(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 779 071**

(51) Int. CI.:

D06M 13/513 (2006.01)
D06M 11/79 (2006.01)
D06M 10/08 (2006.01)
C04B 16/06 (2006.01)
C04B 20/02 (2006.01)
D06M 10/02 (2006.01)
D06M 13/52 (2006.01)
C04B 20/00 (2006.01)
E04C 5/07 (2006.01)
D06M 13/51 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.08.2015 PCT/EP2015/068357**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **02.06.2016 WO16082949**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2015 E 15750692 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 3224405**

(54) Título: **Composición aglutinante inorgánica que comprende fibras de poliolefina modificadas en superficie**

(30) Prioridad:

27.11.2014 EP 14195064

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.08.2020

(73) Titular/es:

CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH (50.0%)
Dr.-Albert-Frank-Str. 32
83308 Trostberg, DE y
VENETO NANOTECH S.C.P.A. (50.0%)

(72) Inventor/es:

MAGAROTTO, ROBERTA;
MORATTI, FRANCESCA;
MORO, SANDRO;
COLASUONNO, MARINO;
PATELLI, ALESSANDRO y
BARRAGAN, BRYAN ERICK

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

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

Composición aglutinante inorgánica que comprende fibras de poliolefina modificadas en superficie

La presente invención se refiere a composiciones aglutinantes inorgánicas que contienen fibras de poliolefina modificadas en superficie.

Los materiales de edificación y construcción basados en aglomerantes hidráulicos y no hidráulicos son ejemplos, donde se emplean fibras composite para modular las propiedades físicas de acuerdo con las necesidades específicas. El hormigón y el mortero son materiales relativamente frágiles, donde la resistencia a la tensión es típicamente mucho menor en comparación con la resistencia a la compresión del material. Por lo tanto, bajo circunstancias normales, el hormigón necesita ser reforzado, usualmente con barras de refuerzo de acero. Se ha vuelto cada vez más popular reforzar adicionalmente el hormigón o el mortero con fibras cortas distribuidas al azar de diversos tipos para satisfacer las necesidades de la industria de la construcción moderna. El objetivo principal no es solo aumentar la tenacidad (resistencia al agrietamiento), sino también mejorar la resistencia a la tensión (resistencia al agrietamiento) y la ductilidad de los materiales de construcción.

El mortero es una mezcla de agregados finos con cemento hidráulico, mientras que el hormigón además contiene agregados gruesos. El constituyente de cemento se usa como un material inorgánico sintético que forma la matriz en la que se incrustan los agregados. Las mezclas de hormigón y mortero también pueden contener puzolanas y otras mezclas, comúnmente utilizadas para usos convencionales y especiales, modificando así las propiedades físicas de las composiciones aglutinantes inorgánicas endurecidas y no endurecidas. El cemento típicamente incluye silicato de calcio cristalino anhidro (C_3S y C_2S), cal y alúmina. En presencia de agua, los silicatos reaccionan para formar hidratos e hidróxido de calcio. La estructura endurecida del cemento depende de una naturaleza tridimensional y una disposición compleja de los cristales recién formados que depende intrínsecamente de las cantidades de los ingredientes, el tiempo de curado y la composición de los agregados de hormigón. En el curso del proceso de endurecimiento, la contracción plástica, química o de deshidratación puede crear vacíos que causan defectos y grietas por contracción. Además, el ataque de sulfato en el hormigón y el mortero a menudo es la causa de la presión interna que produce grietas en el material y, en consecuencia, desestabiliza las estructuras hechas de tal material.

En el proceso de contrarrestar defectos potenciales, se han introducido fibras en composiciones aglutinantes inorgánicas para reforzar las matrices finales. La resistencia de la unión de la interfaz gobierna muchas propiedades de composite importantes, tales como la resistencia global del composite, la ductilidad, la propiedad de absorción de energía, etc. Se han utilizado una variedad de fibras, naturales y sintéticas, en composiciones aglutinantes inorgánicas para aumentar la estabilidad de los elementos estructurales resultantes hechos, por ejemplo, de mezclas de hormigón. Ejemplos de tales fibras son materiales naturales, tales como fibras a base de celulosa, como algodón, viscosa, cáñamo, yute, sisal, abacá, bambú, celulosa, celulosa regenerada (por ejemplo, Lyocell®), materiales sintéticos como poliamida, poliéster, poliacrilonitrilo, polipropileno, polietileno, alcohol polivinílico, aramida, poliolefinas, pero también materiales inorgánicos a base de minerales o metales como carbono, vidrio, lana mineral, basalto, óxido de cerámica y acero.

Las fibras de diversas formas y tamaños producidas a partir de tales materiales se usan como estabilizadores y elementos de refuerzo, por lo que las fibras de acero se usan comúnmente para la mayoría de las aplicaciones. Sin embargo, el acero introduce el problema de la corrosión en las composiciones cementosas. Ejemplos de fibras sintéticas comúnmente utilizadas son polipropileno, polietileno y alcohol polivinílico, todos los cuales sufren uno o más problemas, tal como un alto costo (por ejemplo, alcohol polivinílico), baja tenacidad o baja unión interfacial (por ejemplo, polipropileno).

Una limitación en el uso de la mayoría de las fibras como agentes de refuerzo es el resultado de la baja resistencia al desprendimiento basada en una mala humectabilidad y adhesión a la matriz (baja unión interfacial) y al material cementoso. La falla del hormigón reforzado con fibra se debe principalmente al desprendimiento o desunión de la fibra. Por lo tanto, la falla del hormigón reforzado con fibra no ocurrirá repentinamente después del inicio de una grieta. Dado que la unión de las fibras a la matriz es principalmente mecánica, la literatura indica que para obtener una buena adhesión entre la fibra y el material de la matriz, usualmente es necesario llevar a cabo pretratamientos químicos o físicos. Se conoce y describe una variedad de mecanismos en la literatura y se emplea para aumentar la unión interfacial de fibras a composiciones aglutinantes inorgánicas (Li V.C. et al., Advanced Cement Based Materials, 1997, Vol.6, 1-20). Aumentar el área de superficie de la fibra es, por ejemplo, una forma de aumentar el área de interacción entre la fibra y la matriz. Este aumento en el área de superficie mejora la unión mecánica a la matriz y, por ejemplo, se puede lograr mediante procedimientos de fibrilación. Además, se han utilizado modulaciones de la superficie de las fibras que conducen a la mejora de la interacción matriz-fibra y la unión mecánica, tal como la torsión, el repujado, el engarzado y la introducción de ganchos en las fibras,

Otros medios de modificación de superficie también conducen a una mejora de la adhesión entre la fibra y la matriz. El tratamiento con plasma de, por ejemplo, fibras de polipropileno con $SiCl_4$ se utiliza para introducir grupos polares en la superficie, aumentando así la reactividad y la humectabilidad de la fibra (documento US 5.705.233). Esto conduce a una mejor compatibilidad y unión a la matriz cementosa y, en última instancia, da como resultado una mayor

resistencia al desprendimiento de las fibras respectivas. Sin embargo, es probable que los iones cloruro, residuales después del tratamiento con plasma, inicien la corrosión del acero en matrices cementosas que contienen acero.

El documento WO 97/32825 divulga procesos para mejorar la resistencia de unión de una matriz de cemento que incluye fibras de refuerzo. Las fibras de refuerzo son producidas por un tratamiento con plasma que emplea un gas excitable. Sin embargo, las fibras tratadas con plasma sufren la desaparición del efecto de refuerzo del tratamiento con plasma con el tiempo.

Se han desarrollado técnicas especiales para aumentar la unión mecánica a la matriz y asegurar propiedades de composite ventajosas. La geometría de la fibra influye en el enlace entre la fibra y la estructura de la matriz, por ejemplo, las fibras de forma tridimensional demuestran propiedades de unión mejoradas (Naaman A.E., Mcgarry F.J., Sultan, J.N. - Developments in fiber-reinforcements for concrete, Technical Report, R 72-28, School of Engineering, MIT, May 1972 p. 67).

Las fibras sintéticas ofrecen un número de ventajas como agentes de refuerzo en el hormigón. Presentan un alto módulo elástico y son baratos. El documento EP 0225036 divulga un método para hacer que las fibras de polipropileno sean antiestáticas y, por lo tanto, aumente la hidrofilicidad, por lo que se mejora la integración de las fibras en la matriz y la distribución uniforme. Además se divulgan métodos para mejorar las propiedades de integración de fibras de polipropileno mediante corrugado, rugosidad o conformación perfilada de las fibras.

Sarmadi, A. and Ying, T. ("Hexamethyldisiloxane (HMDSO) Plasma Surface Modification and Grafting of Polypropylene Fabrics", 11th International Symposium on Plasma Chemistry, Loughborough, Reino Unido, agosto de 1993) describieron el uso de plasma de hexametildisiloxano en el tratamiento de fibras de polipropileno. Se encontró que las fibras tratadas con plasma mostraron una absorción de agua menor que las fibras no tratadas. En otras palabras, las fibras tratadas con plasma HMDSO exhiben una mayor hidrofobicidad de las fibras de polipropileno. Además, R. Mahlberg et al. (Int. J. Adhes. Adhes. 1998, 18, 283-297) describieron el tratamiento de los lignocelulósicos con plasma de hexametildisiloxano, dando como resultado un aumento de la hidrofobicidad del material tratado. Sin embargo, el aumento de la hidrofobicidad de las fibras no es deseable para su uso en composiciones cementosas.

Los documentos US 2009/0305038 y JP H05 132345 divulgan fibras orgánicas funcionalizadas en la superficie que son útiles para reforzar las composiciones aglutinantes inorgánicas. Las fibras se funcionalizan mediante estiramiento, tratándolas en un entorno de gas controlado, tal como un plasma, y luego poniéndolas en contacto con una solución que comprende un agente de encolado (US 2009/0305038) o tratándolas por irradiación con haz de electrones (JP H05 132345).

A pesar de las medidas empleadas para aumentar la unión de las fibras a la matriz, la utilización de tipos de fibras individuales todavía es limitada debido a que para aplicaciones exigentes y de alta tecnología la resistencia a al desprendimiento respectivo sigue siendo baja e insuficiente para satisfacer las necesidades del material de hormigón de alto rendimiento. Además, las técnicas individuales disponibles están restringidas a ciertos materiales de fibra, por ejemplo únicamente a fibras en base a minerales o en base a polímeros. La hidrofobicidad de una variedad de fibras, por ejemplo, y la baja humectabilidad respectiva y, por lo tanto, la baja adhesión a una matriz de cemento es uno de los principales problemas que impiden el uso generalizado y a gran escala de material polimérico barato tal como el polipropileno.

El problema subyacente a la invención es proporcionar fibras de poliolefina con características de unión mejoradas a las composiciones químicas de construcción, tales como las composiciones de aglutinante hidráulico. Un problema adicional subyacente a la invención es proporcionar fibras de poliolefina con una resistencia al desprendimiento mejorada en composiciones aglutinantes hidráulicas y composiciones aglutinantes hidráulicas que contienen fibras de poliolefina con una resistencia a la tensión residual mejorada, así como un método para preparar composiciones aglutinantes hidráulicas reforzadas.

Estos problemas se resuelven mediante una composición aglutinante inorgánica que contiene fibras de poliolefina modificadas en superficie obtenibles mediante un proceso que comprende las etapas de a) un pretratamiento de las fibras de poliolefina poniendo en contacto las fibras de poliolefina con un gas eléctricamente excitable en un reactor de plasma para obtener fibras de poliolefina con grupos polares en la superficie (proceso de grabado) y b) tratamiento con plasma de las fibras de poliolefina en presencia de un compuesto de siloxano gaseoso o silazano (proceso de deposición).

Breve descripción de los dibujos:

La Figura 1 muestra los resultados de las pruebas de desprendimiento de fibras individuales de fibras de polipropileno no tratadas en comparación con las fibras de polipropileno modificadas en superficie. (E = proceso de grabado, D = proceso de deposición, E + D = proceso de grabado + proceso de deposición)

La Figura 2 muestra una comparación de los desarrollos de resistencia a la tensión de composiciones aglutinantes hidráulicas que contienen fibras de polipropileno no tratadas o fibras de polipropileno modificadas en superficie y una mezcla de hormigón 1. (E+D = proceso de grabado + proceso de deposición)

La Figura 3 muestra una comparación de los desarrollos de resistencia a la tensión de las composiciones de aglutinante hidráulico que contienen fibras de polipropileno no tratadas o fibras de polipropileno modificadas en superficie y una mezcla de hormigón 2. (E+D = proceso de grabado + proceso de deposición)

La Figura 4 muestra el desarrollo promedio de tenacidad a la flexión bajo desviación continua de composiciones aglutinantes hidráulicas que contienen fibras de polipropileno no tratadas o fibras de polipropileno modificadas en superficie. (E+D = proceso de grabado + proceso de deposición)

La figura 5A es una vista superior de una realización de fibra con un patrón de gofrado inclinado desde el eje longitudinal de la fibra y con el patrón de gofrado del lado inferior paralelo al patrón de gofrado del lado superior.

La figura 5B es una vista en sección de la fibra tomada de la figura 5A e ilustra el perfil de onda cuadrada presente en las superficies superior e inferior de la fibra.

La figura 5C es una vista en sección de la fibra tomada de la figura 5A e ilustra la altura (pe) del relieve y las secciones transversales nominales de la fibra.

La Figura 6A es una vista superior de una realización de fibra con un patrón de gofrado inclinado desde el eje longitudinal de la fibra y con el patrón de gofrado del lado inferior perpendicular al patrón de gofrado del lado superior.

La figura 6B es una vista en sección de la fibra tomada de la figura 5A e ilustra el perfil de onda cuadrada presente en las superficies superior e inferior de la fibra.

La figura 6C es una vista en sección de la fibra tomada de la figura 5A e ilustra la altura (pe) del relieve y las secciones transversales nominales de la fibra.

La figura 7A es un dibujo en corte de una realización de una máquina de gofrado que ilustra el proceso de remodelación mecánica de un filamento de plástico que pasa entre dos rodillos de gofrado.

La figura 7B es una vista ampliada del área indicada en la figura 7A e ilustra la vista lateral de los rodillos de gofrado.

Figure 7B is an enlarged view of the area indicated in Fig. 7A and illustrating the side view of the embossing rolls.

La figura 7C es una vista superior de un rodillo de gofrado.

La figura 8 es una sección transversal a través de una fibra rectangular que tiene bordes redondos.

Realizaciones

Los problemas se resuelven con las características técnicas de la reivindicación independiente. Las reivindicaciones dependientes se refieren a realizaciones preferidas.

Fibras de poliolefina adecuadas para la invención.

Las fibras están hechas de poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, copolímeros de los mismos y mezclas de tales fibras. Para el experto en la técnica, está claro que las fibras pueden incluir aditivos comunes tales como cargas, fibras de vidrio, compatibilizadores, modificadores, etc.

Se prefieren fibras de polipropileno o polietileno o fibras de copolímeros de las mismos, o mezclas de tales fibras. Los copolímeros pueden ser, por ejemplo, copolímeros estadísticos, alternos o de bloque. Las fibras a base de polipropileno son el tipo más común en el mercado y, usualmente, presentan un contenido de polipropileno superior al 80 % en peso. Es bien sabido en la técnica anterior que el polipropileno con bajo índice de flujo de fusión (MFI, determinado de acuerdo con ISO1133) es la materia prima preferible para lograr fibras de alta resistencia a la tensión mediante un proceso de estiramiento. Generalmente, los valores de MFI inferiores a 20 g/10 min son preferibles y los valores más preferibles son inferiores a 3 g/10 min.

Las fibras pueden tener cualquier sección transversal. Preferentemente, la sección transversal es rectangular, opcionalmente con esquinas redondeadas, redonda (circular) o elíptica. Se prefieren secciones transversales rectangulares o secciones transversales rectangulares con esquinas redondeadas. Las secciones transversales rectangulares tienen un eje Dmáx más largo que define el ancho y un eje Dmín más corto que es perpendicular al eje más largo que define el grosor de las fibras, ambos ejes que pasan a través del eje longitudinal central de las fibras y Dmáx son más grandes que Dmín. Dmáx también se refiere al eje principal (el mayor de los dos diámetros) de fibras que tienen una sección transversal ovalada o elíptica, mientras que Dmín también se refiere al eje menor (el menor de los dos diámetros) de fibras que tienen una sección transversal elíptica. Las fibras que tienen una sección transversal circular tienen un diámetro en el intervalo de 0,2 a 4 mm.

Pretratamiento

Las fibras de poliolefina modificadas en superficie comprendidas en la composición aglutinante inorgánica de la presente invención se obtienen mediante un proceso como se da en la realización 1. En una realización, la etapa a) comprende únicamente el tratamiento con plasma con un gas excitable eléctricamente y sin tratamiento mecánico. En una realización preferida, la etapa a) comprende tratamiento mecánico y tratamiento con plasma en presencia de un gas excitable eléctricamente. El orden de estas dos opciones de pretratamiento es variable. Sin embargo, se prefiere el tratamiento mecánico antes del tratamiento con plasma.

Antes del pretratamiento, las fibras de poliolefina se lavan, si se desea, en un disolvente orgánico, por ejemplo, un alcohol tal como alcohol isopropílico. Para este fin, las fibras se lavan, por ejemplo, en un baño ultrasónico a temperatura ambiente durante un tiempo apropiado, por ejemplo de 10 a 60 minutos, y luego se secan en un flujo de gas inerte, por ejemplo un flujo de nitrógeno, a temperatura ambiente o elevada temperatura antes de la etapa a).

Conformación mecánica

La conformación mecánica de las fibras de poliolefina es opcional y preferentemente se realiza antes de la etapa a). Para la conformación mecánica se utilizan filamentos de poliolefina que se cortan a la longitud deseada después del proceso de conformación mecánica. La conformación mecánica comprende preferentemente las técnicas de gofrado, corrugado y/o estiramiento, siendo preferido el estiramiento. Dichas técnicas también pueden aplicarse en combinación. En particular, las fibras se pueden estirar primero y luego gofrar y/o corrugar. Los métodos para gofrar, corrugar o estirar son convencionales y, por ejemplo, se divulgan en los documentos US 3956450, WO 2007/036058 A1 o DE 2927238 A1.

El gofrado y/o corrugado de las fibras de poliolefina da como resultado una superficie estructurada de las fibras. La estructuración de la superficie de las fibras de poliolefina, opcionalmente después del estiramiento de las fibras, puede efectuarse corrugando las fibras extrudidas por la fuerza mecánica aplicada alrededor del eje longitudinal, opcionalmente a temperaturas elevadas. Techno Plastic Srl fabrica un aparato adecuado para corrugar.

La estructuración de la superficie, opcionalmente después del estiramiento de las fibras, se efectúa preferentemente por medio de gofrado mecánico de las fibras. Dispositivos adecuados para gofrar fibras de poliolefina son, por ejemplo, calandrias con rodillos texturizados o dispositivos de corrugado para engranajes.

Las fibras que tienen secciones transversales rectangulares están preferentemente estructuradas en el lado más ancho, es decir, esos lados cuyo ancho está definido por Dmáx. La superficie de dichas fibras puede estructurarse en ambos lados o en uno de dichos lados. Las fibras pueden estructurarse en toda su longitud o en una parte de las mismas.

La conformación mecánica de las fibras mediante gofrado y las estructuras generadas por este tratamiento pueden caracterizarse por los parámetros (véase Fig. 5A-5B-5C y Fig.6A-6B-6C) longitud de fibra (fl), altura de gofrado (he), longitud de la unidad de gofrado (h), profundidad de gofrado (pe), desplazamiento (se) del gofrado entre las dos caras opuestas, ángulo (α) entre el gofrado y el eje longitudinal de la fibra, ángulo (β) entre el gofrado en dos caras opuestas de la fibra. El área(s) de sección transversal nominal de las fibras se define como el área de la sección de fibra de núcleo perpendicular al eje longitudinal como se indica en la figura 5C y la figura 6C (sección gris). sección transversal. La relación de gofrado (ER) se define como la relación de he a h. La figura 5A muestra una vista superior de una realización de una fibra que tiene gofrados inclinados desde el eje perpendicular al longitudinal por un ángulo α. En la cara inferior de la fibra, el gofrado es paralelo al gofrado en la cara superior. La figura 6A es una vista superior de una realización de una fibra que tiene gofrados en la cara inferior inclinada del gofrado en la cara superior en un ángulo β.

En las fibras de la invención, los valores de fl están, en general, en el intervalo de 10 a 60 mm y preferentemente de 40 a 55 mm. Preferentemente, los valores de Dmáx para fibras rectangulares, opcionalmente con esquinas redondeadas, están en el intervalo de 0,5 a 3 mm y más preferentemente de 0,8 a 1,5 mm. En general, los valores de Dmín para fibras rectangulares, opcionalmente con esquinas redondeadas, están en el intervalo de 0,2 a 1 mm y preferentemente de 0,4 a 0,8 mm. Preferentemente, los valores de Dmáx para fibras elípticas u ovales están en el intervalo de 0,5 a 3 mm y más preferentemente de 0,8 a 1,5 mm. En general, los valores de Dmín para fibras elípticas u ovales están en el intervalo de 0,2 a 1 mm y preferentemente de 0,4 a 0,8 mm. Preferentemente, los valores de Dmáx y Dmín respectivamente para fibras redondas están en el intervalo de 0,2 a 1 mm y más preferentemente de 0,4 a 0,8 mm. Preferentemente, los valores de he están en el intervalo de 0,4 a 2,3 mm y más preferentemente de 0,8 a 1,5 mm. En general, los valores de h están en el intervalo de 0,8 a 3 mm y preferentemente de 1,6 a 2 mm. Preferentemente, los valores de pe están en el intervalo de 0,03 a 0,12 mm y más preferentemente de 0,04 a 0,1 mm. En general, los valores de se están en el intervalo de 0 mm a igual al valor de h que caracteriza la unidad de gofrado. Preferentemente, los valores de α están en el intervalo de 0° a 60° y más preferibles en el intervalo de 40° a 50°. Los valores de β están en el intervalo de 0° a 2 α. En general, los valores de ER están en el intervalo de 0,4 a 0,85 y preferentemente de 0,5 a 0,8.

La conformación mecánica se puede realizar calandrando el filamento usando dos rodillos con patrones. La figura 7A es una ilustración esquemática ejemplar del proceso de calandrado y el equipo para llevarlo a cabo. Este tipo de equipo se usa comúnmente en la fabricación de bandas de fleje de plástico para embalaje (el equipo adecuado está

disponible comercialmente, por ejemplo, de Techno Plastic Srl). Un filamento continuo sin gofrado (a) pasa a través de la máquina de gofrado (c) donde dos rodillos (d, e) producen el filamento conformado (b). La distancia entre los rodillos se ajusta con precisión mediante los tornillos micrométricos (f, g). Para gofrar el filamento a una temperatura superior a la temperatura ambiente, se instala un dispositivo de calentamiento, tal como un horno eléctrico o una lámpara infrarroja, antes de la máquina de gofrado de tal manera que el filamento pase a través del dispositivo de calentamiento antes de entrar en la máquina de gofrado. La figura 7B muestra algunos detalles de los rodillos (c, d) que giran a la misma velocidad angular (ω) y producen un gofrado en el filamento (a, b). En la superficie de los rollos hay un patrón hecho de picos (e) y valles (f). Los rodillos y el patrón en la superficie están definidos por parámetros tales como el diámetro exterior (R1), la altura del relieve (h), la distancia angular entre dos picos (α), la longitud de los picos (g), la distancia entre los ejes giratorios de los rodillos (D) y el desplazamiento de fase (ϕ). La figura 7C es una vista superior de un rodillo (a) con una superficie con patrones hecha de una secuencia de picos (b) y valles (c) inclinados desde el eje de rotación en un ángulo de β.

Tratamiento con plasma

El contacto de las fibras de poliolefina con un gas excitable eléctricamente (etapa a)) y el tratamiento con plasma de las fibras de poliolefina en presencia de un compuesto de siloxano gaseoso o silazano se llevan a cabo en un dispositivo convencional adecuado para reacciones de plasma, por ejemplo en un reactor de plasma.

En general, la energía puede ser introducida en un reactor de plasma como energía eléctrica, especialmente por tensión de CC o tensión de CA de diferentes frecuencias, energía de radiación, particularmente introducida por microondas u ondas de radio, energía electromagnética o energía térmica. La energía suficiente para la generación de un plasma depende de las características del reactor de plasma y de los gases excitables utilizados, y la persona experta puede determinarla fácilmente. Se prefiere la introducción de energía en el reactor de plasma por microondas, ondas de radio o tensiones de CA o CC.

Para el tratamiento con plasma, se puede usar un plasma generado a presión atmosférica o un plasma al vacío generado bajo presión reducida. Se prefiere el uso de un plasma al vacío. Las presiones apropiadas para el tratamiento con plasma al vacío de fibras de poliolefina son superiores a 0,05Pa, por ejemplo de 0,1 a 100Pa, por ejemplo aproximadamente 1 Pa.

Las condiciones apropiadas para el tratamiento con plasma de fibras de poliolefina de acuerdo con la etapa a) con un gas excitable eléctricamente son las siguientes: Preferentemente, el gas excitable eléctricamente se selecciona de argón, oxígeno, nitrógeno, aire, amoníaco, dióxido de carbono, agua o mezclas de los mismos. Particularmente preferido es el uso de oxígeno o aire. El gas excitable eléctricamente se introduce en el reactor de plasma con un flujo de gas de, por ejemplo, 10 a 10000 sccm, preferentemente 20 a 1000 sccm, en particular 50 a 200 sccm. La potencia aplicada puede variar de 10 W a 30 kW, preferentemente de 50 W a 500 W. Como fuente de alimentación, se prefiere un generador de radiofrecuencia, que ofrece una frecuencia de, por ejemplo, 13,56 MHz. Como intervalo de tiempo para la etapa a) se prefiere 1 segundo a 1 minuto, en particular 1 segundo a 10 segundos, por ejemplo, se prefiere particularmente aproximadamente 5 segundos.

Dependiendo del gas excitable utilizado, se pueden introducir diferentes grupos polares en la superficie de las fibras de poliolefina, preferentemente grupos carbonilo, carboxilo, hidroxilo, amida, imida y/o nitrilo. En particular, se prefiere la generación de grupos hidroxilo mediante el uso de oxígeno, agua o aire como gas excitable eléctricamente.

Las condiciones apropiadas para el tratamiento con plasma de acuerdo con la etapa b) son las siguientes: Se introduce un compuesto de siloxano gaseoso o silazano en el reactor de plasma y se pone en contacto con las fibras de poliolefina obtenidas después de la etapa a) bajo condiciones de plasma. Para este propósito, el gas excitable eléctricamente y el compuesto de siloxano gaseoso o silazano se pueden mezclar antes de la introducción en el reactor o se introducen independientemente en el reactor. Preferentemente, ambas corrientes de gas se introducen independientemente y simultáneamente o posteriormente. El gas excitable eléctricamente se introduce en el reactor de plasma con un flujo de gas de, por ejemplo, 10 a 10000 sccm, preferentemente 20 a 1000 sccm, en particular 50 a 200 sccm. El compuesto de siloxano o silazano gaseoso se introduce en el reactor de plasma con un flujo de gas de, por ejemplo, 1 a 500 sccm, preferentemente 1 a 100 sccm, en particular 1 a 10 sccm. La proporción de ambos gases introducidos en el reactor puede variar de 1/1 a 1/20 (compuesto de siloxano o silazano/gas excitable eléctricamente), preferentemente de 1/5 a 1/15, en particular la proporción es aproximadamente 1/10. Como intervalo de tiempo para la etapa b) se prefiere 1 segundo a 30 minutos, en particular 1 segundo a 1 minuto, por ejemplo, se prefiere particularmente aproximadamente 30 segundos. La potencia aplicada puede variar de 10 W a 30 kW, preferentemente de 50 W a 500 W, dependiendo de la fuente de alimentación.

En general, el flujo de gas durante la etapa b) es mayor que el flujo de gas durante el tratamiento con plasma de acuerdo con el paso a), por ejemplo, mediante un factor de 1,1 a 5. Además, la potencia aplicada durante los tratamientos con plasma es nuevamente mayor para el tratamiento de acuerdo con la etapa b) en comparación con el tratamiento con plasma de acuerdo con la etapa a), por ejemplo, mediante un factor de 1,1 a 5.

El compuesto de siloxano gaseoso o silazano se puede seleccionar de siloxanos o silazanos lineales o cíclicos, mono o polialquilados o mezclas de los mismos. Preferentemente, el compuesto siloxano o silazano gaseoso se selecciona

del grupo que consiste en hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano decametiltetrasiloxano, dodecametilpentasiloxano, hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, tetrametilciclotetrasiloxano, tetraetoxisilano, tetrametildisiloxano, dimetildimetoxisilano, hexametildisilazan, trietoxifenilsiloxano o mezclas de los mismos, más preferentemente de hexametildisiloxano, hexametildisilazano, trimetoximetilsilano, decametilciclopentasiloxano o mezclas de los mismos. En particular, se usa hexametildisiloxano en la etapa (b).

El tratamiento de las fibras de poliolefina de acuerdo con la etapa b) da como resultado preferentemente la deposición de sílica sobre la superficie de la poliolefina. En particular, los compuestos de siloxano o silazano adecuados se convierten bajo condiciones de plasma que incluyen especialmente un gas excitable que contiene oxígeno, por ejemplo oxígeno, agua o aire, de manera que se oxidan especialmente grupos alquilo o metileno (por ejemplo, a CO_2 y agua) y el producto de oxidación del siloxano o silazano permanece en la superficie de las fibras de poliolefina mediante una reacción con los grupos polares introducidos mediante el tratamiento con plasma de acuerdo con la etapa a). Se supone que esto da como resultado un recubrimiento de sílica de las fibras de poliolefina mediante unión covalente entre la superficie de fibra y el recubrimiento de sílica (sin desear estar sujeto a esta suposición).

Composiciones aglutinantes inorgánicas

Se divulga además el uso de fibras de poliolefina modificadas en superficie como agentes de refuerzo en composiciones aglutinantes inorgánicas, en particular hidráulicas que ofrecen materiales de muy alta resistencia pero de peso reducido. La presente invención supera las limitaciones de unión observadas con materiales fibrosos poliméricos tales como polipropileno. Como resultado de las características de unión mejoradas, las composiciones aglutinantes que contienen fibras de poliolefina modificadas en superficie de la invención generalmente ofrecen resistencias a la tensión residuales de 30 a 40 % más altas que las composiciones producidas usando fibras de poliolefina no tratadas comparables.

Dichas composiciones aglutinantes pueden contener cemento, yeso, anhidrita, escoria, preferentemente escoria de alto horno granulada molida, cenizas volantes, polvo de sílica, metacaolín, puzolanas naturales, lutita de petróleo calcinada, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio. Se prefiere una composición aglutinante que contenga cemento, anhidrita, escoria, preferentemente escoria de alto horno granulada molida, cenizas volantes, polvo de sílica, puzolanas naturales, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio.

Adicionalmente preferida como composición aglutinante hidráulica es una composición cementosa que contiene cemento.

El cemento es un aglutinante hidráulico inorgánico y está definido por diversas normas nacionales y sistemas de clasificación, por ejemplo, según la Norma Europea EN 197 o la ASTM C150 que se utiliza principalmente en los Estados Unidos de América. Se puede usar cualquier tipo de cemento. El yeso como aglutinante no hidráulico comprende en este contexto todos los posibles portadores de sulfato de calcio con diferentes cantidades de moléculas de agua cristalina, como por ejemplo también hemihidrato, dihidrato, monohidrato o anhidrita de sulfato de calcio, incluidas las fases hidratadas o anhidras y polimorfos de los mismos.

Las composiciones aglutinantes, preferentemente suspensiones a base de cemento, también pueden contener cualquier componente de formulación utilizado típicamente en el campo de los materiales de construcción, antiespumantes, aireadores, retardadores de fraguado, reductores de contracción, polvos redispersables, aceleradores de endurecimiento, agentes anticongelantes, plastificantes, superplastificantes, agentes inhibidores de corrosión y/o antieflorescencia o mezclas de los mismos.

Las fibras de poliolefina modificadas en superficie están contenidas en una composición aglutinante preferentemente en una cantidad de 0,1 a 10 % del volumen total de la composición aglutinante, más preferentemente de 0,1 a 5 %, en particular aproximadamente 0,5 %. La longitud de las fibras adecuadas para su uso en composiciones aglutinantes hidráulicas es, en general, inferior a 100 mm, estando la longitud preferida en el intervalo de 10 a 60 mm, en particular de aproximadamente 40 mm.

Una ventaja de la invención es una composición aglutinante inorgánica reforzada con estructura que contiene las fibras de poliolefina modificadas en superficie como se describió anteriormente, siendo las fibras capaces de dotar una estabilidad mecánica mejorada combinada con una flexibilidad y ductilidad mejoradas y potenciadas. Las fibras de poliolefina modificadas en superficie no solo se pueden utilizar para mejorar o potenciar la flexibilidad y la ductilidad de las estructuras densas obtenidas después del fraguado de las composiciones de aglutinante hidráulico, sino que también pueden conferir propiedades mecánicas mejoradas a estructuras porosas o granos, tales como en tableros de yeso espumado. Las composiciones, materiales o estructuras que contienen fibras de poliolefina de la invención también se entiende que son composiciones, materiales o estructuras "reforzadas con fibras".

También se divulga un método para reforzar una composición aglutinante inorgánica que comprende las etapas que incorporan las fibras de poliolefina modificadas en superficie en una composición aglutinante hidráulica y curar la composición aglutinante hidráulica

Incorporar las fibras de poliolefina modificadas en la superficie en una composición aglutinante inorgánica significa mezclar las fibras con todos los demás ingredientes de dicha composición aglutinante en un recipiente apropiado. Los ingredientes se pueden mezclar en cualquier orden.

Los siguientes ejemplos son para ilustrar la invención sin limitarla:

Modificación de superficie de fibras de poliolefina.

La preparación de las fibras de poliolefina utilizadas en los siguientes ejemplos se realizó por extrusión en fusión, orientación, conformación mecánica y corte. El homopolímero de polipropileno llamado Isplen PP 020 G3E (fabricado por Repsol) se fundió en un extrusor de tornillo único configurado a una temperatura de 240 °C, y luego se extruyó a través de una matriz rectangular. El producto extrudido se enfrió y solidificó por inmersión en un baño de agua mantenido a una temperatura constante de 15 °C, y luego fue estirado por medio de rodillos rotados a diferentes velocidades a la relación de extensión deseada para aumentar la resistencia a la tensión final. El proceso de estiramiento se realizó mediante dos etapas de estiramiento diferentes. En la primera etapa de estirar el filamento, pasando a través de un horno eléctrico ajustado a una temperatura de 150 °C, se estiró con una relación de estiramiento de 9. En la segunda etapa de estirar el filamento, pasando a través de un horno eléctrico ajustado a una temperatura de 230 °C, se estiró a una relación de estiramiento de 1,7, por lo que la relación de estiramiento total de los dos procesos de estiramiento fue de 15,3. Después de las etapas de estiramiento, el filamento se condujo a una máquina de gofrado con dos rodillos giratorios donde la superficie del filamento se formó a temperatura ambiente. Los dos rollos fueron definidos por los siguientes parámetros: el diámetro exterior (Fig.7B-R1) fue de 66,6 mm, la altura del relieve (Fig.7B-h) fue de 0,2 mm, la distancia angular entre dos picos (Fig.7B -α) fue de 3°, la longitud de los picos (Fig.7B-g) fue de 0,90 mm, la distancia entre los ejes giratorios de los rodillos (Fig.7B-D) fue de 133,7 mm, el desplazamiento de fase (Fig.7B -ϕ) fue de 0,5° y el patrón del eje se inclinó desde el eje de rotación en un ángulo de 45° (Fig. 7C-β). Estos rodillos produjeron un patrón de gofrado como el ilustrado en la Fig. 6A, Fig. 6B y Fig. 6C. Después del proceso de gofrado, el filamento se condujo a una máquina de corte donde el filamento se cortó en fibras que tenían una longitud de 52 mm. Las fibras resultantes tenían una resistencia a la tensión de aproximadamente 500 MPa determinada de acuerdo con el estándar EN 14889-2. Los valores de los parámetros que definen la forma geométrica de las fibras se determinaron por microscopía óptica de acuerdo con la norma EN 14889-2. El ancho de la fibra (Fig. 6A-Dmáx) fue de 1,22 mm, el grosor de la fibra (Fig. 6B-Dmín) fue de 0,55 mm, la altura del gofrado (Fig. 6B-he) fue de 0,90 mm, la longitud de la unidad de gofrado (Fig. 6B-h) fue de 1,74 mm, la profundidad de gofrado (Fig. 6C-pe) fue de 0,04 mm, el desplazamiento (Fig. 6B-se) fue de 0,30 mm, el ángulo (Fig. 6A-α) fue de 45° y ángulo (Fig. 6A-β) fue de 90°. El valor de la tasa de gofrado (ER) fue de 0,52.

Ejemplo 1

Las fibras de polipropileno obtenidas como se describió anteriormente se lavaron en alcohol isopropílico en un baño ultrasónico a temperatura ambiente durante 15 minutos. Posteriormente, las fibras se secaron en un flujo de nitrógeno a temperatura ambiente durante 60 minutos. Se cargó un reactor de plasma (recubrimientos Barrel producidos por Thin Films srl) con las fibras de polipropileno lavadas y secas (50 g) y el reactor de plasma se evacuó a una presión de 5 x 10^{-3} mbar. En la primera etapa, las fibras de polipropileno se trataron con un flujo de oxígeno bajo las siguientes condiciones:

Flujo de oxígeno:	20 sccm
Potencia de RF:	50 W
Tiempo de tratamiento:	30 min
Velocidad de rotación:	20 rpm
Frecuencia:	13,56 MHz

Para la segunda etapa del tratamiento, la potencia de RF se elevó hasta 100 W, el flujo de oxígeno se ajustó a 35 sccm y se introdujo un flujo adicional de hexametildisiloxano (3,5 sccm) en el reactor de plasma que contiene las fibras de polipropileno. Los parámetros adicionales del proceso para la segunda etapa del tratamiento fueron:

Tiempo de tratamiento:	30 min
Velocidad de rotación:	20 rpm
Frecuencia:	13,56 MHz

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

Las fibras de polipropileno obtenidas como se describió anteriormente se lavaron y secaron como se describe en el ejemplo 1. Un reactor de plasma como se usó en el ejemplo 1 se cargó con las fibras de polipropileno lavadas y secas (50 g) y luego se evacuó a una presión de 5 x 10^{-3} mbar . Las fibras de polipropileno se trataron con un flujo de oxígeno bajo las siguientes condiciones:

Flujo de oxígeno:	20 sccm
Potencia de RF:	50 W
Tiempo de tratamiento:	30 min
Velocidad de rotación:	20 rpm
Frecuencia:	13,56 MHz

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)

Las fibras de polipropileno obtenidas como se describió anteriormente se lavaron y secaron como se describe en el ejemplo 1. Un reactor de plasma como se usó en el ejemplo 1 se cargó con las fibras de polipropileno lavadas y secas (50 g) y se evacuó a una presión de 5 x 10^{-3} mbar. Las fibras de polipropileno se trataron bajo las siguientes condiciones:

Flujo de oxígeno:	35 sccm
Flujo de hexametildisiloxano:	3,5 sccm
Potencia de RF:	50 W
Tiempo de tratamiento:	30 min
Velocidad de rotación:	20 rpm
Frecuencia:	13,56 MHz

Pruebas de desprendimiento de fibra individual

Las tres fibras de polipropileno tratadas con plasma de los Ejemplos 1-3 y una fibra de polipropileno no tratada se probaron en una prueba de desprendimiento de fibra única. Para este propósito, se preparó una composición de mortero con los siguientes ingredientes y los equivalentes respectivos mezclando:

CEM I 52.5 R Cementerie Monselice	1,0 equivalentes
CEN-Normsand DIN 196	3,0 equivalentes
Relleno de piedra caliza Cremaschi	0,2 equivalentes
Master Glenium® SKY 623	1,2 % (en peso de cemento)
MasterMATRIX® 150	0,9 % (en peso de cemento)
Agua	0,5 equivalentes

Dicha composición de mortero se rellenó en un cubo de plástico (7 cm^3) y una fibra individual de cada uno de los Ejemplos 1 a 3 o la muestra de fibra de polipropileno no tratada se embebió a una longitud de 15 mm. Mediante este procedimiento, diez especímenes para cada muestra de fibra (Ejemplo 1, 2, 3, sin tratar) fueron moldeados y curados durante 28 días en un cuarto de acondicionamiento (Temperatura = 21 ± 1 °C, humedad relativa> 95 %). Cada una de las muestras se fijó en la máquina de prueba electromecánica Instron 3344 y la prueba de desprendimiento se realizó a una taza de desplazamiento constante. Los datos para el desplazamiento de la cruceta y la carga aplicada se recolectaron y resumieron en la figura 1.

Las fibras de los ejemplos 2 y 3 mostraron el mismo comportamiento que la fibra no tratada, no se detectó ninguna mejora. En contraste, la carga máxima para la fibra del Ejemplo 1 fue aproximadamente un 40 % mayor que la de la fibra no tratada y la de los Ejemplos 2 y 3.

Evaluación de resistencia a la tensión residual

Se comparó la resistencia a la tensión residual de diferentes composiciones de hormigón que contenían una de las fibras de polipropileno modificadas en superficie de los ejemplos 1 a 3 o fibras de polipropileno no tratadas. La base para las composiciones de hormigón empleadas en estas mediciones fueron las mezclas de mortero de acuerdo con la tabla 1:

Tabla 1: Mezclas de mortero 1 y 2.

	Mix 1*	Mix 2*
CEM II/A-LL 42,5 R Cementerie Monselice	1,0	-
CEM II/A-LL 42,5 R Colacem Gubbio	-	1,0
Mosole Crushed Sand 0/4	3,5	3,5
Mosole Crushed 8/12	1,8	1,8
Mosoie Crushed 12/19	1,0	1,0
MasterGlenium® SKY 623	0,4 % (en peso de cemento)	0,5 % (en peso de cemento)
Water	0,66	0,65
*equivalentes		

Las fibras de polipropileno de superficie modificada de los ejemplos 1 a 3 o las fibras de polipropileno no tratadas se introdujeron en las mezclas de la tabla 1 en una cantidad de 0,5 %, respectivamente, en base al volumen total de la composición resultante.

Las composiciones de hormigón se prepararon mezclando las materias primas en un mezclador planetario de 50 litros de carga máxima. Los materiales secos (incluidas las fibras) se mezclaron durante 30 segundos, introduciendo el 50 % de la cantidad total de agua. Luego se añadió cemento junto con el resto del agua y el superplastificante MasterGlenium® SKY 623 y la composición resultante se mezcló durante 1 minuto.

De cada composición de hormigón se prepararon nueve prismas con las dimensiones 15x15x60 cm. Los especímenes fueron desmoldeados después de 24 h y curados durante 28 días en un cuarto de acondicionamiento (T = 21 ± 1 °C, humedad relativa> 95 %). Las muestras se prepararon y probaron de acuerdo con la prueba de flexión de tres puntos (EN 14651). Los prismas se cortaron parcialmente por medio de una sierra que producía muescas de 12,5 mm en el tramo medio de los especímenes, lo que garantizaba la localización de la formación de grietas. El desplazamiento de la abertura de la boca de grietas se controló instalando un transductor de desplazamiento y se monitorizó la carga aplicada.

Los parámetros significativos para la caracterización de las diferentes composiciones de mortero son el Límite de Proporcionalidad (LOP) basado en la primera aparición de grietas y cuatro índices de resistencia a la tensión residual diferentes llamados f_{Rn}. Estos valores están relacionados con el estrés medido en diferentes desplazamientos de abertura de boca de grieta (CMOD):

- f_{R1} = carga a 0.5mm CMOD
- f_{R2} = carga a 1.5mm CMOD
- f_{R3} = carga a 2.5mm CMOD
- f_{R3} = carga a 3.5mm CMOD

En las tablas 2 y 3 se resumen los resultados para las dos mezclas de mortero que contienen las fibras de poliolefina tratadas de forma diferente o sin tratar:

Tabla 2: Mejora de la resistencia a la tensión residual en la mezcla de hormigón 1.

	Mezcla 1 que contiene fibras no tratadas	Mezcla 1 que contiene fibras del Ejemplo 2	Mezcla 1 que contiene fibras del Ejemplo 3	Mezcla 1 que contiene fibras del Ejemplo 1
LOP	4,52	4,15	4,32	4,35
f_{R1} (0,5mm CMOD)	0,95	0,96	0,98	**1,26**
f_{R2} (1,5mm CMOD)	0,95	0,94	0,98	**1,32**
f_{R3} (2,5mm CMOD)	1,02	1,01	1,10	**1,47**
f_{R4} (3,5mm CMOD)	1,00	1,01	1,11	**1,52**

Tabla 3: Mejora de la resistencia a la tensión residual en la mezcla de hormigón 2.

	Mezcla 2 que contiene fibras no tratadas	Mezcla 2 que contiene fibras del Ejemplo 2	Mezcla 2 que contiene fibras del Ejemplo 3	Mezcla 2 que contiene fibras del Ejemplo 1
LOP	4,71	4,65	4,32	4,69
f_{R1} (0,5mm CMOD)	1,43	1,44	1,45	**1,68**
f_{R2} (1,5mm CMOD)	1,29	1,32	1,34	**1,71**
f_{R3} (2,5mm CMOD)	1,26	1,33	1,41	**1,75**
f_{R4} (3,5mm CMOD)	1,21	1,32	1,40	**1,69**

Ambas mezclas 1 y 2 ofrecen valores de resistencia a la tensión más altos, cuando contienen las fibras del Ejemplo 1. Las fibras de los Ejemplos 2 o 3 o fibras de poliolefina no tratadas no muestran ninguna mejora de la resistencia a la tensión residual.

Para una aclaración adicional, véase la figura 2 y la figura 3 que muestran el desarrollo de la resistencia a la tensión residual bajo la abertura continua de grietas de la mezcla 1 que contiene fibra no tratada y la mezcla 1 que contiene

las fibras del Ejemplo 1 (figura 2) y el desarrollo de la resistencia a la tensión residual bajo la abertura continua de grietas de mezcla 2 que contiene fibra no tratada y mezcla 2 que contiene las fibras del Ejemplo 1 (figura 3).

Con el fin de demostrar que la adición de fibras a las mezclas de mortero 1 y 2 no afecta las propiedades del hormigón fresco, se llevó a cabo una prueba de asentamiento (de acuerdo con EN 12350-2) y mediciones del contenido de aire (de acuerdo con EN 12350-7). Para una comparación, véanse las siguientes tablas 4 y 5:

Tabla 4: Resultados de la prueba de asentamiento y la determinación del contenido de aire para la mezcla 1.

Mezcla 1 (0.5% de volumen de fibra)	Fibras del Ejemplo 2	Fibras del Ejemplo 3	Fibras del Ejemplo 1	Fibras no tratadas
Asentamiento (mm)	185	195	180	185
Contenido de aire (%)	2,1	2,2	2,3	2,2

Tabla 5: Resultados de la prueba de asentamiento y la determinación del contenido de aire para la mezcla 2.

Mezcla 2 (0.5% de volumen de fibra)	Fibras del Ejemplo 2	Fibras del Ejemplo 3	Fibras del Ejemplo 1	Fibras no tratadas
Asentamiento (mm)	180	195	190	195
Contenido de aire (%)	2,1	2,3	2,1	2,0

Mediciones de tenacidad a la flexión

Para la medición de la tenacidad a la flexión de las composiciones de hormigón de acuerdo con ASTM C 1550, se utilizó una mezcla de hormigón 3 con los ingredientes de la tabla 6:

Tabla 6: Ingredientes de la mezcla 3.

	Mezcla 3*
Cemento Tipo I/II	1,0
Sílica ahumada	0,1
9,5 mm (tamaño superior) Piedra caliza	1,1
Arena de lecho de rio	2,7
Glenium® 7500	1,1 % (b,w,c,)
Agua	0,41
**equivalentes*	

Se preparó una composición de hormigón mezclando las materias primas de la mezcla 3 en una mezcladora de 150 litros de carga máxima. Los materiales y fibras secas (fibras de poliolefina no tratadas o fibras del Ejemplo 1) en una cantidad de 0,55 % en base en el volumen total de la composición de hormigón se mezclaron durante 60 segundos, introduciendo así el 50 % de la cantidad total de agua. Luego se añadió cemento junto con el resto del agua y el superplastificante MasterGlenium® 7500 y la composición resultante se mezcló durante 1 minuto.

Nuevamente, las pruebas de asentamiento (de acuerdo con ASTM C 134) y la medición del contenido de aire (de acuerdo con ASTM C 231) de las composiciones de hormigón, a) Mezcla 3 que contiene fibras no tratadas o b) Mezcla

3 que contiene fibras del Ejemplo 1, mostraron que las propiedades de las composiciones de hormigón fresco no se ven afectadas.

De ambas composiciones de hormigón, se fundieron cuatro paneles redondos de 800 mm de diámetro y 70 mm. Los especímenes fueron desmoldeados después de 24 h y curados durante 28 días en un cuarto de acondicionamiento (T = 21 ± 1 °C, humedad relativa> 95 %). Las muestras se prepararon y probaron de acuerdo con la prueba de panel redondo de acuerdo con ASTM C 1550. Este método de prueba incluye la determinación de la tenacidad a la flexión de las composiciones de hormigón reforzado con fibra, expresada como absorción de energía en el intervalo posterior al agrietamiento. Por lo tanto, se utilizó un panel redondo apoyado en tres pivotes dispuestos simétricamente y sometidos a una carga puntual central. El rendimiento de los especímenes probados por este método se cuantificó en términos de la energía absorbida entre el inicio de la carga y los valores seleccionados de deflexión central.

La Figura 4 muestra el desarrollo promedio de la tenacidad a la flexión bajo desviación continua de las composiciones de hormigón a) y b):

El área bajo de la curva es mayor para la composición b) en comparación con el área bajo la curva resultante de la composición a). En particular, la mejora de la absorción de energía para la composición de hormigón b) es aproximadamente del 13 % en comparación con la composición de hormigón a).

REIVINDICACIONES

1. Una composición aglutinante inorgánica que contiene fibras de poliolefina modificadas en superficie obtenibles mediante un proceso que comprende las etapas de

a) un pretratamiento de las fibras de poliolefina mediante tratamiento con plasma con un gas excitable eléctricamente en un reactor de plasma para obtener fibras de poliolefina con grupos polares en la superficie y

b) tratamiento con plasma de las fibras de poliolefina con un gas excitable eléctricamente en presencia de un compuesto de siloxano gaseoso o silazano en un reactor de plasma.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que las fibras de poliolefina se seleccionan de fibras de polietileno, fibras de polipropileno, o fibras de copolímeros de las mismas, o mezclas de las mismas.

3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la relación de compuesto de siloxano gaseoso o silazano a gas eléctricamente excitable es de 1/1 a 1/20 (compuesto de siloxano o silazano/gas eléctricamente excitable).

4. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el gas excitable eléctricamente se selecciona de argón, oxígeno, nitrógeno, aire, amoníaco, dióxido de carbono, agua o mezclas de dos o más de los mismos.

5. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los grupos polares en la superficie de las fibras de poliolefina se seleccionan de grupos carbonilo, carboxilo, hidroxilo, amida, imida y/o nitrilo.

6. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto siloxano o silazano gaseoso se selecciona de siloxanos o silazanos lineales o cíclicos, mono o polialquilados o mezclas de los mismos.

7. La composición de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el compuesto gaseoso de siloxano o silazano se selecciona de hexametildisiloxano, hexametildisilazano, decametilciclopentasiloxano o mezclas de los mismos.

8. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tratamiento con plasma de las fibras de poliolefina en presencia de un compuesto de siloxano o silazano gaseoso se lleva a cabo de manera que los iones y radicales en el plasma tengan una energía de 0,1 eV a 100 eV.

9. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que antes del pretratamiento de acuerdo con la etapa (a) las fibras de poliolefina son conformadas de forma mecánica.

10. La composición de acuerdo con la reivindicación 10, en la que la conformación mecánica comprende gofrado, rizado, torsión y/o estiramiento.

11. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las fibras de poliolefina tienen una longitud de 10 a 60 mm, un ancho de 0,5 a 3 mm y un espesor de 0,2 a 1 mm.

Figura 1

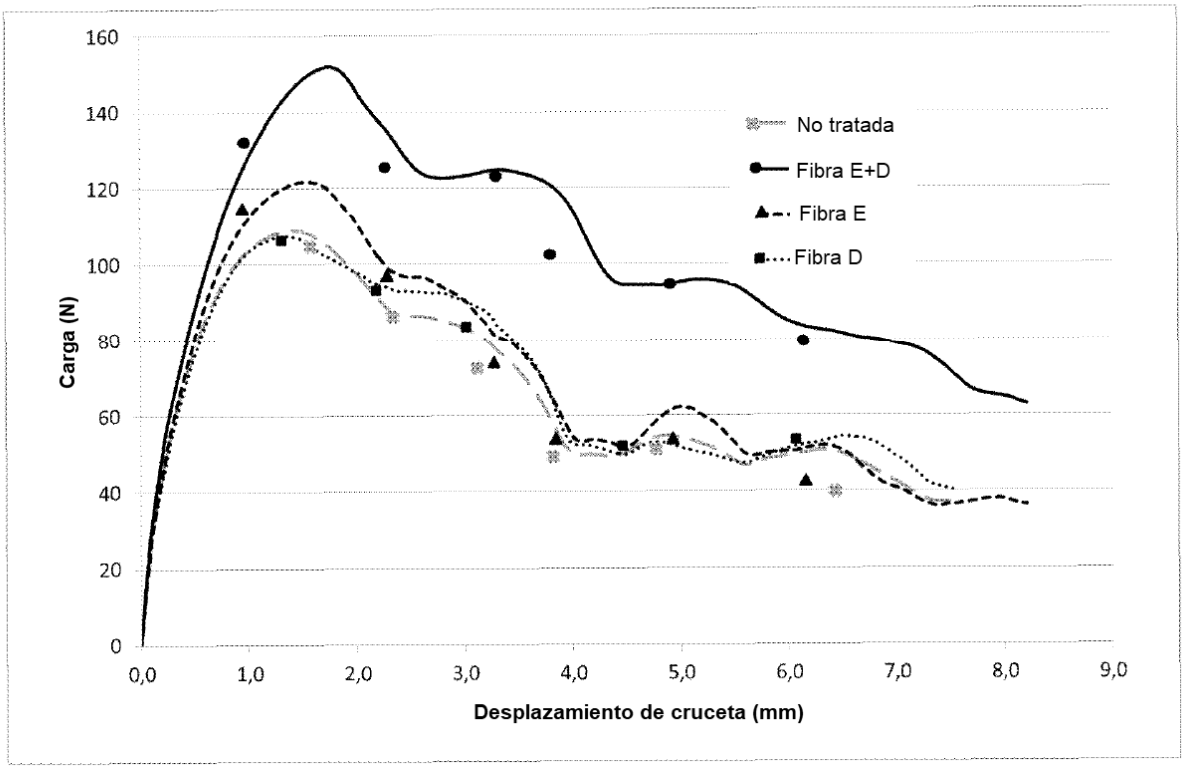

160
140
120
100
80
60
40
20
0
Carga (N)
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
7,0
8,0
9,0
Desplazamiento de cruceta (mm)
No tratada
Fibra E+D
Fibra E
Fibra D

Figura 2

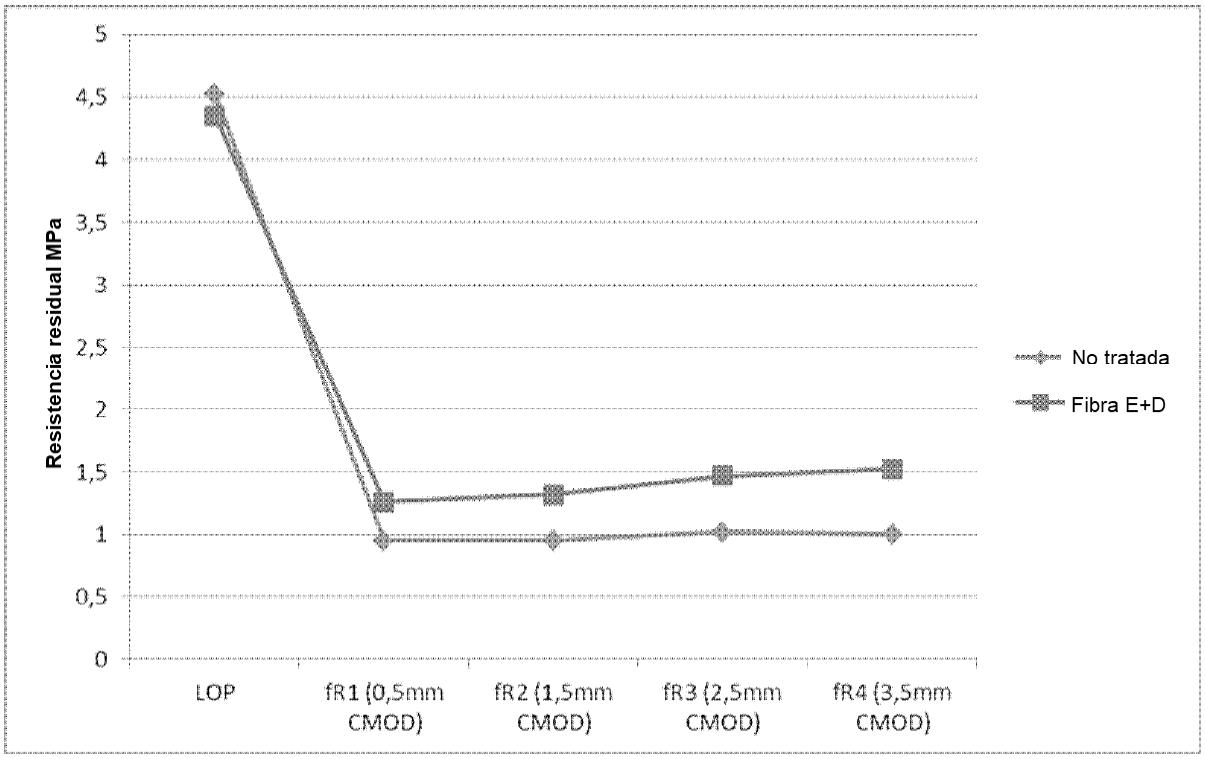

Resistencia residual MPa
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
LOP
fR1 (0,5mm CMOD)
fR2 (1,5mm CMOD)
fR3 (2,5mm CMOD)
fR4 (3,5mm CMOD)
No tratada
Fibra E+D

Figura 3

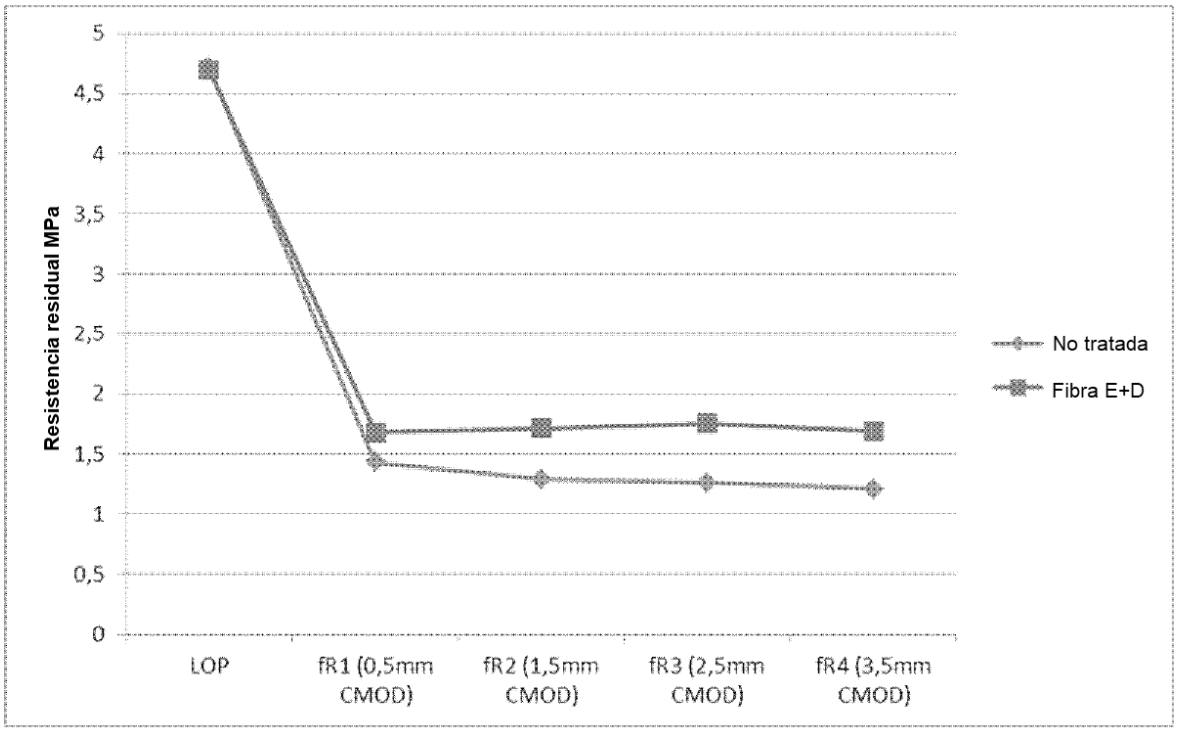

Resistencia residual MPa
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
LOP
fR1 (0,5mm CMOD)
fR2 (1,5mm CMOD)
fR3 (2,5mm CMOD)
fR4 (3,5mm CMOD)
No tratada
Fibra E+D

Figura 4

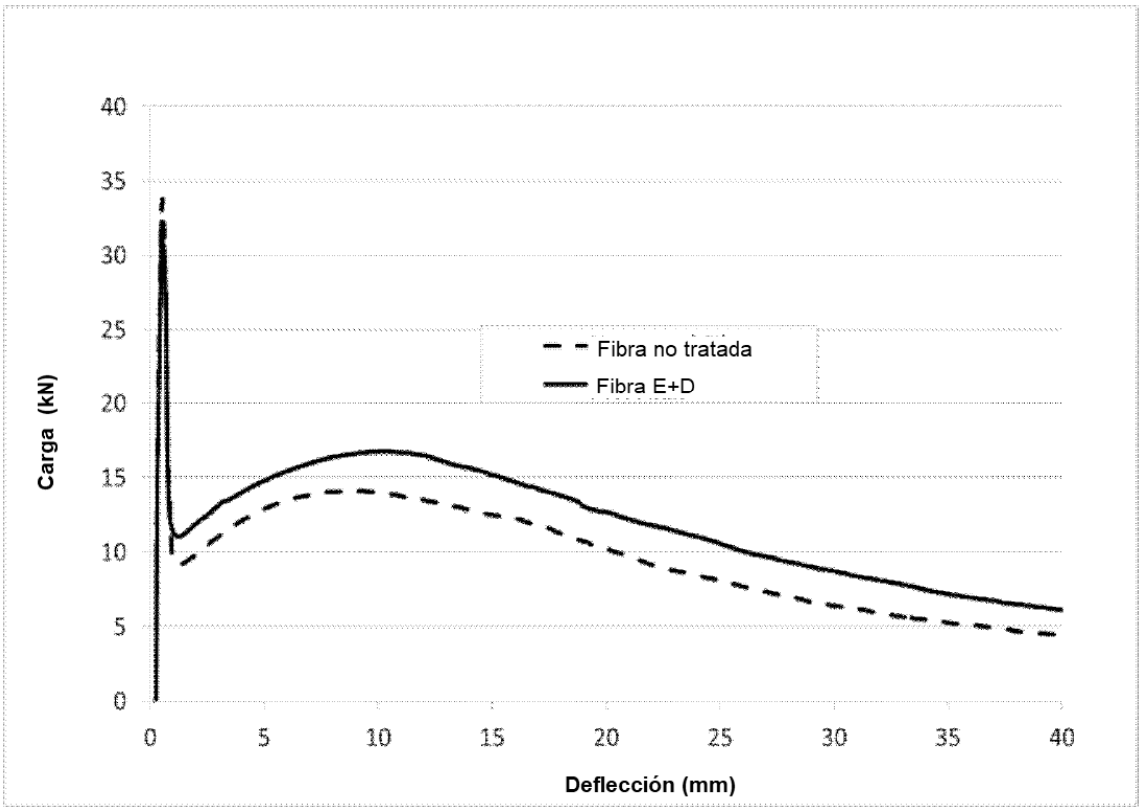

40
35
30
25
20
15
10
5
0
Carga (kN)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
Deflección (mm)
Fibra no tratada
Fibra E+D

Figura 5

Fig. 5A

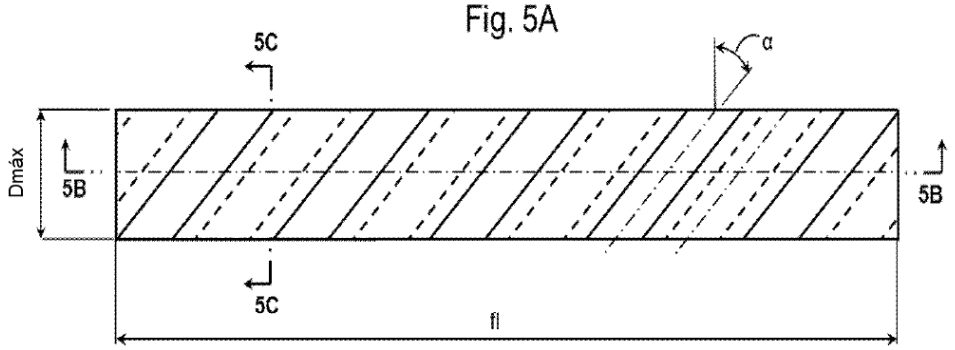


Fig. 5B

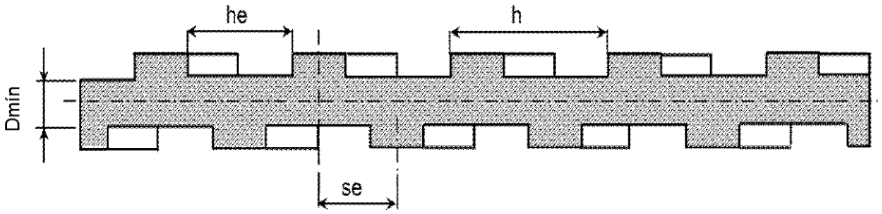


Fig. 5C

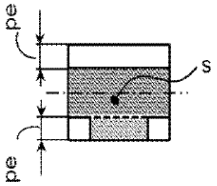


Figura 6

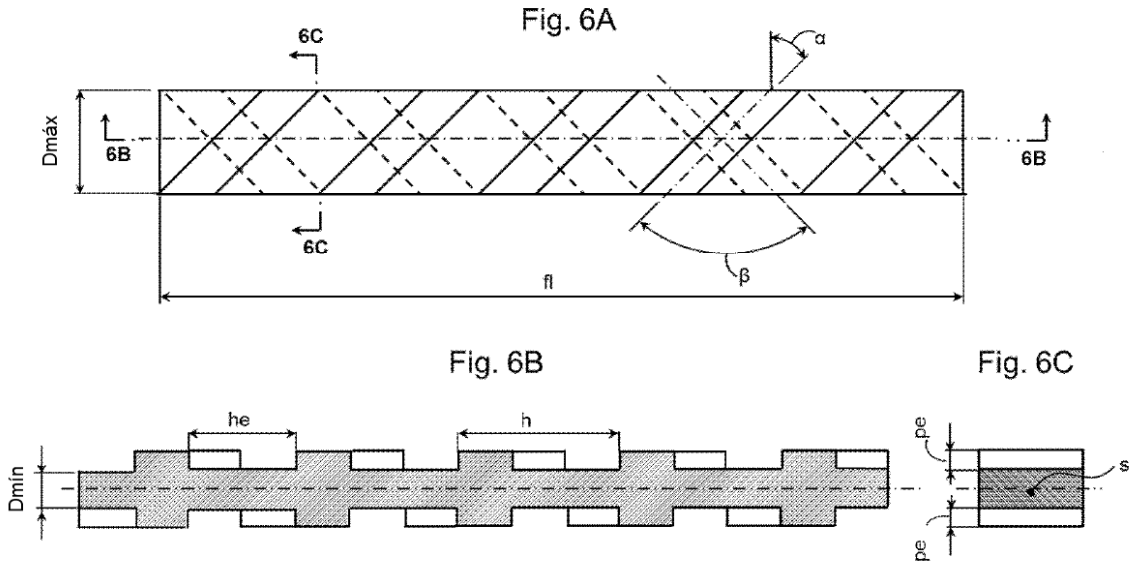


Figura 7

Fig. 7A

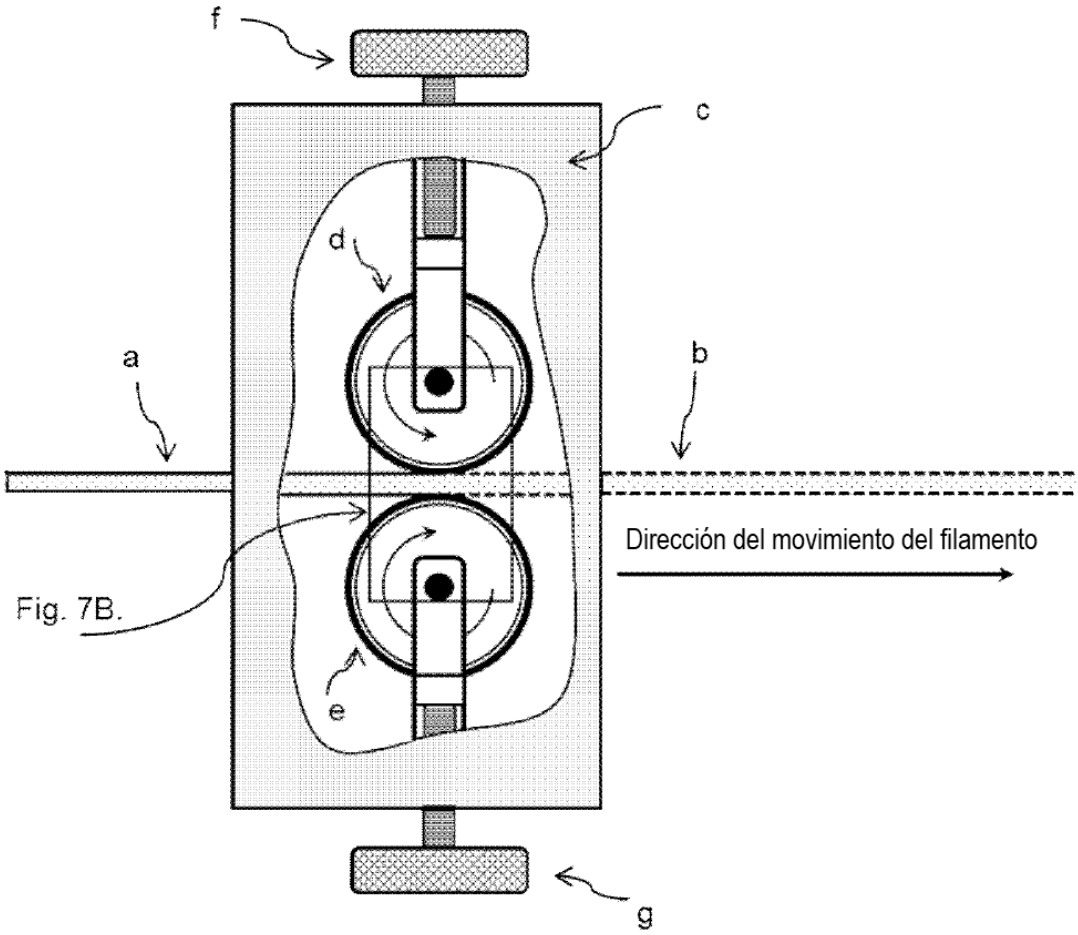


Fig. 7B

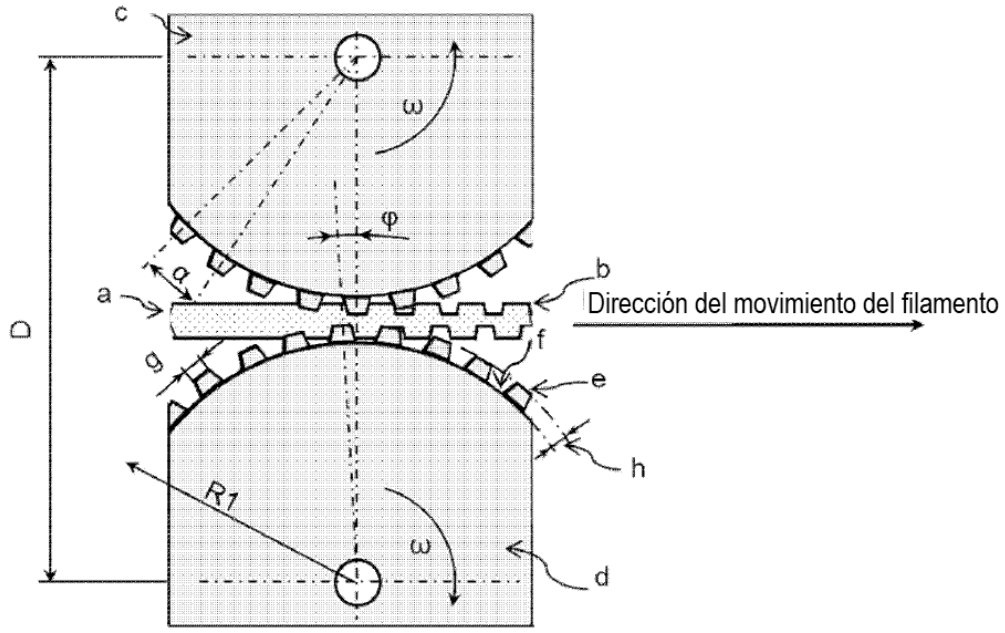
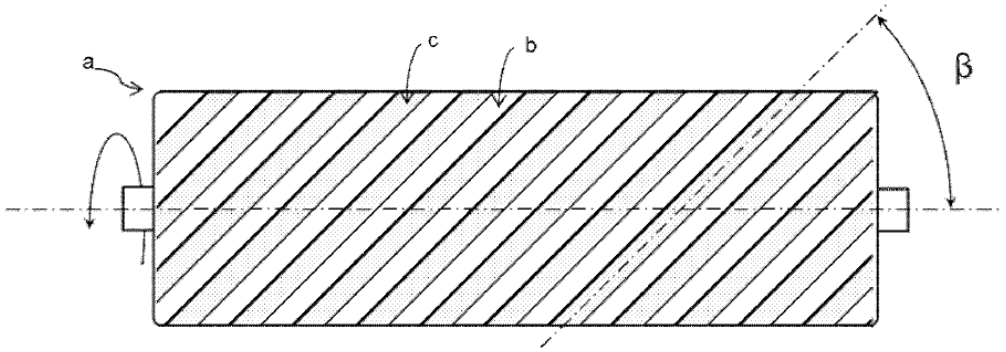


Fig. 7C



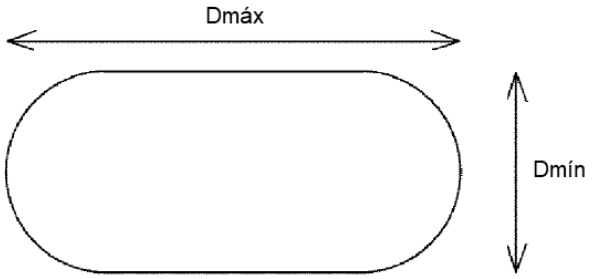


Fig. 8