Zement oder polymeren Materialien hatten jedoch den Nachteil, 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 2556 539 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.

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. Im Falle der DE 2750560 ist der schützende Stoff ein freie Hydroxylgruppen enthaltender, monomerer, wasserlöslicher Ester, der aus der Reaktion einer aromatischen Hydroxycarbonsäure, z. B. Dihydroxybenzoesäure oder Gallussäure, mit einem mehrwertigen aliphatischen Alkohol, z. B. Glycerin oder Ethylenglycol, hervorgegangen ist. Dieser Ester ist in einem Filmbildner mit freien aliphatischen Hydroxylgruppen, z. B. ein amingehärtetes Epoxidharz, eingelagert. Durch Zusatz eines Vernetzungsmittels mit Methylolgruppen, z. B. eines Melaminharzes, erfolgt in der Wärme eine Vernetzung der Hydroxylgruppen des Esters mit denen des Filmbildners.

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, oder es muß mit Mehrkomponentensystemen gearbeitet werden.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, die Ökonomie bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen mit Glasfasern zu verbessern.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verbundwerkstoffe mit Glasfasern zu entwickeln, bei denen die alkalische Korrosion über einen ausreichenden Zeitraum weitgehend nicht erfolgen kann.

Erfindungsgemäß enthält der Verbundwerkstoff Glasfasern, die mit einem gesättigten Polyester und mindestens einem Vernetzungsmittel oberflächenbehandelt worden sind. Die Glasfaser weist dadurch eine Schicht aus vernetztem, gesättigtem Polyester auf, die alkalistabil ist. Der aufgebrachte Filmbildner ist dabei zugleich Schutzstoff.

Während die das Makromolekül 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 und in Form eines Glasstranges, als Einzelfaser oder als textiles Flächegebilde vorliegen, z. B. als Vlies. Dabei kann es sich um die handelsübliche E-Glasfaser handeln oder um eine Faser höherer Beständigkeit im basischen Medium, z. B. auf der Basis des Glassystems $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$.

Die Glasfaser kann erfindungsgemäß auch aus Schlacken oder natürlichen Gesteinen hergestellt worden sein.

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.

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

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

Es wurden jeweils 6% 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

Um die Alkalibeständigkeit der gemäß Beispiel 1 bis 3 beschichteten Oberfläche zu demonstrieren, wurde die Menge des Siliciums bestimmt. Die aus beschichteten sowie aus unbeschichteten E-Glasfasern durch synthetisches Zementporenwasser bei 60°C, in Abhängigkeit von der Einwirkdauer herausgelöst wird. Der SiO_2 -Verlust der unbeschichteten Faser steigt im Verlaufe von 21 Tagen nahezu geradlinig von 0 bis 15% SiO_2 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 4

200g Portlandzement PZ 4/45 und 70g destilliertes Wasser werden von Hand gemischt. Dem Zementbrei werden 5g E-Glasfasern (Faserlänge 20mm; Einzelfaserdurchmesser etwa 12µm) zugegeben und wiederum von Hand homogenisiert. Der Faser-Zement-Brei wird in Formen von 10mm 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 × 10 × 60mm herausgeschnitten. Die Biegebruchfestigkeit der wärmebehandelten Proben beträgt nach 56d Warmbehandlung 63% (unbehandeltes E-Glas) und 95% (behandelt mit ungesättigtem Polyester), bezogen auf den Wert der Biegebruchfestigkeit der 28d 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.