



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **280 957 A1**
 5(51) C 03 C 25/02
 C 03 C 17/28
 B 32 B 17/08

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 03 C / 291 620 2

(22) 24.06.86

(44) 25.07.90

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

 (72) Bönisch, Ulrike, Dipl.-Chem.; Bösel, Michael, Dr. rer. nat.; Bretschneider, Mario, Dipl.-Ing.; Burghoff, Marina;
 Forkel, Klaus, Dr. rer. nat.; Friedrich, Jörg, Dr. rer. nat.; Masthoff, Rolf, Prof. Dr. sc. nat.; Mittelstädt, Mathis-
 Christian, Dipl.-Ing.; Nofz, Marianne, Dr. rer. nat.; Weiser, Peter, Dipl.-Ing.; Wiedenhöft, Steffi; Wihsmann,
 Fred-Gustav, Prof. Dr. sc.; Urzowski, Helmut, DD

(54) Verfahren zum Schützen von Glasoberflächen vor alkalischer Korrosion

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren für den Schutz von Glasoberflächen wie Behälter oder Fasern mit Bewehrungsfunktion in Verbundmaterial gegen Einwirkung eines alkalischen Mediums und ist insbesondere für die Herstellung von Baumaterialien sowie in der Behälterglasindustrie einsetzbar. Erfindungsaufgabe ist der Schutz der Glasfaser durch Auftrag eines Mediums. Erfindungsgemäß überzieht man eine gegebenenfalls mechanisch vorbehandelte oder gegebenenfalls bereits beschichtete Glasfaser vor Einbringen in das alkalische Medium, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Haftvermittlers, mit Zellulose oder einem Zellulosederivat. Als Zellulosederivat wird beispielsweise Zellulosenitrat eingesetzt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Schützen von Glasoberflächen vor alkalischer Korrosion, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Glasoberfläche mit einer Mischung behandelt, die Zellulose oder mindestens ein Zellulosederivat enthält, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Haftvermittlers, und das überzogene Produkt in das alkalische Medium einbringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die die Glasfaser bzw. Faserbündel umhüllende Schicht aus einer Lösung von Trimethylsilyl-Zellulose oder dem System Paraformaldehyd/Dimethylsulfoxid/Zellulose oder Dimethylformamid/ NO_2 /Zellulose gebildet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Zellulosederivat Zelluloseacetate eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Glasoberfläche ohne Vorhandensein eines Haftvermittlers mit Zellosennitrat behandelt wird, dessen Stickstoffgehalt vorzugsweise zwischen etwa 10 und etwa 12,5% liegt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Haftvermittler ein Oxid aus der Gruppe SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CrO_3 , Fe_2O_3 , NiO , CaO , erzeugt aus den Metallhalogeniden oder den metallorganischen Verbindungen, ein organofunktionelles Silan oder eine kationenaktive oranofunktionelle Chromkomplexverbindung ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der Glasoberfläche um die Oberfläche eines Behälters, einer Faser, eines Fadens oder eines textilen Gebildes handelt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Glasfaser die kommerzielle E-Glasfaser oder eine Faser höherer Beständigkeit im basischen Medium auf der Basis des Glassystems $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3 und 5-7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Glasfaser vorbehandelt ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der Glasoberfläche um die eines Glases aus Schlacken oder natürlichen Gesteinen handelt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der Glasoberfläche um die eines aus hydrolysierbaren Ausgangsstoffen nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellten Glases handelt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren für den Schutz von Glasoberflächen vor Korrosion durch alkalische Medien. Das Verfahren ist insbesondere für den Schutz von Glasfasern als Verstärkungsmaterial für zementhaltende Baustoffe im Bauwesen, aber auch für Glasbehälter und Glasrohre in der chemischen Industrie und im Labor einsetzbar.

Bekannte technische Lösungen

Für den Schutz von Glasfasern in Aufschlämmungen mit Zement sind bereits eine Reihe von Verfahren entwickelt worden. So ist beispielsweise aus der US-PS 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 IP-OS 59-116 153 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 anorganischen 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 2556539 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.

Nachteilig bei den meisten Verfahren ist in erster Linie, daß verhältnismäßig teure Produkt 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 Zementmatrix ungenügend.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, einen ausreichenden Schutz von Glasoberflächen in alkalischem Medium mit relativ geringem Aufwand zu ermöglichen.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Schützen von Glasoberflächen vor alkalischer Korrosion bereitzustellen, bei dem die Glasoberflächen durch zusätzliche Oberflächenbehandlung bearbeitet werden. Erfindungsgemäß behandelt man eine gegebenenfalls mechanisch vorbehandelte oder gegebenenfalls beschichtete Glasoberfläche vor Einbringen in das alkalische Medium in Anwesenheit eines Haftvermittlers mit Zellulose und/oder einem Zellosederivat. Die Glaskörper können als Rohprodukt oder auch in vorbehandelter Form eingesetzt werden. Die die Glasoberfläche z. B. von Glasfasern bzw. -faserbündeln umgebende Zellulose kann aus einer Lösung von Trimethylsilyl-Zellulose, dem System Paraformaldehyd/Dimethylsulfoxid/Zellulose oder Dimethylformamid/ NO_2 /Zellulose erzeugt werden. Als Zellosederivate können Zellosenitrate oder -acetate eingesetzt werden. Für den Fall, wo Zellosenitrat (Salpetersäureester von Zellulose oder Zellosederivaten) als Behandlungsmedium verwendet wird, ist eine Vorbehandlung der Glasoberfläche sowie ein Haftvermittler nicht erforderlich. Das Zellosenitrat wird im alkalischen Medium nicht verseift, sondern bildet unter oxidativem Abbau eine Reihe von zu Vernetzungen befähigten Produkten, die an der Glasoberfläche die gewünschte schützende Schicht bilden. Es wird erfindungsgemäß vorzugsweise Zellosenitrat mit einem Stickstoffgehalt zwischen etwa 10 und etwa 12,5% eingesetzt. Bei Verwendung eines Haftvermittlers kann der Haftvermittler ein Oxid aus der Gruppe SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , CoO , erzeugt aus den Metallhalogeniden oder den metallorganischen Verbindungen, ein organofunktionelles Silan, beispielsweise ein Vinylsilan, Methacrylsilan, Aminosilan, Epoxysilan, Mercaptosilan, oder eine kationenaktive organofunktionelle Chromkomplexverbindung, beispielsweise ein Chrom(III)-Chloridacrylat, Chrom(III)-Chloridmethacrylat, sein. Die organischen Haftvermittler können bekanntermaßen als Grundierschicht auf die Glasfaser aufgebracht werden oder als oberflächenaktiven Zusatz der beabsichtigten Überzugskomponente beigelegt sein. Die erfindungsgemäß zu behandelnde Glasoberflächen können in Form von Glasbehältern, Glasfasern, Glasfäden oder textilen Glaserzeugnissen vorliegen. Das Glas ist vorzugsweise ein Oxidglas und kann durch Schmelzen erhalten werden. Es kann auch aus Schlacken oder natürlichen Gesteinen erhalten werden sein. Es kann weiterhin aus Alkoxylaten oder anderen hydrolysierbaren Ausgangsstoffen nach dem Sol-Gel-Verfahren erhalten werden. Das Auftragen des schützenden Mediums erfolgt durch Tauchen, Sprühen, mittels einer Walze oder eines getränkten Hilfsmittels oder auf eine andere geeignete Weise. Beim Auftrag von Zellulose mittels eines Haftvermittlers wurde überraschenderweise festgestellt, daß sich die Zellulose über eine ausreichend lange Zeit z. B. an eine Glasfaser binden läßt, ohne daß ein alkalischer Angriff aus dem umgebenden Medium zu einer merklichen Korrosion der Glasfasern führt. Diese ist um so bemerkenswerter, da der Einsatz von Zellulosefasern als Bewehrungsfaser in Zementen durchaus nicht neu ist, wobei jedoch bisher die Zellulosefaser stets zusammen mit der Zementaufschlämmung und gegebenenfalls weiteren Zuschlagstoffen vermischt worden ist (z. B. DE-OS 2850337, DE-OS 2718745). Dadurch trat zwar eine gewisse Verbesserung der Verteilung in der Matrix auf, das Problem der Alkalikorrosion wurde jedoch nicht berührt. Auch durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise tritt der bekannte Verbesserungseffekt hinsichtlich der Suspendierbarkeit auf. Darüber hinaus wird jedoch der alkalische Angriff entscheidend und für einen ausreichenden Zeitraum verringert. Bei der Oberflächenbehandlung von Glasfasern wird als Faser erfindungsgemäß vorzugsweise die kommerzielle E-Glasfaser oder eine Faser höherer Beständigkeit im basischen Medium auf der Basis des Glassystems $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ eingesetzt. Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

Eine 3%ige Lösung von Trimethylsilylzellulose in Tetrahydrofuran wird auf einen Glasseidenstrang aufgebracht und in einer sauren Lösung ($10\text{g H}_2\text{SO}_4 + 20\text{g Na}_2\text{SO}_4/\text{l}$) kommt es zur Rückbildung der Zellulose. Bei Durchleiten der o. g. Lösung durch ein Behälterglasrohr bildete sich nach der gleichen Behandlung eine Zelloseschutzschicht auf der Innenseite des Rohres aus.

Beispiel 2

Eine 3%ige Lösung von Zellosetriacetat in Methylenchlorid wird mit einer 5%igen Lösung von Cyclohexanlethoxytriethoxysilan vermischt und erfindungsgemäß auf einen Glasseidenstrang aufgebracht. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft, so daß im Ergebnis der Behandlung ein dünner Acetatfilm um die Einzelfäden des Glasseidenstranges zur Ausbildung kommt.

Beispiel 3

Eine 3%ige Lösung von Zellosenitrat mit einem Stickstoffgehalt von 10,75% und einem k-Wert von etwa 48 wird in Aceton gelöst, mit einer 5%igen Lösung von Glycidoxypropylethoxysilan in Aceton vermischt und so auf die Glasseide aufgebracht, daß ein Film mit einer Schichtdicke unter $10\mu\text{m}$ entsteht. Dieser Überzug übernimmt die in der Erfindung dargelegte Funktion.

Beispiel 4

Es wurden jeweils 5% der gemäß Beispiel 1 bis 3 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 4 beschichteten Glasoberfläche 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 SiO₂-Verlust der unbeschichteten Faser steigt im Verlaufe von 21 Tagen nahezu geradlinig von 0 bis etwa 15% SiO₂ an (bezogen auf die im Glas vorhandene Menge = 100%), während aus den erfirungsgemäß behandelten Fasern nur eine sehr geringe (unter 1%) und über die Versuchszeit konstante Menge herausgelöst wird.

Beispiel 5

200g Portlandzement PZ 4/45 und 70g destilliertes Wasser werden von Hand gemischt. Dem Zementbrei werden 5g E-Glasfasern (Faserlänge 20mm; Einzelfaserdurchmesser etwa 12 µm) 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 10mm × 10mm × 60mm herausgeschnitten. Die Biegebruchfestigkeit der wärmebehandelten Proben beträgt nach 56d Warmbehandlung 63% (unbehandeltes E-Glas) und 133% (behandelt mit Zellulosenitrat) 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 Zellulosenitrat behandelt werden, gegenüber unbehandelten E-Glasfasern.