



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **280 956 A1**

5(51) C 03 C 17/32

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 03 C / 293 149 2	(22)	30.07.86	(44)	25.07.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD
(72)	Böhnisch, Ulrike, Dipl.-Chem.; Burghoff, Marina; Friedrich, Jörg, Dr. rer. nat.; Masthoff, Rolf, Prof.Dr. sc. nat.; Weiser, Peter, Dipl.-Ing.; Wiedenhöft, Steffi, DD

(54)	Verfahren zum Schützen von Glasoberflächen vor alkalischer Korrosion
------	--

(57) 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 zemententhaltende Baustoffe im Bauwesen, aber auch für Glasbehälter und Glasgegenstände in der chemischen Industrie und im Labor einsetzbar. Erfindungsgemäß behandelt man eine Glasoberfläche vor Einbringen in ein alkalisches Medium mit einer Mischung, die einen gesättigten Polyester und mindestens ein Vernetzungsmittel sowie Sikkative enthält. Nach der Aushärtung an Luft bildet sich eine gut haftende Schutzschicht, die dem alkalischen Angriff widersteht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Schützen von Glasoberflächen vor alkalischer Korrosion, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine gegebenenfalls beschichtete Glasoberfläche vor Einbringen in ein alkalisches Medium mit einer Mischung behandelt, die einen gesättigten Polyester und mindestens ein Vernetzungsmittel sowie Sikkative enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Vernetzungsmittel ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Vernetzungsmittel ein ungesättigte Fettsäuren enthaltendes Mittel ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der gesättigte Polyester ein handelsübliches Alkydharz ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Glas ein Oxidglas ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Glas aus Schlacken oder natürlichen Gesteinen erhalten worden ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Glas aus Alkoxylaten oder anderen hydrolysierbaren Ausgangsstoffen nach dem Sol-Gel-Verfahren erhalten worden ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß vor Auftragen des Polyesters die Glasoberfläche mit einem Haftvermittler behandelt wird.

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.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

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 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 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 Produkte für die Umhüllung der Glasfasern eingesetzt werden, um zu den 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.

Darlegung des Wesens 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 mechanisch vorbehandelte oder gegebenenfalls beschichtete Glasoberfläche vor Einbringen in das alkalische Medium mit einer Mischung, die mindestens einen gesättigten Polyester und mindestens ein Vernetzungsmittel enthält. Das Vernetzungsmittel enthält vorzugsweise ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Das Vernetzungsmittel ist vorteilhaft eine ungesättigte Fettsäuren enthaltendes Mittel.

Die erfindungsgemäß zu behandelnden 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 worden 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. 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.

Überraschenderweise hat es sich erwiesen, daß für sich allein alkaliempfindliche gesättigte Polyester durch eine zusätzliche Vernetzung alkalistabil werden und somit auf einer Glasoberfläche einen guten Schutz vor alkalischem Angriff darstellen.

Als gesättigte Polyester werden vorteilhaft handelsübliche Alkydharze eingesetzt. Die zusätzliche Vernetzung der Alkydharze kann durch Zugabe von natürlichen Ölen erfolgen, die einen hohen Anteil an ungesättigten Fettsäuren aufweisen, z. B. Sojaöl oder Leinöl. Die Vernetzung wird durch in der Mischung enthaltene Sikkative und Luftsauerstoff ausgelöst.

Da die Haftung auf der Glasoberfläche von der Glaszusammensetzung abhängig ist, kann der Einsatz von Haftvermittlern notwendig sein.

Die Wirksamkeit der Schutzschicht beim Schutz von Glasoberflächen vor alkalischer Korrosion wurde an E-Glasfasern nachgewiesen, die mit synthetischem Zementporenwasser bei 60°C behandelt wurden. Als Maß für die Glaszerstörung diente die Menge an Silizium, das durch das Porenwasser aus den Glasfasern herausgelöst wurde, während diese Menge bei ungeschützten E-Glasfasern kontinuierlich bis zur völligen Glasauflösung ansteigt, ist sie bei erfindungsgemäß beschichteten Glasfasern auch nach mehreren Wochen kaum nachweisbar. Die Dicke der auf die Fasern aufgetragenen Schutzschicht hängt von den Arbeitsbedingungen ab. Die verwendeten Schichten haben vorzugsweise eine Dicke von 0,5–3 µm.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden.

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

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 Erhitzen bei Raumtemperatur feucht gelagert. Aus den so erhaltenen Glasfaserezement-Platten werden nach dem Erhitzen und Entschalen prismatische Prüfkörper von 10mm × 10mm × 60mm herausgeschnitten. Die Biegebruchfestigkeit der wärmebehandelten Proben beträgt nach 56d Warmbehandlung 63% (unbehandeltes E-Glas) und 95% (behandelt mit gesättigtem Polyester) bezogen auf den Wert der Biegebruchfestigkeit der 28d bei Raumtemperatur gelagerten Proben (Anfangsfestigkeit).

Das Langzeitverhalten im Festigkeitsverlauf des Glasfaserezementverbundes ist bedeutend besser, wenn die verwendeten E-Glasfasern vorher mit gesättigtem Polyester behandelt werden, gegenüber unbehandelten E-Glasfasern.

Beispiel 4

Beschichtete und unbeschichtete Fasern wurden der Einwirkung von synthetischem Zementporenwasser bei 60°C ausgesetzt. Der SiO_2 -Verlust der unbeschichteten Faser steigt im Verlaufe von 21 Tagen nahezu geradlinig von 0 bis etwa 15% SiO_2 an (bezogen auf die im Glas vorhandene Menge = 100%), während aus den behandelten Fasern nur eine sehr geringe (unter 1%) und über die Versuchszeit konstante Menge herausgelöst wird.