

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 155**

51 Int. Cl.:
C04B 16/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99201119 .7**

96 Fecha de presentación: **13.04.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **1044939**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.10.2000**

54 Título: **PRODUCTOS CONFORMADOS CON FIBRAS DE CEMENTO Y FIBRAS DE REFUERZO PARA DICHOS PRODUCTOS, Y PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE DICHAS FIBRAS.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.01.2012

73 Titular/es:
**REDCO S.A.
KUIERMANSTRAAT 1
1880 KAPELLE-OP-DEN-BOS., BE**

72 Inventor/es:
**Vidts, Dirk y
de Lhoneux, Benoît**

74 Agente: **Curell Aguilá, Mireya**

ES 2 372 155 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Productos conformados con fibras de cemento y fibras de refuerzo para dichos productos, y procedimiento de tratamiento de dichas fibras.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de fibras de polipropileno para el refuerzo de productos conformados con fibras de cemento, así como a los productos de fibras de cemento reforzados con estas fibras.

10 Se realizan con fibras de cemento productos sólidos conformados muy diversos, tales como, entre otros, elementos de techado y fachadas tales como pizarras, placas planas u onduladas, tubos y depósitos de almacenamiento.

15 Estos productos sólidos conformados se fabrican a partir de una suspensión acuosa de fraguado hidráulico que comprende aglutinantes hidráulicos, fibras de refuerzo y eventualmente cargas. Esta suspensión acuosa se mezcla para obtener una distribución de sustancia uniforme de los compuestos. La suspensión se escurre a continuación. El producto fresco obtenido de este modo puede ser conformado a continuación, por ejemplo en forma de placa plana, placa ondulada o en forma de tubo. A continuación, se deja endurecer el producto fresco conformado en condiciones atmosféricas, o bien también en condiciones de presión, de temperatura y de humedad específicas.

20 El procedimiento de fabricación más difundido es el procedimiento Hatschek, cuya tecnología, aplicada originalmente al amianto-cemento, se ha descrito exhaustivamente en la obra "Asbestzement" de Harald Klos (Springer Verlag, 1967). Otros procedimientos de fabricación son, por ejemplo, los procedimientos Magnani, Mazza, de Flow-on, de extrusión y de inyección.

25 El procedimiento Hatschek está basado en la utilización de máquinas de escurrido con tamiz cilíndrico. En este procedimiento, una estera que proviene de una suspensión diluida de amianto y de cemento contenida en una cuba, es transferida a un fieltro mediante un escurridor cilíndrico, y a continuación se enrolla hasta el grosor requerido con la ayuda de cilindros de conformación. Para la fabricación de láminas onduladas, la lámina de amianto-cemento conformada sobre el cilindro de conformación es cortada y desprendida de este cilindro después de alcanzar el
30 grosor deseado. Esta lámina es conformada a continuación y se deja endurecer entre unas formas de metal ondulado aceitado.

35 Para ciertas aplicaciones resulta útil comprimir el producto fresco después de darle forma, pero antes de su endurecimiento (post-compresión). De este modo, se hace la distinción entre los productos conformados con fibras de cemento no comprimidos y los productos conformados con fibras de cemento comprimidos. Los productos conformados con fibras de cemento comprimidos se han comprimido después de darles forma y antes de su endurecimiento, a una presión igual o superior a 4,9 MPa (50 kgf/cm²). Habitualmente, estos productos conformados con fibras de cemento comprimidos han sido sometidos en estado fresco a presiones entre 9,8 MPa y 24,5 MPa (100 y 250 kgf/cm²).

40 El amianto presenta tanto propiedades de refuerzo debidas a su resistencia a la tracción propia, como cualidades de utilización con respecto a su excelente aptitud para la dispersión en una suspensión acuosa de cemento. Durante la etapa de escurrido, debido a las buenas propiedades de filtración y la buena afinidad por el cemento, las fibras de amianto pueden retener las finas partículas en suspensión de la mezcla compuesta en el curso de la conformación.
45 En el producto final hidratado, la alta resistencia a la tracción, combinada con el módulo de elasticidad elevado y el débil alargamiento a la rotura, contribuyen a conferir a los productos manufacturados con amianto-cemento, su elevada resistencia a la flexión conocida.

50 Sin embargo, el amianto se ha convertido en un componente indeseable por razones relacionadas con el medio ambiente y la salud, y se han consagrado importantes esfuerzos a las tentativas para reemplazarlo.

Es deseable, por lo tanto, utilizar nuevas fibras como agentes de refuerzo, y también como auxiliares de aplicación, para utilizarlas como aglutinantes hidráulicos, por ejemplo para reforzar el cemento.

55 No se ha descubierto ninguna fibra natural o sintética que presente todas las propiedades de las fibras de amianto. La resistencia a los álcalis en las soluciones saturadas de hidróxido de calcio es un criterio particular al cual deben responder las fibras de refuerzo.

60 Es también importante que las fibras puedan dispersarse fácilmente en una suspensión acuosa diluida de cemento, y que puedan permanecer también uniformemente dispersadas cuando se efectúa el aporte de otros aditivos cuando dichas fibras deben ser utilizadas en técnicas de escurrido para la obtención de productos de fibras de cemento. Al mismo tiempo es importante la buena dispersión de las fibras para que no formen aglomerados, y para que la densidad de las fibras sea homogénea en el producto de fibras de cemento terminado, pero también para que las fibras no se orienten en una dirección común.

65 Efectivamente, si las fibras adoptaran una dirección preferente, el producto de fibras de cemento tendría una

resistencia diferente según la dirección de la fuerza de rotura.

La bibliografía contiene ya innumerables publicaciones a propósito de la utilización de diversas fibras orgánicas e inorgánicas naturales o sintéticas. Las fibras constituidas por celulosa, poliamida, poliéster, poliacrilonitrilo, polipropileno y alcohol polivinílico entre otras, han sido objeto de investigaciones relacionadas con el refuerzo del cemento. Asimismo, se conocen trabajos sobre las fibras realizadas en vidrio, acero, aramida y carbono. Entre todas estas fibras, ninguna tiene hasta el presente todas las propiedades requeridas, especialmente para el cemento.

Por ejemplo, el vidrio tiene baja estabilidad química, el acero manifiesta corrosión, y tiene una densidad demasiado elevada, el carbono es demasiado quebradizo, se adhiere mal y tiene un precio elevado, la celulosa tiene una durabilidad insuficiente, y el polietileno y el polipropileno comunes tienen una resistencia a la tracción insuficiente.

Entre las fibras de refuerzo utilizadas actualmente, se prefieren generalmente las fibras de poliacrilonitrilo (PAN) y de alcohol polivinílico (PVA). En forma aislada o en combinación, estas fibras permiten proporcionar un producto conformado con fibras de cemento que tiene una resistencia a la tracción elevada, en combinación con una ductilidad aceptable. Desgraciadamente, las fibras de PAN y PVA son caras, y aumentan considerablemente el coste total de los productos de fibras de cemento que las contienen.

Las fibras de polipropileno tienen una excelente resistencia a los álcalis, incluso a temperaturas que pueden llegar hasta 110°C. Son fibras duraderas y poco costosas. Sin embargo, por lo general se afirma que las fibras de polipropileno son técnicamente insuficientes cuando se trata de reforzar los materiales cuya matriz a base de cemento es relativamente quebradiza.

Ya se ha intentado anteriormente mejorar las fibras de polipropileno, especialmente mediante la incorporación de aditivos en la masa de las fibras. El documento JP 6-219797 de Daiwabo Create, describe fibras de polipropileno bi-componentes que contienen en su parte periférica carbonato de calcio. En el documento GB 2 030 891, se introducen mediante bombardeo partículas desiguales en las fibras termoplásticas.

Los documentos GB 2 021 552, WO 94/20654, EP-A-0 240 167 y WO 87/04144 describen productos de fraguado hidráulico cuyas fibras de refuerzo están realizadas a partir de polímero modificado. Las fibras son, por lo tanto, modificadas cada vez en la masa, lo cual implica numerosas desventajas.

Esta incorporación de aditivos en la masa, incluso de fibras de polipropileno aumenta el coste de fabricación, e implica una modificación de las características mecánicas de la fibra de refuerzo, especialmente porque disminuye su tenacidad.

El documento EP 0 310 100 describe asimismo fibras de poliolefina que contienen partículas inorgánicas incluidas en la masa de la fibra, no quedando ninguna de las partículas expuesta en la superficie de la fibra. Estas fibras se fabrican a partir de una película que puede haber sido sometida a ciertos tratamientos de superficie. Los tratamientos de superficie mencionados consisten en modificaciones químicas, eléctricas o mecánicas de la fibra. Este documento menciona asimismo la aplicación de agentes tensioactivos en la superficie de la fibra.

La patente US nº 4.310.478 describe fibras de refuerzo de poliolefinas cuya superficie ha sido sometida a un tratamiento por corona; un agente de avivado hidrófilo (agente humectante) se aplica a continuación sobre la superficie de las fibras tratadas por corona. Sin embargo, estas fibras no son adecuadas para la fabricación de artículos de fibras de cemento, a la vista de la solubilidad de los agentes humectantes en medio acuoso.

Lo mismo ocurre para las fibras poliolefínicas dadas a conocer en la patente US 4.404.314 tratadas mediante la puesta en contacto con una solución acuosa de un polímero hidrosoluble obtenido mediante copolimerización de acrilamida y de éster de acrilato o de metacrilato.

Se conocen además unas fibras de polipropileno estereorregular que tienen una resistencia a la tracción elevada (EP 0 525 737 de Daiwabo). En la patente europea EP-A-0 537 129, se describen productos manufacturados conformados sólidos con cemento reforzados con este tipo de fibras de polipropileno.

Un problema que todavía subsiste en los productos de fibras de cemento en las placas reforzadas con este tipo de fibras es la aparición de grietas en los bordes de la placa, en particular durante el envejecimiento a largo plazo de estos productos.

Por otra parte, el trabajo de rotura tiene una importancia considerable para la utilización de los productos de fibras de cemento. Se busca un valor elevado (producto de alta ductilidad). Además, una alta ductilidad es importante para poder, si llega el caso, mecanizar las piezas de fibras de cemento: perforar, clavar, serrar, etc. Por último, aumenta también la seguridad durante la utilización de los productos, tales como los techos, debido a que se evitan roturas demasiado rápidas o demasiado violentas bajo carga.

En los productos de fibras de cemento no comprimidos reforzados con fibras de polipropileno, el trabajo de rotura

tiene por lo general un valor muy reducido.

A la vista de las razones enumeradas en lo expuesto anteriormente, en particular debido a su débil resistencia al agrietamiento y su reducido trabajo de rotura, la utilización de los productos de fibras de cemento comprimidos y no comprimidos, cuyas fibras de refuerzo son fibras de polipropileno, continúa siendo hasta el presente muy limitada.

Se puede observar que se utilizan ciertas fibras de polipropileno, en pequeñas cantidades, en productos de hormigón, para reducir el agrietamiento del hormigón. Se conocen por ejemplo una fibra comercializada bajo el nombre Crackstop®. Este tipo de fibra tiene propiedades mecánicas insuficientes, y por lo tanto es totalmente inadecuado para reforzar productos de fibras de cemento tales como los elementos para techos o fachadas.

Efectivamente, los productos de fibras de cemento se caracterizan por una relación muy grande superficie/grosor. El problema de agrietamiento de dichos productos es por lo tanto completamente diferente del de los productos macizos de hormigón. En los productos de fibras de cemento, las fibras deben cumplir realmente una función de refuerzo, mientras que en los productos de hormigón, la cantidad de fibras es netamente menos importante, y no cumple realmente esta función de refuerzo. Además, las proporciones de los diferentes constituyentes, especialmente del cemento, son muy diferentes en los productos de fibras de cemento y en los productos de hormigón. Asimismo, las condiciones de aplicación y las condiciones de utilización son en realidad muy diferentes.

Se ha descubierto ahora de manera inesperada y sorprendente que las fibras de polipropileno, incluso las comunes, pero que han sido sometidas a un doble tratamiento de superficie por tratamiento por corona y por depósito de una dispersión acuosa de polímeros orgánicos que comprenden grupos polares, proporcionan muy buenos resultados, es decir que es posible realizar un producto conformado con fibras de cemento que presente una buena resistencia, un trabajo de rotura elevado, y una buena resistencia al agrietamiento, por medio de fibras de polipropileno que hayan sufrido este tratamiento de superficie.

La invención tiene como objetivo proporcionar productos conformados con fibras de cemento que evitan los inconvenientes propios del estado de la técnica conocido.

Uno de los objetivos de la invención es en particular proporcionar un producto conformado con fibras de cemento que presenta buenas propiedades mecánicas, tales como un trabajo de rotura elevado y una buena resistencia al agrietamiento, con bajo precio de coste.

La presente invención tiene como objeto un procedimiento de tratamiento de fibras de polipropileno para reforzar productos conformados con fibras de cemento, fabricados mediante una composición de fraguado hidráulico que comprende en particular agua, aglutinantes hidráulicos y fibras de refuerzo. El procedimiento según la invención comprende un tratamiento de la superficie de las fibras por corona, y un depósito de polímero orgánico que comprende grupos polares, y que comprende preferentemente monómeros olefínicos, aplicándose este depósito con la ayuda de una dispersión acuosa de este polímero.

Preferentemente, el tratamiento por corona se efectúa como pretratamiento, inmediatamente antes de la aplicación de la dispersión acuosa.

En el presente texto, se entiende por dispersión tanto una dispersión de un sólido en un líquido, como una emulsión de un líquido en un líquido.

Según un modo de realización, dicha dispersión acuosa comprende, solo o en mezcla, un polímero orgánico seleccionado de entre los homopolímeros y copolímeros de monómeros olefínicos modificados después de la síntesis (por ejemplo por injerto) por grupos polares.

Dichos grupos polares se seleccionan, por ejemplo, de entre el anhídrido maleico, el ácido acrílico, o el ácido metacrílico.

Dicha dispersión acuosa puede comprender también, solo o en mezcla, un polímero orgánico seleccionado de entre los homopolímeros y copolímeros de monómeros olefínicos modificados por oxidación.

Dicha dispersión acuosa puede comprender también, solo o en mezcla, un polímero orgánico seleccionado de entre los copolímeros de un monómero olefínico y de un monómero polar, tal como, por ejemplo, el ácido metacrílico y el ácido acrílico eventualmente neutralizado por iones.

De manera ventajosa, las fibras de polipropileno que han sido sometidas a dicho tratamiento según la invención, comprenden de 0,05 a 5% en peso, y preferentemente de 0,15 a 1,5% en peso de dicho depósito de polímero orgánico que comprende grupos polares, con respecto al peso de la fibra.

Las fibras de polipropileno tratadas según el procedimiento según la invención tienen, de manera preferida, un denier (d) comprendido entre 0,5 y 10, y de manera aun más preferida, entre 0,5 y 2.

- 5 Las fibras pueden estar cortadas ventajosamente en una longitud que puede estar comprendida entre 2 y 20 mm; preferentemente la longitud de las fibras está escalonada entre 5 y 10 mm. La sección de las fibras puede ser circular, o puede tener una forma irregular, por ejemplo forma de X o de Y. Las fibras pueden ser rizadas durante el tiempo en que son estiradas o después. La técnica de rizado de las fibras puede incluir operaciones tales como la falsa torsión, el tratamiento de entrelazado mediante corriente de aire (que comprende el tratamiento TASLAN) o el tratamiento por compresión (a saber, en el prensa-estopas).
- 10 Las fibras tratadas según el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden obtener asimismo por fibrilación de una película de polipropileno extruido. Las fibras pueden presentar entonces una forma de cinta.
- Las fibras de refuerzo se pueden obtener a partir de resina de cualquier tipo de polipropileno utilizado habitualmente.
- 15 Las fibras de polipropileno, o una parte de las fibras de polipropileno, pueden comprender eventualmente cargas. Pueden comprender eventualmente, además, un agente de hidrofiliación tal como una sal de metal alcalino de alcoifosfato, tal como una sal de sodio o de potasio, que comprende ventajosamente de 8 a 18 átomos de carbono.
- 20 De acuerdo con una variante de realización, las fibras tratadas según el procedimiento de acuerdo con la invención, o una parte de las fibras tratadas según el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden estar constituidas por polipropileno altamente cristalino, que tiene por ejemplo una resistencia a la rotura en estado de fibra superior a 490 N/mm^2 , una relación entre el peso molecular medio en masa con respecto al peso molecular medio en número (Q) $<$ a 4,5, un contenido de constituyentes insolubles (HI) comprendida entre 97 y 100 y una fracción de pentadas isotácticas en moles (IPF) comprendida entre 94 y 100.
- 25 Según otra forma de realización de la invención, las fibras de refuerzo, o una parte de las fibras de refuerzo, pueden ser fibras de polipropileno bi-componentes, que consisten, por ejemplo, en un núcleo y una capa exterior, cuya capa exterior contiene partículas de carbonato de metales alcalinotérreos, tales como por ejemplo carbonato de calcio, carbonato de magnesio o sus mezclas.
- 30 La presente invención tiene, por lo tanto, como objeto un procedimiento de tratamiento de superficie de fibras de polipropileno para el refuerzo de productos con fibras de cemento; este procedimiento comprende un tratamiento por corona, preferentemente como pretratamiento, y una inmersión de las fibras de polipropileno en una dispersión acuosa de polímeros orgánicos que comprenden, preferentemente, monómeros olefínicos y que comprenden grupos polares.
- 35 De manera ventajosa, el tratamiento por corona consiste en hacer pasar a las fibras, con una velocidad de desplazamiento comprendida entre aproximadamente 10 y 300 metros por minuto, y de manera preferida entre aproximadamente 30 y 150 m/minuto, por una descarga eléctrica. En particular, esta descarga se puede crear entre un electrodo sometido a alta tensión (de 10 a 25 kVoltios) y a alta frecuencia (10 a 40 kHz) y un cilindro conectado a tierra.
- 40 De manera preferida, la concentración de la dispersión acuosa del baño de tratamiento es de 0,5 a 40% de polímeros orgánicos.
- 45 De manera particularmente ventajosa, dicho tratamiento de superficie mediante el depósito de polímero orgánico se realiza poniendo en contacto a las fibras con un rodillo aplicador que se sumerge en un baño de tratamiento que comprende dicha dispersión acuosa. Se puede considerar cualquier otra forma de tratamiento tales como las aplicaciones por inmersión, por aspersión, o por aplicación en capa.
- 50 De acuerdo con la técnica utilizada para el tratamiento de superficie, la concentración de la dispersión debe ajustarse. Para los tratamientos por medio de baño, la dispersión acuosa tiene preferentemente una concentración de polímeros orgánicos comprendida entre 0,5 y 10% de materia seca. Para los tratamientos de superficie por aspersión, las concentraciones preferidas de la dispersión están comprendidas por ejemplo entre 10 y 40%, de materia seca.
- 55 El doble tratamiento de superficie de acuerdo con la invención se puede realizar, a elección, antes, durante o después de la etapa de estiramiento de las fibras. Según el caso, el tratamiento se realiza sobre las fibras calientes o frías.
- 60 Se pueden prever eventualmente varios tratamientos de superficie en la fabricación de las fibras de refuerzo. Por lo general, el baño de tratamiento puede regularse entre 20 y 80°C .
- 65 La presente invención tiene asimismo por objeto unos productos conformados con fibras de cemento que comprenden fibras de refuerzo tales como las descritas anteriormente, y fibras de refuerzo tratadas mediante el procedimiento descrito anteriormente.

De manera preferida, los productos de fibras de cemento comprenden de 0,3 a 4%, y de manera aún más preferida de 0,5 a 2,5% en peso con respecto a la mezcla seca total inicial, de fibras de polipropileno de acuerdo con la invención.

5 Los productos de fibras de cemento de acuerdo con la invención pueden comprender además fibras inorgánicas o fibras orgánicas distintas de las fibras de polipropileno de acuerdo con la invención.

10 Unos ejemplos de fibras orgánicas que se pueden utilizar en combinación con las fibras de polipropileno tratadas, son las fibras de poliácilonitrilo, de alcohol polivinílico, de poliamida, de poliéster, de aramida, de carbono y de poliolefinas.

15 Unos ejemplos de fibras inorgánicas que se pueden utilizar en combinación con las fibras de polipropileno tratadas son las fibras de vidrio, la lana de roca, la lana de escoria, las fibras de wollastonita, las fibras de cerámica y análogos.

20 Por razones de sencillez, se hace referencia al cemento como aglutinante preferido en la presente descripción. Sin embargo, se pueden utilizar todos los demás aglutinantes de fraguado hidráulico en lugar del cemento. Se considera que los aglutinantes de fraguado hidráulico apropiado son los materiales que contienen un cemento inorgánico y/o un aglutinante o adhesivo inorgánico que se endurece por hidratación. Unos aglutinantes particularmente apropiados que se endurecen por hidratación, son en particular por ejemplo el cemento Portland, el cemento con alto contenido de alúmina, el cemento Portland de hierro, el cemento de puzolana, el cemento de escoria, el yeso, los silicatos de calcio formados por tratamiento en autoclave y las combinaciones de aglutinantes particulares.

25 Se agregan frecuentemente a los aglutinantes, cargas y aditivos de lo más diverso, que pueden mejorar por ejemplo el comportamiento de escurrimiento de las suspensiones en las máquinas de escurrimiento. Unos aditivos posibles son los materiales tales como cenizas volantes, sílice amorfa, cuarzo molido, roca molida, arcillas, escoria de altos hornos, carbonatos, puzolanas, etc. La cantidad total de carga es preferentemente inferior a 50% en peso con respecto al peso total inicial en estado seco del producto.

30 El producto de acuerdo con la invención puede comprender, además, fibras de aplicación, preferentemente en una cantidad igual o inferior a 10% en peso con respecto al peso total inicial en estado seco del producto.

35 El producto de acuerdo con la invención puede ser, por ejemplo, un elemento de techado o de fachada, tal como una placa plana, una placa ondulada o cualquier otro elemento accesorio de formas diversas.

La invención se describe a continuación de manera más detallada con ayuda de ejemplos particulares de realización.

40 Ejemplos

En los ejemplos siguientes, unos productos de fibras de cemento comprimidos (ejemplo 1) o no comprimidos (ejemplo 2) reforzados con fibras de polipropileno tratadas de acuerdo con la invención, se han comparado con productos de fibras de cemento realizados con:

- 45 a) las mismas fibras de polipropileno no tratadas,
b) las mismas fibras que han sufrido únicamente un tratamiento por corona
c) las mismas fibras que han sufrido únicamente un tratamiento en un baño de emulsión.

Baño de tratamiento utilizado:

50 Baño (1): Composición MICHEM® emulsión 94340-E de Michelman Int'l & Co., diluida con agua, hasta una concentración del 4% de materias secas.

55 Ésta es una dispersión acuosa que comprende polipropileno injertado con anhídrido maleico del tipo Epolene® E-43 de Eastman Chemical. La dispersión tiene las características siguientes:

agentes emulsionantes: no iónicos
tamaño medio de partículas: 40 nm
pH: 7,5-9,0

60 Se podrían utilizar otros baños, tales como por ejemplo:

Baño (2): composición nº M 59840 de Michelman Int'l & Co., diluida con agua hasta una concentración del 4% de materias secas, a la cual se ha añadido 0,1% de tensioactivo del tipo Silwet® L-77 de OSI Specialities.

65 La composición nº M 59840 es una dispersión acuosa que comprende un copolímero de etileno-propileno injertado

con anhídrido maleico del tipo A-C® X 597 de Allied Signal.

Baño (3): composición nº M 93935 de Michelman Int'l & Co., diluida con agua hasta una concentración del 4% de materias secas, a la cual se ha añadido el 0,1% de tensioactivo del tipo Silwet® L-77 de OSI Specialities.

5 La composición M 93935 es una dispersión acuosa que comprende un polietileno de alta densidad (HDPE) oxidado del tipo AC® 392 HDPE de Allied Signal. La dispersión tiene las características siguientes:

10 agentes emulsionantes: no iónicos
tamaño medio de partículas: 40 nm
pH: 9,0-10,5

15 Baño (4): Composición Aquacer 542 de Byk-Cera, diluida con agua hasta una concentración del 4% de materias secas. Ésta es una dispersión acuosa que comprende polipropileno injertado con anhídrido maleico del tipo Epolene® E-43 de Eastman Chemical. La dispersión comprende agentes emulsionantes aniónicos.

20 Baño (5): composición Aquacer 841 de Byk-Cera, diluida con agua hasta una concentración del 4% de materias secas. Ésta es una dispersión acuosa que comprende polipropileno injertado con anhídrido maleico del tipo Epolene® E-43 de Eastman Chemical. La dispersión comprende agentes emulsionantes catiónicos.

25 Baño (6): Composición Aquaseal® 1127 de Paramelt B.V., diluida hasta una concentración de materias secas del 4%. Esta composición es una dispersión acuosa de un copolímero de etileno y de ácido metacrílico.

30 Baño (7): Composición Aquaseal® 1088 de Paramelt B.V., diluida hasta una concentración de materias secas del 4%. Esta composición es una dispersión acuosa de un copolímero de etileno y de ácido metacrílico neutralizado por iones Na⁺ (ionómero).

35 Baño (8): Composición Nuwet® 500 de OSI Specialities, Inc., a una concentración de 15 g/l de solución. Esta composición comprende como mínimo 65% de polidimetilsiloxano orgánico modificado, como máximo 20% de óxido de polialquileño y como máximo 20% de alquilo etoxilado.

40 Baño (9): mezcla de 0,35% de la composición Silastol® cut 5A (éster poliglicólico de ácido graso) a una concentración de 15 g/l y de 0,15% de la composición Silastol® cut 5B (mezcla de fosfatos de alcohol graso) a una concentración de 4 g/l, ambas de la compañía Schill and Seilacher.

45 Preparación de las fibras de polipropileno

50 Se calientan unos granulados de resina de polipropileno estándar (punto de fusión 165°C, índice de fluidez o "melt flow index" (MFI) de 25) en una extrusora (variando la temperatura en la boquilla de la extrusora entre 240°C y 280°C) y se hilan de manera clásica.

55 Las fibras se estiran luego con equipos clásicos.

60 De acuerdo con un primer procedimiento de preparación, el hilado y el estiramiento de las fibras se realizan de manera discontinua. De acuerdo con otro procedimiento de preparación, el hilado y el estiramiento se realizan de manera continua.

65 Las fibras tienen entonces las siguientes características:

título: 1,18 dtex
tenacidad: 730 N/mm²
módulo inicial: 7460 N/mm²
alargamiento a la rotura: 19,0%

Después del estiramiento, las fibras pasan de forma continua por un arco eléctrico creado por una máquina de efecto corona de tipo Ahlbrandt® tipo TG100 con los parámetros de regulación siguientes:

velocidad de desplazamiento de las fibras: 50 m/min.
Potencia: 0,8 kVatios
tensión: 14 kVoltios
distancia entre los electrodos: 1,2 mm.

Las fibras se impregnan a continuación con el baño de tratamiento (1) descrito más arriba por contacto con un rodillo aplicador sumergido en este baño de tratamiento. Las fibras pasan a continuación entre unos rodillos que exprimen el excedente de dispersión. La cantidad de materia seca del baño de tratamiento aplicada sobre las fibras por este

tratamiento es de aproximadamente 0,15% a 1,5% en peso con respecto al peso de la fibra.

Esta concentración se mide por resonancia magnética nuclear (RMN) con la ayuda de un aparato comercial OXFORD NMR QP 20+. Este equipo se utiliza de manera estándar para cuantificar los acabados de superficies aplicados sobre las fibras, particularmente en la tecnología textil. Este aparato está concebido para determinar la concentración de un componente determinado, que contiene protones en su estructura molecular.

Las fibras se cortan a continuación de manera clásica hasta una longitud de aproximadamente 6 mm antes de ser utilizadas en las mezclas de materiales de construcción.

Ejemplo 1

En este ejemplo, el tratamiento por corona y la impregnación con el baño de emulsión se realizan después del estiramiento de las fibras, pero es posible realizar asimismo estos tratamientos durante la etapa de estiramiento, o directamente después del hilado, antes del estiramiento.

Preparación de las mezclas y aplicación en la máquina Hatschek.

Los compuestos siguientes se mezclan en agua:

77,2% de cemento,
1,8% de fibras de polipropileno,
3,0% de pasta de celulosa Kraft refinada hasta 65° SR (Schopper-Riegler),
3,0% de sílice amorfa, y
15% de cenizas volantes.

Las concentraciones dadas son las concentraciones de sólidos con respecto a la materia seca total.

Se diluye esta suspensión con agua hasta una concentración de 30 g por litro, y se transfiere a continuación a la cuba de una máquina Hatschek.

Poco antes de la introducción de la suspensión en la cuba, se agregan 200 ppm de un agente de floculación de tipo poliacrilamida, para mejorar la retención del cemento.

Se producen unas placas con ayuda de la máquina con 22 vueltas del cilindro de conformación.

Las placas se presan a continuación entre dos moldes de acero aceitado en una prensa, a una presión específica aplicada de 180 bares (17,7 MPa), hasta un grosor medio de 5,5 mm.

Se dejan endurecer las hojas bajo una cubierta de material plástico durante 14 días en una humedad relativa de 100% a 20°C.

Ensayos mecánicos de resistencia a la flexión y al agrietamiento

Se realizan los ensayos mecánicos sobre placas húmedas, es decir después de la inmersión durante 3 horas en agua. Se determina en primer lugar la resistencia a la flexión de las muestras sobre una máquina de ensayo mecánico en el curso de un ensayo clásico de flexión sobre tres puntos.

El aparato registra la curva de esfuerzo-deformación. El trabajo de rotura bajo carga máxima (IMOR) expresado en joules por m² (J/m²) es la integral de la función esfuerzo-deformación hasta la carga de rotura. Los resultados se presentan en la tabla I siguiente.

Se determina asimismo la resistencia al agrietamiento mediante una prueba de envejecimiento (alternando calor-agua) inspirado en la norma EN 492 pero hecho más severo.

A tal efecto, una serie de placas de fibras de cemento fabricadas en una máquina Hatschek, comprimidas y a las que se dejó endurecer en una atmósfera húmeda durante 14 días como se ha descrito más arriba se cortan en cuadrados de 40 cm x 27 cm. Se montó un tejado con la ayuda de 9 placas, de manera clásica, es decir parcialmente superpuestas.

La prueba consiste en someter este tejado a 30 ciclos de 6 horas que comprenden:

2 horas 55 minutos de calor (70°C +/- 5°C),
5 minutos de pausa,
2 horas 55 minutos de riego por aspersión con agua a temperatura ambiente (2,5 l/m²-minuto),
5 minutos de pausa.

Las pizarras se desmontan entonces, se apilan y se exponen durante 24 horas a una atmósfera del 100% de CO₂. Las pizarras se vuelven a montar como tejado y se someten a una nueva serie de 30 ciclos calor-agua de 6 horas como se ha descrito anteriormente.

Las fisuras que aparecen sobre la cara expuesta (no superpuesta) de las pizarras se miden entonces y se suman para las 9 placas.

Los resultados se proporcionan en la tabla I siguiente.

Tabla I

Tratamientos	Resistencia MOR (MPa)	Trabajo de rotura (IMOR) (J/m ²)	Longitud total de las grietas para las 9 placas (cm)
Ninguno	20,4	5510	58
Únicamente corona	19,4	5550	55
Únicamente baño 1	20,7	6020	47
Corona y baño 1	21,8	6530	15

Ejemplo 2

Preparación de las mezclas y aplicación en la máquina Hatschek

En este caso se ha utilizado el mismo procedimiento de preparación que el descrito para el ejemplo 1, dejando de lado el hecho de que los productos no están comprimidos.

Las placas producidas con la ayuda de la máquina Hatschek son, de este modo, directamente puestas a endurecer sin ninguna etapa de prensado intermedia.

Las pruebas mecánicas se efectúan sobre las placas en estado seco, al aire.

Los resultados se reúnen en la tabla II siguiente.

Tabla II

Tratamientos	Resistencia MOR (MPa)	Trabajo de rotura (IMOR) (J/m ²)	Longitud total de las grietas para las 9 placas (cm)
Ninguno	16,3	380	65
Únicamente corona	16,4	392	63
Únicamente baño 1	17,1	1220	50
Corona y baño 1	18,3	1830	21

Tanto para los productos de fibras de cemento comprimidos (ejemplo 1) como para los productos no comprimidos (ejemplo 2), se puede deducir de las tablas I y II anteriores, que el tratamiento de superficie de las fibras de polipropileno ordinario con ayuda del baño de polímero orgánico, proporciona al producto acabado un aumento de la resistencia y sobre todo del trabajo de rotura con respecto al producto cuyas fibras no han sufrido ningún tratamiento.

Para los productos cuyas fibras han sufrido un tratamiento doble (corona + baño), la mejora del trabajo de rotura es todavía claramente mayor. Esto es particularmente sorprendente puesto que el tratamiento por corona en sí mismo no ha mostrado una mejora significativa.

Asimismo, los valores medidos de longitud total de las grietas para los productos de fibras de cemento comprimidos o no comprimidos cuyas fibras han sufrido el tratamiento por baño en solitario muestran una disminución de las grietas con relación al producto cuyas fibras no han sido tratadas. La mejora de la resistencia al agrietamiento es en cambio muy marcada para los productos cuyas fibras han sufrido el doble tratamiento. Este resultado es asimismo muy sorprendente puesto que el tratamiento por corona en solitario no ha aportado tampoco una mejora significativa de la resistencia al agrietamiento.

La invención permite, por lo tanto, con un tratamiento de superficie, simple y poco costoso de las fibras de polipropileno, aumentar la resistencia, el trabajo de rotura y mejorar la resistencia al agrietamiento de los productos de fibras de cemento reforzados por estas fibras. Este tratamiento se puede aplicar a cualquier tipo de fibra de polipropileno.

Los efectos de este tratamiento son particularmente inesperados. A pesar del tiempo tan corto de contacto de las

fibras con la composición del baño de tratamiento, la adhesión de las partículas sobre la fibra parece ser importante. Estos efectos son mucho más inesperados debido a que, a pesar de la mezcla de las fibras y del cemento en una gran cantidad de agua y bajo una agitación importante, durante la fabricación de los productos con fibras de cemento, se conserva el efecto del tratamiento de las fibras.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de tratamiento de fibras de polipropileno para el refuerzo de productos con fibras de cemento, que comprende las etapas siguientes
- a) tratar la superficie de las fibras por corona; y
- 10 b) tratar la superficie de las fibras por medio de un depósito de polímero orgánico que comprende grupos polares, aplicándose este depósito con ayuda de una dispersión acuosa de este polímero.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polímero orgánico comprende monómeros olefínicos.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho polímero orgánico se selecciona de entre los homopolímeros y copolímeros de monómeros olefínicos modificados después de la síntesis mediante grupos polares.
- 20 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dichos grupos polares se seleccionan de entre el anhídrido maleico, el ácido acrílico o el ácido metacrílico.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho polímero orgánico se selecciona de entre los homopolímeros y copolímeros de monómeros olefínicos modificados por oxidación.
- 25 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho polímero orgánico se selecciona de entre los copolímeros de un monómero olefínico y de un monómero polar, eventualmente neutralizado por iones.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el denier (d) de la fibra está comprendido entre 0,5 y 10.
- 30 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la longitud de la fibra está comprendida entre 2 y 20 mm.
- 35 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho depósito representa de 0,05 a 5% en peso de materia seca con respecto a la materia seca de la fibra.
- 40 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tratamiento por corona y el tratamiento con ayuda de una dispersión acuosa se realizan después del estiramiento de los filamentos de polipropileno.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tratamiento por corona consiste en hacer pasar a las fibras por una descarga eléctrica.
- 45 12. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque dicha dispersión acuosa comprende de 0,5 a 40% de polímeros orgánicos.
- 50 13. Producto conformado con fibras de cemento fabricado por medio de una composición de fraguado hidráulico que comprende agua, aglutinantes hidráulicos y fibras de refuerzo tratadas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
14. Producto conformado con fibras de cemento fabricado por medio de una composición de fraguado hidráulico que comprende agua, aglutinantes hidráulicos y fibras de refuerzo tratadas con el procedimiento de tratamiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13.
- 55 15. Producto según cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14, caracterizado porque el producto comprende de 1 a 5% en peso con respecto a la mezcla seca total inicial, de fibras de refuerzo.
16. Producto según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado porque el producto consiste en una placa ondulada o plana.