



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101993900287424
Data Deposito	25/02/1993
Data Pubblicazione	25/08/1994

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	04	B		

Titolo

ADDITTIVI SUPERFLUIDIFICANTI AD ELEVATA CONSERVAZIONE DELLA LAVORABILITA'

4001 M Descrizione dell'invenzione industriale avente per titolo:

GB/ar "ADDITIVI SUPERFLUIDIFICANTI AD ELEVATA CONSERVAZIONE DELLA
LAVORABILITA'"

a nome: MAPEI S.p.A.

25 FEB. 1988

MI 93 A/00366

* * *

1. DESCRIZIONE SOMMARIA DELL'INVENZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un nuovo additivo superfluidificante per calcestruzzo e per altri conglomerati cementizi, in grado di aumentare considerevolmente la lavorabilità iniziale degli impasti e di conservarla per periodi prolungati al fine di consentire un'agevole posa in opera. Più in particolare, la presente invenzione si riferisce ad un additivo superfluidificante avente le proprietà sopra citate e caratterizzato inoltre da basso inglobamento d'aria e assenza di effetti negativi sulle proprietà meccaniche dei conglomerati induriti, anche alle brevi stagionature.

2. DESCRIZIONE DELLO STATO DELL'ARTE PRIMA DELLA PRESENTE INVENZIONE

L'utilizzo degli additivi superfluidificanti per la realizzazione di opere in calcestruzzo e, più in generale, per la realizzazione di conglomerati cementizi è ormai ampiamente diffuso, grazie ai notevoli vantaggi derivanti dall'uso di tali sostanze.

Il loro impiego, infatti, provocando un notevole incremento della lavorabilità senza bisogno di aumentare corrispondentemente la quantità di acqua aggiunta, rende gli impasti molto fluidi e ne semplifica notevolmente la posa in opera.

Inoltre, qualora sia necessario produrre manufatti aventi

caratteristiche meccaniche particolarmente elevate, l'effetto fluidificante di tali additivi consente di ridurre drasticamente l'acqua di impasto e di mantenere nel contempo la lavorabilità necessaria per consentire l'esecuzione del getto.

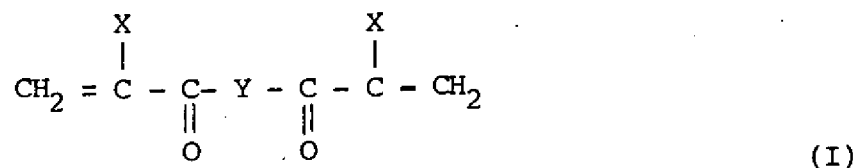
I tradizionali additivi superfluidificanti, basati sui prodotti di condensazione tra la formaldeide e i sali degli acidi naftalensolfonici (NSFC) o sulle resine melamminiche modificate con solfito (MSFC), presentano l'inconveniente di non conservare la lavorabilità per periodi prolungati; questo fa sì che, già dopo alcuni minuti, si può verificare una rapida perdita della lavorabilità dell'impasto ("slump-loss") con la conseguente necessità, nel caso in cui non si proceda alla posa in opera in tempi brevi, di dover ripristinare le caratteristiche reologiche desiderate. Tale risultato viene raggiunto, nella pratica comune, mediante ulteriori aggiunte di acqua all'impasto, con conseguenti effetti negativi sulle proprietà meccaniche e sulla durabilità del manufatto indurito.

Per evitare tali inconvenienti sono stati recentemente sviluppati nuovi additivi superfluidificanti in grado di conservare la lavorabilità per periodi prolungati e consentire, ad esempio, il trasporto del calcestruzzo fresco per lunghe distanze in autobetoniera senza necessità di ulteriori interventi prima della posa in opera.

Tali additivi sono essenzialmente basati su polimeri acrilici idrosolubili o idrodispersibili reticolati in cui, tra le catene principali aventi struttura di polimeri lineari idrosolubili, sono presenti legami in grado di idrolizzarsi nelle condizioni di elevata alcalinità tipiche

della fase acquosa degli impasti cementizi.

Esempi di tali additivi sono quelli descritti nella domanda di brevetto giapponese n. 281014 e costituiti da copolimeri tra acido (met)acrilico e suoi esteri polioissialchilenici che vengono reticolati con monomeri tetrafunzionali aventi la seguente formula generale:



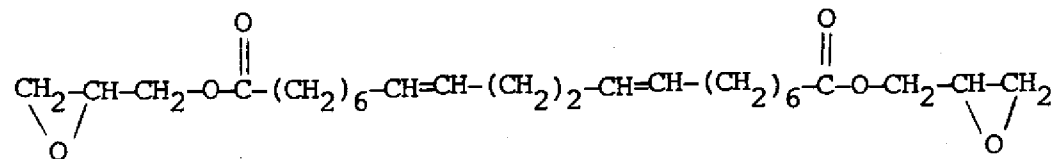
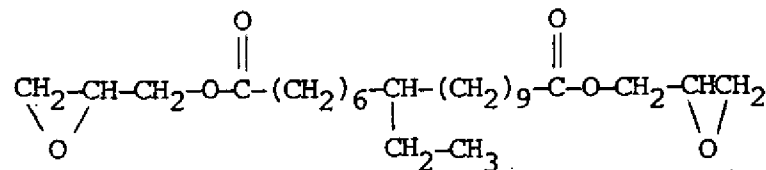
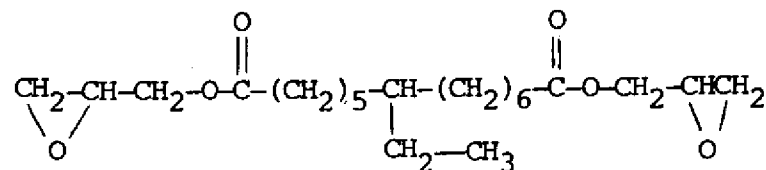
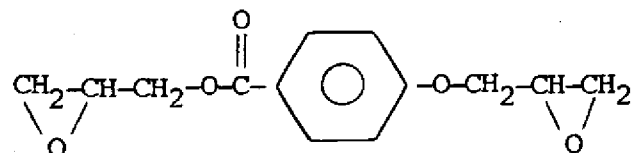
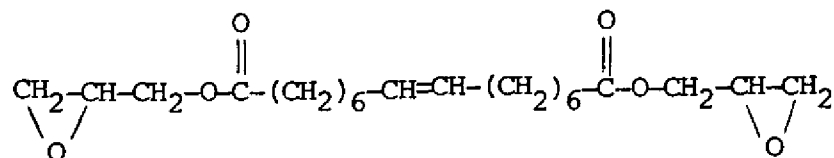
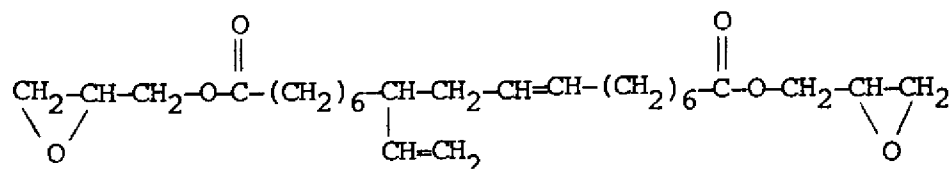
in cui:

X rappresenta un atomo di idrogeno o un gruppo metile;

Y può essere un gruppo $-\text{O}-(\text{R}_1)_n-\text{O}-$ (in cui R_1 rappresenta un gruppo alchilene ed n un numero intero positivo compreso tra 2 e 30). In tal caso, gli agenti reticolanti descritti dalla formula (I) possono essere ottenuti per reazione tra acido (met)acrilico e glicole etilenico (se $\text{R}_1 = \text{CH}_2$, $n = 2$) o glicoli superiori (1,4-butandiolo, 1,6-esandiolo, 1,8-ottandiolo, ecc. se $n > 2$). Alternativamente, Y può essere un gruppo $-\text{O}-(\text{R}_{2a}-\text{O}-\text{R}_{2b})_n-\text{O}-$ (in cui R_{2a} e R_{2b} possono essere uguali o diversi tra loro e ciascuno rappresenta un gruppo alchilene C_2-C_5 ed n è un numero intero compreso tra 2 e 30). In tal caso, gli agenti reticolanti descritti dalla formula (I) possono essere ottenuti per reazione tra acido (met)acrilico e glicol-polieteri aventi gruppi alchilenici costituiti da almeno 4 atomi di carbonio, in accordo con lo schema $-(\text{O}-\text{R}_{2b}-\text{R}_{2a}-\text{O}-\text{R}_{2b}-\text{R}_{2a}-\text{O})-$. Esempi di tali composti sono quelli ottenibili per reazione tra acido (met)acrilico e glicole politetrametilen-etere (PMEG) avente formula generale $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$. Altri agenti reticolanti citati nel

testo della predetta domanda di brevetto giapponese n. 281014 sono etilene glicol di(met)acrilato (EG-DA), dietilene glicol di(met)acrilato (2EG-DA), trietilene glicol di(met)acrilato (3EG-DA), 4-etilene glicol di(met)acrilato (5EG-DA), 9-etilene glicol di(met)acrilato (9EG-DA), 14-etilene glicol di(met)acrilato ed eventualmente loro miscele.

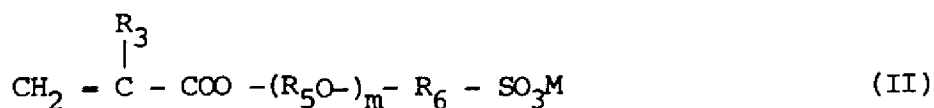
Un'altra classe di additivi reticolati in grado di prevenire la perdita di lavorabilità degli impasti cementizi è descritta nella domanda di brevetto europeo n. 448717A1. Gli agenti reticolanti rivendicati in questa domanda di brevetto sono rappresentati da strutture contenenti gruppi epossidici del tipo:



o da monomeri polimerizzabili originatisi per reazione tra tali molecole e monomeri funzionali in grado di reagire con i gruppi epossidici.

Un inconveniente manifestato da questo tipo di additivi consiste nella tendenza all'inglobamento d'aria nell'impasto, come già evidenziato da V.S. Ramachandran (9th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 1, pp. 529-568, 1992, New Delhi). Tale fenomeno, oltre ad influire negativamente sulle resistenze meccaniche del calcestruzzo indurito, produce anche un peggioramento estetico del facciavista del calcestruzzo stesso

Proprio per poter limitare tale inconveniente, nella domanda di brevetto europeo n. 448717A1 viene raccomandato l'impiego di unità monomeriche altamente idrofile del tipo:



in cui

R_3 rappresenta H o CH_3 ,

R_5 ed R_6 rappresentano indipendentemente un gruppo alchilene contenente da 2 a atomi di carbonio.

Esempi di monomeri del tipo (II) sono, ad esempio, 2-solfotetil(met)acrilato, 2-solfopropil (met)acrilato, solfoetossi-poli(etilenglicol)(met)acrilato, solfoetossipoli(propilenglicole) mono(met)acrilato, eccetera, e loro sali.

Sempre al fine di ridurre la tendenza all'inglobamento d'aria nell'impasto che caratterizza questo tipo di polimeri, nella domanda di brevetto europeo n. 0331308, viene ritenuta essenziale la presenza, in

ragione del 5-15 per cento in peso rispetto alla massa monomerica complessiva, di monomeri solfonati del tipo:



in cui R_2 rappresenta H o CH_3 .

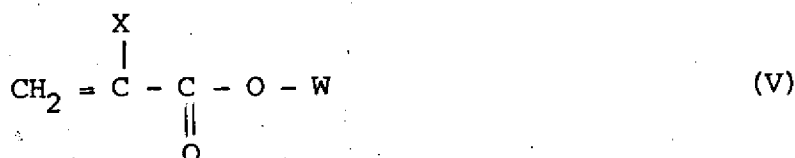
3. DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Si è ora sorprendentemente trovato che anche polimeri acrilici idrosolubili o idrodispersibili reticolati, aventi struttura diversa da quelle descritte nelle domande di brevetto sopra riportate, possono essere utilizzati come additivi superfluidificanti ad elevata conservazione della lavorabilità. Si è inoltre trovato, altrettanto sorprendentemente, che tali nuovi additivi hanno la particolarità di non provocare alcun inglobamento d'aria nell'impasto, pur senza far uso delle unità monomeriche riportate nelle formule (II) e (III), ritenute finora essenziali per la produzione di additivi a limitato inglobamento d'aria.

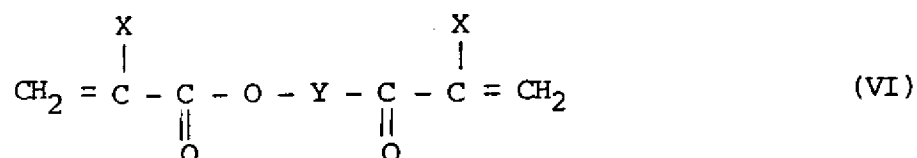
I nuovi additivi superfluidificanti reticolati oggetto della presente invenzione si ottengono per terpolimerizzazione di monomeri rispettivamente di formula IV



(dove Z = H, Na, K, Li, $1/2\text{Ca}$ e X rappresenta H o CH_3 ; esempi di tali monomeri sono l'acido acrilico e metacrilico e loro sali), di formula V

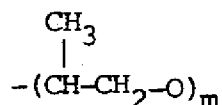


(dove $W = -(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n\text{-CH}_3$, n rappresenta un numero intero compreso tra 2 e 30 e X rappresenta H o CH_3 ; tali monomeri sono costituiti da polietilenglicolemonometileter-(met)acrilato a diverso peso molecolare, variabile da 200 a circa 2000 unità di peso molecolare), e di formula VI



dove $\text{Y} = -(\text{CH}-\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\text{CH}_2}\text{-O})_m-$ ed m rappresenta un numero intero compreso tra 2 e 50. Tali monomeri sono rappresentati di preferenza da polipropilenglicole-di-(met)acrilato di peso molecolare compreso tra circa 280 e circa 3100 unità di peso molecolare, cioè con m compreso fra circa 2 e circa 50.

La differenza fondamentale tra il polimero della presente invenzione e i polimeri descritti nelle domande di brevetto sopra menzionate risiede nella natura dell'agente reticolante. Si è infatti sorprendentemente trovato che, per ottenere polimeri superfluidificanti ad elevata conservazione della lavorabilità caratterizzati da un basso inglobamento d'aria nell'impasto, sono necessari monomeri (VI) in cui Y rappresenta unità di tipo ossipropilenico



ed m è un numero intero compreso tra 5 e 50. Tali monomeri (VI) sono sostanzialmente diversi da quelli utilizzati per la produzione dei polimeri descritti nelle precedenti domande di brevetto, per i quali è necessario l'impiego delle unità monomeriche particolari (II e III) al

fine di ridurre il contenuto d'aria inglobata.

I polimeri acrilici reticolati oggetto della presente invenzione si possono ottenere dai monomeri individuati dalle formule (IV), (V), (VI) mediante la loro copolimerizzazione in diversi rapporti. Pur essendo possibili molteplici combinazioni, si è osservato che i migliori risultati, in termini di conservazione della lavorabilità e di inglobamento d'aria, si ottengono quando la somma dei quantitativi dei monomeri acrilici (IV) e (V) è compresa tra il 90 e il 99.9 per cento rispetto alla massa totale della miscela monomerica e il monomero (VI) è presente in aliquote comprese tra lo 0,1 e il 10 per cento.

I polimeri oggetto della presente invenzione possono essere convenientemente prodotti ricorrendo alle numerose tecniche di polimerizzazione messe a disposizione dalla moderna tecnologia. A titolo di esempio, viene di seguito descritta una delle possibili preparazioni di un campione di polimero efficace ai fini della presente invenzione.

Esempio 1

In un recipiente di reazione in vetro, munito di agitatore meccanico, termometro e condensatore vengono introdotti 648 g di acqua. Il sistema viene purgato con azoto e riscaldato fino a 90°C. Successivamente si aggiungono 6,3 g di potassio persolfato $K_2S_2O_8$ e, sempre mantenendo la temperatura a 90°C, nell'arco di un'ora, una miscela di monomeri composta da 28 g di acido metacrilico, 247 g di polietilenglicole monometiltere metacrilato avente peso molecolare medio 818 e 7 g di polipropilenglicole dimetacrilato avente peso molecolare medio 861. Terminata l'aggiunta della miscela dei monomeri, il sistema viene

mantenuto per un'altra ora a 90°C, prima di essere neutralizzato con circa 60 g di una soluzione di NaOH al 30%. Si ottengono circa 990 g di una soluzione di polimero idrosolubile di colore ambrato avente un tenore di sostanze solide totali di circa il 30% e una viscosità di circa 70 cps a 20°C.

Esempio 2

In un recipiente di reazione in vetro, munito di agitatore meccanico, termometro e condensatore vengono introdotti 648 g di acqua. Il sistema viene purgato con azoto e riscaldato fino a 90°C. Successivamente si aggiungono 6,3 g di potassio persolfato $K_2S_2O_8$ e, sempre mantenendo la temperatura a 90°C, nell'arco di un'ora, una miscela di monomeri composta da 30 g di acido metacrilico, 251 g di polietilenglicole monometil etero metacrilato avente peso molecolare medio 818 e 1 g di polipropilenglicole dimetacrilato avente peso molecolare medio 861. Terminata l'aggiunta della miscela dei monomeri, il sistema viene mantenuto per un'altra ora a 90°C, prima di essere neutralizzato con circa 60 g di una soluzione di NaOH al 30%. Si ottengono circa 990 g di una soluzione di polimero idrosolubile di colore ambrato avente un tenore di sostanze solide totali di circa il 30% e una viscosità di circa 50 cps a 20°C.

Esempio 3

In un recipiente di reazione in vetro, munito di agitatore meccanico, termometro e condensatore vengono introdotti 648 g di acqua. Il sistema viene purgato con azoto e riscaldato fino a 90°C. Successivamente si aggiungono 6,3 g di potassio persolfato $K_2S_2O_8$ e, sempre mante-

nendo la temperatura a 90°C, nell'arco di un'ora, una miscela di monomeri composta da 25 g di acido metacrilico, 229 g di polietilenglicole monometil etero metacrilato avente peso molecolare medio 818 e 28 g di polipropilenglicole dimetacrilato avente peso molecolare medio 861. Terminata l'aggiunta della miscela dei monomeri, il sistema viene mantenuto per un'altra ora a 90°C, prima di essere neutralizzato con circa 60 g di una soluzione di NaOH al 30%. Si ottengono circa 990 g di una soluzione di polimero idrosolubile di colore ambrato avente un tenore di sostanze solide totali di circa il 30% e una viscosità di circa 170 cps a 20°C.

Esempio 4

In questo esempio viene descritta la sintesi di un polimero in cui l'agente reticolante (14 etilenglicole dimetacrilato, 14 EG-DMA) è stato selezionato tra quelli indicati nella domanda di brevetto giapponese n. 281014. Il polimero ottenuto è servito per confezionare dei calcestruzzi da confrontare con i polimeri della presente invenzione (vedi Esempio 5).

In un recipiente di reazione in vetro, munito di agitatore meccanico, termometro e condensatore vengono introdotti 648 g di acqua. Il sistema viene purgato con azoto e riscaldato fino a 90°C. Successivamente si aggiungono 6,3 g di potassio persolfato $K_2S_2O_8$ e, sempre mantenendo la temperatura a 90°C, nell'arco di un'ora, una miscela di monomeri composta da 28 g di acido metacrilico, 247 g di polietilenglicole monometil etero metacrilato avente peso molecolare medio 818 e 7 g di polietilenglicole dimetacrilato avente peso molecolare medio 770 (14EG-DMA). Terminata l'aggiunta della miscela dei

monomeri, il sistema viene mantenuto per un'altra ora a 90°C, prima di essere neutralizzato con circa 60 g di una soluzione di NaOH al 30%. Si ottengono circa 990 g di una soluzione di polimero idrosolubile di colore ambrato avente un tenore di sostanze solide totali di circa il 30% e una viscosità di circa 170 cps a 20°C.

Esempio 5

Al fine di dimostrare l'efficacia e le caratteristiche del nuovo superfluidificante oggetto della presente invenzione, gli additivi sintetizzati negli Esempi 1, 2 e 3 sono stati utilizzati per confezionare degli impasti di calcestruzzo a base di cemento Portland ad elevata resistenza meccanica (dosaggio di cemento 400 kg/mc di calcestruzzo) e inerti aventi diametro massimo di 20 mm. Le caratteristiche del calcestruzzo ottenuto utilizzando l'additivo della presente invenzione sono state confrontate con quelle di un calcestruzzo avente la medesima composizione e lo stesso rapporto acqua/cemento, ma additivato con un tradizionale additivo superfluidificante a base di naftalensolfonato condensato con formaldeide (NSFC) e con quelle di un polimero ottenuto utilizzando come agente reticolante il 14 etilenglicole dimetacrilato (14 EG-DMA), selezionato tra quelli descritti nella domanda di brevetto giapponese n. 281014 (Esempio 4). I risultati vengono riportati nella tabella seguente.

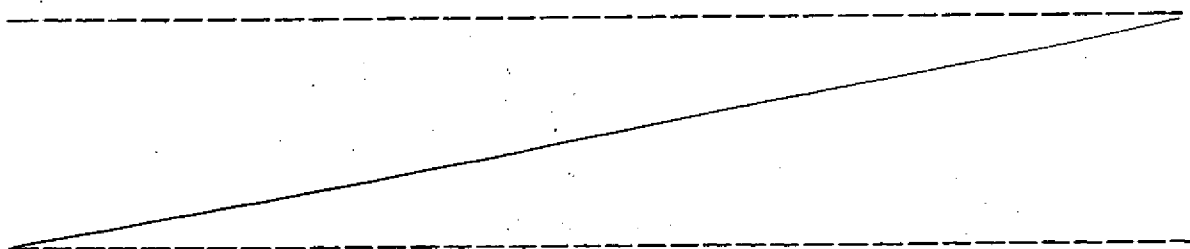


Tabella 1. Caratteristiche di calcestruzzo confezionato con l'additivo della presente invenzione (Esempio 1, Esempio 2 ed Esempio 3) e con un superfluidificante tradizionale commerciale a base di naftalensolfonato (NSFC) e con un superfluidificante prodotto utilizzando gli agenti reticolanti proposti nella domanda di brevetto giapponese n. 281014 (Esempio 4).

Tipo di cemento: Portland ad alta resistenza meccanica.

Dosaggio di cemento: 400 kg cemento/metro cubo

Diametro massimo inerti: 20 mm

Rapporto acqua/cemento: 0,42

Dosaggio additivi:

- Esempio 1: 0,25% di sostanza attiva sul peso del cemento
- Esempio 2: 0,25% di sostanza attiva sul peso del cemento
- Esempio 3: 0,25% di sostanza attiva sul peso del cemento
- Esempio 4: 0,25% di sostanza attiva sul peso del cemento
- NSFC : 0,50% di sostanza attiva sul peso del cemento

TIPO DI ADDITIVO	ARIA	S L U M P (mm)				RESISTENZA MECCANICA A COMPRESSIONE (MPa)		
		iniz.	dopo 15'	dopo 30'	dopo 45'	1 giorno	7 giorni	28 giorni
ESEMPIO 1	2.1	240	220	220	185	21	37	48
ESEMPIO 2	3.0	230	220	210	180	18	35	46
ESEMPIO 3	1.9	170	150	140	135	22	37	50
ESEMPIO 4	6.5	240	225	210	185	16	33	60
NSFC	2.1	180	120	80	60	22	38	47

Il confronto tra le caratteristiche dei calcestruzzi confezionati utilizzando i diversi additivi indica che il polimero acrilico reticolato oggetto della presente invenzione (Esempi 1, 2 e 3), possiede una

capacità fluidificante di gran lunga superiore rispetto all'additivo commerciale a base di naftalensolfonato (NSFC). Infatti, anche con un dosaggio ridotto alla metà, il valore iniziale della fluidità, misurata con la prova dello "slump", del calcestruzzo additivato col prodotto acrilico è superiore o confrontabile con quello confezionato con il superfluidificante commerciale (NSFC).

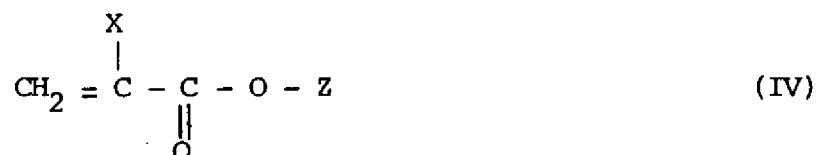
Inoltre, l'additivo acrilico reticolato oggetto della presente invenzione (Esempi 1, 2 e 3) ha un'eccellente capacità di conservare la lavorabilità. Infatti, dopo 45 minuti dal confezionamento, esso conserva ancora una lavorabilità pari all'80 per cento del valore dello "slump" iniziale, mentre la lavorabilità del calcestruzzo contenente l'additivo a base di naftalensolfonato scende a meno del 50 per cento del valore originario.

Per quanto riguarda poi la tendenza all'inglobamento d'aria, si può osservare che l'additivo della presente invenzione (Esempi 1, 2 e 3) introduce nell'impasto un contenuto d'aria sorprendentemente basso, decisamente inferiore a quello causato dal polimero dell'Esempio 4 in cui è stata utilizzata, come agente reticolante, una struttura monomerica a base di polietilenglicole dimetacrilato (14EG-DMA), secondo le indicazioni della domanda di brevetto giapponese n. 281014.

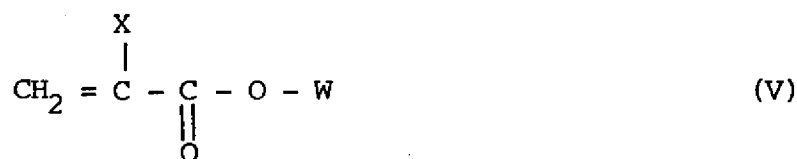
L'impiego del polipropilenglicole di(met)acrilato secondo la presente invenzione consente pertanto di non far ricorso all'utilizzo di unità strutturali del tipo di quelle descritte nelle domande di brevetto europeo n. 448717A1 e n. 0331308, ritenute finora necessarie per la preparazione di calcestruzzi con un basso contenuto d'aria.

RIVENDICAZIONI

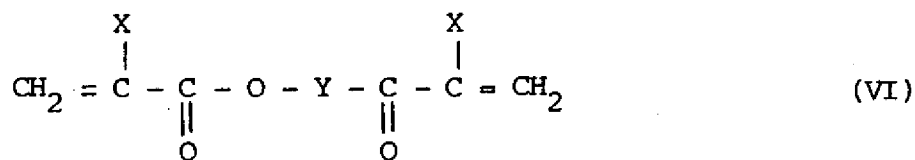
1. Additivo superfluidificante per calcestruzzo e per altri impasti cementizi ad elevata conservazione della lavorabilità e a basso inglobamento d'aria, caratterizzato dalla terpolimerizzazione della seguente miscela di monomeri rispettivamente di formula IV



dove Z = H, Na, K, Li, 1/2Ca e X rappresenta H o CH₃; di formula V



dove W = $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n\text{-CH}_3$, n rappresenta un numero intero compreso tra 8 e 50 e X rappresenta H o CH₃; e di formula VI



dove Y = $-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O})_m$ ed m rappresenta un numero intero compreso tra 2 e 50.

2. Additivo superfluidificante secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che in qualità di monomero di formula V si impiega polietilenglicolmonometil etero-(met)acrilato di peso molecolare compreso fra circa 200 e circa 2000.

3. Additivo superfluidificante secondo le rivendicazioni 1 o 2, caratterizzato dal fatto che in qualità di monomero di formula VI s'impiega polipropilenglicol-di-(met)acrilato di peso molecolare compreso fra

circa 280 e circa 3100.

4. Additivo superfluidificante secondo le rivendicazioni 1-3, caratterizzato dal fatto che la somma dei quantitativi dei monomeri acrilici IV e V è compresa tra il 90 e il 99,9 per cento rispetto alla massa totale della miscela monomerica e il monomero è presente in aliquote tra lo 0,1 e il 10 per cento.

5. Composizioni cementizie caratterizzate da contenuti variabili tra lo 0,01 e il 3,00 per cento, rispetto al peso del cemento, dell'additivo secondo le rivendicazioni 1-4.

Milano, 25 febbraio 1993

Il Mandatario
(Bianchetti Giuseppe)
dello Studio Consulenza Brevettuale s.r.l.

G. Bianchetti

