

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 141 031

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

			Int. Cl. ³		
(11)	141 031	(44)	09.04.80	3 (51)	C 08 J 5/18
(21)	AP C 08 J / 210 302	(22)	02.01.79		
(31)	7714571	(32)	30.12.77	(33)	NL

-
- (71) siehe (73)
(72) Bijen, Jan M. J. M., NL
(73) Stamicarbon B.V., Geleen, NL
(74) Internationales Patentbüro Berlin, 102 Berlin, Wallstraße 23/24

-
- (54) Verfahren zur Herstellung von Teilen aus wasserhärtendem Werkstoff

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus einem wasserhärtenden Werkstoff mit einer Verstärkung von fibrillierter organischer Filme. Ziel der Erfindung ist es, die Gesundheitsgefährdung der mit Asbestfasern Arbeitenden zu vermeiden, da diese Asbestprodukte bisher weitgehend als Faserverstärkung eingesetzt wurden. Die erfindungsgemäße Aufgabe, ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von fibrillenverstärkten Formteilen aus wasserhärtenden Werkstoffen, das sowohl hinsichtlich Verstärkungsmaterialmenge als auch Zusammensetzung des Endproduktes sehr variabel ist, bereitzustellen, wird gelöst durch ein Verfahren mit folgenden Stufen:

- a) Bildung endloser Bahnen von Netzwerken aus fibrillierten organischen Folien, die je eine Vielzahl von Maschen aufweisen;
- b) gleichzeitige Berührung von mehreren der genannten Netzwerke mit wasserhärtender Masse zur Bildung von mindestens einer Verbundschicht der genannten Netzwerke, die mit der genannten wasserhärtenden Substanz imprägniert ist;
- c) Überführung von mindestens einer Schicht in die für den genannten Formteil gewünschte Form mit anschließender Abbindung dieses Formteils.

210302 .4.

Verfahren zur Herstellung von Teilen aus wasserhärtendem
Werkstoff

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus einem wasserhärtenden Werkstoff mit einer Verstärkung von fibrillierter organischer Filme.

Der im weiteren Text verwendete Ausdruck 'wasserhärtender Werkstoff' betrifft ein Gemisch eines trocknen oder im wesentlichen trocknen Bindemittels mit Wasser, das ggf. Zuschlagstoffe enthält, die durch eine Reaktion zwischen Bindemittel und Wasser zu einer steifen massiven Masse ausgehärtet oder gebunden werden kann. Der vorgenannte Ausdruck ist auch auf den nach dem Abbinden ausgehärteten Werkstoff anwendbar. Geeignete Bindemittel sind z. B. mehrere Arten von Zement, Gips und ähnlichen Werkstoffen, wie Portlandzement, Aluminiumzement, Stuckgips und Anhydrit.

Bekannte technische Lösungen

Der Gebrauch von künstlich hergestellten und natürlichen Verstärkungsfasern in einem wasserhärtenden Werkstoff zur Herstellung von Formteilen ist bekannt. Die Fasern können entweder willkürlich in der Masse verteilt oder lose Schichtweise eingebracht werden. Die Verstärkung kann auch durch das Einbringen einer Fasermatte in derartigen Formteilen erreicht werden.

Es sind kontinuierliche Verfahren zur Herstellung von Teilen bekannt, die aus einem wasserhärtenden Werkstoff mit eingearbeiteter faseriger Verstärkung, z. B. Produkte aus Asbestzement, hergestellt werden. Es ist jetzt aber bekannt, daß Asbestfasern die Gesundheit von Personen gefährden, die entweder mit der Herstellung von Produkten aus Asbestzement beschäftigt sind oder sich in der Nähe der Fertigungsstelle befinden. Dies trifft auch für Personen zu, die mit aus Asbestzement gefertigten Produkten arbeiten (z. B. schneiden oder verformen). Aus diesem Grunde hat man häufig versucht, Ersatzstoffe für Asbestzementprodukte mit gleichwertigen mechanischen Eigenschaften und vergleichbarem Kostenaufwand zu schaffen, aber diese Versuche sind meistens praktisch gescheitert.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, diese Nachteile zu beseitigen.

Wesen der Erfindung

Aufgabe dieser Erfindung ist nunmehr ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus wasserhärtenden Werkstoffen mit einer Verstärkung aus Schichten fibrillierter organischer Folien.

Da die bisher üblichen kontinuierlichen Herstellungsverfahren, wie sie z. B. in der Herstellung von Asbestzement angewandt werden, darunter auch die Anwendung einer Rotationsmischvorrichtung zur homogenen Einarbeitung der Verstärkungsfasern in die wasserhärtende Masse, nicht mit fibrillierten organischen Folien anwendbar ist, und

zeit- und kostenaufwendige manuelle Bautechniken einer kontinuierlichen Massenproduktion nicht zuträglich sind, ist es gleichfalls Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus verstärkten wasserhärtenden Werkstoffen zu schaffen, welches Verfahren sowohl in bezug auf die Menge an Verstärkungsmaterial als auf die Zusammensetzung des Endproduktes flexibel ist.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung die Schaffung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Herstellung von Formteilen, die, was die physikalischen Eigenschaften wie auch den Kostenaufwand betrifft, mit Asbestzement vergleichbar oder diesen sogar übertreffen.

Die obigen und weitere Aufgaben werden durch die vorliegende Erfindung dadurch gelöst, daß gleichzeitig eine Anzahl von Netzwerken fibrillierter organischer Folien, vorzugsweise zumindest fünf, mit einer wasserhärtenden Masse in Berührung gebracht werden, um so eine Schicht zu bilden, die sich aus einer Vielzahl von mit dem wasserhärtenden Material imprägnierten Netzwerken zusammensetzt. Eventuell vorhandenes überflüssiges Wasser kann entfernt werden und die so erhaltene Schicht wird in die gewünschte Form des Teiles und schließlich zum Abbinden gebracht.

210302 4

Im Texte dieser Beschreibung ist unter Netzwerk eine netzähnliche Struktur zu verstehen, die sich aus der Ausweitung der fibrillierten organischen Folie etwa quer zur Fibrillierichtung ergibt. Der Ausdruck Masche in dieser Anmeldung bedeutet die
5 durch die Fasern des so gebildeten Netzwerks gebildeten Hohlräume.

Die Anzahl der in eine Schicht eingearbeiteten Netzwerke und die Maschenzahl innerhalb der Netzwerke mit einem Minimum von zwei je cm^2 sind derart, dass die Maschenzahl je cm^3 des Endproduktes zumindest hundert beträgt.

10 Die Maschenzahl innerhalb eines bestimmten Volumens einer Schicht ist bedingt durch die Anzahl der je Dickeneinheit einer solchen Schicht eingearbeiteten Netzwerke sowie die Anzahl, Grösse und Art der Maschen je Netzwerk und die Grösse der durch Recken erhaltenen Ausweitung der Netzwerke. Es müssen deshalb alle
15 diese Faktoren so gewählt werden, dass die Maschenzahl zumindest 100 je cm^3 des Endproduktes ist. Es werden vorzugsweise bessere Eigenschaften erhalten, wenn diese Maschenzahl zumindest 200 je cm^3 Formteil beträgt und es ist möglich, eine noch höhere Maschenzahl anzuwenden, z.B. über 300, oder sogar über 500 je cm^3 des Produktes.
20 Die Schaffung einer so grossen Maschenzahl je Volumeneinheit des Formteils hat eine sehr günstige Auswirkung auf das Biegeverhalten. Bei einer so hohen Maschenzahl entsteht eine sehr fein rissige Struktur, während der pseudoplastischen Verformung des Formteiles; hierdurch kehrt der Formteil leichter zu seiner früheren Form
25 zurück und es werden dadurch ausgezeichnete physikalische Eigenschaften erreicht. Unter sehr fein rissiger Struktur ist zu verstehen, dass ein Formteil nach Biegung oder Reckung weniger als 10 mm voneinander liegende Risse zeigt; meistens sind diese Risse kleiner als ca. 0,3 mm.

30 Die je cm Schichtdicke eingebrachte Anzahl Netzwerke ist vorzugsweise mehr als 10, ideal ist mehr als 25, und optimale Resultate werden erreicht, wenn die je Zentimeter Schichtdicke eingebrachte Anzahl Netzwerke mehr als 50 beträgt.

Es ist von grösster Bedeutung, dass die Maschenzahl im den
35 Netzwerken, deren Abmessungen durch Reckung der fibrillierten organischen Folien zugenommen haben, mindestens 2 je cm^2 ,

210302 5

vorzugsweise mindestens 3 je cm^2 Netzwerk, beträgt.

Diese Anzahl wird sowohl durch den Grad der Reckung oder Ausdehnung des fibrillierten organischen Films als durch die Zahl der ursprünglich vorhandenen Maschen in Breiten- und Längsrichtung bedingt. Diese Ausdehnung, die sowohl in Breiten- als in Längsrichtung stattfinden kann, wird vorzugsweise das 1 1/2- bis 150-fache, vorzugsweise das 1 1/2- bis 50-fache der ursprünglichen Grösse betragen. Im Idealfall haben die Maschen einen Durchmesser oder eine kleinste Abmessung von ca. 200 vorzugsweise über 300 μm .

Der Volumenanteil der Netzwerke im Endprodukt sollte im Bereich zwischen 0,25% und 20%, vorzugsweise zwischen 2% und 15%, liegen. Ein Volumenanteil von ca. 3%-10%, bezogen auf das Endprodukt, wird am meisten bevorzugt. Es können auch geeignete Formteile hergestellt werden durch Herbeiführung der obigen Konzentration von Netzwerken und Maschen nur im äusseren Bereich der Schicht bzw. Schichten die den Formteil bilden, und zwar mit einer Dicke von mindestens 1 mm, während im mittleren Bereich des Formteils die Anzahl der Netzwerke geringer oder sogar gleich Null ist.

Ein Netzwerk von fibrillierten Kunststoff-folien wird vorzugsweise in der Weise hergestellt, dass man einen organischen Kunststoff zu einer Folie mit einer Dicke zwischen ca. 1 und 1000 μm , vorzugsweise zwischen ca. 10 und 200 μm , extrudiert. Diese extrudierte Folie kann dann zu Bändern geeigneter Breite zerschnitten und ggf. auch zu z.B. dem Zehnfachen der ursprünglichen Grösse gereckt werden. Dieses Recken verursacht einen Zustand imminenter Fibrillation im Werkstoff. Es gibt verschiedene Techniken zur Herbeiführung der darauf folgenden Fibrillation; u.a. führt man die gereckte Folie über eine Nadelwalze, eine Bürste oder einen Kamm, oder aber setzt man die Folie mit Hilfe von Walzen oder Luftströmungen einer Scherspannung aus. Die Fibrillation kann auch durch Verdrehen hervorgerufen werden. Auf diese Weise werden endlose Bahnen fibrillierter organischer Folie erhalten, die gleich im Verfahren der vorliegenden Erfindung verarbeitet werden können. Es können aber auch mehrere solcher fibrillierten organischen Folien auf eine Trommel gewickelt und nachher zur Verarbeitung wieder abgewickelt werden. Der Ausdruck

endlos in bezug auf die fibrillierte organische Folie ist so zu verstehen, dass es sich zwar um gesonderte Längen solcher Folien handelt, die der Fertigung gemäss diesem Verfahren von einer Trommel aus zugeführt werden, deren Länge aber viele Male grösser ist als die des endgültigen Formteils. Folglich bestehen die Netzwerke gemäss der vorliegenden Erfindung aus endlosen Fasern und erstrecken sich die Bestandteile des Netzwerks, z.B. Fasern und Fibrillen, praktisch durch den ganzen Formteil.

Als organisches Folienmaterial zur Herstellung des Netzwerks wird Polyolefin bevorzugt. Am vorteilhaftesten erhält man das Netzwerk in der Weise, dass man das Polyolefin (z.B. Polypropylen) zur einer Folie extrudiert, die dann auf eine Grösse gleich dem Sechs- bis Zwanzigfachen, vorzugsweise dem Sechs- bis Vierzehnfachen und im Idealfall dem Acht- bis Zwölffachen der ursprünglichen Grösse gereckt wird. Die Folientemperatur während des Reckens sollte zwischen 20 und 160 °C, vorzugsweise zwischen ca. 100 und 155 °C, liegen; die besten Ergebnisse werden aber bei einer Temperatur zwischen ca. 130 und 150 °C erzielt. Das zu verwendete Polypropylen sollte vorzugsweise kein zu hohes Molekulargewicht aufweisen. Die Schmelzzahl (bei 230 °C und 2,16 kg) sollte vorzugsweise zwischen 1 und 5, noch besser aber zwischen 2 und 4, liegen. Dies ist für eine gute Fibrillation von höchster Bedeutung und deshalb auch für die endgültigen Eigenschaften der hergestellten, verstärkten und wassergehärteten Formteile.

Der zur Herstellung der Fibrillationsfolie verwendete Kunststoff kann ein Polyolefin sein, die Folien können aber auch aus Thermoplasten jeder Art, die Folien und Fasern bilden, hergestellt werden, z.B. Polymerisate von Styrol oder Vinylchlorid oder Copolymerisate davon. Besonders geeignet sind teilweise kristalline Polymerisate, wie Polyamide und Polyester. Besonders bevorzugt werden modifizierte und/oder nicht modifizierte Polyolefine. Ein Beispiel eines geeigneten modifizierten Polyolefins ist chloriertes Polyäthylen oder Polypropylen. Beispiele für geeignete, nicht modifizierte Polyolefine sind Polyäthylen und Polypropylen. Es hat sich herausgestellt, dass die Homopolymerisate von Polypropylen am besten geeignet sind, obschon Copolymerisate und

21 0302 7

Blockcopolymerisate, z.B. mit Äthylen, auch anwendbar sind; das Gleiche gilt für Mischungen solcher Polymerisate.

- Das verwendete Polymerisat kann auch Full- und Hilfsstoffe verschiedener Art enthalten, z.B. Russ, polare Stoffe, Pigmente, Stabilisatoren gegen Licht und Hitze und Antioxydationsmittel. Es hat sich als äusserst wichtig erwiesen, dass die richtigen Stabilisatoren in die Netzwerke eingearbeitet werden, und es wurden sehr gute Ergebnisse erreicht mit einer Kombination eines Metallinaktivierungsmittels und eines Antioxydationsmittels.
- 5 Diese Mischungen werden in Mengen von 0,001 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, zugesetzt. Die bevorzugten Metallinaktivierungsmittel sind Komplexbildner. Einige Beispiele sind: Phosphorsäure, Zitronensäure, Äthylendiamintetraessigsäure oder ein Salz davon, N,N'-disalicylidenäthylendiamin, Lecithin, Glykonsäure, Hydrazinderivate und Oxanilidderivate, insbesondere N,N'-bis (3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionylhydrazin. Bevorzugt wird wasserhaltiges oder wasserfreies Zitronensäure als Metallinaktivator benutzt.
- 10
- 15

- Als Antioxydationsmittel kann eines der Amine dienen, insbesondere aromatische und sekundäre Amine, wie N,N'-disubstituierte p-phenylendiamine, Diphenylaminderivate, Aminophenolderivate, Kondensationsprodukte von Aldehyden und Aminen oder von Ketonen und Aminen. Weitere geeignete Verbindungen von Antioxydationsmitteln sind Schwefelverbindungen, wie Mercaptane, Thioäther, Disulphide und Dithiocarbamate, z.B. Dimethyldithiocarbamat. Es können auch Polyphosphorverbindungen, z.B. ein Derivat von Phosphorsäure oder Dithiophosphorsäure, verwendet werden. Die Gruppe der Amine hat aber den Vorzug.
- 20
- 25

- Die vorliegende Erfindung erstreckt sich auch auf die Verwendung von Folienmaterial, das einer Bestrahlung mit z.B. UV-Licht und Korona, oder einer Behandlung mit oxydierenden Säuren, z.B. Chromsäure, unterzogen wurde, um eine Haftwirkung zwischen dem Netzwerk und der wasserhärtenden Masse zu erzielen.
- 30

- Die in dieser Erfindung verwendeten Netzwerke können dadurch erhalten werden, indem man die Folie in der Längsrichtung rekt und sie anschliessend auf eine bekannte Weise fibrilliert. Die Folie
- 35

kann aber auch in Breitenrichtung bzw. seitlich gereckt werden, bevor die Fibrillierung stattfindet. Die Folie sollte bei einer Temperatur unter dem Schmelzpunkt des Kunststoffmaterials gereckt werden. Die zu reckende und fibrillierende Kunststoff-folie kann
5 im wesentlichen flaches Folienmaterial sein, sie kann aber auch mit Wulsten oder Riffeln ausgestattet sein. Die dickeren Riffel sind durch dünnere Folienteile verbunden, in denen die Fibrillierung leichter stattfinden kann. Diese Wulsten oder Riffel können gleich während der Extrusion durch Anwendung einer Spritzdüse von geeigneter
10 Form oder nachher durch Walzen angebracht werden. Der Vorteil der letzteren Möglichkeit ist, dass die Richtung der Riffel frei gewählt werden kann. Es empfiehlt sich, die Maschenmusterung bei der Fibrillation so zu wählen, dass die Maschen in parallele Reihen bilden, die unter einem Winkel von 20 bis 80° zur Längsrichtung der Folie
15 verlaufen und deren gegenseitiger Abstand höchstens das Zweifache der in Längsrichtung gemessenen Masche beträgt.

Die gereckte Folie kann mit Hilfe mechanischer Mittel fibrilliert werden, es ist aber auch möglich, die Fibrillation spontan durch Kristallisation herbeizuführen. Im letzteren Fall müssen Massnahmen
20 getroffen werden, um sicherzustellen, dass der Kristallisationsgrad mindestens 30% beträgt, z.B. durch Kühlung einer der Walzen, von denen die Folie berührt wird. Diese letztere Fibrillisationsmethode wird vorzugsweise für Folien benutzt, die mit parallel zueinander, unter 40-70° zur Transportrichtung verlaufenden Riffeln versehen sind.
25 In diesem Fall können zur Bildung des Netzwerks die Folien in Längsrichtung, Breitenrichtung oder aber in beiden Richtungen gereckt werden. Verbundfolien bestehend aus Folien, deren Rippen unter verschiedenen Winkeln zur Reckrichtung angeordnet sind, ergeben, wie sich herausgestellt hat, Produkte mit höheren
30 Festigkeiten.

Netzwerke, die in verschiedenen Richtungen, d.h. in Längs- und Breitenrichtung, fibrilliert sind, können zusammen im gleichen Produkt verwendet werden. Der Vorteil einer solchen Konstruktion ist, dass das Produkt eine grössere isotropische Festigkeit aufweist.
35 Vorzugsweise stehen die Fibrillationsrichtungen winkelnrecht zueinander.

Eine alternative aber nicht bevorzugte Methode zur Bildung von Netzwerken, welche im vorliegenden Verfahren angewandt werden können, ist das Weben langer Fasern der fibrillierten organischen Folie mit genügend Zwischenraum zur Bildung der richtigen Maschenweite. Eine
5 solche Technik bietet aber nicht die Vorteile der direkten Benutzung einer fibrillierten organischen Folie, wenn man sie zur Bildung der Netzwerks rekt.

Die wasserhärtende Masse, mit der die Netzwerke in Berührung gebracht werden, enthält ein wasserhärtendes Bindemittel, ggf.
10 Zuschlagstoffe und Wasser. Mengenverhältnis kann in einem weiten Bereich schwanken, das Verhältnis zwischen Wasser und wasserhärtendem Bindemittel liegt im allgemeinen aber zwischen 0,2 und 10. Die benutzten Zuschlagstoffe, insbesondere Sand, sollten vorzugsweise so feinkörnig sein, dass die mittlere Teilchengröße unter 1 mm liegt,
15 und die eingesetzten Mengen können in einem weiten Bereich schwanken. Das Mengenverhältnis zwischen wasserhärtendem Bindemittel und Zuschlagstoffen schwankt vorzugsweise zwischen ca. 0,05 und 3.

Es können der wasserhärtenden Masse Zuschlagstoffe und/oder Hilfsstoffe verschiedener Art beigegeben werden, u.a. Sand, Kies,
20 Kalk, Quarzpulver, Kunststoffabfälle, Schwefel, Ton, Fasern, vulkanisierter oder nicht vulkanisierter Kautschuk, Steinwolle, Glaswolle, Härtemittel, Pigmente und Verarbeitungshilfsmittel. Es kann auch nützlich sein, der Suspension von Wasser und Bindemittel Polyvinylalkohol oder -acetat beizugeben, was eine günstige Aus-
25 wirkung auf die Sauerstoffundurchlässigkeit des Endproduktes haben könnte. Diese letzten Zusatzstoffe schützen den Kunststoff des Netzwerks besser gegen Sauerstoffdiffusion im Endprodukt; dies ist insbesondere bei der Verwendung von Polypropylnetzwerken von Bedeutung.

30 Die wasserhärtende Masse kann ausserdem noch Hilfsstoffe zur Verbesserung bzw. Beschleunigung der Herstellung des Endproduktes enthalten. Diese Hilfsstoffe umfassen die sog. Entflockungsmittel oder andere oberflächenaktive Mittel, Härtungsbeschleuniger oder Härtungsverzögerer und Verdichtungsmittel.
35 Diese Hilfsstoffe können auch in das Folienmaterial eingearbeitet werden, aus dem sie nachher langsam systematisch freigesetzt werden

können. Es können noch andere Additive, wie Flammverzögerer und Flammenschutzmittel, in die wasserhärtende Substanz und/oder die Kunststoff-folie, aus der das Netzwerk hergestellt wird, eingearbeitet werden. So können zum Beispiel Antimontrioxid und
5 Chlor- bzw. Bromverbindungen entweder zusammen oder einzeln in eine oder in die beiden Komponenten eingearbeitet werden.

Die im vorliegenden Verfahren hergestellten Produkte können nicht auf die zur Herstellung von Asbestzementprodukten übliche Weise hergestellt werden; in diesen Produkten werden eine Suspension
10 von wasserhärtender Masse und Fasern in einem normalen Rotationsmischer homogen vermischt sowie anschliessend in die Lagen eingearbeitet und ausgehärtet. Es leuchtet ohne weiteres ein, dass eine solche Anlage nicht bei den endlosen Netzwerken oder Fasern der vorliegenden Erfindung angewandt werden kann.

15 Diese Schwierigkeiten können Verfahrensgemäss dadurch beseitigt werden, dass man endlose Netzwerke aus fibrillierten organischen Folien bildet und zugleich eine Mehrzahl dieser Netzwerke mit der wasserhärtenden Substanz in Berührung bringt. Die organischen Folien können kontinuierlich extrudiert, gestreckt und fibrilliert,
20 und anschliessend weiterverarbeitet werden. Aber auch können sie auf Trommeln gewickelt, gelagert und, nachher wieder von den Trommeln abgewickelt und weiterverarbeitet werden. Im letzteren Fall verdient es den Vorzug, die verschiedenen Netzwerkschichten auf eine Trommel zu wickeln, damit sie nach Abwicklung unmittelbar und
25 gleichzeitig unter Bildung der Schicht mit der wasserhärtenden Substanz in Kontakt gebracht werden können. Es kann auch eine Reihe von Trommeln gleichzeitig abgewickelt werden, damit eine grössere Anzahl von Netzwerken zugeführt werden kann.

Die Massvergrösserung der fibrillierten Folien, welche die
30 weiterzuverarbeitenden Netzwerke bilden sollen, kann auf verschiedene in der Technik bekannte Weisen herbeigeführt werden, z.B. mit Hilfe von keilförmig verlaufenden Kettenförderern. Nach Reckung der Folie und Fibrillation in Längsrichtung müssen die Netzwerke verbreitert werden, z.B. auf das Zehnfache der ursprünglichen
35 Breite. Da diese Verbreiterung nur eine relativ geringe Kraft erfordert, reichen einfache Methoden aus. Eine einfache aber

effektive Methode besteht darin, dass das Netzwerk über gebogene Oberflächen, entweder gebogene Segmente oder Stangen geführt wird so dass das Netzwerk in Breitenrichtung gereckt wird. Der Vorteil dieser Methode ist, dass für diese Art Vergrösserung keine besondere
5 Anlage mit bewegenden Teilen erforderlich ist.

Nachdem die Folie in Breitenrichtung gestreckt und fibrilliert worden ist, muss das Netzwerk zur Herbeiführung der gewünschten Vergrösserung auch noch in der Längsrichtung gestreckt werden. Dies ist auf einfache Weise möglich, indem man die Transportwalze
10 schneller drehen lässt als die Aufgabewalzen, wodurch der Transport schneller verläuft als die Beschickung.

Zur Beständigkeit der gewünschten Abmessung, der nunmehr vergrösserten Netzwerke insbesondere in Breitenrichtung muss z.B. eine Wärmebehandlung oder es müssen sog. verlorene Halterungen
15 angewandt werden, an denen die Netzwerkfasern zu befestigen sind. Diese Netzwerke können ggf. an ihren Seiten entlang mit Wulsten ausgebildet werden, die als Führung dienen können, weil die Netzwerke an den wulstigen Stellen dicker und deshalb steifer sind. Diese Führungswulsten können an den Halterungen befestigt werden.
20 Die Berührung der Netzwerke mit der wasserhärtenden Substanz zur Imprägnierung kann auf mehrere Weisen durchgeführt werden. Eine davon ist das Giessen, wobei eine Suspension der wasserhärtenden Masse angemacht und durch einen Verteiler auf die Netzwerke ausgegossen wird, je nachdem diese abgewickelt und durch die
25 Fertigungsanlage geführt werden. Die verschiedenen Bestandteilen der wasserhärtenden Substanz können auch durch Aufspritzen oder Berieseln aufgebracht werden. Überschüssiges Wasser kann dabei durch Vakuum mit Hilfe eines porigen Materials entfernt werden und die danach entstehende Schicht von Netzwerken mit wasserhärtender Masse wird
30 sodann durch Rütteln und/oder Zusammenpressen verdichtet, um eine bessere Kohärenz zu erhalten. Die Schicht wird darauf in die für den endgültige Formteil gewünschte Form gebracht, wonach man diesen abbinden lässt. Es können auch mehrere solcher Schichten gebildet, kontinuierlich zusammengebracht, verdichtet und geformt werden mit
35 anschliessender Abbindung, wodurch ein Formteil von grösserer Dicke entsteht.

210302 12

Ein besonderer Vorteil des vorliegenden Verfahrens ist, dass eineoder mehr Folienarten zusammen mit den Netzwerken zugeführt und in die Lage eingearbeitet werden können. Es kann sich dabei um Kunststoff-folien handeln, aber auch um Papierbahnen, 5 Pappe oder ein ähnliches Material, oder um gewebte, gestrickte und gesponnene Produkte aus natürlichen oder synthetischen Stoffen, oder aber um Metallfolien. Die Folien können ggf. mit Maschen versehen werden, die Gesamtgrösse dieser Maschen sollte kleiner sein als die der Netzwerkmaschen. Die evtl. angebrachten Maschen 10 können dazu benutzt werden, das überschüssige Wasser zu entfernen, wenn die Lage weiter verarbeitet wird.

Diese Folien können zu mehreren Zwecken verwendet werden, u.a. als Überzug oder als Dekoration auf einer der flachen oder breiten Seiten des Formteils oder auf beiden. Sie können auch dazu 15 dienen, die Schichten nachher leichter auftrennen zu können.

Derartige Folien können auch als Unterlage während der Herstellung der Schichten oder später als Unterlage für das Endprodukt dienen. Für den letzteren Zweck braucht die Folie nicht ganz geschlossen zu sein; eine kleine Masche ist dann zulässig.

20 Derartige Folien können auch zur Beibehaltung der gewünschten Dimension oder zur Ausdehnung der Netzwerke dienen, z.B. dadurch dass man diese durch Verklebung, Aufnähen, Nieten oder im Ultraschallverfahren mit der Folie verbindet. Die Netzwerke können auch durch stellenweises Erhitzen oder Schmelzen mit Hilfe 25 eines Hochfrequenz-erhitzers, durch Bestrahlung, Heissluft oder dadurch dass man heisse Teile mit den Netzwerkschichten in Kontakt bringt, befestigt werden. Durch diese Methoden können Netzwerke ausserdem nur miteinander statt mit einer Folie verbunden werden.

Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass 30 Schichten aus einem anderen Werkstoff, z.B. Schaumpolymerisate oder andere verschäumte, expandierte oder leichte Stoffe, in den Formteil eingebracht werden können. Beispiele solcher Stoffe sind expandiertes Polyäthylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol oder Polyurethan, sowie Mineralstoffe, wie Perlit, 35 Steinwolle oder Glaswolle. Die in ein oder mehr Schichten zusätzlich eingearbeiteten Stoffe können den produkten Isolier-

eigenschaften verleihen, aber auch zur Herabsetzung ihres Gewichts, zur Verbilligung des Produktes oder zur Verbesserung des Schutzes gegen Feuchte, Schläge oder Stösse beitragen. Diese zusätzlichen Schichten oder Bahnen können kontinuierlich oder
5 intermittierend zugeführt oder aber am Verwendungsort hergestellt worden, wonach die verstärkte wasserhärtende Schicht angebracht wird. Auch kann die zusätzliche Schaumschicht oder -bahn auf die gebildete Schicht aus wasserhärtender Masse und Netzwerken aufgetragen werden.

10 Wenn erwünscht, kann ein leichtes und/oder verschäumtes oder aber expandiertes Material als Zusatzstoff eingearbeitet werden, nachdem er in eine zuvor hergestellte Suspension des wasserhärtenden Bindemittels mit Wasser und jedem anderen Zusatzstoff oder Additiv eingemischt worden ist. Es ist auch möglich, die Suspension, in der
15 sich das wasserhärtende Bindemittel befindet, zu verschäumen.

Eine weitere Anwendung der erfindungsgemässen Produkte ist ihr Einsatz zusammen mit Fullstoffen als eine gesonderte Schicht im Endprodukt. Ein Beispiel eines solchen Gefüges ist eine
20 Gipsschicht, umgeben durch von Netzwerkverstärkten Schichten der wasserhärtenden Masse. Wenn erwünscht kann auch die Gipsschicht selbst mit einer Netzwerkverstärkung versehen werden. Es ist auch möglich, einzelne Zementschichten von verschiedener Zusammensetzung anzuwenden, z.B. ein oder mehr Zementschichten mit Glasperlen.

Als einer der Vorteile der vorliegenden Erfindung dürften
25 also die grossen Variationsmöglichkeiten ohne wesentliche Änderung des Herstellungsverfahrens gelten.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung bietet ferner die Möglichkeit, die Anzahl der Netzwerke sowie Menge und Art der
30 anderen in die wasserhärtende Masse einzubringenden Stoffe zu variieren.

Es zeigen Fig. 1 die schematische Darstellung einer Ausführungsform des anmeldungsgemässen Verfahrens und Fig. 2 die Kurve aus
einem Vierpunktbiegeversuch an einem gemäss diesem Beispiel
hergestellten Produkt, aus der die Krümmung als Funktion der Belastung
35 ersichtlich ist.

Die gereckte und fibrillierte organische Folie 1 wird von einer Trommel 2 als endlose Bahn abgewickelt, wonach ihr, zur Bildung eines Netzwerks mit Hilfe der Ausbreitvorrichtung 3, die gewünschte Breite gegeben wird; diese Vorrichtung hat eine

5 gekrümmte Fläche, die mit einem keilförmig verlaufenden Kettenförderer (nicht dargestellt) zusammenwirkt. Es können zugleich von ein oder von mehreren Trommeln aus (nicht dargestellt) viele solcher Netzwerke zugeführt werden. Wenn erwünscht, kann eine andere Folie, z.B. aus einem anderen Kunststoff (4), von Trommel 5

10 aus zugeführt werden. Diese zusätzliche Folie kann selbst mit Maschen versehen sein und in der in dieser Figur dargestellten Ausführungsform kann das Netzwerk durch die Befestigungsvorrichtung 7 durch Verleimung oder Erhitzung mit der Folie verbunden werden. Die Netzwerke werden darauf mit der Wasserhärtenden Substanz,

15 in diesem Falle Portlandzement, Sand und Wasser aus den Zuführleitungen 6, in Kontakt gebracht.

In einer besonderen Abart dieser Ausführungsform wird auch eine zusätzliche Folie mit geringer Maschengrösse von Trommel 10 aus in die so erhaltene Schicht eingebracht, wonach diese mit ein

20 oder mehr weiteren Netzwerken von Trommel 8 aus versehen werden kann. Durch die Leitung 6 werden weitere wasserhärtende Massen durch Spritzen, Giessen oder Berieseln aufgebracht. Die so entstandene Schicht wird sodann einem Druck unterzogen, um die gewünschte mechanische Bindung zwischen Netzwerken und wasserhärtender

25 Substanz zu bewirken. Die Schicht wird dann, wenn erwünscht, in Vorrichtung 12 zu der gewünschten Form zusammengepresst oder geschnitten, wonach man sie in Vorrichtung 13 abbinden oder erhärten lässt. Das Endprodukt kann eine Platte, ein Rohr, eine Wellplatte oder ein Kasten sein.

30 Die Schicht kann vor Erhärtung auch zu Rohren oder anderen Formteilen verarbeitet werden, indem man sie um einen Dorn oder ein anderes rotierendes Werkzeug wickelt. Dies kann kontinuierlich geschehen, indem man den Dorn während der Rotation langsam verschiebt. Das auf diese Weise entstandene endlose Rohr kann darauf in Teile

35 zersägt oder zerschnitten werden, worauf man diese abbinden lässt. Es ist auch möglich, mehrere Schichten um den Dorn unter

verschiedenen Winkeln zu schlagen, wodurch der so entstehende Formteil eine grössere Festigkeit erhält, Das bei diesem Aufwickelverfahren benutzte Netzwerk sollte vorzugsweise ein nur wenig vergrössertes sein, obwohl die Maschenzahl je cm^3 im Endprodukt stets mindestens 100 und vorzugsweise mindestens 200 sein muss. Ist z.B. das Netzwerk in Längsrichtung gereckt, dann darf die Aufweitung höchstens 100% betragen.

Die wasserhärtende Substanz kann auch in der Weise in die Netzwerke eingebracht werden, dass man letztere ein Bad mit einer Suspension der wasserhärtenden Masse durchlaufen lässt. Um die besten Resultate zu erzielen sollte die Suspension aber ein oberflächenaktives Mittel in einer Menge von ca. 0,01 - 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der wasserhärtenden Substanz, vorzugsweise eine Menge von 0,05 bis 4 Gew.-%, enthalten. Beispiele geeigneter oberflächenaktiver Mittel sind sulfonierte Harnstoff-formaldehydharze, Zellulosenderivate und sulfonierte Melaminformaldehydharze. Andere Weisen zum Anbringen der wasserhärtenden Substanz sind das Spritzen der Suspension auf oder in die Netzwerke oder eine Methode bei der man von ein oder mehr Komponenten der wasserhärtenden Masse gesondert in die einzelnen Netzwerke einarbeitet.

Während der Bildung der Schichten kann evtl. überflüssiges Wasser abgesaugt werden. Wenn erwünscht kann die Schicht während des Herstellungsvorgangs durch ein endloses rotierendes Filzband unterstützt werden; hierfür kann auch ein vorzugsweise poröses Material (in Fig. 1 nicht dargestellt) als Unterlage benutzt werden.

Die nach diesem Verfahren erhaltene Werkstoffe zeigen Eigenschaften, die mindestens in einigen Hinsichten denen des konventionellen Asbestzements überlegen sind. Die erfindungsgemässen Produkte zeigen eine glatt verlaufende Biegeversuchskurve, wie in Fig. 2 dargestellt; in diesem Diagramm ist die Belastung gegen die Durchbiegung abgetragen. Der glatte Verlauf dieser Kurve weist darauf hin, dass eine sehr feine Rissbildung auftritt, was auf sehr zu begrüssende Eigenschaften hinweist, wie Undurchlässigkeit und Rückgewinnung der ursprünglichen Form nach Biegebeanspruchung. Weitere Vorteile des vorliegenden Verfahrens ergeben sich aus seiner Flexibilität, die es für Formteile von verschiedenster Art

geeignet machen. Die in diesem Verfahren anfallenden Produkte haben weiterhin den Vorteil, dass sie sich relativ leicht zerschneiden und verarbeiten lassen, dass sie nagel- und schraubbar sind, dies alles ohne Gefahr für Bruch oder Zerreißen.

5 Diese Produkte können oft auch dort eingesetzt werden, wo Asbestzement bis jetzt wegen seiner Eigenschaften nicht verwendet werden konnte. Die Anwendung der erfindungsgemässen Werkstoffe liegt vor allem im Bauwesen, wo das Produkt in Form von Platten, Rohren, Wellblechen, Leitungen, Paneelen, Kästen oder Mulden
10 verwendet werden kann.

Beispiel

Es wurde nach dem Verfahren gemäss Fig. 1 eine Platte hergestellt, in Abweichung davon wurden aber Netzwerke aus fibrillierten organischen Folien benutzt. Die Netzwerke wurden in der Weise
15 hergestellt, dass man Polypropylen mit einer Schmelzzahl von 2,5 (230 °C, 2,16 kg) zu einer Folie extrudierte und diese Folie bei einer Temperatur von 140 °C zum Achtfachen ihrer ursprünglichen Grösse ausreckte, wobei eine Schicht von 25 µm Dicke anfiel. Die Fibrillation wurde danach mechanisch mit Hilfe von mit Bürsten
20 bestückten Walzen durchgeführt, wobei Reihen von parallel verlaufenden 12 mm langen Risse entstanden. Die Reihen wurden unter 43° zur Längsrichtung der Folie angebracht. Es wurden drei Folien mit einer Gesamtdicke von 75 µm kombiniert und es wurden je 15 solcher kombinationen auf eine Trommel gewickelt. Zur
25 Herstellung der verstärkten Zementplatte wurden vier hintereinander geschaltete Trommeln benutzt, die zusammen insgesamt 180 Netzwerke lieferten, die zur Bildung der Schicht und der endgültigen Platte gleichzeitig das Fertigungsverfahren durchliefen.

Die Folien wurden von den Trommeln gewickelt und sie wurden
30 von 6 cm auf 100 cm verbreitert. Die Maschenzahl in den so erhaltenen Netzwerken betrug 3 pro cm². Die Folien wurden darauf mit einer Suspension von Portlandzement A, Wasser und Sand in Kontakt gebracht und imprägniert. Die Sandkörner hatten eine Grösse von ca. 100 - 200 µ m. Das Wasserzementverhältnis (WZV) betrug

0,75 und der Sandanteil 20 Gew.-%, bezogen auf den Zement.
 Die so gebildete Schicht wurde anschliessend zu einer Dicke von
 6,6 mm zusammengepresst und zerschnitten. Das WZV der
 Plattenschnitte betrug darauf 0,25. Das Endprodukt enthielt 5%
 5 an Polypropylen-Netzwerken und hatte 810 Maschen je cm^3 Endprodukt.
 Nach einer Abbindezeit von 28 Tagen bei einer relativen Feuchtigkeit
 von 95% wurden die folgenden Eigenschaften gemessen:

	Biegefestigkeit	30 N/mm^2 (MPa)
	E-modul	10 GN/mm^2
10	Zugfestigkeit	10 N/mm^2 (MPa)
	Wasseraufnahme	7 Vol.-% (nach Abbindezeit v. 28 Tagen in Wasser von 20 °C)
	Kerbschlagzähigkeit nach Charpy	40 N/mm^2

Fig. 2 zeigt die Kurve nach Eintragung der Belastung gegen
 15 Durchbiegung beim 4-Punktbiegeversuch. Die Kurve zeigt einen
 sehr glatten, ununterbrochenen Verlauf, was auf eine sehr feine
 Rissbildung hinweist. Ausserdem zeigt die Kurve im pseudoplastischen
 Bereich eine ausgezeichnete Steilheit. Die feine Rissbildung
 verleiht dem Formteil ausgezeichnete physikalische Eigenschaften,
 20 darunter die Erhaltung der Undurchlässigkeit, z.B. für Wasser, und
 die Eigenschaft, dass der Formteil seine frühere Form nach
 Entlastung schneller und vollständiger zurückerhält. Diese
 Feinrissbildung gestattet auch, dass ein niedriger Sicherheitsfaktor
 in den Festigkeitsberechnungen eingesetzt wird. Diese günstigen
 25 Eigenschaften sind insbesondere der grossen Maschenzahl je cm^3
 Endprodukt zu verdanken.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus wasserhärtenden Stoffen, die mit fibrillierten organischen Folien verstärkt sind, gekennzeichnet dadurch, daß das Verfahren die nachfolgenden Herstellungsstufen umfaßt:
 - a) Bildung endloser Bahnen von Netzwerken aus fibrillierten organischen Folien, die je eine Vielzahl von Maschen aufweisen;
 - b) gleichzeitige Berührung von mehreren der genannten Netzwerke mit wasserhärtender Masse zur Bildung von mindestens einer Verbundschicht der genannten Netzwerke, die mit der genannten wasserhärtenden Substanz imprägniert ist;
 - c) Überführung von mindestens einer Schicht in die für den genannten Formteil gewünschte Form mit anschließender Abbindung dieses Formteils.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß überschüssiges Wasser der genannten wasserhärtenden Substanz aus der genannten mindestens einen Verbundschicht entfernt wird, bevor die genannte Schicht verdichtet und geformt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Maschenzahl im genannten Netzwerk mit einer Mindestzahl von zwei je cm^2 und die Anzahl der Netzwerke in der genannten mindestens einen Schicht so sind, daß die Maschenzahl je cm^3 des genannten Formteils mindestens 100 beträgt.

4. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Maschenzahl je cm^3 des genannten Formteils mindestens 200 beträgt.
5. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Maschenzahl je cm^3 des genannten Formteils mindestens 300 beträgt.
6. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Maschenzahl je cm^3 des genannten Formteils mindestens 500 beträgt.
7. Verfahren nach Punkt 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß die genannten Formteile mindestens 50 Netzwerke je cm^3 Dicke des genannten Formteils haben.
8. Verfahren nach Punkt 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß die mittlere Maschenzahl je cm^2 Netzwerke zumindest 3 beträgt.
9. Verfahren nach Punkt 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte fibrillierte organische Folie dadurch erhalten wird, daß Polypropylen zu einer Folie extrudiert wird, die genannte Folie bei einer Temperatur zwischen ca. 100 und 155 °C in Längsrichtung auf etwa das 6 bis 14fache der ursprünglichen Größe gereckt und die genannte gereckte Folie fibrilliert wird.
10. Verfahren nach Punkt 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß zumindest eine Folie zusammen mit der genannten Vielzahl von Netzwerken fibrillierter organischer Folien zugeführt und in die genannte mindestens eine

Schicht eingebracht wird.

11. Verfahren nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß mindestens eine Folie, wie vorstehend genannt, auf die genannte Schicht aufgebracht wird, so daß sie zumindest eine Oberfläche davon bildet.
12. Verfahren nach Punkt 10 und 11, gekennzeichnet dadurch, daß zumindest eines der genannten Vielzahl von Netzwerken mit zumindest einer Folie, wie oben genannt, verbunden wird.
13. Verfahren nach Punkt 1 bis 12, gekennzeichnet dadurch, daß expandiertes Plattenmaterial mit der genannten Schicht verbunden wird.
14. Verfahren nach Punkt 13, gekennzeichnet dadurch, daß das genannte expandierte Plattenmaterial zumindest eine Oberfläche der genannten Schicht bildet.
15. Verfahren nach Punkt 1 bis 14, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte fibrillierte organische Folie in Breitenrichtung auf die gewünschte Größe aufgeweitet wird, wobei sich das genannte Netzwerk bildet, indem man die genannte fibrillierte organische Folie über eine gebogene Oberfläche führt.
16. Verfahren nach Punkt 1 bis 15, gekennzeichnet dadurch, daß zumindest eine der genannten Vielzahl von Netzwerken derart in der genannten Schicht orientiert wird, daß die Fibrillationsrichtung eines solchen Netzwerks von der Fibrillationsrichtung von mindestens einem anderen derartigen Netzwerk abweicht.

17. Verfahren nach Punkt 1 bis 16, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte mindestens eine Schicht vor Abbindung um einen rotierenden Dorn gewickelt wird.
18. Verfahren nach Punkt 1 bis 17, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte Schicht um einen wandernden Dorn gewickelt wird.
19. Verfahren nach Punkt 1 bis 18, gekennzeichnet dadurch, daß eine Vielzahl der genannten Schichten kontinuierlich zusammengebracht, anschließend verdichtet und in die Form des genannten Formteils übergeführt wird.
20. Verfahren nach Punkt 1 bis 19, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte fibrillierte organische Folie aus einem Polymerisat gebildet wird, das 0,001 bis 2,5 Gew.-%; Antioxydationsmittel und 0,001 bis 2,5 Gew.-% Metallaktivierungsmittel enthält.
21. Verfahren nach Punkt 20, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte fibrillierte organische Folie aus einem Polymerisat besteht, das 0,01 bis 1 Gew.-% eines nicht phenolischen Antioxydationsmittels und 0,01 bis 1 Gew.-% eines Komplexbildners enthält.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

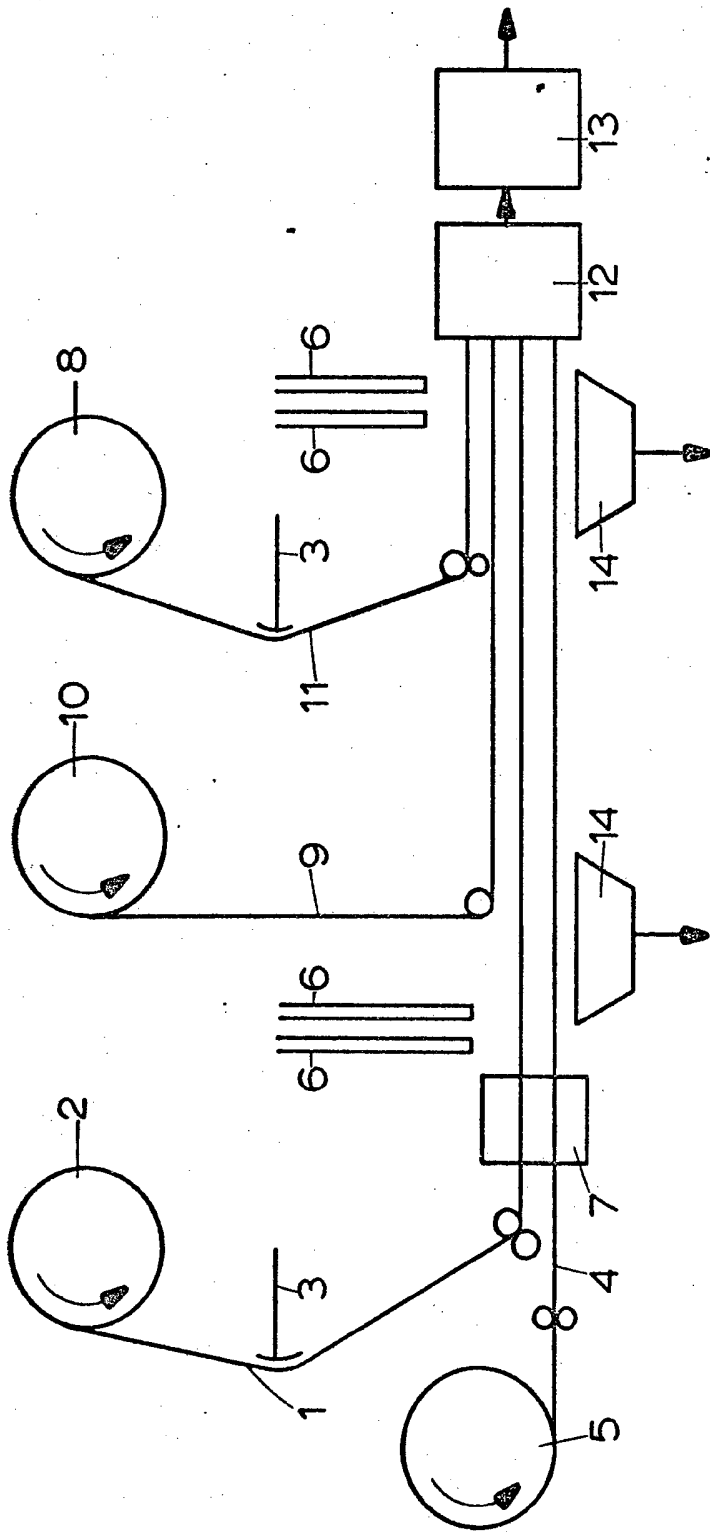


FIG. 1

FIG. 2

