



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101995900465437
Data Deposito	18/09/1995
Data Pubblicazione	18/03/1997

Priorità	08/309277
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	04	B		

Titolo

METODO DI CONTROLLO DELLA IDRATAZIONE DI SISTEMI CEMENTIZI

DESCRIZIONE

RM 95 A 000620

a corredo di una domanda di Brevetto d'Invenzione,
avente per titolo:

"Metodo di controllo della idratazione di sistemi cementizi"

a nome: SANDOZ A.G.

1. Campo dell'Invenzione

La presente invenzione si riferisce al controllo di idratazione dei sistemi cementizi e più particolarmente all'impiego di sali neutralizzati di acidi alfa-monoidrossi carbossilici a doppia e multipla funzionalità per ottenere il controllo della idratazione.

2. Descrizione della Tecnica Relativa

Il controllo della idratazione si riferisce al controllo sul tempo di presa o di indurimento del cemento, vale a dire ad un ritardo controllato seguito da una successiva attivazione della idratazione del cemento. Il controllo della idratazione è utile in numerose diverse situazioni, per esempio nel recupero di calcestruzzo non utilizzato, come descritto nel brevetto statunitense No. 4.964.917, in situazioni in cui il calcestruzzo viene preparato in una posizione lontana e successivamente trasportato sul cantiere di opera in uno stato di presa ritardata per ragioni di

Ing. Barrano & Ranardo
Roma s.p.a.

spesa e/o per convenienza, come descritto nel brevetto statunitense No. 4.676.832, per le operazioni di cementazione che vengono eseguite, per esempio nelle operazioni di intonacatura di piattaforme in mare aperto ed in applicazioni di applicazione a spruzzo o shotcrete di calcestruzzo, in cui spesso si richiedono lunghi tempi di lavoro seguiti da una presa molto rapida.

Il controllo della idratazione può essere desiderato a partire dal mescolamento iniziale oppure in qualche tempo successivo dopo che la idratazione è già iniziata. Nella situazione in cui la composizione cementizia viene preparata in un posto lontano e quindi viene trasportata sul cantiere di lavoro, un tale ritardo è desiderato a partire dall'inizio con successiva attivazione in qualche tempo successivo. In altre situazioni, per esempio il ricupero del calcestruzzo, la idratazione del cemento è già iniziata, ma deve essere ritardata per un certo periodo di tempo, generalmente per tutta la notte oppure per un fine settimana, fino a che si desidera impiegare il calcestruzzo.

Il controllo della idratazione è stato realizzato in alcune situazioni utilizzando due diversi agenti di mescolamento, un agente ritardatore o di ral

Ing. Barrano & Nanardo
Roma s.p.a.

lento per ritardare la presa ed un agente acceleratore per attivare la presa del sistema cementizio. Tuttavia, molti dei materiali comunemente impiegati in qualità di agenti di rallentamento sono acidi, per esempio acido gluconico, acido citrico ed acido fosforico, aventi un pH inferiore a 2,5, mentre la maggior parte dei tradizionali agenti acceleratori sono basici, per esempio soluzioni fortemente alcaline di silicati e di alluminati, aventi un pH superiore a 12. Ambedue gli agenti additivi pertanto sono indesiderabili dal punto di vista ambientale e della sicurezza.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione fornisce un procedimento conveniente e sicuro per ottenere il controllo della idratazione di sistemi cementizi comprendenti un legante idraulico. Specificamente, il controllo della idratazione di sistemi cementizi è stato inaspettatamente realizzato mediante la scelta del dosaggio di un singolo additivo, un sale neutralizzato di un acido alfa-monoidrossi carbossilico a doppia o multipla funzionalità. Per bassi valori di dosaggio, usualmente al disotto del 4% in peso, in base al peso del legante idraulico, tali sali neutralizzati agiscono in qualità di agenti rallentatori. A dosaggi superiori (fra circa 5% e circa 8% in peso, in base al peso del

Ing. Barzani & Barzani
Roma s.p.a.

legante idraulico), i sali neutralizzati invertono i loro ruoli ed agiscono come agenti acceleratori. Poichè i sali neutralizzati secondo la presente invenzione hanno un pH in un sistema acquoso fra 7,5 e 8,3, gli evidenti pericoli ambientali e di sicurezza associati alla fabbricazione, al trasporto ed alla applicazione di molti dei tradizionali agenti rallentatori e/o acceleratori vengono eliminati. In aggiunta, poichè un agente di mescolamento o additivo può essere usato sia per ritardare (stabilizzare) sia quindi per riattivare la idratazione di un sistema cementizio, la presente invenzione rende più facile, più sicuro, più conveniente e più efficiente per l'utente finale realizzare il controllo della idratazione.

La presente invenzione è particolarmente utile nell'applicazione di calcestruzzo a spruzzo, cioè shotcreting, e più particolarmente nelle operazioni di shotcreting ad umido, in cui la composizione cementizia applicata deve indurire o far presa rapida dopo l'applicazione. In un'altra forma di realizzazione, la presente invenzione è utile nelle applicazioni di calcestruzzo sotterranee, in cui si richiede la stabilizzazione per un certo periodo di tempo, seguita soltanto da tempi di presa leggermente accelerati e da un rapido sviluppo della resistenza meccanica. Ancora

Ing. Barrano & Romano
Roma s.p.a.

in una ulteriore forma di realizzazione, la presente invenzione è utile per il ricupero di residui di calcestruzzo.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Nel senso usato nella presente descrizione, il termine "calcestruzzo" rappresenta un miscuglio comprendente acqua, un materiale cementizio ed un aggregato.

Specificamente, l'invenzione si riferisce ad un procedimento di controllo della idratazione di un miscuglio di acqua e cemento, consistente nell'aggiunta al miscuglio di una quantità rallentatrice di un sale neutralizzato di un acido monoidrossi carbossilico a doppia o multipla funzionalità con una operazione di mescolamento iniziale e di una ulteriore quantità ad azione attivatrice di un sale neutralizzato di un acido monoidrossi carbossilico a doppia o multipla funzionalità quando l'attivazione è desiderata.

L'invenzione inoltre fornisce un procedimento per preparare una composizione cementizia, la cui idratazione sia controllata, comprendente le seguenti operazioni:

i) preparare una composizione cementizia che comprende un materiale cementizio ed acqua e contenente una quantità rallentatrice di un sale neutralizza-

Ing. Barzani & Barzani
Roma s.p.a.

to di un acido monoidrossi carbossilico a doppia o multipla funzionalità, e

ii) quando si desidera l'attivazione, aggiungere una sufficiente quantità di un ulteriore sale neutralizzato per attivare la composizione cementizia rallentata.

Mediante attivazione della composizione rallentatata o ritardata si intende che la idratazione e la presa della composizione ritardata avranno luogo più rapidamente di quanto non farebbero se l'attivazione non avesse luogo. Modificando la quantità del sale neutralizzato supplementare aggiunto alla composizione cementizia ritardata, l'attivazione della idratazione può comportare un tempo di presa ritardato, lo stesso tempo di presa oppure un tempo di presa accellerato rispetto ad una composizione cementizia che non contiene un effetto di rallentamento o di accelerazione.

I sali neutralizzati solubili in acqua di acidi alfa-monoidrossi carbossilici a doppia e multipla funzionalità secondo la presente invenzione contengono due o più gruppi di acido carbossilico ed un gruppo ossidrilico che si trova in posizione alfa rispetto ad uno dei gruppi di acido carbossilico. Il termine di "sale neutralizzato" significa che tutti i gruppi

Ing. Barrano & Barardo
Roma s.p.a.

pi di acido carbossilico esistono nella loro forma di sale. Esempi specifici di convenienti sali neutralizzati comprendono i sali neutralizzati di acido citrico, malico e citramalico. I preferiti sali neutralizzati sono i sali con metalli alcalini, particolarmente il litio ed il potassio ed i sali di sodio, per esempio il trilitio ed il tripotassio citrato ed il dilitio ed il disodio malato e citramalato. I materiali particolarmente preferiti sono i sali neutralizzati dell'acido citrico, poichè essi tendono ad impartire migliori proprietà fisiche, per esempio una più elevata resistenza alla compressione, particolarmente una elevata resistenza alla compressione iniziale, nella composizione cementizia indurita, rispetto ad altri sali neutralizzati solubili in acqua di acidi alfa-monoidrossi carbossilici a doppia e multipla funzionalità. I sali con litio di acidi alfa-monoidrossi carbossilici a doppia e multipla funzionalità sono preferibilmente usati nel caso in cui si abbia interesse alla reazione alcali-silice, poichè è ben noto che i sali di litio inibiscono la reazione alcali-silice. Tali sali neutralizzati di acidi alfa-monoidrossi carbossilici a doppia e multipla funzionalità sono generalmente disponibili in commercio oppure possono essere facilmente prodotti dal corrispondente acido dispo

Ing. Barrano & Ranardo
Roma s.p.a.

nibile. Se l'acido non è commercialmente disponibile, esso può essere prodotto con procedure ben note nella tecnica.

I sali neutralizzati solubili in acqua di acidi alfa-monoidrossi carbossilici a doppia e multipla funzionalità usati nelle procedure di rallentamento e di attivazione nel procedimento già sopra menzionato possono essere gli stessi o diversi nei due stadi oppure ambedue gli stadi possono utilizzare miscugli di almeno due di tali sali neutralizzati. Usualmente si preferisce usare lo stesso sale neutralizzato sia per l'effetto di ritardo sia per la successiva attivazione. Tuttavia, in certe applicazioni specifiche, può essere desiderabile impiegare una combinazione di due o più sali neutralizzati di acidi alfa-monoidrossi carbossilici a doppia o multipla funzionalità per ottenere il controllo della idratazione. Per esempio, i sali neutralizzati di acido citrico impartiscono un effetto plasticizzante (in misura maggiore di alcuni degli altri sali neutralizzati, per esempio i sali di acido malico), cosa che è indesiderabile in certe applicazioni, per esempio nelle applicazioni di shotcreting. D'altra parte, come precedentemente menzionato, i sali neutralizzati di acido citrico hanno dimostrato di migliorare la resistenza alla compressione,

Ing. Barzani & Barzani
Roma s.p.a.

particolarmente la resistenza alla compressione iniziale (in misura maggiore che non altri sali neutralizzati), ciò che è molto desiderabile in applicazione di shotcreting. Un modo per bilanciare questi effetti in applicazioni di shotcrete ed ottenere ancora il controllo della idratazione consiste nell'usare una combinazione di diversi sali neutralizzati nei due stadi, per esempio un sale di acido citrico per ritardare ed un sale di acido malico per attivare. Questa combinazione fornisce buoni risultati complessivi in termini di controllo della idratazione, lavorabilità e proprietà fisiche della composizione cementizia indurita.

Alternativamente, se si desidera impiegare un singolo sale neutralizzato con proprietà plasticizzanti, l'effetto plasticizzante dei sali neutralizzati, particolarmente i sali di acido citrico, può essere compensato, per esempio, mediante l'aggiunta alla composizione cementizia di un materiale modificatore di reologia, capace di impartire proprietà tissotropiche. Alternativamente oppure in aggiunta a questa somministrazione, la quantità attivatrice del sale neutralizzato può essere aggiunta alla composizione cementizia nel tubo flessibile di erogazione in una posizione che si trova prima del raggiungimento dell'ugello, ri

Ing. Barrano & Ranardo
Roma s.p.a.

ducendo così al minimo gli effetti negativi plasticizzanti.

Utili materiali modificatori delle proprietà reologiche che impartiranno proprietà tissotropiche alle composizioni sono i materiali come quelli descritti nella domanda PCT pubblicata WO 92/11982 e che comprendono un poli(ossido alchilenico) solubile in acqua, un prodotto di condensazione di beta-naftalen solfonato e formaldeide e facoltativamente un plastificante o superplastificante scelto dal gruppo che consiste di lignosolfonati, prodotti di condensazione di melammin solfonato e formaldeide, policarbossilati e certi copolimeri a base di stirene ed anidride maleica in forma di acido libero oppure in forma di sale; materiali cellulosici; gomme ed argille; acidi poliacrilici aventi un peso molecolare medio superiore a 50.000 ed i lattici di gomma di stirene e butadiene modificati (SBR), per esempio il lattice carbossilato di copolimero stirene-butadiene. I preferiti materiali di modificazione delle proprietà reologiche sono i lattici SBR modificati. Il materiale modificatore di reologia viene aggiunto generalmente alla composizione cementizia nel tubo flessibile di erogazione preferibilmente dopo che è stata aggiunta la quantità attivatrice del sale neutralizzato. I materiali modifica-

Ing. Barzani & Barzani
Roma s.p.a.

tori di reologia sono usualmente aggiunti alla composizione cementizia nella forma di soluzioni acquose, generalmente in quantità fra 0,5 e 2% in peso, sulla base del peso del cemento.

Mediante aggiunta della quantità attivatrice del sale plasticizzante neutralizzato alla composizione cementizia in un punto ulteriormente distanziato lungo il tubo flessibile di erogazione prima di raggiungere l'ugello, per esempio in corrispondenza di un attenuatore di pulsazioni, l'effetto plasticizzante non sarà così pronunciato poichè la composizione cementizia con il sale di attivazione avrà da percorrere un tempo ulteriore nella condotta e si indurrà quasi istantaneamente a seguito del contatto con la superficie su cui essa viene spruzzata. Una forma di realizzazione particolarmente preferita della presente invenzione per ottenere il controllo di idratazione in operazioni di shotcreting consiste nell'introdurre la quantità attivatrice di un sale plasticizzante solubile in acqua nella composizione cementizia nel tubo flessibile di erogazione in corrispondenza dell'attenuatore di pulsazioni e nell'introdurre successivamente un materiale modificatore di proprietà reologiche nel tubo flessibile di erogazione in corrispondenza dell'ugello.

Ing. Barzani & Barzani
Roma s.p.a.

Come già sopra menzionato, la quantità rallentatrice dei sali neutralizzati della presente invenzione può essere aggiunta quando si effettua il mescolamento iniziale del cemento oppure dopo che la idratazione del cemento è già iniziata. I sali neutralizzati sono preferibilmente aggiunti come soluzioni acquose, generalmente con concentrazioni di circa 50% in peso del sale neutralizzato. Tuttavia, per i sali meno solubili, per esempio i sali di litio, le concentrazioni sarebbero inferiori al 50% in peso del sale neutralizzato.

Nel caso in cui si desideri un ritardo o rallentamento a partire dall'inizio, il sale neutralizzato viene aggiunto alla composizione cementizia al momento della sua preparazione, preferibilmente dopo che il cemento è stato mescolato con l'acqua allo scopo di ottenere un rallentamento ottimale. Il rallentamento dall'inizio può essere ottenuto per un periodo di tempo che si estende fino a circa 1 mese, anche se normalmente il rallentamento è generalmente desiderato per periodi fino a circa 72 ore.

Quando il rallentamento è desiderato in qualche punto dopo che la idratazione è già iniziata, per esempio nelle situazioni di recupero, è preferibile che la quantità rallentatrice dei sali neutralizzati

Ing. Barrano & Ranardo
Roma s.p.a.

sia aggiunta alla composizione cementizia prima che si verifichi la presa iniziale, generalmente entro un tempo compreso fra 0,5 e 7 ore dopo il mescolamento iniziale, con maggiore preferenza fra 1 e 4 ore dopo il mescolamento iniziale. Usualmente, il calcestruzzo viene collocato entro 1,5 ore dal mescolamento ed il sale neutralizzato verrebbe aggiunto al termine del periodo di posa ad una qualsiasi porzione non utilizzata del calcestruzzo. Tuttavia, il tempo effettivo di aggiunta dell'agente di rallentamento può essere prolungato se la composizione cementizia mantiene il richiesto assettamento, contenuto di aria e peso unitario.

La quantità di acido alfa-monoidrossi carbossilico a doppia o multipla funzionalità neutralizzato, richiesta per rallentare la presa di una data composizione cementizia, dipenderà dalla lunghezza del rallentamento temporale che si desidera, dalla temperatura del miscuglio cementizio, dal rapporto fra acqua e cemento (W/C) e dalla composizione del cemento, vale a dire dal tipo del cemento e dal fattore del cemento, con da circa 0,05 a 4%, preferibilmente da 1 a 3% in peso del sale neutralizzato, sulla base del peso del cemento, che fornisce generalmente un effetto di stabilizzazione (rallentamento della idratazione della

Ing. Barrano & Ranardo
Roma s.p.a.

composizione) per un tempo fino ad 1 mese. Il fattore di cemento rappresenta la misura della quantità di cemento in un volume normalizzato della composizione cementizia.

La quantità di aggiunta del sale neutralizzato richiesta per attivare il sistema varierà anche in dipendenza dallo specifico sistema cementizio, dalla temperatura del miscuglio cementizio e dal desiderato tempo di presa, l'attivazione più rapida essendo ottenuta mediante una quantità supplementare di sale neutralizzato per fornire un totale fino a circa 8% in peso (quantità rallentatrice più quantità attivatrice) del sale neutralizzato. Una quantità di sale neutralizzato superiore a circa 8% in peso, sulla base del peso del cemento idraulico, generalmente non ha alcun effetto maggiore sul tempo di presa, anche se quantità fino al 20% in peso o più possono essere impiegate in dipendenza dalla formulazione finale, dagli obiettivi e dalle condizioni di uso. La regolazione del dosaggio del sale neutralizzato consente di realizzare un intervallo di tempi di presa, vale a dire più rapidi, più lenti oppure identici a quelli che si otterrebbero, qualora non vi fosse stato alcun rallentamento.

Le composizioni cementizie comprendono un mate

Ing. Barrano & Ranardo
Roma s.p.a.

riale cementizio ed acqua. Il "materiale cementizio" è un legante idraulico che, quando mescolato con acqua, si indurirà per formare un prodotto duro. Preferibilmente, il materiale cementizio è un materiale che comprende cemento idraulico, vale a dire un miscuglio di minerale di alluminosilicato di calcio prodotto in commercio che, quando mescolato con acqua, farà presa per formare un prodotto duro. Il tipo più comune di cemento idraulico è il cemento portland, facilmente reperibile in commercio in numerosi diversi tipi, per esempio ASTM Tipi I-V. Per gli scopi della presente invenzione, il cemento portland è il preferito materiale cementizio. Altri leganti idraulici utili nella presente invenzione comprendono cemento ad elevato contenuto di allumina e cemento di scoria. Un legante idraulico oppure una qualsiasi combinazione di due o più leganti idraulici possono essere usati come materiale cementizio.

In aggiunta al cemento ed all'acqua, le composizioni cementizie della presente invenzione in generale comprendono un aggregato. L'aggregato può essere un qualsiasi materiale noto nella tecnica come utile in quanto tale, per esempio sabbia, pietrisco, ciottoli, quarzo, marmo, plastica ed aggregato metallico.

In applicazioni tipiche, l'aggregato è general

Ing. Barzani & Zanardo
Roma spa

mente presente in una percentuale in peso fra il 60 e l'85%, preferibilmente fra il 65 ed il 75% in peso, in base al peso totale dei componenti secchi presenti (cemento, miscugli minerali ed aggregato). In applicazioni di shotcrete, un aggregato fine, come la sabbia, viene usualmente impiegato anche se può essere usato un aggregato più grande, per esempio pietrisco (con diametro massimo di 0,375 pollici), a condizione che l'ugello sia di conveniente grandezza. In tipiche applicazioni di shotcrete, la quantità dell'aggregato sarà presente in una percentuale in peso fra il 25 e l'85%, più usualmente fra il 50 e l'80% ed in particolare fra il 60 e l'80% in peso, in base al peso totale dei componenti secchi presenti (cemento, mescole minerali ed aggregato).

Le composizioni cementizie possono comprendere altri materiali comunemente presenti nei sistemi cementizi per modificare le loro proprietà, a condizione che questi materiali non interferiscano sostanzialmente con la capacità di controllo della idratazione dei sali neutralizzati. Esempi di tali materiali comprendono i miscugli riduttori di acqua ad alto intervallo, i miscugli di trascinamento dell'aria ed i miscugli minerali, per esempio la cenere impalpabile di classe F, i materiali pozzolanici, come la cenere

Ing. Barzani & Barzani
Roma s.p.a.

impalpabile in classe C ed i fumi di silice. Fibre di rinforzo possono anche essere usate, per esempio, fibre di vetro, fibre di materiali polimerici e fibre di acciaio. Possono anche essere usati agenti che forniscono coesione o legano la composizione di cemento applicata, per esempio gli alcool polivinilici.

La quantità di acqua da includere nelle composizioni cementizie della presente invenzione varierà in dipendenza dalla particolare applicazione e di altri fattori noti, però sarà sempre sufficiente per la presa idraulica del cemento. In generale, l'acqua viene aggiunta in modo da fornire un rapporto W/C inferiore a 0,45, preferibilmente nell'intervallo fra 0,35 e 0,40. Se il sale neutralizzato è un sale di acido citrico solubile in acqua, la quantità di acqua può essere inferiore a quella altrimenti indicata per una particolare applicazione, poichè i citrati solubili in acqua hanno dimostrato di avere un effetto di dispersione dei solidi. In applicazioni shotcrete, la quantità di acqua usata viene preferibilmente mantenuta al minimo per evitare una indesiderata fluidità.

Il metodo di controllo della idratazione della presente invenzione è utile per preparare composizioni cementizie a presa rallentata, le quali debbono essere trasportate in diversa posizione per essere im-

Ing. Barzani & Barzani
Roma s.p.a.

piegate, per esempio, nelle piattaforme in mare aperto, come quelle descritte nel brevetto statunitense No. 4.676.832 precedentemente menzionato, il cui contenuto viene citato a titolo di riferimento, in applicazioni di calcestruzzo sotterranee. In applicazioni di calcestruzzo sotterranee, si richiede un effetto di stabilizzazione per trasportare il calcestruzzo sotto terra, seguito da un tempo di presa leggermente accelerato con rapido sviluppo della resistenza meccanica. In applicazioni sotterranee, il calcestruzzo viene mescolato al disopra del terreno in maniera tradizionale per ottenere una miscola pronta, al quale calcestruzzo si aggiunge quindi una quantità rallentatrice dei sali neutralizzati della presente invenzione e quindi il miscuglio del calcestruzzo viene fatto cadere lungo un condotto verticale su carrelli ferroviari sotterranei. Il calcestruzzo viene trasportato nei carrelli fino al posto desiderato dove quindi viene rimescolato (nel qual punto si aggiunge la quantità acceleratrice del sale neutralizzato) ed il calcestruzzo rimescolato viene quindi pompato nelle casseforme. La stabilizzazione, in generale per periodi fino a circa 8 ore, può essere necessaria per il trasporto, seguita da 3 ore di tempo di lavoro dopo il rimescolamento. Una resistenza alla compressione di al-

Ing. Parrano & Parrano
Roma s.p.a.

meno 1200 libbre per pollice quadrato (8,27 MPa) in 12 ore è necessaria per l'estrazione dagli stampi o dalle casseforme.

Il procedimento della presente invenzione è particolarmente utile per ottenere un controllo della idratazione in composizioni di calcestruzzo a presa rapida, per esempio nelle operazioni di shotcreting precedentemente menzionate. In operazioni di shotcreting, la composizione cementizia viene convogliata pneumaticamente ad alta velocità su una superficie. L'operazione di shotcreting può essere eseguita impiegando una composizione di cemento in mescola secca (il sistema in mescola secca) oppure una composizione di cemento in mescola umida (il sistema in mescola umida). Il sistema in mescola secca è un sistema in cui il cemento e l'aggregato mescolati a secco vengono mescolati e pneumaticamente convogliati attraverso un tubo flessibile di erogazione ad un ugello, in cui l'acqua ed un agente di presa rapida vengono aggiunti in prossimità dell'ugello, generalmente nello stesso complesso dell'ugello oppure a monte dell'ugello immediatamente prima della introduzione nel complesso dell'ugello. Il miscuglio viene applicato sulla richiesta superficie mediante una espulsione pneumatica di esso dall'ugello sotto pressione, per esempio per mez

Ing. Barzani & Zanardo
Roma s.p.a.

zo di aria compressa. E' difficile controllare la quantità di acqua aggiunta e, pertanto, il rapporto fra acqua e cemento con il sistema di mescolamento a secco e la indesiderata formazione di polvere viene usualmente provocata.

Il sistema di mescolamento ad umido è un sistema in cui il cemento e l'aggregato vengono mescolati in presenza di acqua ed il risultante miscuglio umido viene pneumaticamente convogliato attraverso un tubo flessibile di erogazione ad un ugello e viene espulso dall'ugello sotto pressione sulla richiesta superficie. L'agente di presa rapida viene aggiunto in prossimità dell'ugello, generalmente nello stesso complesso dell'ugello oppure a monte dell'ugello immediatamente prima del passaggio nell'ugello. Il sistema della mescola ad umido consente un buon controllo del rapporto W/C e provoca la formazione di poca polvere. Tuttavia, le interruzioni del lavoro sono un evento comune e richiedono che il tubo flessibile di erogazione venga svuotato e pulito allo scopo di evitare l'intasamento del tubo flessibile con calcestruzzo parzialmente o completamente indurito. Sia nel sistema di mescola a secco sia nel sistema di mescola ad umido, il convogliamento può essere in pratica eseguito mediante una operazione di pompaggio seguita dal

Ing. Baranovič-Ranardo
Roma s.p.a.

convogliamento pneumatico del calcestruzzo fuori dell'ugello. Le pressioni impiegate nella erogazione pneumatica delle composizioni cementizie in applicazione di shotcreting in generale sono comprese fra 60 e 40 psi (413-965 KPa) e sono più usualmente comprese fra 80 e 120 psi (551-827 KPa).

La presente invenzione è particolarmente utile in operazioni di shotcreting con mescole ad umido, in cui la quantità rallentatrice del sale neutralizzato viene aggiunta in un miscuglio di cemento, aggregato ed acqua e la quantità attivatrice del sale neutralizzato viene aggiunta in qualche punto nel tubo flessibile di erogazione, preferibilmente a monte dell'ugello in qualche punto prima del passaggio nell'ugello, per esempio in corrispondenza dell'attenuatore di pulsazioni. Alternativamente, la quantità attivatrice del sale neutralizzato può essere aggiunta in corrispondenza stessa dell'ugello. Il procedimento di controllo della idratazione secondo la presente invenzione consente delle interruzioni di lavoro mentre si eseguono le operazioni di shotcreting, senza la necessità di pulire le condutture, e fornisce anche i tempi di presa super-rapidi richiesti in tali applicazioni.

In un'altra forma di realizzazione, il procedi

Ing. Barrano & Ranardo
Roma spa

mento di controllo della idratazione della presente invenzione è utile per il ricupero del calcestruzzo lasciato come residuo al termine di un giorno di lavoro, come per esempio quello descritto nel brevetto statunitense No. 4.964.917, il cui contenuto viene citato nella presente a titolo di riferimento. Specificamente, la presente invenzione fornisce un procedimento per recuperare calcestruzzo comprendente le seguenti operazioni:

i) rallentare la idratazione del calcestruzzo che deve essere recuperato mediante aggiunta a detto calcestruzzo di una quantità rallentatrice di un sale neutralizzato di un acido alfa-monoidrossi carbossilico a doppia o multipla funzionalità per formare calcestruzzo a presa rallentata, e

ii) quando si desidera ripristinare il calcestruzzo ad uno stato suscettibile di far presa o di indurire, aggiungere a detto calcestruzzo rallentato oppure ad un suo miscuglio con calcestruzzo fresco una quantità supplementare di un sale neutralizzato di un acido alfa-monoidrossi carbossilico a doppia o multipla funzionalità in quantità efficace per riattivare la idratazione del calcestruzzo rallentato oppure di un suo miscuglio con calcestruzzo fresco.

Quando si effettua il ricupero del calcestruzzo,

Ing. Barzani G. Barzani
Roma s.p.a.

la quantità attivatrice del sale neutralizzato può essere aggiunta direttamente al calcestruzzo rallentato oppure il calcestruzzo rallentato può essere prima mescolato con calcestruzzo fresco immediatamente prima di aggiungere ad esso la quantità supplementare del sale neutralizzato necessaria per riattivare la idratazione. La quantità di calcestruzzo rallentato può essere compresa fra circa 5% e circa 100% in peso, mentre la quantità del calcestruzzo fresco sarà compresa fra il 95% e lo 0%. Preferibilmente, la quantità di calcestruzzo rallentato sarà compresa fra circa 10% e circa 30%, mentre la quantità del calcestruzzo fresco sarà compresa fra circa 90% e circa 70%.

In situazioni in cui il calcestruzzo rallentato viene mescolato con calcestruzzo fresco prima della riattivazione, la concentrazione complessiva del sale neutralizzato nel miscuglio combinato sarà inferiore alla concentrazione del sale neutralizzato nel calcestruzzo rallentato. Così, una maggiore quantità di sale neutralizzato, in confronto con quella che sarebbe stata richiesta qualora non fosse stato aggiunto calcestruzzo fresco, sarà necessaria per ottenere un miscuglio di attivazione.

L'invenzione è ulteriormente illustrata dai seguenti esempi non limitativi. Si nota che il cemento,

Ing. Barzani & Barzani
Roma s.p.a.

in fumi di silice, la sabbia e l'acqua usati negli esempi sono stati mescolati intimamente prima dell'aggiunta della quantità rallentatrice del sale neutralizzato, allo scopo di ottenere la massima stabilizzazione del sistema, a meno che non sia specificato diversamente. Negli esempi, i tempi di presa e le misurazioni di resistenza alla compressione sono conformi alle procedure C 266 e C 109, rispettivamente, del sistema American Society for Testing and Materials. Tutte le misurazioni sono state effettuate a temperatura ambiente. Il tempo di presa viene misurato a partire dal momento della seconda aggiunta (quantità attivatrice) del sale neutralizzato.

ESEMPIO 1

Cemento portland di tipo Medusa I (1150 g), fumo di silice (100 g) e sabbia silicea (3750 g) vengono mescolati insieme ed aggiunti a 356 grammi di acqua nella vasca di mescolamento di un miscelatore da laboratorio Hobart. La risultante malta viene mescolata per due minuti iniziali. Nella vasca di mescolamento si aggiungono quindi 17,65 grammi di una soluzione di citrato tripotassico (TPC) (66% in peso di TPC) e la malta viene rimescolata per un ulteriore minuto. Questa malta viene quindi mantenuta in uno stato di presa rallentata nella vasca di mescolamento per 72

Ing. Barzani & Barzani
Roma s.p.a.

ore. Al termine delle 72 ore, alla malta si aggiungo-
no 122 grammi della soluzione di TPC e quindi la mal-
ta viene rimescolata per 30 secondi. Una serie di cam-
pioni di prova (2" x 2", pari a 5 cm x 5 cm con stam-
po a cubo per la resistenza alla compressione) vengo-
no realizzati immediatamente per colata. I tempi di
presa iniziali e finali, come anche la resistenza al-
la compressione in corrispondenza dei vari tempi, so-
no riportati nella Tabella 1. Una seconda malta viene
preparata nel modo precedentemente descritto, eccetto
per il fatto che una quantità equivalente in peso di
citrato trilitico (TLC) viene usata al posto del TPC.
I tempi di presa ed i dati sulla resistenza alla com-
pressione sono riportati nella Tabella 1 (TLC) insie-
me con i dati corrispondenti misurati per i campioni
sperimentali di riferimento (REF). Il campione di ri-
ferimento viene preparato in maniera analoga, eccetto
per il fatto che non viene aggiunto sale di acido ci-
trico e la quantità di acqua aggiunta è di 402,5 gram-
mi.

(segue Tabella 1)

Ing. Barrano & Nanardo
Roma s.p.a.

TABELLA 1

	TPC	TLC	REF
Presa iniziale	3 min, 10 sec	4 min, 40 sec	2 ore, 38 min
Presa finale	6 min, 0 sec	7 min, 50 sec	5 ore, 10 min
Resistenza alla compres_sione ad 1 ora	9,95 MPa	7,88 MPa	n/a
Resistenza alla compres_sione a 4 ore	12,96 MPa	10,89 MPa	n/a
Resistenza alla compres_sione ad 1 giorno	24,27 MPa	20,82 MPa	19,58 MPa
Resistenza alla compres_sione a 7 giorni	32,68 MPa	31,99 MPa	32,34 MPa
Resistenza alla compres_sione a 28 giorni	40,06 MPa	39,30 MPa	39,30 MPa

ESEMPIO 2

Cemento di tipo Medusa I (1000 g) e sabbia silicea C 109 (2000 g) vengono mescolati insieme ed aggiunti a 340 grammi di acqua in una vasca di mescolamento di un mescolatore da laboratorio Hobart. La risultante malta viene mescolata per due minuti iniziali. Nella vasca di mescolamento si aggiungono quindi 40 grammi di malato dipotassico acquoso (DPM) in soluzione (50% in peso di DPM; il 2% di DPM in peso, in base al peso del cemento) e la malta viene mescolata per un ulteriore minuto. La malta viene quindi mantenuta in uno stato di presa o indurimento rallentato nella vasca di mescolamento per 24 ore. Al termine

Ing. Baranov & Baranov
Roma s.p.a.

delle 24 ore, una ulteriore quantità di 100 grammi di soluzione acquosa di DPM viene aggiunta (5% di ulteriore DPM) alla malta ed il contenuto della vasca viene rimescolato per 30 secondi. Campioni di prova del tipo descritto nell'Esempio 1 vengono immediatamente ricavati per gettata. Il tempo di presa iniziale è di 5 minuti, 30 secondi ed il tempo di presa finale è di 8 minuti, 50 secondi. La resistenza alla compressione dopo 1 ora era di 766 psi (5,28 MPa); ad 1 giorno era di 2920 psi (20,13 MPa); a 7 giorni era di 4411 psi (30,41 MPa) ed a 28 giorni era di 5650 psi (38,96 MPa).

ESEMPIO 3

Questo esempio mostra l'effetto che crescenti quantità di citrato tripotassico (TPC) hanno sul tempo di presa finale di un sistema cementizio che comprende il 23% di cemento portland di tipo Medusa I, il 75% di sabbia silicea, il 2% di fumo di silice ed acqua sufficiente per fornire un rapporto fra acqua e cemento di 0,375. Gli ingredienti secchi vengono combinati e mescolati. A questo miscuglio secco si aggiunge la quantità indicata di citrato tripotassico (che viene disciolto nell'acqua di mescolamento) in una sola volta. La malta viene mescolata per 2 minuti iniziali e quindi per altri 30 secondi. I campioni di

Ing. Barzani & Barzani
Roma s.p.a.

prova (come nell'Esempio 1) vengono ricavati immediatamente per gettata. La quantità di TPC, espressa in percentuale in peso basata sul peso del cemento, ed il tempo di presa finale (misurato a partire dal momento di aggiunta del TPC) sono indicati nella Tabella 2.

TABELLA 2

Dosaggio del TPC (% in peso in base al cemento)	Tempo di presa finale
0,0	4,5 ore
0,25	36 ore
0,50	44 ore
1,0	22 giorni
2,0	20 giorni
3,0	1 mese
4,0	48 ore
5,0	2 ore
6,0	30 min
7,0	10 min
8,0	5 min

Come si può vedere dalla Tabella 2, i dosaggi inferiori del TPC, fino a circa 4% in questo esempio, ritardano il tempo di presa del sistema cementizio, mentre dosaggi superiori al 4% attivano il tempo di presa rispetto allo stesso sistema cementizio ma senza TPC. Tempi di presa più lunghi o più corti possono essere ottenuti impiegando lo stesso dosaggio di TPC,

Ing. Barrano & Barardo
Roma spa

ma alterando i fattori precedentemente discussi, per esempio il rapporto fra acqua e cemento, la temperatura, il tipo del cemento ed il fattore di cemento, e ciò rientra nelle capacità degli esperti nel ramo.

ESEMPIO 4

Due campioni di prova cementizi vengono preparati e ricavati per gettata seguendo la procedura generale dell'Esempio 1, utilizzando il 65% di sabbia silicea, il 35% di cemento Medusa I ed acqua sufficiente per fornire un rapporto acqua/cemento di 0,40. In uno dei sistemi, il 3% in peso di citrato tripotassico (TPC) viene aggiunto per stabilizzare il miscuglio cementizio ed il 4% in peso di malato dipotassico (DPM) viene aggiunto per attivare il sistema. Nell'altro sistema, il 3% di DPM viene aggiunto per stabilizzare il sistema ed un altro 4% di DPM viene aggiunto per attivare il sistema. I tempi di presa iniziali e finali e la resistenza alla compressione, misurati a diversi intervalli di tempo, sono riportati nella Tabella 3.

(segue Tabella 3)

Ing. Barzani & Barzani
Roma s.p.a.

TABELLA 3

	TPC/DPM	DPM/DPM	RIFERIMENTO
Presa iniziale	5 min	6 min, 55 sec	3 ore, 10 min
Presa finale	7 min, 45 sec	10 min, 35 sec	4 ore, 56 min
Resistenza alla compressione dopo 1 ora (MPa)	3,66	3,17	---
Resistenza alla compressione dopo 4 ore (MPa)	11,96	10,51	---
Resistenza alla compressione dopo 1 giorno (MPa)	18,57	19,31	17,51
Resistenza alla compressione dopo 7 giorni (MPa)	25,66	28,14	26,23
Resistenza alla compressione dopo 28 giorni (MPa)	32,58	31,20	32,34

ESEMPIO 5

Sei serie di provini vengono preparati e ricavati per gettata come nell'Esempio 4 utilizzando le stesse quantità relative di cemento Medusa I, sabbia silicea ed acqua. In tre dei sistemi, l'1% di tripotassio citrato (TPC) viene aggiunto per stabilizzare il sistema per 72 ore. Al termine delle 72 ore, una diversa quantità di TPC viene aggiunta a ciascun sistema, vale a dire il 3%, il 5% ed il 7% di TPC ed i sistemi vengono singolarmente valutati. Negli altri tre sistemi, l'1% di trilitio citrato (TLC) viene aggiunto per stabilizzare i sistemi per 72 ore. Al termine delle 72 ore, una diversa quantità di TLC viene aggiunta a ciascun sistema, vale a dire il 3%, il 5%

*Ing. Barrano & Ranardo
Roma s.p.a.*

ed il 7% ed i sistemi vengono singolarmente valutati. I tempi di presa iniziali e finali per ciascuno di essi sono indicati nella Tabella 4.

TABELLA 4

TRIPOTASSIO CITRATO		
	Presa iniziale	Presa finale
3%	8 min	12 min, 15 sec
5%	4 min, 45 sec	7 min, 35 sec
7%	3 min, 10 sec	5 min, 0 sec
TRILITIO CITRATO		
	Presa iniziale	Presa finale
3%	39 min	1 ora, 40 min
5%	7 min	13 min, 50 sec
7%	6 min, 30 sec	9 min, 10 sec

Come si può vedere dai dati precedenti, un incremento della quantità attivatrice del sale neutralizzato dal 3% al 7% in peso, in base al peso del cemento, provoca una diminuzione sia dei tempi di presa iniziali sia dei tempi di presa finali di un sistema cementizio stabilizzato con l'1% in peso di sale neutralizzato, sulla base del peso del cemento.

ESEMPIO 6

Quattro malte sono preparate ed una serie di provini vengono ricavati per gettata per ciascuna di esse in conformità con l'Esempio 1, con le seguenti

Ing. Barrano & Ranardo
Roma s.p.a.

quantità di materiali secchi:

<u>Componente</u>	<u>Quantità</u> (% in peso dei materiali secchi)
Cemento Tipo II	23
Sabbia silicea	75
Fumo di silice	2

Si aggiunge acqua in quantità sufficiente per fornire un rapporto fra acqua e cemento di 0,35. Diverse quantità totali di citrato tripotassico vengono aggiunte a ciascuna composizione, vale a dire 0%, 4,96%, 8% e 16% in peso, in base al peso del cemento più il fumo di silice, rispettivamente. La presa iniziale, la presa finale e la resistenza alla compressione (C.S.) in vari tempi vengono misurati e sono riportati nella Tabella 5.

(segue Tabella 5)

Ing. Barrano & Ranardo
Roma s.p.a.

TABELLA 5

	0% TPC	4,96% TPC	8% TPC	16% TPC
Presa iniziale	2 ore, 48 min	2 ore, 54 min	3 min, 35 sec	3 min, 17 sec
Presa finale	4 ore, 55 min	5 ore, 7 min	5 min, 55 sec	6 min, 10 sec
C.S. dopo 1 ora (MPa)	-----	-----	9,58	9,73
C.S. dopo 1 giorno (MPa)	19,33	20,41	23,84	24,15
C.S. dopo 7 giorni (MPa)	30,82	31,99	32,20	31,10
C.S. dopo 28 giorni (MPa)	38,54	37,82	39,92	40,20

Ing. Barzani & Zanardo
Roma s.p.a.

ESEMPIO 7

Questo esempio dimostra l'effetto che i materiali modificatori di reologia presentano sul flusso della composizione cementizia della presente invenzione, la misurazione essendo effettuata su una tabella di flusso che si conforma alla procedura C 266 del sistema ASTM. Tre malte vengono preparate in maniera simile a quella dell'Esempio 6, con acqua sufficiente per fornire un rapporto acqua/cemento di 0,4% ed un totale di 8% di TPC eccetto per il fatto che immediatamente dopo il mescolamento di 1% di TPC per 1 minuto si aggiunge un altro 7% di TPC ed il miscuglio risultante viene rimescolato per 30 secondi. Al termine di questo tempo, l'1% in peso di poli(ossido etilenico) (PEO), sulla base del peso del cemento (aggiunto come una soluzione acquosa contenente l'1% in peso di PEO) e l'1% in peso di un prodotto di condensazione di beta-naftalen solfonato e formaldeide (BNS) (aggiunto come una soluzione acquosa contenente il 42% in peso di BNS) vengono aggiunti ad una delle composizioni e ad un'altra di esse si aggiunge l'1% di un lattice di copolimero di stirene-butadiene carbossilato all'1%, disponibile con la denominazione commerciale TYCHEM^R dalla Reichold Chemicals, Inc., Research Triangle Park, North Carolina (aggiunto come una solu

Ing. Barzani & Barzani
Roma s.p.a.

zione acquosa contenente il 35% in peso di SBR). Il flusso della malta senza l'aggiunta del materiale che modifica le proprietà reologiche raggiunge il 150% in corrispondenza delle due cadute della tavola di flusso. Il flusso della malta con 1% di PEO e con 1% di BNS raggiunge il 120% con 15 cadute della tavola di flusso ed il flusso della malta con il lattice di SBR all'1% raggiunge il 150% a 15 cadute della tavola di flusso. I dati di cui sopra indicano che l'effetto plasticizzante della malta viene diminuito mediante l'aggiunta di un materiale che modifica le proprietà reologiche.

UN MANDATARIO
per se e per gli altri
Antonio Taliercio
(N° d'iscr. 171)

Taliercio

Ing. Barrano & Tanardo
Roma s.p.a.



RIVENDICAZIONI

RM 95 A000620

1. Metodo per controllare la idratazione di un miscuglio di acqua e cemento consistente nell'aggiunta al miscuglio di una quantità rallentatrice di un sale neutralizzato di un acido monoidrossi carbossilico a doppia o multipla funzionalità in una operazione di mescolamento iniziale e di una ulteriore quantità attivatrice di un sale neutralizzato di un acido monoidrossi carbossilico a doppia o multipla funzionalità quando si desidera l'attivazione.

2. Metodo per preparare una composizione cementizia la cui idratazione avvenga in maniera controllata, comprendente le seguenti fasi:

i) preparare una composizione cementizia che comprende un materiale cementizio ed acqua e contenente una quantità rallentatrice di un sale neutralizzato di un acido monoidrossi carbossilico a doppia o multipla funzionalità, e

ii) quando si desidera l'attivazione, aggiungere sufficiente ulteriore sale neutralizzato per attivare la composizione cementizia rallentata.

3. Metodo secondo la rivendicazione 1 o la rivendicazione 2, in cui il sale neutralizzato di un acido alfa-monoidrossi carbossilico a doppia o multipla funzionalità viene scelto dal gruppo che compren-

Ing. Barrano & Ranardo
Roma s.p.a.

de sali neutralizzati di acido citrico, acido malico ed acido citramalico.

4. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-3, in cui il sale neutralizzato dell'acido alfa-monoidrossi carbossilico a doppia o multipla funzionalità di cui all'operazione i) è identico al sale neutralizzato dell'acido alfa-monoidrossi carbossilico a doppia o multipla funzionalità di cui all'operazione ii).

5. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-3, in cui il sale neutralizzato di cui alla operazione i) è diverso dal sale neutralizzato di cui all'operazione ii).

6. Metodo per il ricupero di calcestruzzo comprendente le seguenti fasi:

i) rallentare la idratazione del calcestruzzo che deve essere recuperato mediante aggiunta al calcestruzzo di una quantità rallentatrice di un sale neutralizzato di un acido alfa-monoidrossi carbossilico a doppia o multipla funzionalità per formare un calcestruzzo rallentato, e

ii) quando si desidera ripristinare il calcestruzzo rallentato ad uno stato suscettibile di indurimento, aggiungere a detto calcestruzzo rallentato oppure ad un suo miscuglio rallentato con calcestruzzo

Ing. Barrano & Donato
Roma spa

zo fresco una quantità attivatrice di un sale neutralizzato di un acido alfa-monoidrossi carbossilico a doppia o multipla funzionalità oppure un secondo sale neutralizzato di un acido alfa-monoidrossi carbossilico a doppia o multipla funzionalità in quantità efficace per attivare la idratazione del calcestruzzo rallentato oppure del miscuglio rallentato di esso con calcestruzzo fresco.

7. Metodo per recuperare calcestruzzo secondo la rivendicazione 6, in cui il sale neutralizzato di un acido alfa-monoidrossi carbossilico a doppia o multipla funzionalità viene scelto dal gruppo comprendente i sali neutralizzati di acido citrico, malico e citramalico.

8. Metodo per recuperare calcestruzzo secondo la rivendicazione 6 o la rivendicazione 7, in cui il sale neutralizzato dell'acido alfa-monoidrossi carbossilico a doppia o multipla funzionalità di cui alla operazione i) è lo stesso sale neutralizzato dell'acido alfa-monoidrossi carbossilico a doppia o multipla funzionalità di cui all'operazione ii).

9. Metodo per recuperare calcestruzzo secondo la rivendicazione 6 o la rivendicazione 7, in cui il sale neutralizzato di cui all'operazione i) è diverso dal sale neutralizzato di cui all'operazione ii).

Ing. Baranò & Baranò
Roma s.p.a.

10. Procedimento di shotcreting in cui una com
posizione cementizia viene preparata e convogliata ad
un ugello di spruzzatura attraverso un attenuatore di
pulsazioni, nel quale procedimento si introduce (a)
nello stadio di preparazione una quantità rallentatrice
di un sale neutralizzato solubile in acqua di un
acido alfa-monoidrossi carbossilico a doppia o multi-
pla funzionalità che presenta un effetto plasticizzante
sulla composizione, (b) nell'attenuatore di pulsa-
zioni, una quantità attivatrice di un sale neutraliz-
zato solubile in acqua di un acido alfa-monoidrossi
carbossilico a doppia o multipla funzionalità non a-
vente alcun effetto plasticizzante oppure avente un
ridotto effetto plasticizzante rispetto al sale di
cui alla fase (a), e (c) nell'ugello, un materiale mod
ificatore di caratteristiche reologiche.

TA/cc/ec A-14054

Roma, 18 SET. 1995

p.p. SANDOZ A.G.

ING. BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.

UN MANDATARIO
per se e per gli altri
Antonio Taliercio
(N° d'iscr. 171)

Antonio Taliercio

*Ing. Barzano' & Zanardo
Roma s.p.a.*

