



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900342201
Data Deposito	14/01/1994
Data Pubblicazione	14/07/1995

Priorità	9300704.5
Nazione Priorità	GB
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	H		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
E	04	C		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI POLIMERI AMMINA-ALDEIDE CONTENENTI GRUPPI SOLFO, POLIMERI OTTENUTI SECONDO QUESTO PROCEDIMENTO E LORO IMPIEGO.

2 RM 94 A 000018

CASO: 154-0238

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Procedimento per la preparazione di polimeri ammina-aldeide contenenti gruppi solfo, polimeri ottenuti secondo questo procedimento e loro impiego".

Inventori: Francesco BASILE, Stefano BIAGINI e Ivana TORRESAN

SANDOZ A.G., di nazionalità svizzera

con sede in CH-4002 BASILEA (Svizzera)

Depositata il _____ al No. _____

La presente invenzione ha per oggetto un procedimento per la preparazione di polimeri ammina-aldeide contenenti gruppi solfo, i polimeri ottenuti secondo questo procedimento, e loro impiego come additivi per calcestruzzi e malte.

I polimeri ammina-aldeide contenenti gruppi solfo, specialmente quelli in cui la maggiore parte o la totalità dell'ammina è la melammina, sono già stati impiegati come additivi per calcestruzzi e malte. Tali polimeri vengono impiegati principalmente come superfluidificanti, cioè come additivi per ridurre il tenore in acqua d'un impasto di cemento, qualche volta fino al 30%. I calcestruzzi in cui si è incorporato superfluidificanti possiedono una lavorabilità elevata che permette un buon scorrimento e una messa in posto facile, ciò che è importante per esempio per la realizzazione di opere complicate o quando non è possibile impiegare delle vibrazioni (vedi per esempio "Concrete Admixtures Handbook", ed. Ramachandran, Noyes, 1984, e "Concrete", Mindess & Young, Prentice-Hall, 1981; dei dettagli sui polimeri ammina-aldeide contenenti gruppi solfo sono indicati, per esempio, nell'opera di Ramachandran alle pagine 211-213). Dei miglioramenti ai polimeri noti contenenti gruppi solfo sono stati riportati per esempio nei brevetti statunitensi

4 430 469 e 4 518 725 e nella domanda di brevetto europeo no. 0 006 135. Perseguendo le sue ricerche in questo campo, la richiedente ha ora trovato che si possono preparare dei polimeri ammina-aldeide contenenti gruppi solfo che presentano una viscosità eccezionalmente debole e che possono per conseguenza venire incorporati facilmente nei calcestruzzi e nelle malte, a cui conferiscono proprietà vantaggiose.

L'invenzione ha dunque per oggetto un procedimento per la preparazione d'un polimero ammina-aldeide contenente gruppi solfo in cui almeno il 50% in peso dell'ammina è la melammina, comprendente gli stadi che consistono

- (a) nel preparare un precondensato facendo reagire insieme un'ammina e un'aldeide ad un pH alcalino in presenza d'una materia capace di fornire gruppi solfo al polimero finale,
- (b) nel ridurre il pH del precondensato ad un pH acido per aggiunta d'un acido, e
- (c) nell'alcalinizzare il prodotto risultante,

caratterizzato dal fatto che la materia capace di fornire gruppi solfo è costituita dall'acido solfanilico e dall'acido solfammico, il rapporto molare dell'ammina all'acido solfanilico essendo di 1:2 a 1,5:1, il rapporto molare dell'ammina all'acido solfammico essendo di 1,43:1 a 20:1, e il rapporto molare dell'acido solfanilico all'acido solfammico essendo di 1:0,05 a 1:0,70.

L'invenzione riguarda ugualmente un polimero ammina-aldeide contenente gruppi solfo preparato secondo il procedimento descritto sopra, il suo impiego come additivo e in particolare come superfluidificante per calcestruzzi e malte, nonché i calcestruzzi e le malte comprendenti un tale polimero.

Il polimero è preparato a partire da un'ammina e da un'aldeide, l'ammina essendo costituita da almeno il 50% in peso di melammina. Preferibilmente, la melammina rappresenta almeno il 90% in peso dell'ammina, al meglio il 100% in peso dell'ammina. L'aldei-

de preferita è la formaldeide e benchè quantità minori di altre aldeidi (fino al 10% in peso dell'aldeide) possano essere presenti, si preferisce che l'aldeide sia costituita al 100% da formaldeide. La formaldeide può venire impiegata sotto la sua forma normale (gassosa), sotto forma di soluzione (formalina), o sotto forma oligomera solida (paraformaldeide). Secondo una variante, la formaldeide può venire generata in situ.

Il fatto che i gruppi solfo siano forniti allo stesso tempo dall'acido solfamminico e dall'acido solfanilico, costituisce una caratteristica essenziale e importante dell'invenzione. Tali gruppi solfo possono essere sotto forma di acidi liberi o sotto forma di sali, in particolare sotto forma di sali di metalli alcalini o alcalino-terrosi, più in particolare sotto forma di sale di sodio o di potassio.

Le quantità dei due acidi impiegati nel procedimento dell'invenzione dipendono da tre parametri importanti, il rapporto molare dell'ammina all'acido solfanilico e all'acido solfamminico e il rapporto molare dell'acido solfanilico all'acido solfamminico. Il rapporto molare dell'ammina all'acido solfanilico è di 1:2 a 1,5:1, preferibilmente di 1:1,25 a 1,2:1, in particolare di 1,1:1 a 9:10, al meglio di 1:1. Il rapporto molare dell'ammina all'acido solfamminico è di 1,43:1 a 20:1, preferibilmente di 1,7:1 a 9:1, in particolare di 2:1 a 5:1, al meglio di 2,5:1 a 4,3:1. Il rapporto molare dell'acido solfanilico all'acido solfamminico è di 1:0,05 a 1:0,70, preferibilmente di 1:0,09 a 1:0,55, in particolare di 1:0,18 a 1:0,36, al meglio di 1:0,2 a 1:0,25.

Gli acidi solfamminico e solfanilico possono venire aggiunti separatamente o insieme alla miscela iniziale in cui il precondensato è formato. Secondo un modo di realizzazione dell'invenzione, si aggiunge prima l'acido solfamminico all'acqua, poi l'idrossido di sodio ed finalmente l'acido solfanilico. A questa miscela, si aggiungono l'ammina e l'aldeide e si mantiene la miscela ad una temperatura elevata per un certo tempo.

Nello stadio seguente, si acidifica la miscela per aggiunta d'un acido. Si possono im-

piegare numerosi acidi nel procedimento dell'invenzione, ma si preferiscono impiegare acidi carbossilici, preferibilmente l'acido formico. Secondo un modo di realizzazione preferito dell'invenzione, si aggiunge a questo stadio un meta-bisolfito di metallo alcalino, preferibilmente il meta-bisolfito di sodio. Non si conosce ancora il modo d'azione di questo prodotto; tuttavia, i polimeri preparati in presenza di questo prodotto, e specialmente congiuntamente con l'acido formico, hanno proprietà superiori a quelli preparati in assenza di questo prodotto. La miscela è mantenuta a temperatura elevata fino ad ottenere la distribuzione desiderata del peso molecolare (MWD), cioè dell'ordine di 5 000 a 30 000 dalton, preferibilmente di 7 500 a 20 000 dalton ed in particolare di 10 000 a 15 000 dalton (determinato per cromatografia di esclusione su gel con il polistiren-solfonato di sodio come sostanza di riferimento). A questo stadio, la reazione è considerata come terminata.

Nello stadio finale, si alcalinizza la miscela, usualmente con un idrossido di metallo alcalino. Un composto come il tetraborato di sodio può venire impiegato per eliminare ogni traccia restante di formaldeide.

I polimeri dell'invenzione possono venire impiegati come additivi e in particolare come superfluidificanti per calcestruzzi e malte. Come indicato precedentemente, essi possiedono una debole viscosità che permette loro facile incorporazione nei calcestruzzi e nelle malte. Per loro impiego come additivi e in particolare come superfluidificanti, i polimeri dell'invenzione vengono incorporati nei calcestruzzi e nelle malte ad una dose dell'ordine dello 0,5 al 3% in peso, preferibilmente dell'1,5 al 2% in peso, per rapporto al peso del calcestruzzo o della malta. I calcestruzzi e le malte in cui si è incorporato i polimeri dell'invenzione presentano eccellenti caratteristiche di scorrimento.

Gli esempi che seguono illustrano la presente invenzione senza limitarne la portata in alcun modo. In questi esempi, tutte le parti s'intendono in peso e le temperature sono indicate in gradi Celsius.

Esempio 1

Si mescolano 13,8 parti (0,142 moli) di acido solfamminico in 120 parti di acqua e si regola il pH a 13,5 con una soluzione d'idrossido di sodio al 50%. Si aumenta la temperatura della miscela a 40° e si aggiungono 117 parti (0,675 moli) di acido solfanilico. Si aumenta la temperatura della miscela a 55° e si aggiungono nell'ordine 78 parti (0,618 moli) di melammina e 255 parti (2,088 moli) d'una soluzione di formaldeide al 24,6%.

Si aumenta la temperatura della miscela di reazione a 75° e si mantiene la miscela a questa temperatura per 45 minuti. Si aggiungono in seguito 150 parti di acqua e si regola il pH a 5,8 con acido formico. Si aumenta la temperatura a 70° e si mantiene la miscela di reazione a questa temperatura per 80 minuti. Mantenendo la temperatura a 70°, si aggiungono in seguito 3,5 parti (0,009 moli) di tetraborato di sodio decaidratato e si regola il pH a 9,5 con una soluzione d'idrossido di sodio. Si mantiene la temperatura a 70° per ancora 30 minuti e si diluisce la miscela con acqua per ottenere una soluzione al 31% in peso di materie solide.

La viscosità della soluzione a 20° è di 20 mPa. s (determinata con un apparecchio Haake "Rotovisco" NV).

Esempio 2

In un pallone contenente 180 parti di acqua, si aggiungono sotto agitazione 6,9 parti (0,07 moli) di acido solfamminico. Si regola il pH a 13,5 con una soluzione d'idrossido di sodio al 50%, si aumenta la temperatura a 40° e si aggiungono 117 parti (0,675 moli) di acido solfanilico.

Si aumenta la temperatura della miscela di reazione a 55° e si aggiungono, nell'ordine, 84,9 parti (0,673 moli) di melammina e 330 parti (2,70 moli) d'una soluzione di formaldeide al 24,6%.

Si riscalda la miscela di reazione a 75° e si mantiene a questa temperatura per 45

minuti. Dopo questo, si aggiungono 12,0 parti (0,063 moli) di metabisolfito di sodio diluito in 90 parti di acqua e si regola il pH a 5,8 con acido formico.

La reazione di condensazione viene effettuata a 70° per 1 ora e 20 minuti. Si aggiungono in seguito 3,5 parti (0,009 moli) di tetraborato di sodio decaidratato e si regola il pH a 9,5 con una soluzione d'idrossido di sodio. Dopo avere mantenuto la miscela di reazione a 70° per ancora 30 minuti, la si diluisce con acqua, ciò che dà una soluzione al 31% in peso di materie solide.

La viscosità della soluzione a 20° è di 30 mPa. s (Apparecchio Haake Rotovisco NV).

Esempio 3

Prove comparative nel calcestruzzo

Si mescolano

300 parti di cemento Portland,

780 parti di sabbia (2,38 mm massimo) e

1155 parti di inerti (19,1 mm massimo).

Si ripartisce questa miscela secca in parti uguali alle quali si aggiungono a ciascuna

- a) sufficientemente di acqua per ottenere uno slump iniziale al cono di Abrams di 220 mm (determinato secondo la norma italiana UNI 9418), e
- b) uno degli additivi seguenti:
 - i) un prodotto di condensazione d'un β -naftalen-solfonato (disponibile sul mercato; al 40% di materie solide nell'acqua);
 - ii) un prodotto di condensazione melammina-formaldeide solfonato (disponibile sul mercato; al 40% di materie solide nell'acqua);
 - iii) la soluzione dell'esempio 1 (al 31% di materie solide nell'acqua);
 - iv) un copolimero d'acrilato (disponibile sul mercato; al 40% di materie solide

nell'acqua);

- v) un copolimero stirene-anidride maleica esterificato (disponibile sul mercato; al 40% di materie solide nell'acqua).

Le dosi e le resistenze a compressione ottenute (determinate secondo la norma italiana UNI 6132) sono indicate nella tabella che segue:

Additivo	Dose ¹	A/C ²	Aria ³ %	Resistenza a compressione (MPa)(20°)			
				1 giorno	2 giorni	7 giorni	28 giorni
(i)	1.0	0.51	2.0	14.1	22.9	30.2	44.0
(ii)	1.0	0.52	1.6	14.2	22.3	31.0	44.0
(iii)	1.0	0.52	0.8	16.7	24.5	34.5	46.8
(iv)	0.5	0.56	2.1	11.9	19.1	29.8	41.2
(v)	0.5	0.53	9.3	12.7	19.6	28.5	39.9

- 1) La dose è in litri di additivo (soluzione) per metro cubo di cemento. La dose dell'additivo (iv) è inferiore dal fatto che l'effetto ritardante diventa troppo importante a dosi più elevate. Nel caso dell'additivo (v), la proporzione d'aria inglobata diventa troppo elevata a dosi superiori (essa è già eccessiva a questa dose).
- 2) Rapporto acqua/cemento, indicando la variazione necessaria per ottenere uno slump uniforme.
- 3) Volume d'aria nel calcestruzzo fresco (determinato secondo la norma italiana UNI 6395).

L'additivo secondo l'invenzione ingloba il meno d'aria (un inglobamento elevato d'aria provoca una riduzione della resistenza) e procura lo sviluppo il più rapido della resistenza nonchè la resistenza la più elevata dopo 28 giorni.

Rivendicazioni

- 1) Un procedimento per la preparazione d'un polimero ammina-aldeide contenente gruppi solfo in cui almeno il 50% in peso dell'ammina è la melammina, comprendente gli stadi che consistono
 - (a) nel preparare un precondensato facendo reagire insieme un'ammina e un'aldeide ad un pH alcalino in presenza d'una materia capace di fornire gruppi solfo al polimero finale,
 - (b) nel ridurre il pH del precondensato ad un pH acido per aggiunta d'un acido, e
 - (c) nell'alcalinizzare il prodotto risultante,caratterizzato dal fatto che la materia capace di fornire gruppi solfo è costituita dall'acido solfanilico e dall'acido solfammico, il rapporto molare dell'ammina all'acido solfanilico essendo di 1:2 a 1,5:1, il rapporto molare dell'ammina all'acido solfammico essendo di 1,43:1 a 20:1, e il rapporto molare dell'acido solfanilico all'acido solfammico essendo di 1:0,05 a 1:0,70.
- 2) Un procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui almeno il 50% in peso dell'ammina è la melammina.
- 3) Un procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui almeno il 90% in peso dell'ammina è la melammina.
- 4) Un procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il 100% in peso dell'ammina è la melammina.
- 5) Un procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui l'aldeide è la formaldeide.
- 6) Un procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il rapporto molare dell'ammina all'acido solfanilico è di 1:1,25 a 1,2:1.
- 7) Un procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il rapporto molare dell'ammina all'acido solfanilico è di 1,1:1 a 9:10.

8) Un procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il rapporto molare dell'ammina all'acido solfanilico è di 1:1.

9) Un procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il rapporto molare dell'ammina all'acido solfamminico è di 1,7:1 a 9:1.

10) Un procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il rapporto molare dell'ammina all'acido solfamminico è di 2:1 a 5:1.

11) Un procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il rapporto molare dell'ammina all'acido solfamminico è di 2,5:1 a 4,3:1.

12) Un procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il rapporto molare dell'acido solfanilico all'acido solfamminico è di 1:0,09 a 1:0,55.

13) Un procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il rapporto molare dell'acido solfanilico all'acido solfamminico è di 1:0,18 a 1:0,36.

14) Un procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il rapporto molare dell'acido solfanilico all'acido solfamminico è di 1:0,2 a 1:0,25.

15) Un procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la distribuzione del peso molecolare è dell'ordine di 5 000 a 30 000 dalton.

16) Un procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la distribuzione del peso molecolare è dell'ordine di 7 500 a 20 000 dalton.

17) Un procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la distribuzione del peso molecolare è dell'ordine di 10 000 a 15 000 dalton.

18) Un polimero ammina-aldeide contenente gruppi solfo, preparato secondo il procedimento specificato in una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 17.

19) Impiego d'un polimero ammina-aldeide contenente gruppi solfo secondo la rivendicazione 18, come additivo per calcestruzzi e malte.

20) Impiego d'un polimero ammina-aldeide contenente gruppi solfo secondo la ri-

vendicazione 18, come superfluidificante per calcestruzzi e malte.

21) Un calcestruzzo o una malta comprendente un polimero ammina-aldeide contenente gruppi solfo secondo la rivendicazione 18.

SANDOZ A.G.

Belting - Dasi

