

# ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902054814A1

Publication Date

20131128

Applicant

LAMBERTI S.P.A.

Title

COMPOSIZIONE COMPRENDENTE UN LEGANTE IDRAULICO

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

## COMPOSIZIONE COMPRENDENTE UN LEGANTE IDRAULICO

Titolare:

LAMBERTI SpA - Albizzate (VA)

### 5 SETTORE TECNICO.

La presente invenzione riguarda composizioni secche che comprendono un legante idraulico, quale cemento o gesso, e un ritentore d'acqua che è un C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> idrossialchil galattomannano avente un rapporto medio di unità da D-mannosio su unità da D-galattosio  
10 diverso da 2:1 ad alto grado di sostituzione, preferibilmente comprendente una catena alchilica C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineare o ramificata.

### STATO DELL'ARTE

L'utilizzo di composizioni comprendenti un legante idraulico è ben noto nel settore delle costruzioni per la realizzazione di infrastrutture  
15 edili, di lavori artistici, di edifici abitativi o di articoli (quali solette per pavimentazioni, tavolati, tegole), di joint compound e adesivi, questi ultimi utilizzati in particolare per il fissaggio di piastrelle, o di manufatti ceramici in generale, a superfici piane, verticali e orizzontali di differente natura, quali per esempio calcestruzzo, legno e murature.  
20 Nel presente testo, con il termine "legante idraulico" intendiamo una sostanza minerale che in presenza di acqua indurisce a causa di

reazioni chimiche di idratazione, e che può legare insieme altri materiali.

Le composizioni a base cemento, che principalmente consistono di cemento in miscela con quantitativi variabili di sabbia, ed

- 5 eventualmente di gesso, sono generalmente utilizzate per realizzare colle per piastrelle, malte, calcestruzzo, intonaci cementizi, malte per finiture, pavimenti autolivellanti; le composizioni a base gesso sono generalmente utilizzate per preparare intonaci e joint compound.

- Immediatamente prima dell'uso, alla composizione secca di legante  
10 idraulico viene aggiunta una corretta quantità d'acqua che la trasforma in un impasto lavorabile e permette la realizzazione di articoli e l'applicazione su varie superfici.

- Il processo di presa dell'impasto idraulico così ottenuto (d'ora innanzi anche semplicemente "impasto") inizia non appena la composizione è  
15 miscelata con acqua ed ha come risultato il suo completo indurimento e l'ottenimento delle caratteristiche fisiche e meccaniche necessarie.

- Il processo di presa è un processo chimico piuttosto complicato che genera complesse strutture polimeriche inorganiche le cui forti interazioni reciproche portano alla formazione di masse tenaci e  
20 resistenti.

Nel processo di presa sono importanti molti parametri, che ne determinano non solo la velocità, ma anche l'efficacia (solidità) finale. Tra questi, sono fondamentali il contenuto d'acqua e la capacità della massa di ritenere al proprio interno la corretta quantità d'acqua per tutto il tempo necessario a sviluppare le caratteristiche fisiche richieste dall'applicazione.

In pratica, la maggior parte delle superfici su cui si applicano gli impasti idraulici sono porose ed assorbenti e quindi sono avidi d'acqua e possono così sottrarla alla massa proprio nella zona di contatto fra superficie e impasto, creando così zone in cui il processo di presa non avviene correttamente con conseguenti debolezze nell'adesione e nelle proprietà meccaniche della composizione indurita.

Un altro problema che si può incontrare nell'utilizzo degli impasti e che è connesso con la capacità dell'impasto di ritenere la giusta quantità di acqua durante tutto il processo di presa è un indurimento eccessivamente veloce, che impedisce la correzione di imprecisioni negli strati applicati o negli articoli ottenuti.

Questo problema è definito “assenza di tempo aperto” o anche “assenza di tempo di correzione”.

Un ulteriore problema si incontra quando il contenuto di acqua diventa eccessivo, anche solo localmente o a causa di disomogeneità dell'impasto o delle superfici. In questi casi, il processo di presa diventa troppo lento perché l'impasto è troppo fluido, i tempi di lavoro si allungano e l'applicazione che ne deriva è imprecisa e difficoltosa.

Un'altra importante funzione che l'acqua svolge nell'impasto è quella di agire come lubrificante fra le particelle solide durante la stesura dell'impasto sulla superficie del manufatto da trattare.

Un giusto contenuto d'acqua conferisce alla composizione la "pastosità" o "cremosità" adatte per una stesura uniforme, omogenea e senza eccessiva fatica da parte dell'operatore.

Molto importanti a questo riguardo sono le caratteristiche reologiche risultanti nell'impasto finale che ovviamente dipendono dalla natura e dalla quantità relativa dei vari componenti presenti.

La reologia della semplice mistura sabbia/cemento/acqua o di gesso e acqua tal quali risulta inadatta all'impiego in quanto non provvista delle caratteristiche citate sopra ed in generale mancante di "lavorabilità".

Per ovviare a questi problemi nella formulazione di composizioni a base di leganti idraulici per edilizia si impiegano additivi con la specifica funzione di "ritentori d'acqua" e modificatori reologici.

Essi sono solitamente polimeri, sintetici o semisintetici (prodotti cioè per modificazione chimica di polimeri di origine naturale) che hanno la particolare proprietà una volta sciolti in acqua, di legare e coordinare un gran numero di molecole d'acqua.

- 5    Questi prodotti, ed in particolare tra questi gli eteri di cellulosa, sono prodotti ad elevata purezza, richiedono per la loro preparazione sofisticati e complessi passaggi di purificazione. Il loro prezzo sul mercato è piuttosto elevato.

In letteratura sono descritte numerose miscele utilizzabili come  
10    modificatori reologici e ritentori d'acqua in impasti idraulici, ad esempio nei brevetti US 6,706,112 , US 4,028,127, EP 235513, US 5,432,215, and US 4,487,864.

In particolare, US 6,706,112 descrive additivi per impasti cementizi che includono almeno un etere di idrossialchil guar (un  
15    galattomannano avente un rapporto medio di unità da D-mannosio su unità da D-galattosio di circa 2:1) con grado di sostituzione molare compreso tra circa 0,7 e 3 che sono in grado di fornire malte aventi un elevato grado di ritenzione d'acqua e un'adesione iniziale simile a quella che si ottiene con gli eteri di cellulosa.

20    EP 2236475 descrive materiali idraulici per edilizia contenenti un C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> idrossialchil galattomannano da cassia (un galattomannano avente

un rapporto medio di unità da D-mannosio su unità da D-galattosio di circa 5:1) avente sostituzione molare da 0,1 a 0,6, preferibilmente da 0,3 a 0,6.

PCT/EP2011/072939 è relativo a composizioni secche contenenti un  
5 legante idraulico, quale cemento o gesso, e un ritentore d'acqua che è un idrossipropil guar galattomannano ad alta sostituzione molare che comprende una catena alchilica non sostituita C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> lineare o ramificata.

Nonostante ciò, sarebbe apprezzato nell'ambito tecnico della  
10 preparazione degli impasti idraulici a base cemento e/o gesso disporre di additivi a base di galattomannani diversi dal guar che garantiscano ritenzione d'acqua e lavorabilità simili o migliorate rispetto a quelle degli analoghi derivati di guar.

E' stato ora trovato che C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> idrossialchil galattomannani aventi un  
15 rapporto medio di unità da D-mannosio su unità da D-galattosio diverso da 2:1, ad alto grado di sostituzione, e preferibilmente comprendenti una catena alchilica C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineare o ramificata, nonostante le rilevanti differenze nella struttura molecolare e nelle proprietà reologiche della galattomannano di partenza, impartiscono  
20 tutti buone caratteristiche di ritenzione d'acqua e lavorabilità a impasti a base cemento e/o gesso.

## RIASSUNTO DELL'INVENZIONE

In un aspetto, l'invenzione è una composizione secca contenente un legante idraulico e da 0,05 a 2,0 % in peso di almeno un composto che è un C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> idrossialchil galattomannano avente un rapporto medio di  
5 unità da D-mannosio su unità da D-galattosio diverso da 2:1 e avente sostituzione molare idrossilachilica tra 0,7 e 3.

Ancora secondo un altro aspetto, l'invenzione è un impasto idraulico preparato miscelando una composizione secca contenente un legante idraulico e da 0,05 a 2,0 % in peso di almeno un composto che è un  
10 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> idrossialchil galattomannano avente un rapporto medio di unità da D-mannosio su unità da D-galattosio diverso da 2:1 e sostituzione molare idrossilachilica tra 0,7 e 3 con un quantitativo di acqua pari a da circa 10 a circa 85 parti in peso per 100 parti in peso di composizione secca.

15 Secondo un altro aspetto, l'oggetto dell'invenzione è un 2-idrossipropil-2-idrossi-3-(2-etilesilossi) propil galattomannano avente rapporto medio di unità da D-mannosio su unità da D-galattosio diverso da 2:1, sostituzione molare idrossilachilica tra 0,7 e 3 e grado di sostituzione alchilica da 0,005 a 0,10.



## DESCRIZIONE DETTAGLIATA

I C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> idrossialchil galattomannnani aventi un rapporto medio di unità da D-mannosio su unità da D-galattosio diverso da 2:1 sono derivati di materie prime rinnovabili che sono particolarmente  
5 interessanti per sostituire gli attuali prodotti a base di guar galattomannani attualmente in uso.

Il guar, o gomma di guar, è un polisaccaride della famiglia dei galattomannani che si ricava da una pianta della famiglia delle leguminose, la “Cyamopsis Tetragonalobus”, che cresce nelle regioni  
10 semiaride dei paesi tropicali, in particolare in India e Pakistan ed ha un rapporto medio di unità da D-mannosio su unità da D-galattosio pari a circa 2:1.

Come per molte altre materie prime che derivano da produzione agricola, il prezzo del guar e la sua disponibilità è soggetta a  
15 fluttuazioni cicliche. Di conseguenza è altamente desiderabile disporre di alternative al suo uso.

Galattomannani aventi un rapporto medio di unità da D-mannosio su unità da D-galattosio diverso da 2:1 sono disponibili commercialmente.

20 Il galattomannano della tara (gomma di tara) presenta un rapporto medio di unità da D-mannosio su unità da D-galattosio di circa 3:1, in

quello della carruba (gomma di carruba) il rapporto è circa 4:1, in quello della cassia (gomma di cassia) circa 5:1 e per quello di fieno greco (gomma di fenugreek o fieno greco) circa 1:1.

La gomma di tara viene ricavata dai noccioli dell'arbusto di tara

- 5 *Caesalpinia spinosa*, a volte anche chiamato *Caesalpinia tinctoria* o *Caesalpinia pectinata*. Questo legume è nativo delle regioni settentrionali dell'Africa e del Sud America. Il Perù è il produttore principale di gomma di tara.

- Nella gomma di tara, la natura della distribuzione delle unità di D-  
10 galattosio lungo la catena di mannosio non è stata pienamente chiarita, sebbene il suo comportamento reologico, e in particolare la sua sinergia con la gomma di xantano, suggerisce che ci sia un certo grado di struttura a blocchi nella sostituzione del galattosio.

- La gomma di carruba è l'endosperma purificato del seme dell'albero  
15 di carruba, che è noto botanicamente come *Ceratonia siliqua* L..

L'albero cresce prevalentemente nei Paesi del Mediterraneo.

- La gomma di carruba ha un numero minore di gruppi laterali di D-  
galattosio della gomma di tara, con un rapporto medio di unità da D-  
mannosio su unità da D-galattosio di circa 4:1. I gruppi laterali di D-  
20 galattosio sono raggruppati in blocchi di circa 25, e creano così delle lunghe regioni non sostituite sulla catena principale di mannosio.

Questa struttura peculiare si ritiene sia responsabile delle differenze rilevanti tra le proprietà della gomma di guar e della gomma di carrube.

Ad esempio, a differenza dal guar, la gomma di carrube è poco  
5 solubile in acqua fredda.

La gomma cassia è ottenuta dall'endosperma della *Cassia obtusifolia*, nota anche come *Senna obtusifolia* o *Cassia tora*.

La *Cassia obtusifolia*, delle Caesalpinaceae, è una pianta selvatica e cresce nella maggior parte dell'India come una malerba; cresce in  
10 climi caldi, umidi e tropicali sia in modo selvatico sia come pianta coltivata per uso commerciale. La gomma cassia non è solubile in acqua fredda e forma soluzioni con bassa viscosità solo dopo che è stata fatta rigonfiare in acqua calda.

Differentemente, la gomma di fieno greco è solubile in acqua fredda  
15 ma fornisce anch'essa soluzioni con bassa viscosità.

La gomma di fieno greco è un galattomannano estratto dai semi della pianta di fieno greco (*Trigonella foenum-gaecum*). Il fieno greco è un'erba annuale della famiglia dei fagioli che è indigena dell'Asia occidentale e del sud est dell'Europa.

20 Le diverse caratteristiche dei galattomannani sopra descritti sono riportati nella seguente tabella:

	Rapporto medio di unità di D-mannosio su unità di D- galattosio	Solubilità in acqua a 25°C (1% in peso)	Solubilità in acqua a 85°C (1% in peso)	Viscosità 1% in peso in acqua* (mPa.s )
<b>Gomma di fieno greco</b>	1:1	completa	completa	1850
<b>Gomma di guar</b>	2:1	completa	completa	5000
<b>Gomma di tara</b>	3:1	80%	completa	5800
<b>Gomma di carruba</b>	4:1	15%	completa	2940
<b>Gomma cassia</b>	5:1	Non solubile	completa	150

\* Viscosità Brookfield® RVT a 20 rpm, 20°C dopo completa

dissoluzione

Per la preparazione delle composizioni della presente invenzione, i C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> idrossialchil galattomannani con rapporto medio di unità da D-mannosio su unità da D-galattosio diverso da 2:1 preferiti sono idrossipropil galattomannani.

- 5 In accordo con ciò, la composizione secca della presente invenzione può contenere dallo 0,05 al 2,0% in peso di almeno un composto che è un idrossipropil galattomannano derivante dalla gomma di tara, di

carruba , di cassia o di fieno greco, posto che la sostituzione molare idrossipropilica deve essere da circa 0,7 a circa 3.

Sebbene la gomma di guar, di tara, di carruba, di cassia e di fieno greco appartengano tutte alla famiglia dei galattomannani, ognuna di esse dimostra di possedere una reologia particolare e persino diversa solubilità in acqua. Nonostante ciò, è stato ora sorprendentemente trovate che sono tutte adatte per la preparazione di C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> idrossialchil derivati, e in particolare di idrossipropil derivati, che possono essere utilizzati come modificatori reologici e ritentori di acqua in composizioni per l'edilizia che comprendono leganti idraulici.

Le prestazioni dei corrispondenti C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> idrossialchil galattomannani con rapporto medio di unità da D-mannosio su unità da D-galattosio diverso da 2:1 a basso grado di sostituzione molare, e in particolare quella degli idrossipropil galattomannani, vengono notevolmente migliorate nel caso dei derivati di tutte le gomme, che sono perciò intercambiabili l'uno con l'altro e preparabili con un unico processo di produzione.

Gli idrossipropil galattomannani con rapporto medio di unità da D-mannosio su unità da D-galattosio diverso da 2:1 e grado di sostituzione molare idrossipropilica da circa 0,7 a circa 3 possono essere ottenuti facendo reagire il corrispondente galattomannano con

ossido di propilene in condizioni basiche. Fondamentalmente, il procedimento utilizzato per la preparazione di idrossipropil guar ad alto grado di sostituzione molare può essere utilizzato anche per la loro preparazione.

- 5 I C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> idrossialchil galattomannnani utili per la realizzazione della presente invenzione hanno preferibilmente un grado di sostituzione molare C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> idrossialchilico (MS<sub>HA</sub>) da 1,0 a 2,5.

Per gli scopi della presente invenzione, il grado di sostituzione molare C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> idrossialchilico, cioè il numero di moli di gruppi C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> idrossialchilici sommato mediamente per mole di unità monosaccaridica, è abbreviato con la sigla MS<sub>HA</sub> ed è determinato tramite <sup>1</sup>H-NMR (sostituzione molare effettiva).

Vantaggiosamente, il C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> idrossialchil galattomannnani avente un rapporto medio di unità da D-mannosio su unità da D-galattosio

- 10 diverso da 2:1 preferibilmente comprende una catena alchilica C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineare o ramificata con grado di sostituzione alchilica (DS<sub>AK</sub>) da 10<sup>-5</sup> a 0,10.

Per gli scopi della presente invenzione, il grado di sostituzione C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> alchilico, cioè il numero di moli di gruppi alchilici non sostituiti

- 15 lineari o ramificati C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> sommati mediamente per mole di unità

monosaccaridica, è abbreviato con la sigla  $DS_{Ak}$  ed è anch'esso determinato tramite  $^1H$ -NMR (sostituzione molare effettiva).

Le catene alchiliche  $C_6$ - $C_{22}$  lineari o ramificate possono essere introdotte facendo reagire l'idrossipropil guar con un alogenuro

- 5 alchilico  $C_6$ - $C_{22}$  lineare o ramificato, o con un 1,2 epossido  $C_8$ - $C_{24}$  lineare o ramificato, o con un  $C_6$ - $C_{22}$  alchil glicidil etere lineare o ramificato, ottenendo così rispettivamente un derivato che è un alchil etere, un idrossialchil etere e un 2-idrossi-3-(alcossi) propil etere.

Particolarmente preferiti per l'uso come agenti di ritenzione d'acqua

- 10 in composizioni che contengono un legante idraulico sono idrossipropil galattomannani che comprendono catene alchiliche  $C_6$ - $C_8$  ed hanno  $DS_{Ak}$  da 0,005 a 0,1; idrossipropil galattomannani contenenti catene n-esiliche o 2-etilesiliche, e specialmente i 2-idrossipropil-2-idrossi-3-(2-etilesilossi) propil galattomannani, sono i  
15 più preferiti.

Un altro vantaggio dell'uso degli idrossialchil galattomannani della presente invenzione è il fatto che essi possono essere utilizzati in forma grezza, poiché garantiscono buone caratteristiche applicative anche se non purificati e, di conseguenza, sono ottenibili con un costo  
20 di lavorazione sostanzialmente basso.

Le composizioni secche della presente invenzione generalmente  
contengono da 5 a 80 % in peso di cemento e/o gesso come legante  
idraulico; preferibilmente, nel caso in cui il legante idraulico è gesso,  
la quantità di legante idraulico è compreso tra 40 e 80% in peso,  
5    mentre nel caso in cui il legante idraulico è cemento, la quantità di  
legante idraulico è compresa tra 5 e 60 % in peso.

Il cemento può essere cemento Portland, o una miscela di cemento  
Portland, o un cemento diverso dal Portland, quale un cemento a base  
di calcio alluminato, calcio solfo alluminato, pozzolana calcinata.

10    I cementi preferiti sono il cemento Portland e le miscele di cemento  
Portland (per esempio, cemento Portland addizionato con scorie,  
cemento Portland con pozzolana, cemento Portland addizionato con  
ceneri volanti, cemento Portland d'altoforno e tutte le miscele di  
cemento Portland definite nella norma EN 197-1 A3).

15    Il gesso può essere calcio solfato emi-idrato o anidrite, più  
preferibilmente è calcio solfato emi-idrato.

Le composizioni secche contenenti cemento miscelate con variabili  
quantità di sabbia servono come materiale base per preparare malte,  
boiacche, calcestruzzo, adesivi per piastrelle, intonaci cementizi, e  
20    rivestimenti di finitura, pavimenti auto-livellanti.



Le composizioni secche a base di cemento come legante idraulico possono anche essere rinforzate con fibre per la preparazione di fibrocementi utilizzati per esempio come materiali per la copertura di tetti, tubature o serbatoi.

- 5 Composizioni secche a base gesso sono utilizzate per preparare intonaci a base gesso, joint compound, malte e boiacche a base gesso.

Tipici ingredienti addizionali di composizioni idrauliche a base cemento sono aggregati fini e grossolani (sabbia e/o ghiaia).

Oltre a cemento e/o gesso, agenti di ritenzione d'acqua ed

- 10 eventualmente aggregati, ci sono svariati altri additivi che possono essere aggiunti alla composizione idraulica dell'invenzione prima o durante la miscelazione con acqua.

I leganti organici polimerici sono ingredienti addizionali tipici di composizioni idrauliche da utilizzarsi come adesivi per piastrelle, joint

- 15 compound e pavimenti auto-livellanti; il carbonato di calcio è solitamente presente nelle malte a base gesso e cemento, nei joint compound e nelle composizioni per pavimenti auto livellanti.

Altri additivi chimici che possono essere presenti sono solitamente classificati a seconda della loro funzione; agiscono come aeranti,

- 20 riduttori d'umidità, ritardanti, acceleranti, elasticizzanti e superplasticizzanti.

Altri tipi di additivi rientrano nella categoria delle specialità, le cui funzioni includono l'inibizione di corrosione, la riduzione del ritiro dimensionale, l'aumento della lavorabilità, la coesione, l'impermeabilizzazione e la colorazione.

- 5 Gli impasti idraulici possono essere preparati dalle composizioni secche idrauliche sopra descritte aggiungendo gradualmente la composizione secca all'acqua e miscelando.

Il quantitativo ideale di acqua è quello che permette di ottenere l'impasto in forma di slurry di buona lavorabilità ed uniforme.

- 10 Normalmente questo quantitativo varia tra circa 10 e circa 85 parti in peso di acqua per 100 parti in peso di composizione secca, e preferibilmente tra circa 10 e circa 45 parti in peso per 100 parti in peso di composizione secca quando il legante idraulico è cemento, tra circa 35 e circa 80 parti in peso per 100 parti in peso di composizione  
15 secca quando il legante idraulico è gesso.

#### ESEMPI

Preparazione dei ritentori d'acqua.

**Preparazione di un 2-idrossipropil galattomannano con rapporto medio di unità da D-mannosio su unità da D-galattosio pari a  
20 circa 1:1**

In un reattore da 5 litri munito di agitatore, si caricano 600 g di gomma di fieno greco, a temperatura ambiente si inertizza l'atmosfera con cicli di vuoto/azoto, e , sotto vigorosa agitazione, si carica una soluzione di 21 g di NaOH in 175 g di acqua. Si agita per 15 minuti a  
5 temperatura ambiente.

Si inertizza di nuovo con azoto e si aggiungono 410 g di ossido di propilene, in tre porzioni mantenendo sotto agitazione per 6 ore a 65-70°C.

La miscela di reazione è raffreddata a 40°C e neutralizzata con acido  
10 acetico fino a pH circa 5-6,5.

La miscela di reazione ottenuta è asciugata su un letto fluido utilizzando aria calda finchè l'umidità è pari circa al 3% in peso, quindi macinata e analizzata.

Il prodotto ottenuto ( $HPF_H$ ) ha  $MS_{HP} = 1,5$

15 **Preparazione di un 2-idrossipropil-2-idrossi-3-(2-etilesilossi)propil galattomannano con rapporto medio di unità da D-mannosio su unità da D-galattosio pari a circa 5:1**

In un reattore da 5 litri munito di agitatore, si caricano 600 g di gomma cassia, a temperatura ambiente si inertizza l'atmosfera con  
20 cicli di vuoto/azoto, e , sotto vigorosa agitazione si carica una soluzione di 24 g di NaOH in 240 g di una miscela

acqua/isopropanolo. Si agita per 15 minuti a 20°C; si aggiungono 30 g di 2-etilesil glicidil etere diluito in 40 g di isopropanolo e la miscela è lasciata per 15 minuti sotto agitazione.

Si inertizza di nuovo con azoto e si aggiungono 400 g di ossido di propilene, mantenendo sotto agitazione per 6 ore a 65-70°C.

La miscela di reazione è raffreddata a 40°C e neutralizzata con acido acetico fino a pH circa 5-6,5.

L'isopropanolo viene quindi distillato via in 20 minuti.

La miscela di reazione ottenuta è asciugata su un letto fluido utilizzando aria calda finché l'umidità è pari circa al 3% in peso, quindi macinata e analizzata.

Il prodotto ottenuto (EEHPC<sub>H</sub>) ha  $DS_{Ak} = 0,035$  e  $MS_{HP} = 1,6$ .

Analogamente, vengono preparati i ritentori d'acqua (WRA) riportati in Tabella 1. La viscosità Brookfield ® RVT ( $V_B$ ) dei ritentori d'acqua, misurata in soluzione acquosa al 2% in peso (WRA No.1-2,4-5,7-11, 13) o all'1% in peso (WRA No. 3, 6, 12, 14), a 20°C e 20 rpm è riportata in Tabella 1.

Nelle successive tabelle, HPF, HPG, HPC e HPT indicano rispettivamente gli idrossipropil derivati di gomma di fieno greco, di guar, di gomma cassia e di gomma di tara; EHHPF, EHHPG, EHHPC, EHHPT indicano rispettivamente i 2-idrossipropil-2-idrossi-3-(2-

etilesilossi) propil derivati di gomma di fieno greco, di guar, di gomma cassia e di gomma di tara. I pedici H e L indicano l'entità della sostituzione idrossipropilica, H sta per alta e L sta per bassa.

Tabella 1

<b>WRA No.</b>	<b>Identità del WRA</b>	<b>MS<sub>HP</sub></b>	<b>DS<sub>AK</sub></b>	<b>V<sub>B</sub>, (mPa*s)</b>
1	HPF <sub>H</sub>	1,5		2620
2*	HPF <sub>L</sub>	0,2		7600
3	EHHPC <sub>H</sub>	1,6	0,035	200
4	HPC <sub>H</sub>	1,5		3960
5*	HPC <sub>L</sub>	0,2		700
6	EHHPF <sub>H</sub>	1,6	0,033	260
7*	HPC <sub>L</sub>	0,3		2020
8	HPC <sub>H</sub>	1,73		2640
9	HPT <sub>H</sub>	1,7		7450
10*	HPT <sub>L</sub>	0,42		18150
11*	HPT <sub>L</sub>	0,15		27900
12	EHHPT <sub>H</sub>	1,7	0,031	530
13*	HPG <sub>H</sub>	1,7		8500
14*	EHHPG <sub>H</sub>	1,7	0,031	1280

5 \*comparativo

## Test applicativi

I test applicativi sono stati effettuati per determinare le proprietà di ritenzione d'acqua e la consistenza di composizioni contenenti i ritentori d'acqua degli Esempi.

- 5 I metodi utilizzati nei test applicativi sono i seguenti:

La ritenzione d'acqua (WR) è misurata secondo il metodo standard ASTM C1506-09.

La consistenza (C) è misurata secondo il metodo standard ASTM C230/230M-08.

- 10 I test sono stati effettuati sia su un intonaco a base cemento che su due intonaci a base gesso.

L'intonaco a base cemento comprendente cemento Portland come legante idraulico è stato preparato aggiungendo 19 parti in peso d'acqua e 0,1 parti in peso di WRA per 100 parti in peso di

- 15 composizione secca (Cemento Holcim 32.5R IN 8-11, 12% in peso; idrossido di calce, 3% in peso; carbonato di calcio e magnesio, 85% in peso) .

I risultati sono riportati in Tabella 2.

Tabella 2 – Intonaco a base cemento

WRA No.	Identità del WRA	WR (%)	C(mm)
1	HPF <sub>H</sub>	79.8	163
2*	HPF <sub>L</sub>	56.5	174
3	EHHPCH	81.5	170
4	HPC <sub>H</sub>	77	163
5*	HPC <sub>L</sub>	55	188
6	EHHPF <sub>H</sub>	81.4	169
7*	HPC <sub>L</sub>	55	159
8	HPC <sub>H</sub>	74.4	176
9	HPT <sub>H</sub>	77.8	163
10*	HPT <sub>L</sub>	55	168
11*	HPT <sub>L</sub>	55	165
12	EHHPTH	82.6	162
13*	HPG <sub>H</sub>	82.2	168

\* comparativo

Una composizione per intonaco a base di gesso sintetico è stata preparata aggiungendo 64 parti in peso d'acqua e 0,25 parti in peso di

5 WRA per 100 parti in peso di composizione secca (gesso, 60% in peso; perlite, 35% in peso; sabbia; 5% in peso).

I risultati sono riportati in Tabella 3.

Tabella 3 – Intonaco a base di gesso sintetico

WRA No.	WRA Identity	WR (%)	C( mm)
1	HPF <sub>H</sub>	80	182
2*	HPF <sub>L</sub>	n.d. <sup>1)</sup>	195
3	EHHPC <sub>H</sub>	81.2	181
4	HPC <sub>H</sub>	77.4	179
5*	HPC <sub>L</sub>	n.d. <sup>1)</sup>	182
6	EHHPF <sub>H</sub>	83.8	163
7*	HPC <sub>L</sub>	n.d. <sup>1)</sup>	183
8	HPC <sub>H</sub>	79.2	183
9	HPT <sub>H</sub>	86.1	176
10*	HPT <sub>L</sub>	78	184
11*	HPT <sub>L</sub>	76	195
12	EHHPT <sub>H</sub>	85.5	182
13*	HPG <sub>H</sub>	87.5	172

\*comparativo

1) non determinabile

- 5 Una composizione per intonaco a base di gesso naturale o è stata preparata aggiungendo 33 parti in peso d'acqua e 0,12 parti in peso di WRA e 0,05 parti in peso di un ritardante di presa per 100 parti in peso di composizione secca (45% in peso di sabbia silicea; 55% in



peso di gesso naturale).

I risultati sono riportati in Tabella 4

Tabella 4 – Intonaco a base di gesso naturale

<b>WRA No.</b>	<b>Identità del WRA</b>	<b>WR(%)</b>	<b>C(mm)</b>
1	HPF <sub>H</sub>	90.3	144
4	HPC <sub>H</sub>	91.1	141
8	HPC <sub>H</sub>	87.4	169
14*	EHHPG <sub>H</sub>	91.4	176

\*comparativo

- 5 I risultati mostrano che i C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> idrossialchil galattomannnani aventi un rapporto medio di unità da D-mannosio su unità da D-galattosio diverso da 2:1 ad alto grado di sostituzione, preferibilmente comprendenti una catena alchilica sono eccellenti modificatori reologici e ritentori d'acqua per composizioni a base di legante
- 10 idraulico, sia esso cemento o gesso.

## RIVENDICAZIONI

1. Composizione secca contenente un legante idraulico e da 0,05 a 2,0 % in peso di almeno un composto che è un C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> idrossialchil galattomannano avente un rapporto medio di unità da D-mannosio su unità da D-galattosio diverso da 2:1 e avente sostituzione molare idrossilachilica tra 0,7 e 3.
2. Composizione secca secondo la rivendicazione 1 in cui l'idrossialchil galattomannano è un idrossipropil galattomannano.
3. Composizione secca secondo la rivendicazione 1 o 2 in cui l'idrossialchil galattomannano comprende catene alchiliche C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineari o ramificate.
4. Composizione secca secondo la rivendicazione 3 in cui l'idrossialchil galattomannano comprende catene alchiliche non sostituite C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> lineari o ramificate con grado di sostituzione alchilica da 0,005 a 0,10.
5. Composizione secca secondo la rivendicazione 4 in cui l'idrossialchil galattomannano è un 2-idrossipropil-2-idrossi-3-(2-etilesilossi) propil galattomannano.

6. Composizione secca secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 5 in cui il legante idraulico è cemento e/o gesso.
7. Composizione secca secondo la rivendicazione 6 in cui il legante idraulico è cemento Portland o una miscela di cemento Portland.
8. Composizione secca secondo la rivendicazione 6 in cui il legante idraulico è gesso in forma di calcio solfato emiidrato.
9. 2-Idrossipropil-2-idrossi-3-(2-etilesilossi) propil galattomannano avente rapporto medio di unità da D-mannosio su unità da D-galattosio diverso da 2:1, sostituzione molare idrossilachilica tra 0,7 e 3 e grado di sostituzione alchilica da 0,005 a 0,10.
10. Impasto idraulico preparato miscelando una composizione secca secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 9 con un quantitativo di acqua pari a da circa 10 a circa 85 parti in peso per 100 parti in peso di composizione secca.

## CLAIMS

- 1) Dry composition comprising a hydraulic binder and from 0.05 to 2.0 %wt of at least one compound which is a C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hydroxyalkyl galactomannan with an average D-mannosyl to D-galactosyl unit ratio different from 2:1 and having C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hydroxyalkyl molar substitution from about 0.7 to about 3.
- 2) Dry composition according to claim 1 in which the hydroxyalkyl galactomannan is a hydroxypropyl galactomannan.
- 3) Dry composition according to claim 1 or 2 in which the hydroxyalkyl galactomannan comprises linear or branched C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> alkyl chains.
- 4) Dry composition according to claim 3 in which the hydroxyalkyl galactomannan comprises unsubstituted linear or branched C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> alkyl chains with alkyl degree of substitution from 0.005 to 0.10.
- 5) Dry composition according to claim 4 wherein the hydroxyalkyl galactomannan is a 2-hydroxypropyl-2-hydroxy-3-(2-ethylhexyloxy) propyl galactomannan.
- 6) Dry composition according to any of claims from 1 to 5 wherein the hydraulic binder is cement and/or gypsum.

- 7) Dry composition according to claim 6 wherein the hydraulic binder is Portland cement or a Portland cement admixture.
- 8) Dry composition according to claim 6 wherein the hydraulic binder is gypsum in the form of calcium sulphate hemihydrate.
- 9) 2-Hydroxypropyl-2-hydroxy-3-(2-ethylhexyloxy) propyl galactomannan with an average D-mannosyl to D-galactosyl unit ratio different from 2:1, having hydroxyalkyl molar substitution from 0.7 to 3.0 and alkyl degree of substitution from 0.005 to 0.10.
- 10) Hydraulic binder paste prepared by admixing a dry composition according to any of the claims from 1 to 9 with an amount of water of from about 10 to about 85 parts by weight for 100 parts by weight of the dry composition.