



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 648 007 A5

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>: C 04 B 20/10

// (C 04 B 20/10, 14:38, 16:06)

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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑲ Gesuchsnummer: 11440/79</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 21.12.1979</p> <p>㉔ Patent erteilt: 28.02.1985</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 28.02.1985</p>	<p>⑦③ Inhaber: Ametex AG, Niederurnen</p> <p>⑦② Erfinder: Gordon, Otto W., Oberurnen Meier, Peter E., Dr., Wädenswil Büttiker, Gero, Dr., Hirzel</p> <p>⑦④ Vertreter: Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich</p>
--	---

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines faserverstärkten hydraulisch abbindenden Materials.

⑤⑦ Asbestfreie, faserverstärkte, hydraulisch abbindende Materialien, welche eine Aufschlammung aus hydraulischem Bindemittel, Fasern, Wasser im Überschuss und gegebenenfalls weiteren Zusätzen sind, werden hergestellt. Als Fasern werden 2 bis 20 Volumprozent, bezogen auf die Feststoffe, Filterfasern und 0,5 bis 20 Volumprozent, bezogen auf die Feststoffe, Armierungsfasern verwendet, welche beide einer die Dispergierbarkeit verbessernden Vorbehandlung unterzogen werden. Durch diese Vorbehandlung lassen sich die Fasern gleichmässig in der Aufschlammung verteilen. Das Material lässt sich auf den zur Herstellung von Asbestzement üblichen Entwässerungs-Apparaturen verarbeiten und zu denselben Zwecken verwenden wie Asbestzement.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines faserverstärkten hydraulisch abbindenden Materials, bei welchem ein hydraulisches Bindemittel mit Fasern, Wasser und gegebenenfalls weiteren Zusätzen zu einer Aufschlammung vermischt wird, dadurch gekennzeichnet, dass als Fasern 2 bis 20 Volumprozent, bezogen auf die Feststoffe, Filterfasern und 0,5 bis 20 Volumprozent, bezogen auf die Feststoffe, Armierungsfasern verwendet werden, welche beide einer die Dispergierbarkeit in der Aufschlammung erhöhenden Vorbehandlung unterzogen werden, bei welcher eine anorganische, in Wasser unlösliche oder schwerlösliche Ausscheidung auf den Fasern gebildet wird, und dass Wasser in grösserer Menge als der zum Abbinden des Bindemittels benötigten Menge zugesetzt wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Vorbehandlung der Fasern zwecks Ausscheidung wenigstens einer Verbindung, insbesondere eines Salzes, in und/oder auf den Fasern, diese mit einer ersten in Lösung befindlichen Verbindung, insbesondere einem Salz, zusammengebracht werden, und die derart behandelten Fasern mit einer zweiten Verbindung, insbesondere einem Salz, in Berührung gebracht werden.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Filterfasern anorganische und/oder organische faserige Materialien verwendet werden, die bei einem Zusatz von 0,8% zu einer wässrigen 7,2%igen Zementdispersion, nach dem Entwässern dieser Dispersion auf einer Entwässerungsmaschine, wenigstens 60% des Zementes zurückhalten.

4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Armierungsfasern anorganische oder organische Kunstfasern, z. B. Stahlfasern, Glasfasern, Kohlenstoff-Fasern, Polyvinylalkoholfasern, Polypropylenfasern, Viskosefasern, Acrylfasern, Phenolformaldehydharzfasern, Polyesterfasern, aromatische und aliphatische Polyamidfasern oder Gemische davon verwendet werden.

5. Verfahren nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Armierungsfasern solche verwendet werden, welche durch eine Zugbeanspruchung von 8,83 cN/tex höchstens eine Dehnung von 1% erfahren und vorzugsweise bei einer Bruchdehnung von höchstens 10% eine Reissfestigkeit von mindestens 52,95 cN/tex aufweisen.

6. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Faserarten der Aufschlammung gesondert beigefügt werden.

7. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern vor der Beimischung zur Aufschlammung nach Arten getrennt oder vermischt vorbehandelt werden.

8. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern in der Aufschlammung vorbehandelt werden.

9. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorbehandlung der Fasern mit Aluminiumsulfat, Eisensulfat oder Eisenchlorid in wässriger Lösung und anschließende Ausfällung mit Calciumhydroxid oder Bariumhydroxid erfolgt.

10. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 8 mit Ausnahme des Patentanspruches 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorbehandlung der Fasern mit Boraten erfolgt.

11. Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Formteilen, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 10 ein faserverstärktes, hydraulisch abbindendes Material hergestellt wird, das erhaltene Material auf einer Entwässerungsvorrichtung

entwässert und von Hand oder maschinell in die gewünschte Form verbracht und abbinden gelassen wird.

12. Formteile, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch 11.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines faserverstärkten hydraulisch abbindenden Materials, insbesondere eines Zementmaterials, welches zwei faserige Komponenten aufweist, sowie aus solchen Materialien hergestellte Formkörper jeder Art.

Asbestverstärkte Zementmassen haben sich während Jahrzehnten auf dem Baumaterialsektor bestens bewährt und einen festen Platz eingenommen. Besonders die Herstellung verschiedenster Bauteile, wie Rohre, Wellplatten, Dachschiefer, etc. mit Hilfe von Entwässerungsverfahren, z. B. nach Magnani [siehe Heribert Hiendl, «Asbestzementmaschinen», Seite 42 (1964)] oder Hatschek (siehe unten) sind in der entsprechenden Industrie stark verbreitet. Ein bevorzugtes Verfahren, nämlich die Technologie der Wickelverfahren, z. B. nach Hatschek, ist schon seit Jahrzehnten bekannt (AT-PS 5970).

Diese bekannten Verfahren zur Herstellung von z. B. Asbestzementrohren und -platten basieren auf der Verwendung von Rundsiebmaschinen. Dabei wird eine stark verdünnte Asbestzementsuspension über einen Stoffkasten und einen Siebzylinder in Form eines Vlieses auf einen Filz übertragen und mit Hilfe von Formatwalzen oder Rohrkernen bis zur gewünschten Dicke aufgewickelt. Hierbei können je nach dem verwendeten Asbestfasertypus folgende Probleme auftreten:

Der von den Minen bezogene voraufgeschlossene Asbest muss in den Aufbereitungsanlagen der Asbestzementwerke weiter aufgeschlossen, d. h. in einem Kollergang weiter geöffnet werden. Eines der schwierigsten Probleme besteht darin, die in der Natur vorkommenden verschiedenen Asbestfasersorten ohne Kürzung und Staubentwicklung aufzuschliessen, wobei der Aufschlussgrad ein gewisses Mass nicht überschreiten darf, da sonst Entwässerungs- oder Fahrschwierigkeiten auf der Rundsiebmaschine auftreten können.

Ausser dem Asbestaufschluss ist auch die richtige Zusammensetzung der verschiedenen Asbestfaserarten, zum Beispiel Längen, Talkgehalt, etc., von grundsätzlicher Bedeutung für die Maschinenfahrweise und die Qualität der herzustellenden Produkte.

Die Asbestaufbereitung sowie die Abmischung der verschiedenen Asbestsorten wirken sich entscheidend auf den Produktionsablauf und die Qualität der Endprodukte aus. Nur beim Beherrschen dieser Parameter ist es möglich, witterungsbeständige Produkte mit guten mechanischen Eigenschaften zu erhalten. Die Stoffkastenform für die Rundsiebe sowie die darin eingebauten Stoffrührer spielen ebenfalls eine wesentliche Rolle für die Verteilung der Asbestfasern im Vlies respektive für die Faserrichtung des Asbestes im fertigen Produkt. Die Faserverteilung im Vlies hat eine wesentliche Bedeutung für die wirtschaftliche Ausnützung der Asbestfasern, da bei schlechter Stoffkastengeometrie und Rührerwirkung die Gefahr von Asbestansammlungen im Vlies besteht, wodurch die regelmässige Faserarmierung im Produkt verschlechtert wird. Im weiteren sind solche Asbestansammlungen für das Verhalten der Produkte in frostgefährdeten Gebieten und für das Adhäsionsverhalten von Farbbelägen von Nachteil.

Bei der Entwässerung des Asbestzement-Vlieses auf dem Filz muss, je nach Aufbereitung der Fasern, das üblicherweise in verschiedenen Vakuumkästen herrschende Vakuum richtig angepasst werden. Ist dies nicht der Fall, so können z. B. Zementpartikel aus dem Vlies herausgerissen werden, oder das Vlies ungenügend entwässert werden, womit beim Wickeln schlechte Produkte entstehen.

Während des Wickelvorganges wird im allgemeinen durch zusätzliche Pressung das entstehende Produkt noch einmal entwässert. Der entsprechende Anpressdruck muss dem Wassergehalt des Vlieses sowie der gewickelten Wandstärke angepasst werden. Ist dies nicht der Fall, so entstehen Festigkeitsprobleme oder Qualitätseinbußen durch verpresste Produkte.

Neben all diesen maschinentechnischen Details und Einstellungen an den Produktionsstrassen, welche notwendig sind um einen erfolgreichen Prozessablauf zu gewährleisten, basieren diese bekannten Verfahren auf der ausgezeichneten Affinität und der Filterwirkung, d. h. dem Zementrückhaltevermögen der Asbestfaser gegenüber dem Zement. Neben dieser guten Zement-Filtrationswirkung der Asbestfaser, dient diese aber auch gleichzeitig als armierende Faser im hydratisierten Endprodukt.

Diesen beiden vorteilhaften Eigenschaften der Asbestfasern steht auch ein ganz spezifischer Nachteil gegenüber. Die durch die Natur bedingten physikalischen Eigenschaften, insbesondere die niedere Bruchdehnung bewirkt, dass reine Asbestzementprodukte eine gewisse Sprödigkeit aufweisen. Diese Eigenschaft zeigt sich in einer begrenzten Schlagzähigkeit. Es wurde dann auch nicht unterlassen, nach neuen Fasern zu suchen, welche als Zementarmierungsfasern zu flexibleren Endprodukten führen könnten.

In einem Patent aus dem Jahre 1951 zur Herstellung von Asbest-Zement-Produkten (DE-PS 878 918) wurde die Verstärkung von Zement mit Faserstoffen, wie Zellstoff oder sonstigen organischen oder anorganischen Fasern erwähnt. Im Verlaufe der späteren Jahre wurden in diesem Zusammenhang unzählige natürliche und synthetische Fasern auf ihre Eignung als Zementarmierungsfasern getestet. Es wurden z. B. Versuche mit Baumwolle, Seide, Wolle, Polyamidfasern, Polyesterfasern, Polypropylenfasern und anorganischen Fasern, wie Glasfasern, Stahlfasern, Kohlenstofffasern, etc. durchgeführt.

Durch die Baumaterialien herstellende Industrie wurden bereits schon einige Verfahren zur Herstellung von holzverstärkten Zementprodukten veröffentlicht. Beispiele sind: DE-PS 585 581, DE-PS 654 433, DE-PS 818 921, DE-PS 915 317, GB-PS 252 906, GB-PS 455 571, SE-OS 13139/68, SE-PS 60 225 und CH-PS 216 902.

Die in diesen Patenten beschriebenen Verfahren arbeiten jedoch ausnahmslos mit einer minimalen Menge Wasser, welches für die Abbindung der hydraulischen Bindemittel benötigt wird. Die Technologie des Mischens von Zement, Holzspänen und Wasser, sowie die Herstellung von Baumaterialien aus diesen Gemischen ist vollständig verschieden von einem Hatschek-Verfahren, welches mit verdünnten wässrigen Aufschlämmungen arbeitet. Die in den obigen Patenten beschriebene Vorbehandlung der Holzstoffe mit verschiedenen Mineralsalzen dient hier einzig zur Stabilisierung oder Mineralisierung der durch Wasser quellbaren celluloseischen Bestandteile des Holzes. Die Mineralsalze können auch dazu dienen, um im Holz vorhandene Schadstoffe, welche das Abbinden des Zementes stören, zu blockieren, so dass ein guter Verbund von Holz und Zement gewährleistet ist.

Nach den in den vorgängigen Kapiteln eingehend beschriebenen technischen Schwierigkeiten, welche mit den in der Industrie verbreiteten Entwässerungsmaschinen bei der

Herstellung von Asbestzement-Produkten auftreten können, ist es offensichtlich, dass es beim alleinigen Ersatz von Asbestfasern durch andere Fasern praktisch unmöglich war, nach denselben Methoden und mit bereits vorhandenen Vorrichtungen grosstechnisch befriedigende faserverstärkte Zementprodukte zu produzieren. Diese Vorschläge sind denn auch nie in einer industriellen Produktion realisiert worden.

Als eines der grössten Probleme mit anderen als Asbestfasern, tritt immer eine schlechte Verteilung der Fasern in der Zement-Wasseraufschlämmung auf. Die Fasern trennen sich vom Gemisch und bilden Knäuel. Ebenso verunmöglichte das schlechte Zement-Rückhaltevermögen der meisten Fasern eine technische Produktion. Ferner beschränkt sich der Festigkeitsbeitrag vieler synthetischer Fasern im Zementprodukt auf ein Minimum, da vor allem bei hydrophoben, organischen Fasern nur eine schlechte Haftung in der Zementmatrix vorhanden ist. Es wurde jedoch festgestellt, dass bei zusätzlicher Anwesenheit einer reduzierten Menge an Asbest, die Herstellung von faserverstärkten Produkten nach den bestehenden Entwässerungsverfahren durchaus möglich ist [GB-PS 855.729]. Der Zusatz einer Menge von 0,5 bis 5% Asbest ermöglicht, dass sich organische und anorganische Fasern in einer Zement-Wasser-Aufschlämmung besser verteilen lassen, wobei gleichzeitig auch eine genügende Zement-Rückhaltewirkung beim Entwässerungsvorgang gewährleistet wird.

Zur Verbesserung der Haftung der Fasern in der Zementmatrix wurde vorgeschlagen, fibrillierte Polyamidfilme einzusetzen [US-PS 3 591 395]. In der UdSSR-Zeitschrift «Polim. Stroit. Mater.», 1975, 41. 152-7, [C.A. 86, 7766/Z (1977)] wird beschrieben, dass Fasern mit rechteckigen Querschnitten ein verbessertes Haftvermögen aufweisen. Weitere Erfinder beschreiben thermoplastische Faserschnitte, welche an den Faserenden durch Aufschmelzen verdickt werden, so dass ebenfalls eine Verbesserung der Verankerung dieser Fasern in der Zementmatrix stattfinden soll [JAS 7 403 7407]. In der DE-OS 2 819 794 wird vorgeschlagen, mit Hilfe von speziell modifizierten Polypropylenfasern zweier verschiedener Schnittlängen, faserverstärkte Zementplatten herzustellen. Als Herstellungsverfahren werden Entwässerungsverfahren eingesetzt, wobei das Gemisch der Polypropylen-Faserschnitte mit Zellulosefasern und mit einem Teil der Zement-Wasser-Aufschlämmung vorgemischt wird, bevor die für den Verarbeitungsprozess benötigte Konzentration der Feststoffe eingestellt wird. Dieses Verfahren ist jedoch im wesentlichen auf den Einsatz speziell modifizierter Polypropylenfasern mit definierten Mischungen verschiedener Faserschnittlängen eingeschränkt. Andere Fasern lassen sich hierfür nicht verwenden.

Aus verschiedenen Gründen ist es jedoch erstrebenswert, auf den in der Asbestzement-Industrie vorbereiteten Produktionsanlagen faserverstärkte Zementprodukte mit guten mechanischen Eigenschaften herzustellen, welche ohne Hilfe jeglichen Asbestzusatzes und unter Verwendung herkömmlicher Fasern angefertigt werden können.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass es möglich ist, durch Kombination von zwei Arten allgemein auf dem Markt erhältlichen Fasern mit verschiedenen Eigenschaften, im folgenden als Armierungsfasern und Filterfasern bezeichnet, direkt auf den bestehenden Maschinen zu vollkommen asbestfreien Produkten zu gelangen, welche sich den konventionellen Asbestzementprodukten sowohl in verschiedenen mechanischen Eigenschaften, wie auch hinsichtlich der Arbeitshygiene als überlegen zeigen. Ein wesentliches Kennzeichen der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass auf beiden Arten von Fasern eine zumindest schwerlösliche Ausscheidung gebildet wird, z. B. aus zwei Salzen, die zusammengebracht ein unlösliches Salz erzeugen können, indem

die Fasern mit einer Lösung eines ersten, wasserlöslichen Salzes zusammengebracht werden und das zweite Salz dieser Faser-Salzlösung-Suspension zugemischt wird. Dank dieser Vorbehandlung der Fasern wird ermöglicht, dass auf einer herkömmlichen Entwässerungsmaschine vom Typ Hatschek aus einer Zement-Faser-Aufschlammung ein einwandfreies Vlies entsteht. Das erfindungsgemäße Verfahren ist in Patentanspruch 1 definiert.

Der Einfachheit halber wird in der vorliegenden Beschreibung auf Zement als bevorzugtes Bindemittel Bezug genommen. Alle anderen hydraulisch abbindenden Bindemittel können aber anstelle von Zement eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll wie folgt erläutert werden: Unter Filterfasern sind allgemein faserige Systeme zu verstehen, welche keinen nennenswerten Beitrag zur eigentlichen Verstärkung des Zementes leisten. Die Hauptaufgabe dieser Fasern besteht darin, den Zement beim Entwässern der Faser-Zement-Aufschlammung im Verbund zurückzuhalten.

In der konventionellen Asbest-Zement-Produktion wird diese Aufgabe von der Asbestfaser gelöst, welche auch gleichzeitig als Verstärkungsfaser dient. Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Filterfasern sind z. B. Zellulosefasern jeder Art, z. B. in Form von Pulp, Holzschliff, Altpapier, Holzmehl, zellulosehaltigen Abfällen von Müllbeseitigungsanlagen, etc. Es können aber auch Wollfasern, Seide oder «Fibride», z. B. aus Polypropylen, verwendet werden. Daneben können auch Filterfasern auf anorganischer Basis, wie Kaolin- oder Steinwolle, im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden.

In der nachfolgenden Tabelle I sind einige Werte für das Zementrückhaltevermögen verschiedener Filterfasern zusammengestellt. Die Filtrationsversuche wurden mit Hilfe einer Hatschek-Maschine durchgeführt. Die Hatschek-Maschine wurde mit einer wässrigen Aufschlammung von 72 g/Liter Zement und 8 g/Liter Filterfasern beschickt. Die Absaugvorrichtung im Entwässerungsteil wurde so eingestellt, dass die Faser-Zement-Vliese einen Restwassergehalt von 30% ab Maschine aufwiesen. Vom Rückwasser der Maschine wurden Proben entnommen und darin der Schlammgehalt durch Filtrieren mit einer Filternutsche bestimmt. Das Auswägen des Niederschlages erfolgte nach einer Trocknung bei 110 °C während 6 Stunden.

Tabelle I

Zementrückhaltevermögen verschiedener Filterfasern beim Einsatz auf einer Hatschek-Maschine

Filterfaser-Typ	Zementrückhaltevermögen in % des eingesetzten Zementes
Rockwool Lapinus-Typ 793176	88%
Rockwool DI	70%
Altpapier, ohne Glanzpapier	71%
Altpapier/Zellulose KHBX = 4:1	65%
Hostapulp EC-5300	93%
Hostapulp R-830	86%
Asbest (analog Beispiel 1)	72%

Um diesen Filterfasern die gleichmässige Verteilung in der Zementaufschlammung zu erleichtern werden sie erfindungsgemäss einer Vorbehandlung unterzogen, auf welche weiter unten näher eingegangen wird. Die Konzentration der Filterfaser im ganzen Zement-Faser-Gemisch variiert von 2 Volumprozent bis 20 Volumprozent, bezogen auf die Fest-

stoffe. Sie ist weitgehend materialabhängig und beträgt bevorzugt 8 Volumprozent bis 15 Volumprozent.

Als Armierungsfasern können alle bekannten anorganischen und organischen Armierungsfasern eingesetzt werden, wie Glas-, Stahl-, Kohlenstoff-, Aramid-, Polypropylen-, Polyvinylalkohol-, Polyester-, Polyamid- oder Polyacrylfasern, etc. Damit eine Armierungsfaser ihrer Aufgabe in Produkten mit hohen Festigkeiten, z. B. Wellplatten, usw. gerecht werden kann, ist neben einer möglichst hohen Reissfestigkeit von wenigstens 6 g/den eine möglichst geringe Bruchdehnung, im allgemeinen von < 10% erforderlich. Für Produkte mit geringeren Ansprüchen sind auch andere Fasern, z. B. aus Altmaterialien, verwendbar. Die Armierungsfasern sind in Mengen von 0,5 bis 20 Volumprozent, bevorzugt 4 bis 8 Volumprozent, bezogen auf die Feststoffe, im Zement-Faser-Gemisch vorhanden. Die Armierungsfasern werden bevorzugt in Schnittlängen von 4 bis 25 mm zugemischt, wobei sowohl gleichmässig lange Einzel-Fasern als auch eine Mischung verschieden langer Fasern zum Einsatz kommen können. Ebenso gut können auch gemahlene Fasern verwendet werden. Der Titer der Einzelfasern kann in einem weiten Bereich schwanken, doch werden Titer von 0,5 bis 6 dtex bevorzugt. Die Armierungsfasern werden üblicherweise in der Zementmasse gleichmässig verteilt. In Spezialfällen, wie z. B. bei Formstücken, können an Stellen, welche den Einwirkungen mechanischer Kräfte besonders ausgesetzt sind, zusätzliche Faserverstärkungen angebracht werden, z. B. in Form von Faservliesen, Garnen, Seilen, Netzen, Geweben, etc. eingewickelt oder eingelegt werden.

Es können Armierungsfasern mit runden Querschnitten, wie auch nicht-runden Querschnitten, z. B. Fasern mit rechteckigen oder multilobalen Querschnitten eingesetzt werden. Ferner können Armierungsfasern einer einzigen Art, wie auch Mischungen verschiedener Armierungsfasern zum Einsatz gelangen. Die Fasern können auch durch bekannte Nachbehandlung oder Beschichtungen zusätzlich zur erfindungsgemässen Behandlung noch besonders zementverträglich gemacht worden sein.

Die erfindungsgemäße Vorbehandlung, welche die Verteilung und das Verhalten der Fasern in der verdünnten Zementaufschlammung begünstigt, umfasst die Vorbehandlung der Filterfasern und der Armierungsfasern mit Mitteln, welche eine anorganische, in Wasser zumindest schwerlösliche Ausscheidung bilden.

Besonders geeignete Mittel zur Durchführung der Faservorbehandlung sind anorganische Verbindungen, von denen z. B. eine erste Verbindung zuerst mit den Fasern in Form einer wässrigen Lösung in Berührung gebracht wird und alle Verbindungen miteinander unter Bildung mindestens einer unlöslichen Verbindung in und/oder auf der Faser reagieren.

Geeignete Faservorbehandlungen können zum Beispiel mit folgenden Systemen durchgeführt werden: Eisensulfat-Calciumhydroxid, Aluminiumsulfat-Calciumhydroxid, Aluminiumsulfat-Bariumhydroxid, Eisensulfat-Bariumhydroxid, Eisenchlorid-Calciumhydroxid, Zirkonsulfat-Calciumhydroxid oder mit verschiedenen Boraten. Eine besonders geeignete Vorbehandlung besteht in der Ausfällung von Aluminiumhydroxid und Calciumsulfat auf den Fasern durch Behandlung der Fasern mit wässriger Aluminiumsulfatlösung und Zusatz von Calciumhydroxid.

Die Vorbehandlung erfolgt im allgemeinen durch Besprühen, Eintauchen oder sonstiges Inberührungbringen der Fasern mit einer wässrigen Lösung des löslichen Reaktionsteilnehmers mit nachfolgendem Zusatz des gegebenenfalls verwendeten zweiten Reaktionsteilnehmers.

Die Behandlung, z. B. die Ausfällung von Calciumsulfat und Aluminiumhydroxid aus Aluminiumsulfat und Calciumhydroxid, bewirkt die gleichmässige Verteilung der ein-

zelen Fasern in der Zement-Faser-Aufschlammung. Die Vorbehandlung der beiden Faserarten kann getrennt erfolgen oder gleichzeitig oder nacheinander im gemeinsamen Bad durchgeführt werden.

Im allgemeinen werden die Fasern mit einer Lösung behandelt, die je nach der Löslichkeit der verwendeten Verbindung eine 2- bis 30%ige Konzentration, insbesondere eine 8- bis 15%ige, und bevorzugt eine etwa 10%ige Konzentration aufweist. Auf das Fasergewicht bezogen werden im allgemeinen etwa 5 bis 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise 10 bis 20% und insbesondere etwa 15% des ersten verwendet. Die zweite Komponente wird mit Vorteil in stöchiometrischem Überschuss, der bis zum Dreissigfachen und mehr betragen kann, eingesetzt. Bevorzugt wird ein drei- bis dreissigfacher Überschuss, insbesondere ein zwanzigfacher Überschuss.

Hydrophobe Armierungsfasern, wie Polypropylenfasern, Polyamidfasern, Polyesterfasern, etc. können vorgängig zur erfindungsgemässen Faservorbehandlung mit hydrophilen, organischen Ausrüstungen versehen werden. Solche Ausrüstungen sind von verschiedensten Herstellern auf der Basis von Acrylaten, Epoxyverbindungen, Isocyanaten, etc. im Handel erhältlich und können durch Beschichten oder Besprühen auf die Fasern oder Filme gebracht werden. Die Aushärtung solcher Überzüge erfolgt entweder durch Katalysatoren und/oder Hitzebehandlungen.

Es können auch hydrophobe Armierungsfasern verwendet werden, welche anorganische Zusätze, wie Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Talk, Titandioxid, usw. enthalten, die den Fasern vor dem Verspinnen zugegeben wurden.

Unter dem für die Erfindung geeigneten hydraulisch abbindenden Bindemittel wird ein Material verstanden, das einen anorganischen Zement und/oder ein anorganisches Binde- oder Klebemittel enthält, das durch Hydratisieren gehärtet wird. Zu besonders geeigneten Bindemitteln, die durch Hydratisieren gehärtet werden, zählen z. B. Portland-Zement, Tonerde-Schmelzzement, Eisenportland-Zement, Trasszement, Hochofenzement, Gips, die bei Autoklavenbehandlung entstehenden Calciumsilikate, sowie Kombinationen der einzelnen Bindemittel.

Die vorbehandelten Fasern, das hydraulisch abbindende Bindemittel, Wasser, sowie allfällige weitere übliche Zusatzmittel, wie Füllstoffe, Farbstoffe, usw. werden auf übliche Weise zu einer Aufschlammung vermischt, die auf herkömmlichen Entwässerungsvorrichtungen, z. B. Wickelmaschinen, kontinuierliche Entwässerungsanlagen, wie Monostranganlagen, Rundsieben, Langsieben, Injektionsanlagen oder Filterpressen, verarbeitet, zu den gewünschten Artikeln, wie Platten, Wellplatten, Rohren, Dachschiefer, von Hand oder maschinell geformten Formstücken jeder Art auf bekannte Weise verformt und auf übliche Weise abbinden gelassen werden.

Die vorliegende Erfindung soll an den folgenden Beispielen näher erläutert werden, wobei diese Beispiele die Erfindung in keiner Weise einschränken sollen. Obwohl die Erfindung von besonderem Wert für die Herstellung asbestfreier Produkte ist, ist es auch möglich, einen Teil der Armierungsfasern durch Asbestfasern zu ersetzen.

Sofern nicht anders vermerkt, beziehen sich die Prozentangaben in den nachfolgenden Beispielen auf das Gewicht. Es ist für den Fachmann ein Leichtes, die nachfolgenden Beispiele je nach Verwendungszweck des Materials durch geeignete Wahl der Fasern und/oder der Verfahrensschritte und Vorrichtungen abzuändern.

#### Beispiel 1

(Vergleichsbeispiel: Asbestzement)

Asbest Grade 4, kanadischer Provenienz wurde im Ver-

hältnis 1:3 mit Asbest Grade 5, russischer Provenienz in einem Kollergang mit 40 Gewichtsprozent Wasser während 30 Minuten gekollert. 153 kg (Trockengewicht) dieser Asbestmischung wurden in einen schnellaufenden Vertikalmischer eingetragen, in welche sich 1,5 m<sup>3</sup> Wasser befanden und während 10 Minuten weiter aufgeschlossen. Nach dem Umpumpen in einen Horizontalmischer wurde eine Tonne Portland-Zement mit einer spezifischen Oberfläche von 3000 bis 4000 cm<sup>2</sup>/g zugemischt. Die erhaltene Asbest-Zement-Slurry wurde in eine Rührbütte gepumpt, von der aus die Verteilung auf eine Hatschek-Maschine erfolgte. Auf dieser Maschine wurden mit sieben Umdrehungen der Formatwalze Platten von 6 mm hergestellt, welche zwischen geölten Blechen während 45 Minuten in einer Stapelpresse bei einem spezifischen Messdruck von 250 · 10<sup>5</sup> Pa auf eine Dicke von 4,8 mm gepresst wurden. Die Prüfung erfolgte nach einer Abbindezeit von 28 Tagen, nachdem die Platten noch während 3 Tagen gewässert worden waren. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

#### Beispiel 2

(Vergleichsbeispiel: Filterfasern allein)

In einem Kollergang wurde Holzschliff während 15 Minuten mit 50% einer 10%igen Aluminiumsulfatlösung gekollert. Der so behandelte Holzschliff wurde noch mindestens während 3 Tagen gelagert, um die Wirkung noch zusätzlich zu verstärken. 102 kg des auf diese Weise vorbehandelten Holzschliffes wurden in 1 m<sup>3</sup> Wasser während 10 Minuten in einem Solvopulper gepulpt. Anschliessend wurde diese Suspension auf 2,5 m<sup>3</sup> weiter verdünnt und 15 kg Aluminiumsulfat als 20%ige wässrige Lösung zugefügt.

Die Suspension wurde nun mit 50 kg pulverförmigem Calciumhydroxid versetzt und während 5 Minuten weiter gepulpt, worauf ein Umpumpen in ein langsam laufendes Horizontalmischgerät erfolgte, in welchem während 15 Minuten die Reaktion von Aluminiumsulfat und Calciumhydroxid weitergeführt wurde.

Nach dem Umpumpen in einen Zementmischer wurden 1000 kg Zement mit einer spezifischen Oberfläche von ca. 3000 bis 4000 cm<sup>2</sup>/g während 10 Minuten eingemischt. Zur Verbesserung der Flockung wurden sodann 80 g Polyacrylamid in Form einer 0,2%igen wässrigen Lösung zuge-mischt. Dieses vorliegende Gemisch wurde aus einer Rührbütte einer Hatschek-Maschine zugeführt und wie in Beispiel 1 beschrieben weiter verarbeitet. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle II zusammengestellt.

#### Beispiel 3

Holzschliff wurde in einem Kollergang zunächst während 15 Minuten mit 50% einer 10%igen Aluminiumsulfatlösung gekollert. Der so behandelte Holzschliff wurde noch mindestens während 3 Tagen gelagert, um die Einwirkung weiter zu verstärken. In einem Solvopulper wurde dieser vorbehandelte Holzschliff als 8%ige Suspension während 10 Minuten gepulpt, dies entspricht 80 kg Holzschliff in 1 m<sup>3</sup> Wasser. Diese Fasersuspension wurde auf 2,5 m<sup>3</sup> verdünnt, 22 kg PVA-Faser, Schnittlänge 6 mm, 2,3 dtex zugefügt und während 5 Minuten weiter gepulpt. Anschliessend wurden 15 kg Aluminiumsulfat als 20%ige Lösung zugefügt und das Gemisch mit 50 kg pulverförmigem Calciumhydroxid versetzt. Nach weiteren 5 Minuten Pulpen wurde die Suspension in ein langsam laufendes Horizontalmischgerät gepumpt und dort während 15 Minuten reagieren gelassen.

Nach dem Umpumpen in einen Zementmischer wurden 1000 kg Zement mit einer spezifischen Oberfläche von ca. 3000 bis 4000 cm<sup>2</sup>/g während 10 Minuten eingemischt. Um noch bessere Flockung zu erzielen, wurden weitere 80 g Polyacrylamid in Form einer 0,2%igen Lösung zugemischt.

Das nun vorliegende Gemisch wurde aus einer Rührbütte einer Hatschek-Maschine zugeführt und nach der in Beispiel 1 beschriebenen Art zu Platten verarbeitet. Die Resultate sind wiederum in Tabelle II zusammengestellt.

#### Beispiel 4

In einem Solvopulper wurden 56 kg Polypropylen-Fibrille als 4%ige wässrige Suspension während 10 Minuten gepulpt. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 2,5 m<sup>3</sup> wurden 22 kg gemahlene Polyacrylnitrilfasern «Dralon» mit einer durchschnittlichen Faserlänge von 6 mm und einer Feinheit

von 2,2 dtex zugeführt und während 5 Minuten weiter gepulpt. Anschliessend wurden 15 kg Aluminiumsulfat als 20%ige wässrige Lösung eingetragen, während 5 Minuten gepulpt und mit 50 kg pulverförmigem Calciumhydroxid versetzt. Diese Mischung wurde weitere 5 Minuten gepulpt und nach dem Umpumpen in einen langsam laufenden Horizontalmischer während 15 Minuten weiter reagieren gelassen. Die Zementzugabe und die weitere Verarbeitung erfolgte nach den Angaben in Beispiel 2. Die Resultate sind ebenfalls in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

Prüfungsergebnisse der Versuchsbeispiele 1 bis 4

Beispiel No.	Armierungsfaser	Vol.-%	Filterfaser	Vol.-%	Zement Vol.-%	N/mm <sup>2</sup> Biegezugfestigkeit	N mm/mm <sup>2</sup> Spezifische Schlagzähigkeit	Dichte g/cm <sup>3</sup>
1	Asbest	12	–		88	26,5	1,8	1,80
2	–		Holzschliff	20	80	14,0	0,3	1,62
3	Polyvinylalkohol	4	Holzschliff	16	80	24,6	2,8	1,70
4	Polyacrylnitril	4	Polypropylen-Fibrille	16	80	22,2	2,4	1,60

Das obige Beispiel 1 ist als Vergleichsbeispiel gedacht und zeigt die Werte, welche nach den konventionellen Verfahren erreicht werden können. Die Asbestfaser übernimmt hier gleichzeitig die Rolle einer Filter- wie auch einer Verstärkungsfaser. In Beispiel 2 sind die Werte wiedergegeben, welche gefunden wurden, wenn nur Zellulosefasern als Filterfasern eingesetzt werden, wobei auch schon in diesem Falle eine erfindungsgemässe Vorbehandlung der Filterfasern erfolgte, da ohne diese Vorbehandlung eine Produktion auf einer Hatschek-Maschine äusserst schlecht verlaufen würde.

Ein Beispiel mit einer Armierungsfaser allein kann nicht gegeben werden, da es mit Ausnahme der Asbestfaser nicht möglich ist, nach den bestehenden Wickelverfahren damit allein faserverstärkte Platten herzustellen.

Aus demselben Grunde ist es ebensowenig möglich Beispiele für Armierungsfaser/Filterfaser-Systeme ohne die erfindungsgemässe Vorbehandlung zu geben.

Die Beispiele 3 bis 5 sind Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens. Es ist ersichtlich, wie durch die Kombination von Armierungs- und Filterfasern verstärkte Zementprodukte hergestellt werden können, welche den bisher verbreiteten Asbest-Zement-Produkten hinsichtlich der Schlagzähigkeit überlegen sind und gleichzeitig hohe Biegezugfestigkeit aufweisen. Das separat aufgeführte Beispiel 5 zeigt die Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens für die Produktion von Wellplatten. Für die einwandfreie Formgebung werden besonders hohe Ansprüche an die Faser-Zement-Mischung gestellt.

#### Beispiel 5

Holzschliff und ungebleichte Sekunda-Cellulose im Verhältnis 1:4 werden in einem Kollergang während 15 Minuten mit 50% einer 10%igen Aluminiumsulfatlösung gekollert und anschliessend während 3 Tagen gelagert. 40 kg (Trockengewicht) dieses Holzschliff-Cellulose-Gemisches wurden in einen Solvopulper gebracht, mit Wasser auf 8% Feststoffgehalt verdünnt und während 5 Minuten gepulpt. Hierauf wurden 30 kg Polypropylen-Fibrille und 375 Liter Wasser zugefügt und weitere 5 Minuten gepulpt. Nach dem Verdünnen dieser Filterfaser-Suspension auf total 2,5 m<sup>3</sup> wurden 22 kg Polyvinylalkoholfasern von 6 mm Schnittlän-

ge und 2,3 dtex zugegeben und weitere 5 Minuten gepulpt. Anschliessend wurden 15 kg Aluminiumsulfat als 20%ige Lösung zugefügt und mit 50 kg pulverförmigem Calciumhydroxid versetzt. Nach weiteren 5 Minuten Pulpen wurde die Suspension in ein langsam laufendes Horizontalmischgerät gepumpt und dort während 15 Minuten reagieren gelassen.

Nach dem Umpumpen in einen Zement-Mischer wurden 750 kg Portlandzement und 250 kg Schnellzement der Permooser Zementwerke, Wien, mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 4000 bis 5000 cm<sup>2</sup>/g während 10 Minuten eingemischt. Zur Verbesserung der Flockung wurden 80 g Polyacrylamid in Form einer 0,2%igen Lösung zugemischt. Das nun vorliegende Gemisch wurde aus einer Rührbütte einer Hatschek-Maschine zugeführt und nach bekannten Verfahren zu Wellplatten verarbeitet. Es wurde ständig kontrolliert, dass die Feststoffkonzentration im Stoffkasten 80 g/Liter nicht überstieg. Die Verdünnung erfolgte mit Kreislaufwasser. Pro Siebzylinder resultierte eine Vliesdicke von 0,35 bis 0,40 mm. Das entstandene Vlies wurde auf dem Filz sehr gut entwässert. Das Vakuum musste jedoch vorsichtig angelegt werden, da sonst das Vlies zu trocken wurde und auf der Formatwalze zu Lagentrennung neigte.

Der Wassergehalt ab Formatwalze betrug bevorzugt nicht unter 28%, damit beim nachträglichen Formen zu Wellplatten keine Wellenrisse auftreten. Unter Beachtung der angegebenen Fahrweise wurden 6 bis 7 mm dicke Platten gewickelt, welche nach dem Abscheiden von der Formatwalze dem Wellsauger zugeführt wurden.

Ein Teil der Platten wurde direkt nach dem Wellsauger zwischen geölten Blechen zum Abbinden gebracht, von wo sie nach 10 Stunden entblecht und auf das Lager gebracht wurden. Der andere Teil der Platten wurde in einer Einzelpresse mit 150 · 10<sup>5</sup> Pa während 6 Stunden gepresst und anschliessend zwischen geölten Blechen während 10 Stunden abbinden gelassen und nach dem Entblechen während 28 Tagen gelagert.

Die Bruchfestigkeitsprüfung nach 28 Tagen an einer 2,5 m langen, 6 mm dicken Wellplatte Profil 7 in gewässerstem Zustand, ergab bei einer 2/3 Auflage für eine ungespresste Wellplatte 3600 N bei einer Dichte von 1,30 g/cm<sup>3</sup>. Für eine

gepresste Wellplatte wurde eine Bruchlast von 6200 N bei einer Dichte von  $1,45 \text{ g/cm}^3$  gemessen.

Als Vergleich zeigte eine Asbestzement-Wellplatte gleicher Form und Dicke bei identischer Prüfanordnung in gepresstem Zustand eine Bruchlast von 5100 N bei einer Dichte von  $1,62 \text{ g/m}^3$ . Die gepresste Asbestzement-Wellplatte ergab eine Bruchlast von 7000 N bei einer Dichte von  $1,80 \text{ g/cm}^3$ .

Die Frostprüfung ergab für eine gepresste asbestfreie Wellplatte 500 Zyklen und für die ungespresste Platte 300 Zyklen, welche ohne Schaden überstanden wurden ( $+40^\circ\text{C}/-40^\circ\text{C}$  in Wasser, 8 Zyklen pro Tag). Die Frostprüfung der gepressten konventionellen Asbestzement-Wellplatte ergab 320 Zyklen und diejenige der ungespressten Wellplatte 180 Zyklen bis zum Auftreten der ersten Vlieslagentrennung.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65