



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102000900857978
Data Deposito	28/06/2000
Data Pubblicazione	28/12/2001

Priorità	00/04524
Nazione Priorità	FR
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	04	B		

Titolo

LEGANTE IDRAULICO RISULTANTE DALLA MISCELA DI UN LEGANTE SOLFATICO E DI UN LEGANTE COMPRENDENTE IL COMPOSTO MINERALOGICO C4A3S.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Legante idraulico risultante dalla miscela di un legante solfatico e di un legante comprendente il composto mineralogico $C_4A_3\bar{S}$ "

H 52 349 CAS 2

di: ENERGETIC INDUSTRIES INTERNATIONAL, nazionalità francese,
2323 Chemin de Saint Bernard, Sophia Antipolis, 06220
Vallauris (Francia)

Inventori designati: COUTURIER, Jean; LI, Guanshu; HORNAIN,
Hugues

Depositata il: 28 GIU. 2000 TO 2000A 000639

* * * * *

La presente invenzione riguarda un nuovo legante idraulico risultante dalla miscela di un legante di tipo cemento o clinker e di un legante solfatico di tipo gesso o gesso migliorato ottenuto mediante trattamento termico del gesso, compreso il Gypcement®.

Il gesso tradizionale si ottiene mediante disidratazione parziale del gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) in semi-idrato o bassanite ($CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$) di forma cristallina β . La sua utilizzazione sotto forma di rivestimento richiede una riidratazione della polvere di semi-idrato.

Una disidratazione più spinta del gesso porta alla trasformazione del semi-idrato in anidriti artificiali, cioè l'anidrite III o α detta anche anidrite solubile, poi l'anidrite II o β detta anche anidrite sovracotta o

insolubile. L'anidrite III α può essere rappresentata dalla formula $(\text{CaSO}_4, \varepsilon \text{H}_2\text{O})$ con ε compreso fra 0 e 0,5, in particolare da 0,06 a 0,11. L'anidrite III α è una fase metastabile estremamente idroscopica e possiede quindi una cinetica di riidratazione molto grande. Essa si riidrata spontaneamente in semi-idrato in funzione dell'igrometria dell'aria. Non si ottiene quindi mai il 100% di anidrite III α , questa essendo sempre in associazione con bassanite (semi-idrato).

I gessi β sono ottenuti mediante cottura di scagliola ad una temperatura inferiore a 200°C alla pressione atmosferica. Essi sono costituiti da semi-idrati $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ che, nelle scagliole correnti, possono essere accompagnati da anidrite solubile $\text{CaSO}_4, \varepsilon \text{H}_2\text{O}$ e da anidrite sovracotta CaSO_4 in quantità molto piccole.

Si sa preparare gessi migliorati, indicati talvolta con "gessi α ") che, una volta induriti, presentano caratteristiche meccaniche più elevate di quelle dei gessi correnti. I fenomeni che si presentano nel corso dei trattamenti sono mal conosciuti e si attribuisce generalmente il miglioramento delle prestazioni meccaniche alla presenza della varietà cristallografica α nei prodotti ottenuti, senza che si conosca esattamente la quantità di questa varietà in questi prodotti nelle condizioni che permettono di ottenerla in modo stabile e riproducibile.

In forma tradizionale, questi gessi α sono fabbricati partendo da scagliola sottoponendo questa ad una fase di cottura ad una temperatura inferiore a 200°C per via umida in autoclave ad una pressione dell'ordine da 5 a 10 bar per una durata dell'ordine di 10 ore, poi ad una fase di essiccazione a caldo mediante una corrente d'aria calda e secca.

Per tentare di rimediare ai difetti di questo procedimento tradizionale di fabbricazione di gesso migliorato (applicazione estremamente costosa, riproducibilità incerta), si sono proposti altri procedimenti.

Si conoscono procedimenti di trattamento termico che permettono di ottenere anidrite III o α stabilizzata allo scopo di limitare la sua riidratazione spontanea che comprende soprattutto due fasi seguenti:

a) dapprima, una fase di essiccazione e di disidratazione del gesso mediante aumento della temperatura per formare l'anidrite III o α . Questa disidratazione deve permettere di asciugare l'umidità superficiale del gesso, ed eliminare le due molecole di acqua di cristallizzazione.

b) Poi, una tempera termica che permette di stabilizzare questa fase metastabile.

L'anidrite III stabilizzata permette di ottenere materiali aventi proprietà molto interessanti quali la

resistenza meccanica, in particolare resistenza precoce, elevata, proprietà di isolamento termico e acustico che possono essere superiori a quelle del gesso e del cemento. Peraltro, l'anidrite III può essere ottenuta a costi più bassi dei costi di preparazione del gesso e del cemento.

Il contenuto di anidrite III o di stabilizzato è funzione del procedimento di trattamento termico: la temperatura, il tempo di cottura e la granulometria della scagliola di partenza sono determinanti.

E' noto in WO 96 33957, un procedimento di trattamento termico di materia polverulenta a base di solfato di calcio diidrato nel quale si realizza una fase di cottura che porta la temperatura della scagliola trattata ad una temperatura compresa fra 220 e 360°C secondo le caratteristiche della scagliola trattata e una operazione di tempera termica applicata in modo da portare la materia riscaldata mediante la cottura ad una temperatura inferiore a 100°C in un tempo compreso fra 6 e 12 minuti. Questo raffreddamento essendo realizzato per mezzo di aria fredda e secca iniettata a pressione all'interno del materiale. Il procedimento permette di ottenere una trasformazione del diidrato in una proporzione di anidrite III o di stabilizzata sino al 70%.

Nella domanda di brevetto in Francia FR 2.767.816 si è descritto un procedimento che permette di trasformare più del 70% dell'idrato di solfato di calcio in anidrite III o

α stabile nel quale si realizza una tempera termica più veloce abbassando la temperatura a meno di 80°C, preferibilmente tra 40 e 50°C, in meno di due minuti, allo scopo di stabilizzare l'anidrite III o α in proporzione maggiore. Questo procedimento permette infatti di ottenere un prodotto contenente più del 70%, addirittura più del 90% di anidride III o α stabilizzata rispetto al peso totale dei composti provenienti dalla trasformazione dell'idrato di solfato di calcio contenuto nel prodotto di partenza.

Nella domanda di brevetto in Francia FR 00/01335, la richiedente ha descritto un procedimento che permette di fornire anidrite III o α stabilizzata prodotta industrialmente e che presente un indice di purezza di almeno l'85%, ma che può raggiungere il 90%, addirittura il 95% e più rispetto al peso totale dei composti provenienti dalla trasformazione dell'idrato di solfato di calcio nel prodotto di partenza.

Questo procedimento di produzione industriale di anidrite III o α stabilizzato mediante trattamento termico di una materia polverulenta a base di idrato di solfato di calcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), preferibilmente gesso naturale o di sintesi, comprende le fasi successive nelle quali:

a) si riscalda la detta materia polverulenta ad una temperatura compresa fra 220°C e 360°C in modo da trasformare l'idrato di solfato di calcio in anidride solubile III o α,

e

b) si fa subire alla detta materia così trasformata una tempera termica in modo da abbassare la sua temperatura di almeno 150°C per raggiungere una temperatura almeno inferiore a 110°C, preferibilmente inferiore a 80°C, ancora preferibilmente in meno di due minuti, in modo da stabilizzare l'anidrite III o α .

Durante la fase di cottura a), il diidrato di solfato di calcio perde il 26,2% di acqua di cristallizzazione come pure acqua di superficie. Secondo il detto procedimento, si evapora umidità ambiente a contatto con la materia trasformata in anidride III o α (della fase a), in particolare l'umidità sviluppata dalla detta materia riscaldata della fase a), questa evacuazione facendosi prima e durante la fase b) di raffreddamento. Più particolarmente, secondo il detto procedimento si evacua l'umidità aspirando l'atmosfera umida ambiente a contatto con la detta materia trasformata. In una forma di realizzazione vantaggiosa, si attuano le fasi a) e b) in reattori differenti e si evacua l'atmosfera umida della fase a) mediante mezzi di aspirazione posti a monte del reattore della fase b).

Vantaggiosamente, si invia un flusso di gas secco sulla detta materia trasformata della fase a), in controsenso rispetto allo spostamento della detta materia tra la fase a) e la fase b), preferibilmente aria secca. Così, la materia disidratata alla fase a) non rischia di riidratarsi prima

di realizzare la fase b). Ancora vantaggiosamente, si invia un flusso di gas freddo e secco sulla detta materia trasformata in controcorrente rispetto allo spostamento della detta materia durante la fase b). Preferibilmente, il detto flusso di gas secco in controcorrente è evacuato con l'atmosfera umida della fase a). Così si evita che l'aria calda umida sviluppata alla fase a) sia fatta rifluire a monte del reattore della fase a) e vada a contatto con la detta materia prima che questa raggiunga la temperatura richiesta, il che avrebbe l'effetto di aumentare l'indice di umidità della detta materia e di degradare il rendimento della fase a).

L'aria secca è iniettata ad una pressione studiata tale che lo spostamento del gesso verso l'uscita del reattore non sia disturbato dall'aria.

In una forma preferenziale di realizzazione del procedimento, prima della fase a) si riduce l'umidità superficiale del gesso ad un contenuto ponderale inferiore al 10%, preferibilmente inferiore al 5%. Preferibilmente, si evapora detta umidità in modo che l'indice di umidità nell'atmosfera ambiente sia inferiore all'1% in peso. Ancora preferibilmente, la detta materia polverulenta di partenza comprende almeno il 95% in peso, preferibilmente almeno il 98% in peso di diidrato di solfato di calcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Leganti a base di anidrite III o α solubili, fabbricati

secondo i procedimenti specifici descritti qui sopra mediante trattamento di gesso naturale o di gesso di sintesi associato a differenti processi industriali (solfogessi, fosfogessi, gessi di desolforazione, ecc.) sono messi in commercio dalla richiedente sotto il marchio Gypcement®.

I leganti idraulici a base di semi-idrati e/o anidriti ottenuti mediante il trattamento termico di disidratazione del diidrato di solfato di calcio, ed in particolare del gesso sia esso naturale o di sintesi, sono denominati nella presente domanda "leganti solfatici a base di solfato di calcio ottenuti mediante trattamento termico del gesso".

Questi leganti idraulici del tipo solfatico presentano come principale inconveniente una presa molto rapida, problema più o meno risolto mediante l'utilizzazione di additivi ritardanti e plastificanti. Con l'uso di agente ritardante di presa o di agente fluidificante, non si giunge ad ottenere tempi di presa superiori a 4 ore senza degradare notevolmente le proprietà di resistenza meccanica. Un altro inconveniente di questi leganti solfatici è la loro troppo grande sensibilità all'umidità e la loro troppo bassa tenuta all'acqua che limitano la loro utilizzazione all'interno.

I cementi Portland utilizzati tradizionalmente nel campo del fabbricato e dei lavori pubblici hanno un tempo di presa più lungo e resistenze meccaniche generalmente più elevate ed una buona tenuta all'acqua.

Il cemento artificiale corrente, detto cemento Portland (CPA), è una miscela di silicati e di alluminati di calcio risultanti dalla combinazione della calce CaO con la silice SiO_2 , l'allumina Al_2O_3 e l'ossido di ferro Fe_2O_3 apportati da materie prime formate principalmente da calcari, argille o da marne. La cottura in forno rotativo a circa 1450°C della miscela cruda finemente macinata e omogeneizzata porta ad ottenere un clinker composto soprattutto da silicati di calcio C_3S e C_2S come pure dell'alluminato tricalcico C_3A e dell'alluminoferrite tetracalcica C_4AF .

Si passa dal clinker al cemento mediante l'operazione della macinazione in presenza di scagliola (regolatore di presa), generalmente circa il 3%. Si tratta di ridurre i granuli di clinker allo stato di polvere fine.

Paragonati ai leganti solfatici, i cementi Portland sono caratterizzati da un costo di investimento estremamente elevato, da una presa e un indurimento assai più lenti generalmente di almeno 6 ore, una buona tenuta nell'acqua ma una resistenza alle aggressioni chimiche (acidi, sali come solfati ...) talvolta modesta, funzione della loro composizione chimica e mineralogica (contenuti di C_3A , presenza o non di addizioni minerali ...). Peraltro, questi cementi sono sensibili al ritiro ed hanno una resistenza alla trazione piuttosto bassa.

Infatti, un inconveniente di questi cementi classici

è la loro sensibilità alle acque solfatate che ha tendenza a creare degradazioni della loro struttura, e un altro inconveniente è la loro tendenza alla fessurazione legata ad una resistenza alla trazione R_t relativamente bassa e ad un fenomeno di ritiro per essiccazione.

Inoltre, nel campo della costruzione, è importante ottenere una resistenza meccanica iniziale, in particolare una resistenza a 7 giorni, sufficientemente elevata per sopportare i carichi e permettere un disarmo rapido, il che obbliga, con cemento Portland, ad utilizzare quantità rilevanti di cemento.

I cementi alluminosi, i cementi solfo-alluminosi (CSA) o cementi ferro-alluminosi (CFA) possono, in alcuni casi, costituire alternative interessanti ai cementi Portland.

Il cemento alluminoso è fabbricato mediante fusione di bauxite e di calcare: da cui il suo nome di "cemento fuso". Esso è costituito soprattutto da alluminato monocalcico che gli permette di raggiungere a 24 ore le resistenze che un Portland raggiunge solo a 28 giorni. Esso presenta peraltro proprietà refrattarie.

I cementi solfoalluminosi e ferroalluminosi risultano dalla macinazione dei clinker corrispondenti in presenza di anidrite naturale CaSO_4 e/o di scagliola naturale $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Il clinker si ottiene mediante cottura a circa 1250°C di una miscela adatta. Esso contiene i principali composti seguenti:

un solfoalluminato di calcio anidro di formula $4CaO \cdot 3Al_2O_3$.
 $CaSO_4$ ($C_4A_3S \approx 55-75\%$) silicato bicalcico $2CaO \cdot SiO_2$ ($C_2S \approx 15-30\%$) e una alluminoferrite di calcio di tipo $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ($C_4AF \approx 10-30\%$).

Le composizioni chimiche e mineralogiche paragonate in percentuale ponderale, ai cementi solfoalluminosi (CSA), ferroalluminosi (CFA) e alluminosi fusi sono le seguenti:

Composizione chimica:

	Cemento Portland	CSA	CFA	Alluminoso fuso
Al_2O_3	3-6	28-40	25-30	40-50
SiO_2	19-23	3-10	6-12	< 0,2
CaO	61-65	36-43	43-36	37-39
Fe_2O_3	2-5	1-3	5-12	15-18
SO_3	2-4	8-15	5-10	< 0,1

Composizione mineralogica:

	Cemento Portland	CSA	CFA	Alluminoso fuso
$C_4A_3\bar{S}$ ⁽¹⁾	-	55-75	35-55	-
C_2S ⁽²⁾	10-30	15-30	15-35	-
C_3S ⁽³⁾	40-70	-	-	-
C_3A ⁽⁴⁾	1-15	-	-	-
C_4AF ⁽⁵⁾	5-15	3-6	15-30	-
Solfato di calcio ⁽⁶⁾	2-8	10-20	10-20	-
CA	-	-	-	40-50
Ferriti (C_2F)	-	-	-	20-40
Altri (C_2S , $C_2AS, C_2A_7, TiO_2...$)	-	-	-	5-10

Nota: C = CaO; S = SiO_2 ; A = Al_2O_3 ; F = Fe_2O_3 ; S = SO_3

- (1) = solfoalluminato di calcio di formula $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$
- (2) = silicato bicalcico: $2CaO \cdot SiO_2$
- (3) = silicato tricalcico: $3CaO \cdot SiO_2$
- (4) = aluminato tricalcico: $3CaO \cdot Al_2O_3$
- (5) = alluminoferrite di calcio $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$
- (6) = scagliola, anidrite naturale.

Le caratteristiche conservative di presa, di indurimento e di durata di questi cementi possono riassumersi come segue:

- Cemento Portland: presa relativamente lenta ($\geq 6h$), resistenze iniziali deboli, sviluppo delle resistenze in acqua, durezza ed in particolare resistenza ai solfati talvolta modesta.

- Cementi alluminosi (: presa rapida, resistenza iniziale elevata, durezza, in particolare una resistenza ai solfati più elevata, ma la stabilità legata alla conversione degli idrati talvolta problematica, e costo molto elevato.

- Cementi solfoalluminosi (CSA) o ferroalluminosi (CFA): presa relativamente rapida, resistenza iniziale relativamente elevata, sviluppo delle resistenze in acqua, durezza, in particolare resistenza ai solfati, elevata.

Si è cercato da lunga data di combinare cementi e gessi per fornire un nuovo legante idraulico che permetta di accumulare o almeno modulare le differenti caratteristiche e vantaggi rispettivi di questi due tipi di leganti idraulici. Queste prove non hanno mai potuto terminare

LADDERACCI & FIGLI S.p.A.

costituenti principali il composto mineralogico C_2A_3S e,

b) un secondo legante solfatico a base di semi-idrato e/o anidrite di solfato di calcio ottenuto mediante trattamento termico di scagliola.

Si intende per "uno dei costituenti principali del detto primo legante" un contenuto ponderale di detto costituente nel primo legante di almeno il 10%.

Preferibilmente, il detto primo legante idraulico ha come costituente maggioritario il composto mineralogico $C_4A_3\bar{S}$.

Si possono citare come cementi che hanno come uno dei costituenti principali il composto mineralogico $C_2A_3\bar{S}$, i cementi CSA/CFA aventi $C_2A_3\bar{S}$ come costituente maggioritario, ma anche i cementi composto belitico aventi $C_4A_3\bar{S}$ come costituente secondario (cementi composti da C_2S al 50-70% e da C_4A_3S al 20-40% con l'aggiunta di scagliola).

Altri cementi aventi come uno dei costituenti principali C_4A_3S sono descritti in Su Muzhen, W. Kursowski, F. Sorrentino, "Development in non-Portland Cements 9th International Congress on the chemistry of cement", New Delhi, 1992, pagg. 317-354.

Più particolarmente il detto primo legante è un cemento o clinker solfo-alluminoso o ferro-alluminoso, comprendente come costituenti mineralogici principali: $C_4A_3\bar{S}$, C_2S e C_4AF , ed eventualmente per il cemento dei solfati di calcio sotto

forma di scagliola $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o di anidrite CaSO_4 naturale.

Allo stesso modo, più particolarmente, il detto legante solfatico comprende come costituente principale un composto scelto tra i semi-idrati di solfato di calcio di forma α o β , di formula $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, compresi i gessi α o β , e le anidriti di forma solubile III, di formula $\text{CaSO}_4 \cdot \varepsilon\text{H}_2\text{O}$ con ε compreso fra 0 e 0,5, in particolare da 0,06 a 0,11, o l'anidrite di forma II di formula CaSO_4 , o una miscela di questi semi-idrati e anidriti.

Preferibilmente, il detto legante solfatico comprende una miscela di anidrite III solubile di semi-idrato di forma α o β , preferibilmente ancora di forma β .

Quando il legante solfatico è un Gypcement[®], il detto legante solfatico è un legante comprendente più del 50%, preferibilmente più del 70% di anidrite III solubile.

Quando il detto legante solfatico è un gesso α o β , il detto legante solfatico è un legante comprendente più del 50% di semi-idrato di solfato di calcio di forma α o β .

In una prima forma di realizzazione, il rapporto ponderale di detto legante solfatico nella miscela, rispetto a quello del primo legante, è inferiore o uguale a 50/50.

In una seconda forma di realizzazione, il rapporto ponderale di detto legante solfatico rispetto al detto primo legante è superiore a 50/50 nella detta miscela.

I leganti comprendenti clinker o cemento

solfoalluminoso/ferroalluminoso (CSA o CFA) e semi-idrato e/o anidrite solubile permettono un miglioramento delle proprietà dei cementi CSA o CFA se il dosaggio di semi-idrite e/o di anidrite solubile è eguale o inferiore al 50%, e i prodotti a base di semi-idrato (gessi α o β) o anidrite se il dosaggio di clinker o cemento CSA o CFA è eguale o inferiore al 50%. In forma generale, i leganti composti secondo l'invenzione portano alle principali caratteristiche seguenti:

- presa e indurimento rapido, facilmente modulabile tra alcuni minuti e alcune ore,
- resistenze meccaniche iniziali elevate,
- miglioramento delle resistenze del cemento CSA o CFA per alcuni dosaggi,
- miglioramento sistematico delle resistenze e della tenuta all'acqua dei prodotti a base di semi-idrato o di anidrite solubile, dei gessi e del Gypcement[®],
- resistenze più elevate nell'acqua che nell'aria per alcuni dosaggi, resistenze più elevate nell'aria che nell'acqua per altri dosaggi. Esiste un dosaggio ottimale all'incirca del 50/50 per il quale lo sviluppo delle resistenze nell'aria e nell'acqua è equivalente e superiore a quello dei cementi CSA o CFA soli o a quello dei prodotti a base di semi-idrato o di anidrite solubile soli,
- durata accresciuta, in particolare la resistenza ai

solfati.

Più particolarmente, in una forma di realizzazione, il rapporto ponderale tra il detto legante solfatico e il detto primo legante è compreso fra 5/95 e 50/50, più particolarmente tra 5/95 e 20/80.

Più particolarmente, in un'altra forma di realizzazione, il rapporto ponderale tra il detto legante solfatico e il detto primo legante è compreso tra 95/5 e 50/50, più particolarmente tra 80/20 e 95/5.

In forma generale, i rapporti compresi tra 5/95 e 20/80 sono più interessanti di quelli tra 20/80 e 50/50 per migliorare il clinker o il cemento CSA/CFA, e i rapporti compresi tra 80/20 e 95/5 sono più interessanti di quelli tra 50/50 e 80/20 per migliorare i gessi o prodotti a base di gessi e/o anidrite III.

Vantaggiosamente, nel procedimento secondo l'invenzione, si sostituisce parzialmente o integralmente la scagliola naturale o l'anidrite naturale del detto primo legante con il detto secondo legante.

Più particolarmente, si realizza la sostituzione parziale o integrale della scagliola naturale e/o dell'anidrite naturale nei cementi aventi come uno dei costituenti prioritario principale il composto mineralogico C_4A_3S con un gesso β $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ o un gesso α $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ o un prodotto a base di anidrite solubile III compreso il

Gypcement[®] o un prodotto a base di anidrite II sovracotta,
o un prodotto avente come composto principale una o più delle
varietà di solfato di calcio citata prima.

La presente invenzione ha quindi anche per oggetto un
legante idraulico che può essere ottenuto mediante il
procedimento secondo l'invenzione, in particolare un legante
caratterizzato dal fatto che comprende tra i suoi costituenti
principali:

- a) un composto mineralogico C_4A_3S e
- b) un composto di semi-idrato di forma α o β di formula
 $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ e/o l'anidrite di forma III di formula $CaSO_4 \cdot \xi H_2O$,
con ξ compreso fra 0 e 0,5 e preferibilmente da 0,06 a
0,11 o l'anidrite di forma II con formula $CaSO_4$.

Si intende qui per "costituenti principali di detto
legante idraulico" un contenuto ponderale totale di detti
costituenti in detto legante idraulico di almeno il 5%,
preferibilmente almeno il 10%, ancora preferibilmente almeno
il 20%.

Più particolarmente, il legante idraulico comprende
almeno:

- a) da 2,5 al 95% in peso del detto composto C_4A_3S e
- b) da 2,5 al 95% in peso del detto semi-idrato e/o della
detta anidrite, preferibilmente di forma III.

Per miscele comprendenti meno del 50% di legante
solfatico, il legante idraulico può comprendere più

particolarmente:

a) dal 15 al 75% in peso di detto composto C_4A_3S e

b) dal 5 al 50% in peso del detto semi-idrato e/o la detta anidrite di solfato di calcio, preferibilmente di forma III.

Per miscele comprendenti più del 50% di legante solfatico, il legante idraulico può comprendere più particolarmente:

a) dal 5 al 35% in peso del detto composto C_4A_3S e

b) dal 25 al 95% in peso del detto semi-idrato e/o la detta anidrite di solfato di calcio preferibilmente di forma III.

In una forma di realizzazione, un legante idraulico secondo l'invenzione comprende un rapporto ponderale tra C_4A_3S e C_2S di 1 a 5.

In una forma di realizzazione, il rapporto ponderale tra il detto semi-idrato e la detta anidrite di solfato di calcio è inferiore a 30/70, preferibilmente inferiore a 15/85, ancora preferibilmente inferiore a 10/90.

I leganti idraulici per i quali il legante solfatico è un Gypcement[®] a base di anidrite III comprendono più particolarmente:

a) dal 5 al 35% in peso di detto composto C_4A_3S e

b) dal 25 al 95% in peso di anidrite III solubile

oppure

a) dal 15 al 75% in peso di C_4A_3S e

b) dal 5 al 50% in peso di anidrite III solubile.

Più particolarmente, il legante secondo l'invenzione comprende additivi di cariche minerali scelti tra le scorie, ceneri volanti, pozzolana, fumi di silice, fini calcarei, calci, sotto-prodotti e residui industriali di natura minerale o organica.

La presente invenzione ha pure per oggetto materiali formulati a partire da un legante secondo l'invenzione, preferibilmente sotto forma di malta, cemento, intonaco o boiaccia, in particolare per la fabbricazione di pannelli, mattoni, blocchi e rivestimenti.

Altre caratteristiche e vantaggi della presente invenzione appariranno alla luce degli Esempi 1 a 4 che seguiranno:

Materiale e metodo:

1) Il legante Gypcement[®] utilizzato negli Esempi 1 a 4 è stato ottenuto partendo da solfoscagliola comprendente il 3,5% di impurezze ed una granulometria inferiore a 100μ .

La temperatura del prodotto in uscita dal cocitore era di $240^\circ C$, la durata di cottura di 40 minuti. La temperatura del prodotto in uscita di raffreddamento era di $20^\circ C$ e la durata di raffreddamento di 2 minuti.

Il prodotto ottenuto era anidrite III o stabilizzato in una quantità dell'80% di purezza e comprendeva il 5% di

impurezze e il 15% di semi-idrato.

2) Il gesso utilizzato negli Esempi 1 a 4 era un gesso industriale di tipo β (Lafarge Prestia Selecta):

3) Il cemento solfoalluminoso di fabbricazione industriale, corrispondeva alla forchetta di composizione indicata nella tabella data più in alto (dal 55 al 75% di C_4A_3S , dal 15 al 30% di C_2S , dal 3 al 6% di C_4AF , dal 10 al 20% di scagliola o anidrite naturale).

4) Negli Esempi 1 a 4, R_c = resistenza meccanica alla compressione in MPa (Mega Pascal) misurata secondo la norma EN-196,1 "Metodo di prova dei cementi - Parte 1: Determinazione delle resistenze meccaniche"

Esempio 1:

Due leganti composti dall'80% di cemento solfoalluminoso e dal 20% di Gypcement[®] a base di anidrite solubile o del 20% di gesso corrente, portano alle caratteristiche meccaniche indicate nella Tabella 1. Le prove sono state realizzate secondo la norma EN-186,1.

Tabella 1: Resistenze meccaniche delle miscele 80% CSA + 20%

legante solfatico

	Testimone Cemento CSA	80% CSA + 20% Gypcement®	80% CSA +20% gesso
Rc a 6h	8.5	28.1	23.0
Nell'aria- Rc a 1 di	31.0	42.2	39.9
Rc a 7 di	40.8	66.9	66.2
Rc a 28 di	42.1	69.6	
Nell'acqua - Rc a 1 di	43.5	43.4	43.1
Rc a 7 di	53.9	73.4	68.8
Rc a 28 di	55.4	79.5	80.4
Rc a 90 di	59.3	88.9	

Esempio 2

Due leganti composti dal 60% di cemento solfoalluminoso e dal 40% di Gypcement® a base di anidrite solubile o del 40% di gesso corrente, portano alle caratteristiche meccaniche indicate nella Tabella 2. Le prove sono state realizzate secondo la norma EN-196.1.

Tabella 2: Resistenze meccaniche delle miscele 60% CSA + 40%

legante solfatico

	Testimone Ciment CSA	60% CSA + 40% Gypcement®	60% CSA +40% gesso	Testimone Gypcement®
Rc a 6h	8.5	27.6	23.6	17.5
Nell'aria- Rc a 1 di	31.0	39.5	39.4	17.0
Rc a 7 di	40.8	57.8	59.3	25.4
Rc a 28 di	42.1			29.6
Nell'acqua- Rc a 1 di	43.5	35.2	34.6	12.6
Rc a 7 di	53.9	42.0	41.5	11.3
Rc a 28 di	55.4	67.5	61.8	Superficie molto sciolta
Rc a 90 di	59.3			provetta sciolta

Esempio 3:

Un legante composto dall'80% di Gypcement[®] a base di anidrite solubile e del 20% di cemento solfoalluminoso portano a caratteristiche meccaniche indicate nella Tabella 3. Una aggiunta dello 0,05% di ritardante e del 3% di fluidificante è stata utilizzata al momento di queste prove realizzate secondo la norma EN-196.

Tabella 3: Resistenze meccaniche delle miscele 80% Gypcement[®]
+ 20% CSA

	Testimone Gypcement [®]	80% Gypcement [®] + 20% CSA
Rc a 6h	17.5	22.5
Nell'aria- Rc a 1 di	17.0	25.6
Rc a 7 di	25.4	35.5
Rc a 28 di	29.6	49.7
Nell'acqua- Rc a 1 di	12.6	17.5
Rc a 7 di	11.3	17.9
Rc a 28 di superficie molto sciolta		
Rc a 90 di provetta completa mente sciolta		21.5

di = giorni

Esempio 4:

Due miscele composte da 70% di Gypcement[®] a base di anidrite solubile o del 70% di gesso corrente e del 30% di cemento solfoalluminoso sono state utilizzate come legante in malte comprendenti il 35% di legante + il 65% di sabbia normalizzata EN 196-1 e preparate nelle seguenti condizioni:

- mescolamento a secco per 30 secondi,
- introduzione dell'acqua per 30 secondi mantenendo il

mescolamento a bassa velocità,

- mescolamento a bassa velocità per 90 secondi.

Due serie di prove sono state realizzate:

- 1) il rapporto acqua/legante è fissato a 0,7, la consistenza delle malte essendo funzione del legante utilizzato,
- 2) la consistenza delle malte con il cemento CSA è regolata rispetto a quella dei testimoni.

Le caratteristiche meccaniche sono riportate rispettivamente nelle Tabelle 4a e 4b.

Tabella 4a: Resistenze meccaniche delle miscele 70% Gypcement® + 30% CSA
(rapporto acqua/legante = 0,7, consistenza delle malte variabile).

JACOBACCI & PIRANI S.p.A.

	Testimone Gypcement®	70% Gypcement® + 30% CSA	Testimone gesso	70% gesso + 30% CSA
Consistenza	ben malleabile	molto fluida	ben malleabile	molto fluida
Tempo di presa	25mn	22 mn	68 mn	90 mn
Rc a 6h	10.4	12.9	6.3	8.7
Nell'aria - Rc a 1 di	11.3	16.3	6.3	11.5
Rc a 7 di	19.7	23.0	14.2	19.2
Rc a 28 di	20.7	29.6	13.8	23.0
Nell'acqua - Rc a 1 di	9.4	11.2	5.7	7.7
Rc a 7 di	7.4	11.0	4.4	11.1
Rc a 28 di	4.5	15.6	2.4	12.8
Rc a 90 di				

Tabella 4b: Resistenze meccaniche delle miscele 70% Gypcement® + 30% CSA (Consistenza delle malte equivalente, rapporto acqua/legante = variabile)

	Testimone. Gypcement®	70% Gypcement® + 30% CSA	Testimone gesso	70% gesso +30% CSA
Acqua/legante	0.7	0.61	0.7	0.60
Tempo di presa	25mn	25 mn	68 mn	77 mn
Rc a 6h	10.4	20.4	6.3	8.7
Nell'aria - Rc a 1 di	11.3	24.9	6.3	11.5
Rc a 7 di	19.7	31.4	14.2	28.7
Rc a 28di	20.7	41.5	13.8	34.9
Nell'acqua - Rc a 1di	9.4	15.8	5.7	7.7
Rc a 7 di	7.4	13.4	4.4	16.7
Rc a 28di	4.5	19.2	2.4	19.9
Rc a 90di				

Analisi dei risultati degli Esempi 1 a 4:

Negli Esempi 1 e 2 nei quali le miscele comprendono meno del 50% di Gypcement® o di gesso, si osserva un miglioramento molto netto delle proprietà meccaniche rispetto al cemento solfoalluminoso solo, sia per le resistenze alle brevi scadenze a 6 ore che per le resistenze a lungo termine, dimostrando una sinergia rispetto ai costituenti di partenza che sono il cemento solo e il Gypcement® o gesso solo.

Il miglioramento delle proprietà meccaniche del Gypcement® osservate negli Esempi 3 e 4 per i quali il Gypcement® rimane il costituente maggioritario della miscela,

porta egualmente a prodotti molto vantaggiosi ai quali il forte contenuto di Gypcement[®] conferisce, oltre un tempo di presa corto, buone proprietà di isolamento termico e acustico, un costo inferiore al cemento. Da parte sua, l'aggiunzione di cemento solfoalluminoso o ferroalluminoso a Gypcement[®] conferisce a quest'ultimo una buona tenuta all'acqua.

La sostituzione parziale o integrale della scagliola naturale e/o dell'anidrite naturale nei cementi CSA o CFA con un gesso β $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ o un gesso ~~α~~ $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ o un prodotto a base di anidrite solubile III compreso il Gypcement[®] o un prodotto a base di anidrite sovracotta, o un prodotto avente come composto principale una o più varietà di solfato di calcio citate prima è quindi vantaggioso.

Allo stesso modo, l'aggiunta di clinker o di cemento CSA o CFA nei gessi a base di β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ o di α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ o in prodotti a base di anidrite solubile, compreso il Gypcement[®] o in prodotti a base di anidrite sovracotta, o in prodotti aventi come composto principale una o più varietà di solfato di calcio citate prima, è quindi egualmente vantaggiosa.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento di preparazione di un legante idraulico caratterizzato dal fatto che si mescolano almeno i due leganti seguenti:

a) un primo legante idraulico avente come uno dei suoi costituenti principali il composto mineralogico C_4A_3S e,

b) un secondo legante solfatico a base di semi-idrato e/o di anidrite di solfato di calcio ottenuti mediante trattamento termico di scagliola.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il detto primo legante è un cemento o clinker solfo-alluminoso o ferro-alluminoso, comprendente come costituenti mineralogici principali: $C_4A_3\bar{S}$, C_2S e C_4AF .

3. Procedimento secondo una delle rivendicazioni 1 o 2, caratterizzato dal fatto che il detto legante solfatico comprende come costituente principale un composto scelto tra i semi-idrati di solfato di calcio di forma α o β , di formula generale $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, e le anidriti di forma solubile III di formula $CaSO_4 \xi H_2O$ con ξ compreso tra 0 e 0,5, preferibilmente da 0,06 a 0,11 o di forma II di formula $CaSO_4$, o una miscela di questi semi-idrati e anidriti.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il detto legante solfatico comprende una miscela di anidrite III solubile e di semi-

idrato di forma $\alpha_0 \beta$.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 3 o 4, caratterizzato dal fatto che detto legante solfatico è un legante comprendente più del 50%, preferibilmente il 70% di anidrite III solubile.

6. Procedimento secondo una delle rivendicazioni 3 o 4, caratterizzato dal fatto che il detto legante solfatico è un legante comprendente più del 50% di semi-idrato di forma $\alpha_0 \beta$.

7. Procedimento secondo una delle rivendicazioni 1 a 6, caratterizzato dal fatto che il rapporto ponderale di detto legante solfatico nella detta miscela, rispetto a quello del detto primo legante, è inferiore o eguale a 50/50.

8. Procedimento secondo una delle rivendicazioni 1 a 6, caratterizzato dal fatto che il rapporto ponderale di detto legante solfatico rispetto a detto legante è superiore a 50/50 nella detta miscela.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che il rapporto ponderale tra detto legante solfatico e detto primo legante è compreso tra 5/95 e 50/50.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che il rapporto ponderale tra detto legante solfatico e detto primo legante è compreso tra 5/95 e 20/80.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che il rapporto ponderale tra detto legante solfatico e detto primo legante è compreso tra 50/50 e 95/5.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che il rapporto ponderale tra detto legante solfatico e detto primo legante è compreso tra 80/20 e 95/5.

13. Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si è sostituito parzialmente o integralmente la scagliola naturale o l'anidrite naturale del detto primo legante con il detto secondo legante.

14. Legante idraulico che può essere ottenuto mediante un procedimento secondo una delle rivendicazioni 1 a 13.

15. Legante secondo la rivendicazione 14, caratterizzato dal fatto che esso comprende tra i suoi costituenti principali:

a) un composto mineralogico $C_4A_3\bar{S}$ e

b) un composto di semi-idrato di solfato di calcio di forma α o β di formula generale $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ e/o una anidrite di forma III di formula generale $CaSO_4 \cdot \epsilon H_2O$, con ϵ compreso tra 0 e 0,5, preferibilmente da 0,06 a 0,11 o una anidrite di forma II di formula $CaSO_4$.

16. Legante idraulico secondo la rivendicazione 15,

V. S. INDELLI & C. S.p.A.

caratterizzato dal fatto che esso comprende almeno:

a) da 2,5 al 95% in peso di detto composto $C_4A_3\bar{S}$ e

b) da 2,5 al 95% di detto semi-idrato e/o anidrite preferibilmente di forma III.

17. Legante idraulico secondo la rivendicazione 16, caratterizzato dal fatto che esso comprende:

a) dal 15 al 75% in peso di detto composto $C_4A_3\bar{S}$ e

b) dal 5 al 50% in peso di detto semi-idrato e/o di detta anidrite di solfato di calcio.

18. Legante idraulico secondo la rivendicazione 16, caratterizzato dal fatto che esso comprende:

a) dal 5 al 35% in peso di detto composto C_4A_3S e

b) dal 25 al 95% in peso di detto semi-idrato e/o detta anidrite di solfato di calcio.

19. Legante idraulico secondo una delle rivendicazioni 14 a 18, caratterizzato dal fatto che esso comprende un rapporto ponderale tra $C_4A_3\bar{S}$ e C_2S di 1 a 5.

20. Legante secondo una delle rivendicazioni 14 a 19, caratterizzato dal fatto che il rapporto ponderale tra il detto semi-idrato e la detta anidrite di solfato di calcio è inferiore a 30/70, preferibilmente inferiore a 15/85, ancora preferibilmente inferiore a 10/90.

21. Legante idraulico secondo la rivendicazione 17, caratterizzato dal fatto che esso comprende:

1) dal 15 al 75% di $C_4A_3\bar{S}$ e

2) dal 5 al 50% di anidrite III di calcio solubile.

22. Legante secondo la rivendicazione 18, caratterizzato dal fatto che esso comprende:

a) dal 5 al 35% in peso di detto composto $C_4A_3\bar{S}$ e

b) dal 25 al 95% in peso di anidrite III solubile di solfato di calcio.

23. Legante idraulico secondo una delle rivendicazioni 14 a 22, caratterizzato dal fatto che esso comprende additivi di cariche minerali scelti tra scorie, ceneri volanti, pozzolana, fumi di silice, fini calcari, calci, sottoprodotti e residui industriali di natura minerale o organica.

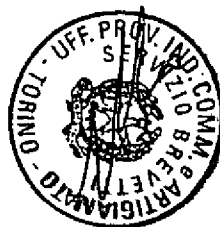
24. Materiali formulati partendo da un legante secondo una delle rivendicazioni 14 a 23, preferibilmente sotto forma di malta, cemento, intonaco o boiaccia.

PER INCARICO

Ing. Corrado FIORAVANTI

N. iscriz. ALBO 553

[Handwritten signature]



P. 100. 100. 100. 100. 100.