

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C04B 16/06

C04B 20/10 D01F 8/06

E04C 5/07



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01811852.6

[43] 公开日 2003 年 8 月 27 日

[11] 公开号 CN 1438974A

[22] 申请日 2001.6.14 [21] 申请号 01811852.6

[30] 优先权

[32] 2000.6.28 [33] US [31] 60/214,643

[86] 国际申请 PCT/US01/19049 2001.6.14

[87] 国际公布 WO02/00566 英 2002.1.3

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.27

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 A·J·皮茨科

K·B·小斯图尔特 H·P·雷迪

杨伟豪 S·M·艾伦

T·A·摩根

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程 伟

权利要求书 3 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 塑性纤维改良混凝土

[57] 摘要

一种混凝土制品，其包括含有强化纤维的混凝土，其中至少 50% 的强化纤维只在强化纤维的一端或两端磨损，通过将混凝土、水和强化纤维混合足够的时间以磨损至少 50% 的纤维的末端，并且固化上述混合物来形成混凝土制品。纤维可以是一种强化纤维，其包括至少两种粘合在一起的单纤维，单纤维包括一种聚合物型芯和一种聚合物鞘，聚合物鞘包括熔融-磨损聚合物，这样当与无机微粒混合时，强化纤维主要只在纤维的一端或两端发生磨损。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种强化纤维，其包括至少两个粘合在一起的单纤维，其中单纤维包括一种聚合物型芯，聚合物型芯至少被一种聚合物鞘部分地包绕，其中聚合物鞘包括一种熔解温度比聚合物型芯低的熔融-磨损聚合物，这样当与无机微粒混合时，强化纤维主要只在纤维的一端或末端
5 磨损。
2. 如权利要求 1 所述的强化纤维，其中当与混凝土和水混合时，至少 60%的强化纤维只在末端磨损。
3. 如权利要求 2 所述的强化纤维，其中混合时间为至少 5 分钟到至多 20 分钟。
- 10 4. 如权利要求 1 所述的强化纤维，其中型芯聚合物是熔体流动速率为 4 到 20 的聚丙烯。
5. 如权利要求 4 所述的强化纤维，其中型芯聚合物是熔体流动速率为 8 到 16 的聚丙烯。
- 15 6. 如权利要求 1 所述的强化纤维，其中熔融-磨损聚合物是低密度聚乙烯，乙烯苯乙烯共聚物，用顺丁烯二酐接枝的低密度聚乙烯，顺丁烯二酐接枝聚丙烯，乙烯丙烯酸共聚物，乙烯-异丁烯酸或它们的组合物。
7. 如权利要求 5 所述的强化纤维，其中熔融-磨损聚合物是乙烯丙烯酸共聚物或乙烯苯乙烯共聚物。
- 20 8. 如权利要求 6 所述的强化纤维，其中所述 FF 聚合物是熔体指数从 5 到 35，密度从 0.9 克/立方厘米到 0.965 克/立方厘米的聚乙烯或它们的组合物。
9. 如权利要求 1 所述的强化纤维，其中所述鞘包含一种机械活性剂聚合物。

10. 如权利要求 9 所述的强化纤维，其中所述机械活性剂聚合物是尼龙，聚乙烯醇，热塑性羟基-官能化聚醚或聚酯或它们的组合物。

11. 一种强化纤维，其包括聚丙烯型芯聚合物，其中聚丙烯型芯聚合物被鞘至少部分地包绕，鞘包括熔解温度比聚丙烯型芯低的熔融/磨损聚合物，其中熔融/磨损聚合物选自低密度聚乙烯，用顺丁烯二酐接枝的低密度聚乙烯，乙烯-苯乙烯共聚物，熔体指数从 5 到 35 且密度从 0.9 克/立方厘米到 0.965 克/立方厘米的聚乙烯，乙烯丙烯酸共聚物或它们的组合物。

12. 如权利要求 11 所述的强化纤维，其中所述熔融/磨损聚合物是乙烯丙烯酸共聚物。

13. 一种混凝土制品，其包括含强化纤维的混凝土，其中至少 50%的强化纤维在强化纤维的一端或末端磨损。

14. 一种混凝土制品，其包括含如权利要求 1 所述的强化纤维的混凝土，其中至少 60%的强化纤维在强化纤维的一端或末端磨损。

15. 一种混凝土制品，其包括含如权利要求 11 所述的强化纤维的混凝土，其中至少 50%的强化纤维仅在强化纤维的一端或末端磨损。

16. 如权利要求 13 所述的混凝土制品，其中至少 60%的强化纤维仅在强化纤维的一端或末端磨损。

17. 如权利要求 16 所述的混凝土制品，其中至少 75%的强化纤维仅在强化纤维的一端或末端磨损。

18. 如权利要求 15 所述的混凝土制品，其中至少 75%的强化纤维仅在强化纤维的一端或末端磨损。

19. 一种制备混凝土制品的方法，该方法包括将混凝土，水和强化纤维混合足够的时间以磨损至少 50%的强化纤维的一端或末端，并且固化混合物，从而形成混凝土制品。

20. 如权利要求 19 所述的制备混凝土的方法，其中所述强化纤维

维包括至少两个粘合在一起的单纤维，包括一个聚合物型芯，其中型芯被聚合物鞘至少部分地包绕，鞘包括熔融温度比聚合物型芯低的熔融-磨损聚合物，这样当与混凝土混合时，强化纤维主要只在纤维的一端或末端磨损。

- 5 21. 如权利要求 20 所述的制备混凝土的方法，其中所述强化纤维包括聚丙烯型芯聚合物，其中聚丙烯型芯聚合物被鞘至少部分地包绕，鞘包括熔融/磨损聚合物，熔融/磨损聚合物选自低密度聚乙烯，用顺丁烯二酐接枝的低密度聚乙烯，乙烯-苯乙烯共聚物，熔体指数从 5
10 到 35 且密度从 0.9 克/立方厘米到 0.965 克/立方厘米的聚乙烯，乙烯丙烯酸共聚物和它们的组合物。

22. 如权利要求 21 所述的方法，其中所述强化纤维当加入到混合物中时是装入纸袋的，并且在 5 分钟的混合时间里，纤维完全均一地分散到混合物中。

- 15 23. 如权利要求 19 所述的方法，其中在混合后，所述纤维的表面积至多是混合前所述纤维表面积的 10 倍。

24. 如权利要求 23 所说的方法，其中在混合后，所述纤维的表面积至少是混合前所述纤维表面积的 3 倍。

塑性纤维改良混凝土

本申请要求 2000 年 6 月 28 日提出的美国临时申请 60/214,643 的权益。

本发明是关于韧化混凝土的塑性纤维和含有该纤维的混凝土。

5 一般的，混凝土是压缩强度高但抗拉强度低的脆性材料。在混凝土工业中，所有的混凝土工件一般都以压缩强度为基础而载明。任何要改良混凝土裂纹强度（抗拉强度）和韧性的尝试几乎都要求引入强化添加物。例如加入钢筋（钢条）可以获得结构的整体性，但不会消除裂纹的产生。也已经加入金属网来减少裂纹，但不能有效地增强复
10 杂的几何形状的混凝土。

也已使用塑性纤维改良抗拉强度和韧性（抗裂纹生成）。然而，合成聚合纤维的添加几乎都会导致压缩强度的减少。而且，使用塑性纤维时，塑性纤维或者只改良抗拉强度（第一道裂纹生成前的强度）或者只改良韧性（抗裂纹生成），但不能同时改良两者。

15 塑性纤维的例子包括聚丙烯（PP），聚乙烯（PE），聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET），芳族聚酰胺（如，KEVLAR）和聚乙烯醇纤维。然而，所有这些纤维都有一个或几个问题，如高成本，低抗碱性，低韧度或混凝土和纤维之间的低界面粘合性。

由于高韧度和低成本，目前为止，聚丙烯和聚乙烯是最优选的纤维。
20 然而，这些纤维界面粘合性很低。为了弥补这个问题，通过在纤维表面上涂敷液体，如甘油醚或乙二醇醚，从而在纤维的表面形成涂层，如 WO980766 描述。涂层也已经通过汽相沉积来进行涂敷，如 JP60054950 描述。相似地，也已采用了表面化学修饰，如 JP10236855 描述（用聚亚氧烷基苯基醚磷酸酯和聚氧烷基脂肪酸酯处理表面）。然
25 而，这些方法自然地导致成本和复杂度提高，以及涂层与纤维粘合性的潜在不足。

另一个补救办法是在纤维中和纤维上添加无机微粒，如 JP07002554 描述。然而，纤维工艺变得更困难（如，纤维断裂），并且增加了成本，以及一般地，降低了纤维的韧度。

此外，已知优选地用更大的纤维改良混凝土的韧性。然而，因为表面积的减少使得更大的纤维与混凝土基体粘合的问题更恶化。而且，这些方法中没有一种专注于关于混凝土中塑性纤维的另一个问题，就是更大的纤维倾向于聚丛成球，当加入到混凝土中时难于裂解，从而
5 导致混凝土性能的下降。

美国专利 5,993,537 和 WO 99/46214 描述混凝土中大纤维不可控制地形成原纤维。它们描述大纤维形成许多更小的纤维的理想性和部分原纤维化的纤维。它们都描述了理想的原纤维化应该是这么大，以使得纤维的表面积增加 50 倍或更多。然而，这种大量的原纤维化可能会
10 导致可加工性、坍塌、混合之类的相关问题，并且降低了大纤维的期望的韧性改良。

相应地，提供改良的纤维以提高混凝土的性能是所需的，例如，解决一个或多个先前技术中的问题，如使用不贵的聚丙烯纤维，提高混凝土的韧性而不增加混凝土成本，同时不会产生别的问题，如坍塌
15 和降低的可加工性。

我们现在发现一种新的聚合物纤维可以提高与混凝土的粘合，使得混凝土性能得以提高，成本降低或两者均有，相比于别的强化混凝土而言，这种混凝土可以通过具有可控的原纤维化的纤维来获得。

本发明的第一个方面是一种强化纤维，其包括至少两种粘合在一起
20 的单纤维，单纤维包括一个聚合物型芯，聚合无型芯至少部分地被聚合物鞘包被，聚合物鞘包括一种熔融-磨损聚合物，熔融-磨损聚合物有比聚合物型芯更低的熔化温度，这样当与无机微粒混合时，强化纤维的磨损主要只在一端或两端发生。

强化纤维包括至少两种粘合在一起的单纤维，当与无机微粒混合
25 时，在一般的混合条件下，例如，与混凝土混合条件下，单纤维主要在纤维的末端磨损（即，在末端磨损或原纤维化）。通过增大铆定到末端的表面积，纤维可控制的磨损克服了大直径纤维的粘合不足问题，同时不会在纤维完全原纤维化时使得粘度有不利的上升。

在这里，当制造无机的固化制品，如混凝土时，主要在一端或两
30 端磨损意味着在所遇到的一般的混合条件下，在制品中存在的大部分纤维在固化后，没有分成两个或更多的纤维。这与绳索的磨损没有导

致绳索分成两个更小的绳索相类似。

本发明的第二个方面是一种混凝土制品，其包括含有强化纤维的混凝土，其中以数量而言，至少 50%的强化纤维只在强化纤维的一端或两端磨损。

5 本发明的第三个方面是一种制备混凝土的方法，包括把混凝土、水、强化纤维混合足够长的时间以磨损至少 50%的纤维的末端，并且固化处理混合物，以形成混凝土制品。一般地，此量的磨损导致表面积增加到原始纤维表面积的至少 2 倍到一般的至多 10 倍，优选的至多 5 倍，更优选的是至多 3 倍。

10 第四个方面是一种强化纤维，其包括聚丙烯型芯聚合物，其至少被鞘部分包被，鞘包括熔融/磨损聚合物，熔融/磨损聚合物的熔化温度比聚丙烯型芯低，并且选自低密度聚乙烯，顺丁烯二酐接枝低密度聚乙烯，乙烯-苯乙烯共聚物，或者熔体指数从 5 到 35 且密度从 0.9 克/立方厘米到 0.965 克/立方厘米的聚乙烯，乙烯丙烯酸共聚物及其组合
15 物。

该强化纤维可以在任何低温固化的无机制品，如混凝土，砂浆，石膏和建筑纸板中使用。本发明的混凝土可以用于任何合适于混凝土的方面，但特别适用于车库，桥面，白色面层，隧道，采矿，边坡稳定，建筑用途，如景观石，滑冰场，现代建筑，艺术雕塑，快速成型/
20 不坍塌天花板，游泳池，和已有建筑的修理和花样翻新。

强化纤维

强化纤维包括至少两种熔融的单纤维，熔融单纤维包括一个型芯聚合物，型芯聚合物至少被一个鞘部分包被，鞘包括熔解-磨损聚合物，这样的纤维，当与无机微粒混合时，磨损主要只发生在纤维的一端或
25 两端。

在一端或两端磨损是当纤维分裂为至少两个不同的磨损的原纤维时，这些原纤维的一端完全脱离纤维，另一端仍然与纤维相连。重申，这与绳索在末端磨损相似。一般地，磨损的原纤维至多是纤维磨损前纤维长度的大约一半。优选地，磨损的原纤维至多是纤维磨损前纤维长度的三分之一（1/3），更优选的是至多为纤维磨损前纤维长度的五分之
30 之二（2/5），最优选的是至多为纤维磨损前纤维长度的四分之一（1/4）。

重申，当大部分（即，数目大于 50%）所说的纤维只在一端或两端磨损时，强化纤维主要在一端或两端磨损，就是使用混凝土搅拌机混合时，混凝土混合物具有占重量百分比 50 到 70%的集料平衡硅酸盐水泥，且硅酸盐水泥与水的重量比为 0.4 比 0.6。磨损的量可以由已知的显微技术决定。优选的至少 60%，更优选的至少 75%，甚至更优选的至少 90%，最优选的至少 95%的纤维混合后只在一端或两端磨损。一个最优选的例子是所有的纤维只在纤维的一端或两端磨损。

磨损表面的增加有助于提高强化混凝土的韧性。然而，当磨损太大时，韧性降低。换句话说，最初的磨损导致韧性的提高，太多的磨损/原纤维化是有害的。一般地，当纤维的表面由于原纤维化增加而使表面积是原表面积的至少 2 倍到 3 倍时韧性增加，到 5 倍时韧性稳定，5 到 10 倍时韧性缓慢降低，大于 10 倍时，韧性急剧下降。

强化纤维包括至少两种熔合在一起的单纤维。强化纤维包括任何有用量的纤维，该有用量大于或等于二。一般地，结合在一起的单纤维的量至多 3000。优选的，单纤维的量至少 12，更优选的至少 36，最优选的至少 72 到优选的至多 1000，更优选的至多 500，且最优选的至多 350。

强化纤维可以是任何形状（即，横截面的形状），如圆形，正方形，三角形，叶状，星形，和片状（即是，与带状类似）。纤维可以通过任何合适的手段进行熔化。如象以下所述方法中的任何一个在制造时那样对于这些单纤维进行熔化。

在制造时，纤维，一般地，0.25 到大约 4 英寸（6.3 到 101.6mm）长。优选地，纤维至少大约 0.6 到至多 3 英寸（15.24 到 76.2mm）长。一般地，每一个单纤维在横截面区至少大约 $0.5 \mu\text{m}$ （微米）至 $1000 \mu\text{m}$ （微米）。优选地，每一个单纤维在横截面区至少大约 $1 \mu\text{m}$ （微米）至 $500 \mu\text{m}$ （微米）。一般地，纤维在横截面区是至少大约 2 到至多 $2000 \mu\text{m}$ （微米）。优选地，纤维在横截面区是至少 6 到至多 $500 \mu\text{m}$ （微米）。更优选地，纤维是至多大约 $100 \mu\text{m}$ （微米）且在横截面区最优选的是至多大约 $50 \mu\text{m}$ （微米）。

一般地，型芯聚合物包括至少 50%体积到至多 95%体积的强化纤维。优选地。型芯聚合物包括至少 55%，更优选地至少 60%和最优选

地至少 65%到优选地至多 75%。

型芯聚合物可以是任何用于形成强化纤维的聚合物，只要型芯聚合物与组成鞘的聚合物不同。当化学性质不同（例如，聚碳酸酯与聚乙烯）时，或性质（结构）是不同（例如，侧链与线形聚乙烯和高密度的聚乙烯与低密度聚乙烯）时，聚合物是不同的。

例如，型芯聚合物可以是聚烯烃，热塑性羟基官能化的聚酯或聚醚，聚酯，聚酰胺，聚醚，多糖，修饰的多糖或自然-产生的纤维或颗粒填充物；热塑性聚氨酯，热塑性弹性体和乙二醇-改性的共聚多酯（PETG）。聚酯和聚酰胺型的其它聚合物也可以用于本发明的实践中制备纤维。这些聚合物包括聚己二酰己二胺，聚己内酯，聚亚己基癸二酰胺，聚 2,6-萘二甲酸和聚 1,5-萘二甲酸，聚四亚甲基 1,2-二氧苯甲酸酯以及对苯二甲酸亚乙酯和间苯二酸亚乙酯的共聚物。

热塑性羟基官能化聚酯或聚醚可以是任何一种合适的种类，如在本技术领域已了解熟知的那些。例如，它们可以是那些在美国专利 5,171,820； 5,275,853； 5,496,910； 5,149,768 和 3,305,528 中所述的那些物质。

聚酯和制备它们的方法在本技术领域是熟知的且在此作为参考目的用于本发明。为了说明目的且不受限制，特别参考 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 1988 revision, John Wiley & Sons. 的第 12 卷的 1-62 页。

聚酰胺可以包括不同级的尼龙，如尼龙 6，尼龙 6,6 和尼龙 12。

术语“聚烯烃”是指一种来自简单烯烃单体，例如乙烯，丙烯，丁烯，异戊二烯和一种或多种与此单体可共聚化的单体的聚合物或共聚物。这些聚合物（包括原材料，它们的比例，聚合温度，催化剂和其它条件）在本领域是熟悉的且在此作为参考用于本发明。另外的共聚单体，其可以与乙烯聚合包括烯烃单体，其具有从 3 到 12 个碳原子，含有烯键式不饱和羧酸（单和双官能均可）和这些酸的衍生物，如酯（例如，丙烯酸烷基酯）和酐。示范性的单体，其可以与乙烯包括 1-辛烯，丙烯酸，异丁烯酸，乙烯基乙酸酯和马来酸酐聚合。

聚烯烃，例如，包括聚丙烯，聚乙烯，和它们的共聚物和掺混物，如乙烯-丙烯-二烯三元共聚物。优选的烯烃是聚丙烯，线型高密度聚乙

烯 (HDPE), 非均质-分支线型低密度聚乙烯 (LLDPE), 如 DOWLEX 聚乙烯树脂 (Dow 化学公司(Dow Chemical Company)的产品), 非均质-分支超低密度线型聚乙烯 (ULDPE), 如 ATTANE ULDPE (Dow 化学公司的商品); 均质-分支的, 线型乙烯/ α -烯烃共聚物, 如 TAFMER (Mitsui 石化有限公司(Mitsui Petrochemicals Company Limited)的商标) 和 EXACT (Exxon 化学公司(Exxon Chemical Company)的商标); 均质分支的, 基本上线型乙烯/ α -烯烃共聚物, 如 AFFINITY (Dow 化学公司的商标) 和 ENGAGE (DuPont Dow Elastomers L.L.C 的商标) 聚烯烃弹性体, 其可以按照美国专利 5,272,236 和 5,278,272 所描述来制备; 和高压、自由基聚合的乙烯聚合物和共聚物, 如低密度聚乙烯 (LDPE), 乙烯-丙烯酸 (EAA) 共聚物, 如 PRIMACOR (Dow 化学公司的商标), 和乙烯-乙烯基乙酸酯 (EVA) 共聚物, 如 ESCORENE 聚合物 (Exxon 化学公司的商标), 和 ELVAX (E.I. du Pont de Nemours & Co.公司的商标)。更优选的聚烯烃是均质-分支线形和基本上线型乙烯共聚物, 其密度为 0.85 到 0.99g/cm³ (按照 ASTM D-792 测试), 重均分子量与数均分子量的比值 (Mw/Mn) 从 1.5 到 3.0, 测定的熔体指数 (按照 ASTM D-1238 测定 (190/2.16)) 为每 10 分钟 0.01 到 100 克, 且 I10/I2 是 6 到 20 (按照 ASTM D-1238 (190/10) 测定)。

总的来说, 高密度聚乙烯 (HDPE) 的密度为至少 0.94 g/cm³ (克/立方厘米) (ASTM 测试方法 D-1505)。HDPE 是一般用类似于制备线型低密度聚乙烯制备的方法制备, 这些技术在美国专利 2,825,721; 2,993,876; 3,250,825 和 4,204,050 有描述。应用于本发明的实践中优选的 HDPE 的密度从 0.94 到 0.99 g/cm³ 和熔体指数从 0.01 到 35 克/10 分钟, 由 ASTM 测试方法 D-1238 确定。

多糖, 其可以应用于本发明的实践中, 是不同的淀粉, 纤维素, 半纤维素, 木糖胶, 树胶, 果胶和支链淀粉。多糖是已知的, 并且有所描述, 例如, 在 Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 第 2 版, 1987。优选的多糖是淀粉和纤维素。

改性多糖, 其可以应用于本发明的实践中, 是多糖的酯和醚, 例如, 纤维素醚和纤维素酯, 或者淀粉酯和淀粉醚。改性多糖是已知的, 并且有所描述, 例如, 在 Encyclopedia of Polymer Science and

Technology, 第2版, 1987。

在此应用的术语“淀粉”指自然的植物来源的糖类, 主要包括直链淀粉和/或支链淀粉, 且包括非改性淀粉, 已经被脱水但未被干燥的淀粉, 物理改性的淀粉, 如热塑料, 胶凝化淀粉或蒸煮淀粉, 具有改性的酸值 (pH) 的淀粉, 其中加入酸以便将淀粉的酸值降低至 3 到 6 之间, 胶凝化淀粉, 非胶凝化淀粉, 交联淀粉和破裂淀粉 (非颗粒形式的淀粉)。淀粉可以是粒状, 颗粒状或粉状形式。它们从不同的植物中提取, 如, 马铃薯, 稻米, 木薯, 玉米, 豌豆和谷物, 如黑麦, 燕麦和小麦。

纤维素是已知的, 且已经有所描述, 如在 Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 第2版, 1987 所描述的。纤维素是自然的糖类高聚物 (多糖) 包括无水葡萄糖单体, 是由氧键连接, 以形成一个长分子链, 其基本上是线形。纤维素可以水解形成葡萄糖。聚合度的范围从木浆的 1000 到棉纤维的 3500, 分子量是从 160,000 到 560,000。纤维素可以从植物组织 (树木, 草和棉花) 中提取。纤维素可以用于形成纤维。

鞘至少部分地包被了型芯聚合物。“部分地”一般指至少 10% 的型芯聚合物的表面由鞘聚合物包被。优选地, 至少 20% 更优选地至少 50%, 甚至更优选地至少 75% 且最优选地至少 90% 的型芯聚合物的表面由鞘聚合物包被。一个优选的实施方法包括一个基本上包被了型芯聚合物的整个表面或完全包被型芯聚合物的鞘。

型芯聚合物优选地是聚烯烃, 尼龙和聚酯。更优选地, 型芯聚合物是聚丙烯, 聚乙烯的均聚物, 尼龙或聚酯。最优选地, 型芯聚合物的熔体流动指数为 4 到 20。

鞘由熔融-磨损聚合物 (FF 聚合物) 组成。当强化纤维形成时, FF 聚合物提供了单纤维的熔化, 且当纤维与无机颗粒, 如混凝土, 混合时在末端提供了可控制的磨损。FF 聚合物能使型芯与别的鞘组分相容, 例如以下所描述的机械活化剂聚合物。“相容”意味着鞘与型芯有足够的粘附力, 这样当混合时, 如与混凝土混合时, 纤维在一般的混合条件下不会完全分离, 如在制造混凝土的条件下。也据信这有助于与混凝土混合时纤维的分配和分散。

FF 聚合物可以是任何聚合物，只要它有比型芯聚合物低的熔解温度且可以使鞘对型芯聚合物有足够的粘附。FF 聚合物的熔解温度应足够低，这样当纤维旋压加工时，FF 聚合物可以使得鞘熔解，使得单纤维熔化，而不会本质性地影响型芯聚合物。当纤维后来与无机颗粒混合时，如与混凝土混合时，据信可控制的熔解使得可控制的磨损成为可能。FF 聚合物也提供改良化学粘合性的纤维，如，在制造混凝土中。

一般地，FF 聚合物的熔解温度至少比型芯聚合物的熔解温度低 10 °C。优选的，FF 聚合物的温度低 15，更优选的低 20，最优选的低至少 30 到优选的至多 100。

例如，当纤维型芯是熔体流动速率为 12 的聚丙烯时，FF 聚合物理想的是熔体指数在 5-35，密度在 0.9 克/立方厘米到 0.965 克/立方厘米的聚乙烯，或者与一种具有低苯乙烯含量的乙烯-苯乙烯共聚物，或与一种低密度 PE (0.870 克/立方厘米) 结合。

优选地，FF 聚合物是具有低苯乙烯含量（苯乙烯低于 30%重量百分比）的乙烯苯乙烯共聚物，具有高苯乙烯含量（苯乙烯高于 60%重量百分比）的乙烯苯乙烯共聚物，低密度 PE（如 0.870 克/立方厘米），低密度的顺丁烯二酐（MAH）接枝聚乙烯，顺丁烯二酐接枝聚丙烯，乙烯丙烯酸共聚物（如，PRIMACOR），聚乙烯，乙烯-异丁烯酸或它们的组合物。最优选地，FF 聚合物是乙烯丙烯酸共聚物。乙烯丙烯酸共聚物优选地是 5-20%重量百分比的丙烯酸基团，最优选的是 9-14%重量百分比的丙烯酸基团。

鞘可以包含其它成分，如机械活化剂聚合物。机械活化剂聚合物可以用于增加强化纤维的表面粗糙度，据信可以增加纤维对，如混凝土基质，的机械性粘合。机械活化剂聚合物可以采用从任何有效量到最大量的范围，一般地，是鞘的体积的 20%。机械活化剂聚合物有以下的一种或多种：(i) 热膨胀与 FF 聚合物很不相同，(ii) 与 FF 聚合物不溶混，(iii) 被水增溶或溶胀，和 (iv) 表现出熔体破裂行为，这样强化纤维的表面就比没有机械活化剂聚合物而形成的纤维的表面粗糙。例子包括尼龙，聚乙烯醇，热塑性羟基官能化聚醚或聚酯。

强化纤维形成

一般地，纤维可以通过已知的工艺形成，如熔融纺丝，湿法纺丝，

共轭纺丝。本发明的纤维可以压制成任何想要的大小或长度。也可以压制成任何想要的形状，如，圆柱形，十字形，三叶形或带状断面。

纤维可以有以下纤维断面结构：

- (1) 并列型
- 5 (2) 皮芯型
- (3) 岛状
- (4) 柑桔型（扇型饼状）

(1) 并列型

10 一种生产并列型双组分纤维的方法在美国专利 5,093,061 中有描述。该方法包括：(1) 把两个聚物流通过分开的管口进料，以基本上同样的速度会聚，并列并入，在喷丝头下形成一合并液流；或 (2) 把两个聚物流通过分开的管口进料，聚物流在喷丝头表面会聚，以基本上同样的速度并列合并，在喷丝头表面形成一合并液流。在两种方法中，每种聚物流在合并点的速度由它的计量泵速度和管口的大小决定。十字形纤维在两种组分之间存在一个垂直界面。

15 并列型纤维一般用于生产自卷曲纤维。所有商业可获得的自卷曲纤维都用基于每一种组分不同的收缩特性的系统来生产。

(2) 皮芯型

20 鞘-型芯双组分纤维是一种组分（型芯）完全被第二种组分（鞘）包绕的纤维。粘附对于纤维的整体性不总是必须的。

生产鞘-型芯纤维的最普遍的方法是两种聚合物液体（熔体）分别导入非常接近于喷丝头管口的部位，然后以鞘-型芯形状挤出。在同心纤维情况中，管口提供的“型芯”聚合物是在中心从喷丝头出口排出，25 型芯聚合物液体的流动条件被严格地控制，以保持纺丝时两种组分的同心性。在喷丝头出口的改造可以在纤维横截面获得不同形状的类型芯或/和鞘。

当期望表面具有聚合物之一的特性时，例如光泽，染色能力或稳定性，采用鞘-型芯结构，而型芯可能有助于强度和降低成本。。鞘-型30 芯纤维作为卷曲纤维和粘合纤维在非-机织行业中应用。

生产鞘-型芯双组分纤维的方法在美国专利 3,315,021 和 3,316,336

中有描述。

(3) 岛状

岛状纤维也叫做基质-单纤维纤维，其包括非均质双组分纤维。一种生产岛状纤维的方法在美国专利 4,445,833 中有描述。该方法包括把
5 型芯聚合物流通过小管注射入鞘聚合物流中，每一型芯流使用一个小管。合并的鞘-型芯流会聚入喷丝头孔内，形成岛状共轭流。

在纺丝工艺中，把不同聚合物流与静态混合物混合也可以制造岛状双组分纤维。静态混合物把聚合物流分开，再分开，从而形成多型芯的基质流。这种生产岛状纤维的方法在美国专利 4,414,276 中有描述。

10 当期望提高纤维的模数，降低回潮，降低染色能力，提高变形能力或给予纤维独特的光泽时，采用岛状结构。

(4) 柑桔型（扇型饼状）

柑桔型双组分或扇型饼状双组分纤维通过以上描述的的生产并列型，鞘-型芯或岛状纤维的方法中采用的部件组合的聚合物分布和/或喷
15 丝头修改来生产。例如，通过交替导入第一种聚合物流和第二种聚合物流，通过八个辐射形的朝向喷丝头孔的管道来取代两个管道，得到的纤维是八段柑桔型纤维。如果喷丝头管口在一个圆圈上有三到四个缝的配置（一种普遍的生产中空纤维的管口配置），纤维是八段中空柑桔型纤维。中空柑桔型纤维也可以通过使用具有鞘-型芯纺丝部件的特
20 殊喷丝头管口配置来生产，在美国专利 4,246,219 和 4,357,290 中有描述。

混凝土制品

混凝土制品包括含有强化纤维的混凝土，其中至少 50%的强化纤维只在强化纤维的末端磨损。“磨损”的使用如之前描述。

25 用于形成本发明所述混凝土制品的混凝土可以是任何合适的混凝土，如那些在本领域已知的混凝土。一般地，混凝土是一种包括硅酸盐水泥的混合物。硅酸盐水泥的使用在本领域是广泛已知的，且由 Hawley's Condensed Chemical Dictionary 12th Ed., R. Lewis, Van Nostrand Co., NY, 239 页,1993 定义。

30 已知在混凝土中的强化纤维在周围条件下是固体。这就是说，聚合物作为固体加入，并且在混凝土固化后是固体。

混凝土中强化纤维的量一般从混凝土制品的 0.05 体积百分比到 10 体积百分比。优选地，强化纤维的量至少是混凝土制品的 0.1 体积百分比，更优选的是至少 0.3 体积百分比，最优选的是至少 0.5 体积百分比，优选的至多是 3 体积百分比，更优选的是至多 2 体积百分比，最优选的至多是 1.5 体积百分比。

混凝土制品的形成

混凝土制品可以以任何合适的方式通过混合强化纤维，水和混凝土制造。优选地，混凝土干组分（如，水泥，沙，砂砾）被首先干混合，然后加入水，制成湿混合物。接着，强化纤维混入湿混合物中足够的时间，以磨损至少 50% 的纤维的末端，然而时间也不要太长，以便造成纤维开始完全地原纤维化，例如，这样的纤维表面积增加到大于最初纤维表面积的 10 倍。然后用合适的方法将该混合物浇注，喷射或造型或分配，如那些本领域已知的方法。

一般地，混凝土与强化纤维的混合至少 30 秒到至多 20 分钟。优选地，混合时间至少 1 分钟，更优选地至少 2 分钟，最优选地至少 3 分钟到优选地至多 15 分钟，更优选地至多 10 分钟，最优选地至多 5 分钟。

对于混合，也可以加入其它在形成混凝土中有用的添加剂，如那些在本领域已知的添加剂。例子包括超增塑剂，水还原剂，二氧化硅粉，炉渣，加气剂，腐蚀抑制剂和聚合物乳化液。

实施例

强化纤维的实施例：

除非另有说明，所有百分比都是重量百分比。

25 实施例 1

一种鞘，其包括 80% 的聚乙烯 (PE) (密度 0.913)，10% 的用顺丁烯二酐 (MAH) 接枝的 0.955 的 PE 和 10% 的乙烯-苯乙烯共聚物，其中苯乙烯为 30%；和一种聚丙烯型芯 (PP)，其熔体流动速率为 12。它们都可以从 The Dow Chemical Company, Midland, MI 获得。

30 纤维在 Hills Inc.(W.Melbourne,FI)生产，使用商业可得到的熔融纺丝设备。可以选择圆形配置，然而也可以使用其它形状，例如三叶形，

镶齿三叶形，十字形，微旦扇型饼状，岛形和带形。以重量而言，鞘/型芯纤维以这样的比率制造，即鞘比型芯为 25: 75 到 40: 60。形成纤维使用的条件为：

挤出温度 (°C)

5	区段	PE 混合鞘	PP 型芯
	1	86	215
	2	193	240
	3	220	250
	4	217	260
10	熔解		266

挤出机压力：750 psi

旦辊速度：160 rpm

张力辊速度：163 rpm

15 拉伸比：8: 1

淬火温度：55° F

张力辊温度：93°C

进料辊 # 1 温度：110°C

进料辊 # 2 温度：130°C

20 纺纱头温度：270°C

任选的纺纱整理(表面活性剂):(5656, 由 Gouldstone Technologies, Monroe, N. Carolina 生产)水中重量百分比为 12%(在纤维熔解前应用)

25 强化纤维包括 72 根熔解的微-纤维(单纤维),所具有的总旦为 1800 (72 根单纤维), 韧性为 4.5 克/旦, 和伸长率为 29%。

实施例 2

一种鞘, 其包括 80%的 PE (密度 0.913 克/立方厘米), 10%的乙烯丙烯酸 (PRIMACOR) 和 10%的乙烯-苯乙烯共聚物, 其中苯乙烯占 30%; 和一种型芯 PP, 其熔体流动速率为 12。它们都可以从 The Dow
30 Chemical Company, Midland, MI 获得。此强化纤维制造与实施例 1 类似。

实施例 3

一种鞘，其包括 80%的 PE (0.913 克/立方厘米)，10%的用 MAH 接枝的 0.870 PE，10%的用 MAH 接枝的 PE，其密度 0.955 克/立方厘米；和一种型芯 PP，其熔体流动速率为 20。它们都可以从 The Dow Chemical Company, Midland, MI 获得。此强化纤维制造与实施例 1 类似。

实施例 4

一种鞘，其包括 80%的 PE (0.913 克/立方厘米)，10%的乙烯-异丁烯酸共聚物 (EMAA)，10%的乙烯-苯乙烯，其中苯乙烯占 30%；和一种型芯 PP，其熔体流动速率为 4。它们都可以从 The Dow Chemical Company, Midland, MI 获得。此强化纤维制造与实施例 1 类似。

实施例 5

一种鞘，其包括 70%的 PE (0.913 克/立方厘米)，20%的乙烯丙烯酸，10%的乙烯-苯乙烯共聚物，其中苯乙烯占 20%-35%；和一种型芯 PP，其熔体流动速率为 12。它们都可以从 The Dow Chemical Company, Midland, MI 获得。此强化纤维制造与实施例 1 类似。

实施例 6

一种鞘，其包括 80%的 PE (0.913 克/立方厘米)，10%的乙烯丙烯酸共聚物，其中酸性基团占 9.6%，10%的顺丁烯二酐接枝低密度 PE (0.870 克/立方厘米)；和一种型芯 PP，其熔体流动速率为 12。它们都可以从 The Dow Chemical Company, Midland, MI 获得。此强化纤维制造与实施例 1 类似。

实施例 7

混凝土混合物制备通过把 12.95 体积百分比的硅酸盐水泥(Holnam 类型 1)，35.28 体积百分比的沙 (2NS)，28.9 体积百分比的豆状石砾，21.38 体积百分比的自来水，0.49 体积百分比的超增塑剂(假定含有 40%的固体的 WRAD-19，来自 WR Grace)) 和 1.0 体积百分比的聚合物纤维。混凝土与水的比率是 0.52。

聚合物纤维是双-组分纤维，包括聚丙烯型芯和以 PE 为基质的掺混物组成的鞘。聚丙烯是熔体流动比率为 12 的聚丙烯 (INSPIRE H509-12G 聚丙烯，从 The Dow Chemical Company, Midland, MI 获得) 和构成纤维重量百分比的 70%。

干成分（如，水泥，沙，砂砾）被首先加入，然后加入水，形成基质混合物。然后将强化纤维（2 英寸（50.8mm）长）加入基质混合物。分散是容易的，纤维没有表现出联锁和成球的倾向。总的混合时间是 5 分钟。所测定的混凝土混合物的坍落度是 120mm，并且空气含量为 6%。在纤维末端的纤维原纤维化足以将纤维最初表面积增加到纤维最初表面积的 2 倍。（为了对比，含纤维原纤维化达到纤维最初表面积的 5 倍的混凝土混合物的坍落度试验是 75mm，单个单丝是 40mm）。将含纤维的混凝土混合物置于长方形棒材模型中，长方形棒材模型是 4 英寸（101.6mm）×4 英寸（101.6mm）×14 英寸（355.6mm），在 20 °C 恒温水浴中固化 14 天。另外，含有纤维的混凝土混合物在圆柱形模型中（直径 3 英寸（76.2mm），高 6 英寸（152.4mm））在同样的条件下固化 1 天和 14 天。

固化 14 天后，长方形棒材的平均第一条裂纹强度为 4.1Mpa（从 3.9 到 4.6），在 4-点弯曲试验中测定。使用日本韧度测量方法 JSCE SF4 测定的韧度是 30-40Nm。固化 1 天和 14 天后，圆柱形棒材的压缩强度是 16Mpa 和 36Mpa，用标准压力测量方法测定。

对比实施例 1

用如实施例 1 中描述的方法制造不含纤维的混凝土棒材。坍落度是 200mm。这些棒材的结果如下。固化 14 天后，平均第一条裂纹弯曲强度是 4.5Mpa。平均韧性是 1Nm。固化 1 天和 14 天后棒材的压缩强度是 15Mpa 和 42Mpa。

对比实施例 2

用如实施例 1 中的方法制造混凝土棒材，除了纤维是从 Synthetic Ind.（Synthetic Ind., Chatanooga, TN）商业获得的卷曲的聚丙烯纤维外。纤维长度 2 英寸（50.8mm），横截面 0.6mm²，抗拉强度为 4.5 克/旦。纤维在混凝土混合物中分散，没有联锁并且没有发现成球行为。纤维没有任何原纤维化，结果，坍落度没有受到影响（200mm）。固化 14 天后，平均第一条裂纹弯曲强度是 3.8Mpa。韧性是 25Nm。固化 1 天和 14 天后棒材的压缩强度分别是 15Mpa 和 37Mpa。

对比实施例 3

用如实施例 1 中的方法制造混凝土棒材，除了纤维是从 WR Grace

- Corp (Boston, MA) 商业获得的聚丙烯纤维外。纤维长度 2 英寸 (50.8mm)。纤维被发现有很强的联锁倾向, 必须单个地分散进混凝土中。混凝土混合物的坍落度值是 125mm。纤维表现出很轻的原纤维化作用, 即最初表面积的 1.3 倍 (即使混合时间增加到 10 和 20 分钟)。
- 5 固化 14 天后, 平均第一条裂纹弯曲强度是 4.2Mpa。平均韧性是 28Nm。固化 1 天和 14 天后棒材的压缩强度分别是 12Mpa 和 35Mpa。

实施例 8

- 根据实施例 7 的方法, 用实施例 2 的纤维制备几种混合物。对混凝土中纤维的混合时间进行变化, 以实现不同程度的磨损。含有纤维的混凝土混合物浇注进一个 4×4×14 英寸 (101.6×101.6×355.6mm) 的模型中, 固化 28 天。用日本韧性标准测定韧性。
- 10

表 1

混合物	混合时间 (分钟)	磨损的纤维表面积与最初纤维表面积的比 (SA_f/SA_0)	韧性 (Nm)
A	3	1.5	31
B	5	2	34
C	10	3	36
D	15	5.6	34
E	17	9.5	27
F	20	13.5	21

- 如下测定表面积的增加: 对显微镜下单个单丝的个数进行计数, 其中单个单丝从最初的纤维磨损而来, 将磨损的纤维的个数和长度转为表面积。在每一情况中测定 20 根纤维, 来计算磨损的单丝的平均数目。
- 15

实施例 9

- 根据实施例 7 的方法, 用实施例 5 的纤维制备几批混凝土, 并且如同实施例 8 一样来改变混合时间。
- 20

表 2

混合物	混合时间 (分钟)	磨损的纤维表面积与最初纤维表面积的比 (SA_f/SA_0)	韧性 (Nm)
A	1	1.5	30

B	3	2	33
C	5	5.8	32
D	7	9.6	27
E	10	16	21
F	15	20	17

实施例 8 和实施例 9 表示，不同的鞣聚合物具有不同速率的原纤维化。用显微镜测定，也表现出表面积的增加，这可以用于指示纤维原纤维化太多（即，纤维主要不在末端磨损）。