

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 26.06.19.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 01.01.21 Bulletin 20/53.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COATEX SAS — FR.

⑦② Inventeur(s) : MAGNY Benoît, MELAS Michel,
PARRENIN Laurie et SUAU Jean-Marc.

⑦③ Titulaire(s) : COATEX SAS.

⑦④ Mandataire(s) : COATEX.

⑤④ COPOLYMÈRE ET COMPOSITION DE LIANT HYDRAULIQUE.

⑤⑦ L'invention concerne un copolymère obtenu par une
réaction de polymérisation mettant en œuvre un monomère
anionique et deux monomères polyéthoxylés. L'invention
concerne également une composition comprenant ce copo-
lymère ainsi qu'un procédé pour sa préparation et son utili-
sation comme agent superplastifiant d'une composition de
liant hydraulique.



Description

Titre de l'invention : COPOLYMÈRE ET COMPOSITION DE LIANT HYDRAULIQUE

- [0001] L'invention concerne un copolymère obtenu par une réaction de polymérisation mettant en œuvre un monomère anionique et deux monomères polyéthoxylés. L'invention concerne également une composition comprenant ce copolymère ainsi qu'un procédé pour sa préparation et son utilisation comme agent superplastifiant d'une composition de liant hydraulique.
- [0002] Le copolymère selon l'invention est avantageusement utilisé dans le domaine technique des mortiers, des bétons, des plâtres ou d'autres compositions à base de composés ou de liants hydrauliques, spécialement de ciment ou de plâtre. De telles compositions peuvent avantageusement être mises en œuvre dans les domaines de la construction, des travaux publics ou de l'exploitation d'hydrocarbures.
- [0003] Les composés dispersants de liants hydrauliques sont habituellement utilisés pour leur capacité à modifier la rhéologie du milieu dans lequel ils sont présents, notamment pour leur capacité à contrôler la maniabilité de ce milieu.
- [0004] L'ouvrabilité est généralement définie comme la propriété d'une composition comprenant un liant hydraulique, notamment d'un laitier ou d'un coulis de ciment ou de mortier ou encore d'un béton, par exemple un béton prêt-à-l'emploi ou un béton de préfabrication, à rester maniable durant un temps aussi long que possible. De manière avantageuse, contrôler la maniabilité permet de transporter ou de déplacer la composition aqueuse comprenant le liant hydraulique, par exemple lors du transport ou du déplacement depuis un réservoir vers un autre réservoir. La maniabilité permet également de contrôler les conditions de stockage d'une telle composition aqueuse. Elle permet également de pouvoir pomper, voire de pomper facilement, cette composition. Contrôler la maniabilité d'une telle composition permet donc d'en améliorer les conditions d'utilisation, notamment d'augmenter sa durée d'utilisation dans des conditions satisfaisantes ou efficaces. Généralement, la maniabilité d'une composition aqueuse comprenant un liant hydraulique peut être évaluée par mesure du temps de fluidité du liant hydraulique. En particulier, le liant hydraulique ou l'agent superplastifiant devrait permettre d'obtenir une composition possédant une viscosité contrôlée et stable et, de préférence, une viscosité stable sur une période prolongée.
- [0005] De manière préférée, l'amélioration de la maniabilité des compositions aqueuses hydrauliques comprenant un liant hydraulique devrait être possible pour des compositions comprenant une faible quantité d'eau.
- [0006] Ainsi, un aspect important de l'invention réside dans la fourniture d'une composition

aqueuse comprenant un liant hydraulique possédant une maniabilité efficace. Le contrôle de la maniabilité ne devrait pas conduire à une altération des autres propriétés, notamment des propriétés mécaniques, en particulier aux jeunes âges.

- [0007] La maniabilité des compositions aqueuses comprenant un liant hydraulique peut être évaluée en mesurant l'affaissement (*slump* en anglais), par exemple selon la norme
- [0008] EN 12350-2. En effet, affaissement et maniabilité sont proportionnels.
- [0009] La rétention de fluidité (*slump retention* en anglais) est également une propriété à contrôler pour les compositions aqueuses comprenant un liant hydraulique.
- [0010] Ces propriétés sont particulièrement recherchées pour certaines applications, par exemple lors du remplissage d'un coffrage au moyen d'une composition aqueuse comprenant un liant hydraulique.
- [0011] Un autre aspect de l'invention concerne l'obtention d'une formulation aqueuse comprenant un liant hydraulique permettant de limiter ou de réduire le retrait lors du séchage.
- [0012] L'amélioration des propriétés des formulations aqueuses comprenant un liant hydraulique devrait être obtenue sans modifier la prise de la formulation, en particulier sans retarder cette prise.
- [0013] Les formulations aqueuses comprenant un liant hydraulique devraient aussi posséder un rapport en poids eau/liant hydraulique, généralement eau/ciment ou E/C, le plus faible possible, sans pour autant subir une altération de leurs propriétés.
- [0014] Un effet également recherché pour les formulations aqueuses comprenant un liant hydraulique est de permettre de contrôler la quantité d'air occlus dans le matériau résultant de la prise de cette formulation, permettant ainsi d'éviter ou de réduire la présence d'agent anti-mousse au sein de la formulation hydraulique.
- [0015] De manière générale, les formulations aqueuses comprenant un liant hydraulique devraient permettre d'améliorer les propriétés mécaniques des matériaux obtenus, en particulier leurs propriétés mécaniques aux jeunes âges, propriétés qui peuvent être évaluées par mesure de l'évolution dans le temps de la résistance à la compression.
- [0016] Également, les composés utilisés pour la préparation de formulations aqueuses comprenant un liant hydraulique devraient être utilisés à des doses réduites. Ils devraient également posséder une compatibilité élevée voire totale avec les autres composantes des formulations aqueuses comprenant un liant hydraulique, notamment en étant miscibles en toutes proportions avec ces autres composantes, afin d'éviter ou de limiter les risques de ségrégation des composantes de la formulation aqueuse comprenant un liant hydraulique.
- [0017] L'augmentation de la durée de maintien des propriétés des formulations aqueuses comprenant un liant hydraulique doit également être recherchée.
- [0018] On connaît des composés dispersants ou agents superplastifiants utilisables dans des

formulations aqueuses comprenant un liant hydraulique. Toutefois, ces composés ne permettent pas d'apporter de solution aux problèmes rencontrés. En particulier, ces composés ne permettent pas de maintenir un bon degré de fluidité initiale des formulations aqueuses comprenant un liant hydraulique dans lesquelles ils sont incorporés, tout en maintenant leur maniabilité et sans altérer leurs propriétés mécaniques, ni provoquer des phénomènes de ségrégation.

- [0019] Il existe donc un besoin de disposer de composés dispersants ou superplastifiants pour formulations aqueuses comprenant un liant hydraulique qui permettent d'apporter une solution à tout ou partie des problèmes des composés de l'état de la technique.
- [0020] L'invention permet d'apporter une solution à tout ou partie des problèmes rencontrés avec les polymères de l'état de la technique. Notamment, l'invention permet d'obtenir des copolymères par un procédé de préparation particulièrement efficace, par exemple pour ce qui concerne le contrôle de la température de la réaction de polymérisation. En particulier, il est essentiel de pouvoir disposer de procédés de préparation qui permettent de s'affranchir du maintien à basse température du milieu réactionnel mis en œuvre lors des réactions de polymérisation connues de l'état de la technique.
- [0021] Par ailleurs, il est également essentiel de pouvoir disposer de procédés de préparation qui permettent de polymériser des monomères insaturés de différentes masses moléculaires M_w , par exemple de masse moléculaire M_w allant de 800 à 5 000 g/mol ou 8 000 g/mol mesurée par CES, en présence de comonomères comprenant des fonctions vinyliques.
- [0022] De même, il est essentiel de pouvoir mettre en œuvre des réactions de polymérisation permettant de copolymériser des monomères possédant des réactivités limitant ou empêchant leur polymérisation lors de la mise en œuvre des procédés de l'état de la technique.
- [0023] Il est également essentiel de pouvoir contrôler ces réactions de polymérisation, en particulier de contrôler les proportions des comonomères polymérisés par rapport aux proportions de ces comonomères introduits lors de la réaction. Ainsi, les copolymères préparés peuvent comprendre des résidus des comonomères en des proportions identiques ou proches des proportions des monomères utilisés assurant ainsi une stabilité de la composition du copolymère.
- [0024] Il est également essentiel de pouvoir préparer des terpolymères, ou polymères issus de la réaction de trois monomères différents, dont les propriétés sont améliorées. En particulier, il est important de pouvoir préparer des terpolymères à partir de monomères choisis pour les propriétés qu'ils apportent spécifiquement au polymère final. Notamment, le choix de monomères possédant des longueurs de chaînes différentes permet de conférer des propriétés particulières aux polymères préparés. Ce choix est particulièrement utile lors de la préparation de terpolymères peigne dont la

longueur des chaînes pendantes peut être modulée. Les propriétés de ces polymères, notamment de ces terpolymères, peuvent alors être contrôlées de manière particulièrement efficace.

[0025] Ainsi, l'invention fournit un copolymère dont l'indice de polymolécularité I_p est inférieur à 3, obtenu par au moins une réaction de polymérisation radicalaire dans l'eau, à une température allant de 10 à 90°C, et en présence :

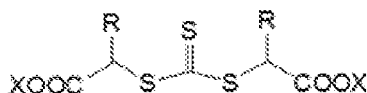
[0026] - d'au moins un composé générateur de radicaux choisi parmi peroxyde d'hydrogène, persulfate d'ammonium, un persulfate de métal alcalin, et leurs mélanges ou leurs associations respectives avec un ion choisi parmi Fe^{II} , Fe^{III} , Cu^I , Cu^{II} et

[0027] - d'au moins un composé choisi parmi :

[0028] (i) un composé comprenant du phosphore au degré d'oxydation I ;

[0029] (ii) un composé de formule (A) :

[Chem.A]



[0030] dans laquelle :

[0031] - X représente indépendamment H, Na ou K,

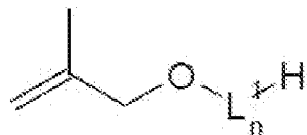
[0032] - R représente indépendamment un groupement C_1 - C_5 -alkyle ;

[0033] (a) d'acide acrylique seul ou en combinaison avec au moins un monomère choisi parmi acide méthacrylique, acide maléique, anhydride maléique, acide itaconique, acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, acide vinylsulfonique, acide 2-(méthacryloyloxy)-éthanesulfonique, 2-(méthacryloyloxy)-éthanesulfonique, méthallyl sulfonate de sodium, styrène sulfonate et leurs sels ;

[0034] (b) d'au moins un monomère choisi parmi :

(b1) un composé de formule (I) :

[Chem.I]



dans laquelle :

[0035] - L^1 représente indépendamment un groupement OE ou une combinaison de groupements OE et OP ;

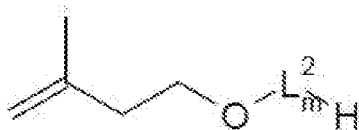
[0036] - n représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 20 et 100 ;

[0037] - OE représente indépendamment un groupement oxy-éthylène ;

[0038] - OP représente indépendamment un groupement oxy-propylène ;

[0039] (b2) un composé de formule (II) :

[Chem.II]



dans laquelle :

[0040] - L^2 représente indépendamment un groupement OE ou une combinaison de groupements OE et OP ;

[0041] - m représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 20 et 100 ;

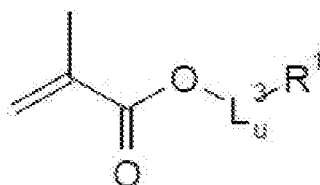
[0042] - OE représente indépendamment un groupement oxy-éthylène ;

[0043] - OP représente indépendamment un groupement oxy-propylène ;

[0044] (c) d'au moins un monomère choisi parmi :

[0045] (c1) un monomère de formule (III) :

[Chem.III]



dans laquelle :

- L^3 représente indépendamment un groupement OE ou une combinaison de groupements OE et OP ;

[0046] - u représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 22 et 150 ;

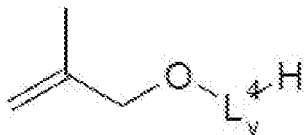
[0047] - OE représente indépendamment un groupement oxy-éthylène ;

[0048] - OP représente indépendamment un groupement oxy-propylène ;

[0049] - R^1 représente indépendamment H ou CH_3 ;

[0050] (c2) un monomère de formule (IV) :

[Chem.IV]



[0051] dans laquelle :

- L^4 représente indépendamment un groupement OE ;

[0052] - OE représente indépendamment un groupement oxy-éthylène ;

[0053] - v représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 50 et 150 ;

[0054] (c3) un monomère de formule (V) :

[Chem.V]



[0055] dans laquelle :

- L⁵ représente indépendamment un groupement OE ;
- [0056] - OE représente indépendamment un groupement oxy-éthylène ;
- [0057] - w représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 85 et 150 ;

[0058] (c4) un composé de formule (VI) :

[Chem.VI]



[0059] dans laquelle :

- [0060] - L⁶ représente indépendamment un groupement OE ou une combinaison de groupements OE et OP ;
- [0061] - t représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 50 et 150 ;
- [0062] - OE représente indépendamment un groupement oxy-éthylène ;
- [0063] - OP représente indépendamment un groupement oxy-propylène ;
- [0064] l'ensemble des monomères (c) comprenant un nombre total de groupements OE et OP qui est 1,1 à 2,5 fois supérieur au nombre total de groupements OE et OP de l'ensemble des monomères (b).
- [0065] Ainsi, de manière essentielle selon l'invention, le nombre total en poids des groupements OE et OP de l'ensemble des monomères (c) est 1,1 à 2,5 fois supérieur au nombre total en poids de groupements OE et OP de l'ensemble des monomères (b). De manière préférée selon l'invention, les monomères (c) comprennent un nombre total de groupements OE et OP qui est 1,3 à 2,5 fois ou 1,4 à 2,5 fois supérieur au nombre total de groupements OE et OP des monomères (b).
- [0066] Les monomères mis en œuvre lors de la préparation du copolymère selon l'invention comprennent des groupements OE ou bien comprennent une combinaison de groupements OE et de groupements OP. Selon l'invention, OE représente un groupement oxy-éthylène. Il s'agit d'un groupement de formule -CH₂-CH₂O-. Selon l'invention, OP représente un groupement oxy-propylène. Il s'agit d'un groupement de formule -CH₂CH(CH₃)O- ou bien d'un groupement de formule -CH(CH₃)CH₂O-.
- [0067] Selon l'invention, lorsque le copolymère selon l'invention comprend une com-

binaison de groupements OE et de groupements OP, le nombre total de groupements OE est strictement supérieur au nombre total de groupements OP. De manière préférée, la proportion en poids du nombre de groupements OE et du nombre de groupements OP va de 98/2 à 52/48, de préférence de 85/15 à 55/45, de manière plus préférée de 80/20 à 60/40 ou de 75/25 à 65/35, en particulier 70/30.

- [0068] Les conditions de préparation du copolymère selon l'invention sont particulièrement avantageuses. En effet, ces conditions de préparation du copolymère selon l'invention permettent de réduire ou d'éviter la formation d'homopolymère du monomère (a). De manière très avantageuse, le copolymère selon l'invention ne comprend pas d'homopolymère du monomère (a). De manière également très avantageuse, le copolymère selon l'invention ne comprend pas de copolymère des monomères (a).
- [0069] De manière avantageuse, le copolymère selon l'invention comprend une quantité en poids réduite, faible ou très faible d'homopolymère du monomère (a) par rapport à la quantité en poids sec de copolymère des monomères (a), (b) et (c). De manière également avantageuse, le copolymère selon l'invention comprend une quantité en poids réduite, faible ou très faible de copolymère des monomères (a) par rapport à la quantité en poids sec de copolymère des monomères (a), (b) et (c).
- [0070] Selon l'invention, l'absence ou la présence d'une quantité réduite, faible ou très faible d'homopolymère du monomère (a) ou de copolymère des monomères (a) permet d'éviter ou de limiter le risque d'inhibition de la cristallisation du béton lorsque le copolymère selon l'invention est utilisé pour ses propriétés plastifiantes au sein d'une formulation de béton. Généralement, un homopolymère du monomère (a) ou un copolymère des monomères (a) possède des propriétés dispersantes de particules de matière minérale et peut donc perturber ou inhiber la cristallisation au sein d'une formulation de béton. Les propriétés de la formulation de béton ou bien du matériau final préparé à partir de la formulation de béton peuvent alors être modifiées ou altérées.
- [0071] De manière particulièrement avantageuse et particulièrement efficace, l'invention permet de préparer un copolymère à partir des monomères (a), (b) et (c) tout en contrôlant la réaction de polymérisation des monomères (a), (b) et (c). L'invention permet donc d'obtenir une composition aqueuse comprenant une quantité très faible de monomère résiduel (a) par rapport à la quantité en poids sec de copolymère.
- [0072] Généralement, la présence de monomère résiduel (a) dans un copolymère peut perturber ou inhiber la cristallisation au sein d'une formulation de béton. De manière très avantageuse, le copolymère selon l'invention comprend moins de 2 000 ppm en poids ou moins de 1 500 ppm en poids, de préférence moins de 1 000 ppm en poids ou moins de 500 ppm en poids, en particulier moins de 200 ppm en poids ou moins de 100 ppm en poids, de monomère résiduel (a) par rapport à la quantité en poids sec de copolymère.

- [0073] Lors de la préparation du copolymère selon l'invention, les quantités de monomères (a), (b) et (c) mises en œuvre peuvent varier assez largement. De manière préférée, la réaction de polymérisation met en œuvre :
- [0074] - de 5 à 28 % en poids de monomère (a),
- [0075] - de 68 à 91 % en poids de monomère (b) et
- [0076] - de 4 à 27 % en poids de monomère (c).
- [0077] De manière également préférée, la réaction de polymérisation met en œuvre :
- [0078] - de 10 à 27 % en poids de monomère (a),
- [0079] - de 68 à 85 % en poids de monomère (b) et
- [0080] - de 5 à 22 % en poids de monomère (c).
- [0081] De manière particulièrement préférée, le copolymère selon l'invention comprend :
- [0082] - de 5 à 28 % en poids de monomère (a),
- [0083] - de 68 à 91 % en poids de monomère (b) et
- [0084] - de 4 à 27% en poids de monomère (c).
- [0085] De manière également préférée, le copolymère selon l'invention comprend :
- [0086] - de 10 à 27 % en poids de monomère (a),
- [0087] - de 68 à 85 % en poids de monomère (b) et
- [0088] - de 5 à 22 % en poids de monomère (c).
- [0089] Lors de la préparation du copolymère selon l'invention, la réaction de polymérisation peut mettre en œuvre un ou plusieurs des monomères (a), (b) et (c). De manière préférée selon l'invention, la réaction de polymérisation met en œuvre un monomère (a), un monomère (b) et un monomère (c). De manière également préférée selon l'invention, la réaction de polymérisation met en œuvre un monomère (a), un monomère (b) et deux monomères (c). De manière également préférée selon l'invention, la réaction de polymérisation met en œuvre un monomère (a), deux monomères (b) et un monomère (c).
- [0090] L'invention comprend la mise en œuvre d'une réaction de polymérisation radicalaire dans l'eau d'acide acrylique seul ou en combinaison avec au moins un autre monomère choisi parmi acide méthacrylique, acide maléique, anhydride maléique, acide itaconique, acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, acide vinylsulfonique, acide 2-(méthacryloyloxy)-éthanesulfonique, 2-(méthacryloyloxy)éthanesulfonique, méthallyl sulfonate de sodium, styrène sulfonate et leurs sels.
- [0091] De manière préférée, le monomère (a) est l'acide acrylique seul ou bien l'acide acrylique combiné à un autre monomère (a) choisi parmi acide méthacrylique, acide maléique, anhydride maléique et acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, leurs sels et leurs combinaisons. De manière plus préférée, le monomère (a) est l'acide acrylique seul.

- [0092] Lors de sa mise en œuvre selon l'invention, l'acide acrylique peut être utilisé sous forme d'acide acrylique libre ou bien sous forme d'un sel d'acide acrylique, par exemple un sel de sodium. Il peut également être mis en œuvre sous la forme d'une combinaison d'acide acrylique libre et d'un sel d'acide acrylique, par exemple un sel de sodium.
- [0093] Lors de la réaction de polymérisation radicalaire dans l'eau, l'invention comprend également la mise en œuvre d'au moins un monomère (b) choisi parmi un monomère (b1), un monomère (b2) et leurs combinaisons.
- [0094] Le monomère (b) préféré est le monomère (b1). Le monomère (b1) préféré est un composé de formule (I) dans laquelle n représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 30 et 90 ou entre 40 et 90. Le monomère (b1) plus préféré est un composé de formule (I) dans laquelle n représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 30 et 85 ou entre 40 et 65, notamment entre 40 et 60 ou entre 65 et 85.
- [0095] Un monomère (b1) particulièrement préféré est le monomère (b1a) de formule (I) dans laquelle, n représente environ 53 et L¹ représente OE.
- [0096] Un autre monomère (b1) particulièrement préféré est le monomère (b1b) de formule (I) dans laquelle n représente environ 78 et L¹ représente OE.
- [0097] Le monomère (b2) préféré est un composé de formule (II) dans laquelle m représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 30 et 90 ou entre 40 et 90. Le monomère (b2) plus préféré est un composé de formule (II) dans laquelle m représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 30 et 85 ou entre 40 et 65, notamment entre 40 et 60 ou entre 65 et 85.
- [0098] Lors de la réaction de polymérisation radicalaire dans l'eau, l'invention comprend également la mise en œuvre d'au moins un monomère (c) choisi parmi un monomère (c1), un monomère (c2), un monomère (c3), un monomère (c4) et leurs combinaisons. Les monomères (c) préférés sont les monomères (c1) et (c2) et leurs combinaisons.
- [0099] Le monomère (c1) préféré est un composé de formule (III) dans laquelle u représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 25 et 150 ou entre 30 et 150. Le monomère (c1) plus préféré est un composé de formule (III) dans laquelle u représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 50 et 150.
- [0100] Le monomère (c2) préféré est un composé de formule (IV) dans laquelle v représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 70 et 140.
- [0101] Le monomère (c3) préféré est un composé de formule (V) dans laquelle w représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 90 et 140.
- [0102] Le monomère (c4) préféré est un composé de formule (VI) dans laquelle t représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 70 et 140.
- [0103] Un monomère (c1) particulièrement préféré est le monomère (c1a) de formule (III)

dans laquelle u représente environ 112, L³ représente OE et R¹ représente H.

- [0104] Les combinaisons préférées de monomères mises en œuvre lors de la préparation du copolymère selon l'invention sont :
- [0105] - l'acide acrylique, le monomère (b1) et le monomère (c1), en particulier l'acide acrylique, le monomère (b1a) et le monomère (c1a) ou bien l'acide acrylique, le monomère (b1b) et le monomère (c1a) ;
- [0106] - l'acide acrylique, le monomère (b1) et le monomère (c2) ;
- [0107] - l'acide acrylique, le monomère (b1), le monomère (c1) et le monomère (c2), en particulier l'acide acrylique, le monomère (b1a), le monomère (c1a) et le monomère (c2) ou bien l'acide acrylique, le monomère (b1b), le monomère (c1a) et le monomère (c2).
- [0108] Même s'il est de préférence préparé à partir des seuls monomères (a), (b) et (c), le copolymère selon l'invention peut également être préparé à partir d'une réaction de polymérisation mettant également en œuvre un monomère non ionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence au moins une insaturation éthylénique polymérisable et notamment une fonction vinylique polymérisable, plus préférentiellement un monomère non ionique choisi parmi les esters d'un acide comprenant au moins une fonction acide monocarboxylique, en particulier un ester d'un acide choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, et leurs mélanges, par exemple hydroxyethylacrylate, hydroxypropylacrylate, hydroxyethylméthacrylate, hydroxypropylméthacrylate.
- [0109] La préparation du copolymère selon l'invention met en œuvre au moins un composé générateur de radicaux qui est particulier. Il est préférentiellement choisi parmi peroxyde d'hydrogène, persulfate d'ammonium, persulfate de sodium, persulfate de potassium, leurs mélanges ou leurs associations avec un ion choisi parmi Fe^{II}, Fe^{III}, Cu^I, Cu^{II}. Selon l'invention, les ions Fe^{II}, Fe^{III}, Cu^I ou Cu^{II} peuvent être mis en œuvre au moyen d'au moins un composé choisi parmi sulfate de fer, sulfate de fer hydraté, sulfate de fer hemi-hydraté, sulfate de fer heptahydraté, carbonate de fer, carbonate de fer hydraté, carbonate de fer hemi-hydraté, chlorure de fer, carbonate de cuivre, carbonate de cuivre hydraté, carbonate de cuivre hemi-hydraté, acétate de cuivre, sulfate de cuivre, sulfate de cuivre pentahydraté, hydroxyde de cuivre, halogénure de cuivre.
- [0110] Selon l'invention, le composé générateur de radicaux particulier est plus préférentiellement choisi parmi peroxyde d'hydrogène, persulfate d'ammonium, persulfate de sodium, persulfate de potassium, tout particulièrement persulfate de sodium.
- [0111] Selon l'invention, la réaction de polymérisation peut mettre en œuvre un ou plusieurs composés (i) ou bien un ou plusieurs composés (ii). De manière préférée, la réaction de polymérisation met en œuvre un seul composé (i) ou bien un seul composé (ii) ou bien

un composé (i) et un composé (ii).

- [0112] La préparation de la composition aqueuse selon l'invention met en œuvre une réaction de polymérisation radicalaire qui est menée dans l'eau en présence d'au moins un composé (i) comprenant du phosphore au degré d'oxydation I. De manière préférée selon l'invention, la réaction de polymérisation met en œuvre un composé (i) minéral. De manière plus préférée selon l'invention, la réaction de polymérisation met en œuvre un composé (i) choisi parmi l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2), un dérivé de l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2). De manière bien plus préférée selon l'invention, la réaction de polymérisation met en œuvre un composé (i) comprenant au moins un ion hypophosphite (H_2PO_2^-), plus préférentiellement un composé choisi parmi hypophosphite de sodium ($\text{H}_2\text{PO}_2\text{Na}$), hypophosphite de potassium ($\text{H}_2\text{PO}_2\text{K}$), hypophosphite de calcium ($[\text{H}_2\text{PO}_2]_2\text{Ca}$) et leurs mélanges. L'hypophosphite de sodium ($\text{H}_2\text{PO}_2\text{Na}$) est particulièrement préférée.
- [0113] La réaction de polymérisation selon l'invention peut également mettre en œuvre au moins un composé (ii) de formule (A) dans laquelle X représente indépendamment H, Na ou K et R représente indépendamment un groupement $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-alkyle}$. De manière préférée selon l'invention, le composé (ii) est un composé de formule (A) dans laquelle R représente un groupement $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-alkyle}$, de préférence un groupement méthyle, et X représente H. Le composé de formule (A) préféré selon l'invention est le dipropionate trithiocarbonate disodique (DPTTC – numéro CAS 86470-33-2).
- [0114] De manière préférée selon l'invention, le composé (ii) est mis en œuvre en une quantité en poids allant de 0,05 à 5 % en poids, par rapport à la quantité de monomères. De manière également préférée selon l'invention, la réaction de polymérisation met en œuvre le composé (ii) de formule (A) en une quantité de 0,05 à 4 % en poids, de 0,05 à 3 % en poids, de 0,05 à 2 % en poids, de 0,5 à 4 % en poids, de 0,5 à 3 % en poids, de 0,5 à 2 % en poids, de 1 à 4 % en poids, de 1 à 3 % en poids, de 1 à 2 % en poids par rapport à la quantité de monomères.
- [0115] Le copolymère selon l'invention possède un indice de polymolécularité I_p inférieur à 3. De manière préférée selon l'invention, l'indice de polymolécularité I_p va de 1,5 à 3, plus préférentiellement de 1,5 à 2,8, bien plus préférentiellement de 1,5 à 2,5.
- [0116] Le copolymère selon l'invention est obtenu par au moins une réaction de polymérisation radicalaire dans l'eau et à une température allant de 10 à 90°C, de préférence allant de 30 à 85°C, plus préférentiellement à une température allant de 40 à 75°C ou de 50 à 70°C, bien plus préférentiellement de 50 à 68°C ou de 50 à 65°C.
- [0117] De manière plus préférée, une seule réaction de polymérisation radicalaire est mise en œuvre.
- [0118] Le copolymère selon l'invention peut également être caractérisé par sa masse moléculaire en poids (M_w). De manière préférée, il possède une masse moléculaire en

poids allant de 8 000 g/mol à 200 000 g/mol ou de 10 000 g/mol à 200 000 g/mol ou encore de 12 000 g/mol à 200 000 g/mol. De manière plus préférée, il possède une masse moléculaire en poids allant de 15 000 g/mol à 150 000 g/mol ou de 15 000 g/mol à 120 000 g/mol ou encore de 15 000 g/mol à 90 000 g/mol ou de 15 000 g/mol à 50 000 g/mol.

- [0119] Selon l'invention, le poids moléculaire et l'indice de polymolécularité des copolymères est déterminé par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) ou en anglais « Steric Exclusion Chromatography » (SEC). Cette technique met en œuvre un appareil de chromatographie liquide de marque Waters doté d'un détecteur. Ce détecteur est un détecteur de concentration réfractométrique de marque Waters. Cet appareillage de chromatographie liquide est doté d'une colonne d'exclusion stérique afin de séparer les différents poids moléculaires des copolymères étudiés. La phase liquide d'élution est une phase aqueuse ajustée à pH 9,00 au moyen de soude 1 N contenant 0,05 M de NaHCO_3 , 0,1 M de NaNO_3 , 0,02 M de triéthanolamine et 0,03 % de NaN_3 .
- [0120] Selon une première étape, on dilue à 0,9 % sec la solution de copolymère dans le solvant de solubilisation de la CES, qui correspond à la phase liquide d'élution de la CES à laquelle est ajoutée 0,04 % de diméthylformamide qui joue le rôle de marqueur de débit ou étalon interne. Puis, on filtre à 0,2 μm . 100 μL sont ensuite injectés dans l'appareil de chromatographie (éluant : une phase aqueuse ajustée à pH 9,00 par de la soude 1N contenant 0,05 M de NaHCO_3 , 0,1 M de NaNO_3 , 0,02 M de triéthanolamine et 0,03 % de NaN_3).
- [0121] L'appareil de chromatographie liquide contient une pompe isocratique (Waters 515) dont le débit est réglé à 0,8 mL/min. L'appareil de chromatographie comprend également un four qui lui-même comprend en série le système de colonnes suivant : une précolonne de type Guard Column Ultrahydrogel Waters de 6 cm de longueur et 40 mm de diamètre intérieur et une colonne linéaire de type Ultrahydrogel Waters de 30 cm de longueur et 7,8 mm de diamètre intérieur. Le système de détection se compose d'un détecteur réfractométrique de type RI Waters 410. Le four est porté à la température de 60°C et le réfractomètre est porté à la température de 45°C.
- [0122] Les masses moléculaires sont évaluées par détection de diffusion dynamique de la lumière au moyen d'un détecteur Viscotek Dual 270 grâce auquel la masse moléculaire est déterminée à partir du volume hydrodynamique du copolymère.
- [0123] Le copolymère selon l'invention est, obtenu par au moins une réaction de polymérisation radicalaire dans l'eau. On obtient alors une composition aqueuse comprenant le copolymère selon l'invention. L'eau peut être séparée afin d'obtenir le copolymère en tant que tel, par exemple sous forme de poudre. L'invention fournit donc également une composition aqueuse comprenant de l'eau et au moins un copolymère selon

l'invention.

- [0124] Les caractéristiques particulières, avantageuses ou préférées du copolymère selon l'invention définissent des compositions aqueuses selon l'invention qui sont également particulières, avantageuses ou préférées.
- [0125] Le copolymère et la composition aqueuse selon l'invention possèdent des propriétés particulièrement avantageuses dans de nombreux domaines techniques. Selon le domaine technique dans lequel leurs propriétés sont mises en œuvre, le copolymère ou la composition aqueuse selon l'invention peuvent prendre différentes formes. Ils peuvent donc être utilisés directement ou bien être utilisés en combinaison avec d'autres ingrédients. Ils peuvent être mis en œuvre au sein de différentes formulations. De manière préférée, ces formulations peuvent être des formulations de liant hydraulique.
- [0126] Ainsi, l'invention concerne également une formulation (F1) comprenant :
- [0127] - au moins un copolymère selon l'invention ;
- [0128] - au moins un liant hydraulique ; éventuellement
- [0129] - de l'eau ; éventuellement
- [0130] - au moins un agrégat ; éventuellement
- [0131] - au moins un adjuvant.
- [0132] L'invention concerne également une formulation (F2) comprenant :
- [0133] - au moins une composition aqueuse selon l'invention ;
- [0134] - au moins un liant hydraulique ;
- [0135] - de l'eau ; éventuellement
- [0136] - au moins un agrégat ; éventuellement
- [0137] - au moins un adjuvant.
- [0138] De manière préférée, les formulations (F1) et (F2) selon l'invention comprennent :
- [0139] - de 0,01 à 5 % en poids sec de copolymère, respectivement sous la forme d'au moins une composition aqueuse selon l'invention ou sous la forme d'au moins un copolymère selon l'invention en tant que tel ;
- [0140] - de 95 à 99,9 % en poids sec d'au moins un liant hydraulique.
- [0141] De manière plus préférée, les formulations (F1) et (F2) selon l'invention comprennent :
- [0142] - de 0,01 à 4 % en poids sec ou de 0,01 à 3 % en poids sec de copolymère, respectivement sous la forme d'au moins une composition aqueuse selon l'invention ou sous la forme d'au moins un copolymère selon l'invention en tant que tel ;
- [0143] - de 96 à 99,9 % en poids sec ou de 97 à 99,9 % en poids sec d'au moins un liant hydraulique.
- [0144] De manière également plus préférée, les formulations (F1) et (F2) selon l'invention comprennent :

- [0145] - de 0,03 à 5 % en poids sec ou de 0,03 à 4 % en poids sec ou de 0,03 à 3 % en poids sec de copolymère, respectivement sous la forme d'au moins une composition aqueuse selon l'invention ou sous la forme d'au moins un copolymère selon l'invention en tant que tel ;
- [0146] - de 95 à 99,7 % en poids sec ou de 96 à 99,7 % en poids sec de 97 à 99,7 % en poids sec d'au moins un liant hydraulique.
- [0147] De manière également plus préférée, les formulations (F1) et (F2) selon l'invention comprennent :
- [0148] - de 0,05 à 5 % en poids sec ou de 0,05 à 4 % en poids sec ou de 0,05 à 3 % en poids sec ou de 0,05 à 2 % en poids sec ou de 0,05 à 1,5 % en poids sec de copolymère, respectivement sous la forme d'au moins une composition aqueuse selon l'invention ou sous la forme d'au moins un copolymère selon l'invention en tant que tel ;
- [0149] - de 95 à 99,5 % en poids sec ou de 96 à 99,5 % en poids sec ou de 97 à 99,5 % en poids sec ou de 98 à 99,5 % en poids sec ou de 98,5 à 99,5 % en poids sec, d'au moins un liant hydraulique.
- [0150] De manière également préférée, les formulations (F1) et (F2) selon l'invention comprennent de l'eau en une quantité en poids relative à la quantité en poids de liant hydraulique inférieure à 0,7, inférieure à 0,65 ou inférieure à 0,6, de préférence inférieure à 0,5 ou inférieure à 0,4 ou encore inférieure à 0,3 ou inférieure à 0,2. Des gammes préférées de quantité d'eau en poids par rapport à la quantité en poids de liant hydraulique dans les formulations (F1) et (F2) vont de 0,2 à 0,65 ou de 0,2 à 0,6 ou de 0,2 à 0,5 ou de 0,3 à 0,65 ou de 0,3 à 0,6 ou de 0,3 à 0,5.
- [0151] Selon l'invention, le liant hydraulique ou hydrolithe peut être choisi parmi ciment, mortier, plâtre, coulis, béton.
- [0152] Le ciment peut être choisi parmi ciment Portland, ciment Portland blanc, ciment artificiel, ciment de haut fourneau, ciment à haute résistance, ciment à l'alumine, ciment rapide, ciment au phosphate de magnésium, ciment à base de produits d'incinération, ciment de cendres volantes et leurs mélanges.
- [0153] D'autres liants hydrauliques peuvent être choisis parmi liants hydrauliques latents, liants pouzzolaniques, cendres, scories, mâchefer.
- [0154] Le plâtre peut être choisi parmi gypse, sulfate de calcium dihydraté, sulfate de calcium, hémihydrate de sulfate de calcium, anhydride de sulfate de calcium et leurs mélanges.
- [0155] L'agrégat peut être choisi parmi sable, agrégat grossier, gravier, pierre concassée, scories, agrégat recyclé.
- [0156] Généralement, selon leur granulométrie, on classe les granulats en plusieurs catégories connues en tant que telles par l'homme du métier, par exemple selon la norme française XP P 18-540. Selon cette norme, définissant notamment les valeurs d et D,

les familles de granulats comprennent :

- [0157] - les fillers 0/D pour lesquels $D < 2$ mm avec au moins 70 % de passant à 0,063 mm,
- [0158] - les sablons 0/D pour lesquels $D \leq 1$ mm avec moins de 70 % de passant à 0,063 mm,
- [0159] - les sables 0/D pour lesquels $1 < D \leq 6,3$ mm,
- [0160] - les graves 0/D pour lesquels $D > 6,3$ mm,
- [0161] - les gravillons d/D pour lesquels $d > 1$ mm et $D \leq 125$ mm,
- [0162] - les ballasts d/D pour lesquels $d > 25$ mm et $D \leq 50$ mm.
- [0163] Des exemples de fillers sont des fumées de silice ou additions siliceuses, ou des additions calcaires comme du carbonate de calcium.
- [0164] Selon l'invention, l'adjuvant des formulations (F1) ou (F2) peut être choisi parmi un agent anti-mousse, un agent plastifiant ou superplastifiant, un agent d'amélioration de l'ouvrabilité, un agent réducteur d'affaissement, un agent réducteur d'entraînement de l'air, un agent colorant, un pigment, un agent réducteur d'eau, un agent retardateur de prise, un agent de contrôle de l'hygroscopie, un agent anti-corrosion, un agent anti-retrait, un agent inhibiteur de réactions silico-alcalines, un agent hydrofuge, un agent moussant.
- [0165] Les propriétés particulières de la composition aqueuse selon l'invention ou du copolymère selon l'invention permettent de les utiliser dans de nombreux domaines techniques, notamment pour leurs propriétés de contrôle ou de régulation de la rhéologie.
- [0166] Ainsi, l'invention fournit une méthode de modification de la rhéologie d'une formulation hydraulique comprenant l'addition d'au moins une composition aqueuse selon l'invention ou d'au moins un copolymère selon l'invention dans la formulation hydraulique comprenant de l'eau et un liant hydraulique.
- [0167] Les propriétés de la composition selon l'invention et du copolymère sont particulièrement utiles dans le domaine des formulations hydrauliques.
- [0168] L'invention fournit donc une méthode de réduction d'eau d'une formulation hydraulique comprenant l'addition d'au moins une composition aqueuse selon l'invention ou d'au moins un copolymère selon l'invention dans une formulation hydraulique. Selon l'invention, la méthode de réduction d'eau est déterminée selon la norme ADJUVANT NF EN 934-2.
- [0169] De manière préférée pour la méthode de réduction d'eau d'une formulation hydraulique selon l'invention, la formulation hydraulique est choisie parmi une formulation hydraulique (F1) et une formulation hydraulique (F2). Selon l'invention, la réduction d'eau de la formulation hydraulique est déterminée par rapport à la quantité d'eau d'une formulation hydraulique ne comprenant pas de copolymère. De manière préférée selon l'invention, la méthode de réduction d'eau selon l'invention permet de

réduire la quantité en poids d'eau dans la formulation hydraulique d'au moins 15 %, de préférence d'au moins 20 % ou d'au moins 25 %, plus préférentiellement d'au moins 30 % par rapport à la quantité d'eau d'une formulation hydraulique ne comprenant pas de copolymère.

[0170] Les caractéristiques particulières, avantageuses ou préférées des formulations hydrauliques (F1) et (F2) selon l'invention définissent des méthodes de réduction d'eau d'une formulation hydraulique selon l'invention qui sont également particulières, avantageuses ou préférées.

[0171] Les exemples qui suivent permettent d'illustrer les différents aspects de l'invention.

[0172] **Exemple 1 : préparation de copolymères selon l'invention et d'un copolymère comparatif**

[0173] Exemple 1.1 : copolymère (P1) selon l'invention

[0174] Dans un réacteur agité, on introduit de l'eau (90 g), un monomère (b1a) de masse moléculaire 2 400 g/mol en solution à 60 % massique dans l'eau (440,8 g), un comonomère (c1a) de masse moléculaire 5 000 g/mol en solution à 50 % dans l'eau (80 g) et de l'hypophosphite de sodium hydraté (1,4 g). On chauffe le réacteur à $65 \pm 2^\circ\text{C}$.

[0175] Puis, durant 1 h, on injecte en parallèle dans le réacteur un mélange d'eau (34,2 g) et d'acide acrylique (57,44 g), un mélange d'eau (34,2 g) et d'hypophosphite de sodium hydraté (12,57 g), ainsi qu'un mélange d'eau (13,7 g) et de persulfate de sodium (5,6 g).

[0176] Le réacteur est ensuite maintenu en température à $65 \pm 2^\circ\text{C}$ durant 1 h.

[0177] Le produit est refroidi puis neutralisé par ajout d'une solution aqueuse de soude à 50 % massique (63 g). La solution polymérique aqueuse comprend moins de 3 ppm d'acide acrylique résiduel sec par rapport à la quantité totale de copolymère sec.

[0178] On obtient un copolymère (P1) comprenant 15,9 % en poids d'acide acrylique, 73,1 % en poids de monomère (b1a) et 11,0 % en poids de monomère (a1a). Sa masse moléculaire M_w est de 35 000 g/mol et son indice de polymolécularité I_p est de 1,9.

[0179] Exemple 1.2 : copolymère (P2) selon l'invention

[0180] Dans un réacteur agité, on introduit de l'eau (90 g), un monomère (b1a) de masse moléculaire 2 400 g/mol en solution à 60 % massique dans l'eau (420,8 g) et de l'hypophosphite de sodium hydraté (1,4 g). On chauffe le réacteur à $65 \pm 2^\circ\text{C}$.

[0181] Puis, durant 1 h, on injecte en parallèle dans le réacteur un mélange d'eau (34,2 g), d'acide acrylique (57,44 g) et de comonomère (c1a) de masse moléculaire 5 000 g/mol en solution à 50 % dans l'eau (100 g), un mélange d'eau (34,2 g) et d'hypophosphite de sodium hydraté (12,57 g), ainsi qu'un mélange d'eau (13,7 g) et de persulfate de sodium (5,6 g).

[0182] Le réacteur est ensuite maintenu en température à $65 \pm 2^\circ\text{C}$ durant 1 h.

[0183] Le produit est refroidi puis neutralisé par ajout d'une solution aqueuse de soude à

50 % massique (62,2 g). La solution polymérique aqueuse comprend moins de 3 ppm d'acide acrylique résiduel sec par rapport à la quantité totale de copolymère sec.

[0184] On obtient un copolymère (P2) comprenant 16,0 % en poids d'acide acrylique, 70,1 % en poids de monomère (b1a) et 13,9 % en poids de monomère (c1a). Sa masse moléculaire M_w est de 29 000 g/mol et son indice de polymolécularité I_p est de 1,5.

[0185] Exemple 1.3 : copolymère (P3) selon l'invention

Dans un réacteur agité, on introduit de l'eau (90 g), un monomère (b1a) de masse moléculaire 2 400 g/mol en solution à 60 % massique dans l'eau (400,8 g) et de l'hypophosphite de sodium hydraté (1,4 g). On chauffe le réacteur à $65 \pm 2^\circ\text{C}$.

[0186] Puis, durant 1 h, on injecte en parallèle dans le réacteur un mélange d'eau (34,2 g), d'acide acrylique (57,44 g) et de comonomère (c1a) de masse moléculaire 5 000 g/mol en solution à 50 % dans l'eau (120 g), un mélange d'eau (34,2 g) et d'hypophosphite de sodium hydraté (12,57 g), ainsi qu'un mélange d'eau (13,7 g) et de persulfate de sodium (5,6 g).

[0187] Le réacteur est ensuite maintenu en température à $65 \pm 2^\circ\text{C}$ durant 1 h.

[0188] Le produit est refroidi puis neutralisé par ajout d'une solution aqueuse de soude à 50 % massique (62,0 g). La solution polymérique aqueuse comprend moins de 3 ppm d'acide acrylique résiduel sec par rapport à la quantité totale de copolymère sec.

[0189] On obtient un copolymère (P3) comprenant 16,0 % en poids d'acide acrylique, 67,2 % en poids de monomère (b1a) et 16,8 % en poids de monomère (c1a). Sa masse moléculaire M_w est de 31 000 g/mol et son indice de polymolécularité I_p est de 1,3.

[0190] Exemple 1.4 : copolymère (P4) selon l'invention

[0191] Dans un réacteur agité, on introduit de l'eau (30 g), un monomère (b1a) de masse moléculaire 2 400 g/mol en solution à 60 % massique dans l'eau (440,8 g) et un comonomère (c1a) de masse moléculaire 5 000 g/mol en solution à 50 % dans l'eau (80 g) et du DPTTC en solution à 20 % massique dans l'eau (2,54 g). On chauffe le réacteur à $65 \pm 2^\circ\text{C}$ et on introduit de l'eau oxygénée en solution aqueuse à 35 % massique (5,6 g).

[0192] Puis, durant 1h15, on injecte en parallèle dans le réacteur un mélange d'eau (34,2 g) et d'acide acrylique (57,44 g), un mélange d'eau (76 g) et du DPTTC en solution à 20 % massique dans l'eau (10,15 g) et un mélange d'eau (55 g) et de persulfate d'ammonium (2,26 g) en 1h40 pour ce dernier.

[0193] Le réacteur est maintenu en température à $65 \pm 2^\circ\text{C}$ durant 1 h.

[0194] Le produit est refroidi puis neutralisé par ajout d'une solution aqueuse de soude à 50 % massique (63,5 g). La solution polymérique aqueuse comprend moins de 15 ppm d'acide acrylique résiduel sec par rapport à la quantité totale de copolymère sec.

On obtient un copolymère (P4) comprenant 15,9 % en poids d'acide acrylique, 73,1 % en poids de monomère (b1a) et 11,0 % en poids de monomère (c1a). Sa masse

moléculaire M_w est de 110 000 g/mol et son indice de polymolécularité I_p est de 1,4.

[0195] **Exemple 1.5 : copolymère (P5) selon l'invention**

[0196] Dans un réacteur agité, on introduit de l'eau (110 g), un monomère (b1b) de masse moléculaire 3 500 g/mol en solution à 60 % massique dans l'eau (493,3 g), un co-monomère (c1a) de masse moléculaire 5 000 g/mol en solution à 50 % dans l'eau (61,16 g) et de l'hypophosphite de sodium hydraté (1,06 g). On chauffe le réacteur à $65 \pm 2^\circ\text{C}$.

[0197] Puis, durant 1 h, on injecte en parallèle dans le réacteur un mélange d'eau (35,0 g) et d'acide acrylique (44,08 g), un mélange d'eau (40,0 g) et d'hypophosphite de sodium hydraté (9,52 g), ainsi qu'un mélange d'eau (40,0 g) et de persulfate de sodium (4,25 g).

[0198] Le réacteur est ensuite maintenu en température à $65 \pm 2^\circ\text{C}$ durant 1 h.

[0199] Le produit est refroidi puis neutralisé par ajout d'une solution aqueuse de soude à 50 % massique (46,3 g). La solution polymérique aqueuse comprend moins de 10 ppm d'acide acrylique résiduel sec par rapport à la quantité totale de copolymère sec.

[0200] On obtient un copolymère (P5) comprenant 11,9 % en poids d'acide acrylique, 79,9 % en poids de monomère (b1b) et 8,2 % en poids de monomère (c1a). Sa masse moléculaire M_w est de 39 000 g/mol et son indice de polymolécularité I_p est de 1,6.

[0201] **Exemple 2 : évaluation du pouvoir réducteur d'eau dans un mortier**

[0202] On prépare des formulations de mortier dont la composition est présentée dans le tableau 1 selon la procédure :

incorporation de l'adjuvant et de l'eau dans le bol d'un malaxeur automatique Perrier pour ciments et mortiers normalisés,

- [0203] – incorporation de l'ensemble des fines (ciment et/ou liants hydrauliques),
- malaxage à vitesse lente de 140 tr/min,
- incorporation du sable après 30 s,
- malaxage à vitesse lente de 140 tr/min durant 60 s,
- arrêt durant 30 s et nettoyage des parois du bol,
- malaxage à vitesse lente de 140 tr/min durant 90 s.

[0204] De manière similaire, on prépare une formulation (FC) comparative de mortier ne comprenant pas de copolymère.

[0205] Le pouvoir réducteur d'eau des copolymères selon l'invention est évalué à partir de formulations de mortier.

[0206] La maniabilité T0 des mortiers formulés avec les copolymères selon l'invention a été évaluée par mesure du diamètre d'étalement (*slump flow* en anglais) selon la norme

[0207] EN 12350-2 adaptée au mortier (mini-cône d'Abrams).

[0208] Pour effectuer l'étalement, on soulève le cône rempli de mortier formulé perpendiculairement à une plaque horizontale tout en effectuant un quart de tour. L'étalement est

mesuré après 5 minutes selon deux diamètres à 90° avec un réglet. Le résultat de la mesure d'étalement est la moyenne des 2 valeurs à ± 1 mm.

[0209] Les essais sont réalisés à 20°C. Le dosage en adjuvant est déterminé de manière à atteindre un étalement cible de 220 mm $\pm$ 5 mm. Le dosage est exprimé en % en poids sec par rapport au poids du liant hydraulique ou du mélange de liants hydrauliques. Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

[Tableaux1]

Formulation	FC	Selon l'invention	
Formulation	FC	F1-1	F1-2
Sable AFNOR (g)	1 350	1 350	1 350
Ciment CEM I 42.5R BOSTIK (g)	450	450	450
Copolymère (% en poids sec/poids sec de ciment)	/	P1 (0,16)	P5 (0,16)
Agent anti-mousse (% / adjuvant)	/	0,5	0,5
Eau (g)	266	170	170
Rapport en poids eau/ciment	0,59	0,37	0,37
Maniabilité T0 (mm)	220	220	225
Réduction d'eau (%)	0	36	36

[0210] La mise en œuvre des copolymères selon l'invention permet de réduire la quantité d'eau de 36 % dans les formulations hydrauliques, tout en maintenant une fluidité initiale (maniabilité) similaire à celle de la formulation comparative ne comprenant pas de copolymère.

[0211] Les copolymères selon l'invention peuvent donc être qualifiés d'agents haut réducteurs d'eau selon la norme ADJUVANT NF EN 934-2. En effet, ils permettent une réduction d'eau pour le mortier adjuvanté d'au moins 12 % par rapport au mortier témoin.

[0212] La mise en œuvre des copolymères selon l'invention permettrait d'obtenir des résultats similaires au sein de béton adjuvanté par réduction d'au moins 12 % de la quantité d'eau par rapport à un béton témoin ne comprenant pas de copolymère selon l'invention.

Revendications

[Revendication 1]

Copolymère dont l'indice de polymolécularité I_p est inférieur à 3, obtenu par au moins une réaction de polymérisation radicalaire dans l'eau, à une température allant de 10 à 90°C, et en présence :

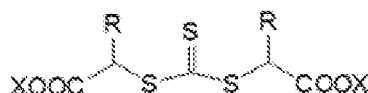
- d'au moins un composé générateur de radicaux choisi parmi peroxyde d'hydrogène, persulfate d'ammonium, un persulfate de métal alcalin, et leurs mélanges ou leurs associations respectives avec un ion choisi parmi Fe^{II} , Fe^{III} , Cu^I , Cu^{II} et

- d'au moins un composé choisi parmi :

(i) un composé comprenant du phosphore au degré d'oxydation I ;

(ii) un composé de formule (A) :

[Chem.A]



dans laquelle :

- X représente indépendamment H, Na ou K,

- R représente indépendamment un groupement C_1 - C_5 -alkyle ;

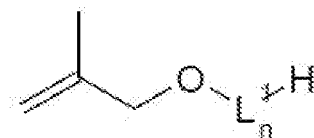
(a) d'acide acrylique seul ou en combinaison avec au moins un monomère choisi parmi acide méthacrylique, acide maléique, anhydride maléique, acide itaconique, acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, acide vinyl-sulfonique, acide 2-(méthacryloyloxy)-éthanesulfonique, 2-(méthacryloyloxy)éthanesulfonique, méthallyl sulfonate de sodium, styrène sulfonate et leurs sels ;

(b) d'au moins un monomère choisi parmi :

(b1) un composé de formule (I) :

[Chem I]

[Chem.I]



dans laquelle :

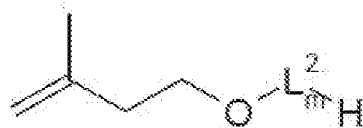
- L^1 représente indépendamment un groupement OE ou une combinaison de groupements OE et OP ;

- n représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 20 et 100 ;

- OE représente indépendamment un groupement oxy-éthylène ;
 - OP représente indépendamment un groupement oxy-propylène ;
- (b2) un composé de formule (II) :

[Chem II]

[Chem.II]

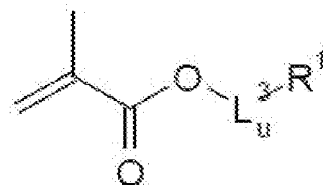


dans laquelle :

- L^2 représente indépendamment un groupement OE ou une combinaison de groupements OE et OP ;
 - m représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 20 et 100 ;
 - OE représente indépendamment un groupement oxy-éthylène ;
 - OP représente indépendamment un groupement oxy-propylène ;
- (c) d'au moins un monomère choisi parmi :
- (c1) un monomère de formule (III) :

[Chem III]

[Chem.III]

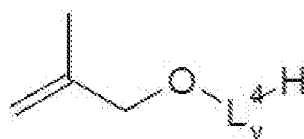


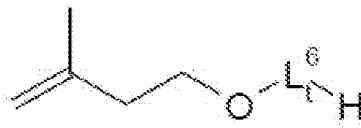
dans laquelle :

- L^3 représente indépendamment un groupement OE ou une combinaison de groupements OE et OP ;
 - u représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 22 et 150 ;
 - OE représente indépendamment un groupement oxy-éthylène ;
 - OP représente indépendamment un groupement oxy-propylène ;
 - R^1 représente indépendamment H ou CH_3 ;
- (c2) un monomère de formule (IV) :

[Chem IV]

[Chem.IV]





- ne comprenant pas d'homopolymère du monomère (a) ou comprenant une quantité en poids réduite, faible ou très faible d'homopolymère du monomère (a) par rapport à la quantité en poids sec de copolymère des monomères (a), (b) et (c) ; ou bien
- ne comprenant pas de copolymère des monomères (a) ou comprenant

une quantité en poids réduite, faible ou très faible de copolymère des monomères (a) par rapport à la quantité en poids sec de copolymère des monomères (a), (b) et (c).

[Revendication 3]

Copolymère selon l'une des revendications 1 et 2 pour lequel :

- le monomère (a) est l'acide acrylique seul ou bien l'acide acrylique combiné à un autre monomère (a) choisi parmi acide méthacrylique, acide maléique, anhydride maléique et acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, leurs sels et leurs combinaisons ; ou
- le monomère (b) est choisi parmi un monomère (b1), un monomère (b2) et leurs combinaisons ; ou
- le monomère (b1) est un composé de formule (I) dans laquelle n représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 30 et 90 ou entre 40 et 90 ou bien entre 30 et 85 ou entre 40 et 65, notamment entre 40 et 60 ou entre 65 et 85 ; ou
- le monomère (b2) est un composé de formule (II) dans laquelle m représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 30 et 90 ou entre 40 et 90 ou bien entre 30 et 85 ou entre 40 et 65, notamment entre 40 et 60 ou entre 65 et 85 ; ou
- le monomère (c) est choisi parmi les monomères (c1) et (c2) et leurs combinaisons ; ou
- le monomère (c1) est un composé de formule (III) dans laquelle u représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 25 et 150 ou entre 30 et 150 ou bien entre 50 et 150 ; ou
- le monomère (c2) est un composé de formule (IV) dans laquelle v représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 70 et 140 ; ou
- le monomère (c3) est un composé de formule (V) dans laquelle w représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 90 et 140 ; ou
- le monomère (c4) est un composé de formule (VI) dans laquelle t représente indépendamment un nombre entier ou décimal compris entre 70 et 140.

[Revendication 4]

Copolymère selon l'une des revendications 1 à 3 pour lequel la réaction de polymérisation met en œuvre :

- de 5 à 28 % en poids de monomère (a),
- de 68 à 91 % en poids de monomère (b) et
- de 4 à 27 % en poids de monomère (c).

- [Revendication 5] Copolymère selon l'une des revendications 1 à 3 comprenant :
- de 5 à 28 % en poids de monomère (a),
 - de 68 à 91 % en poids de monomère (b) et
 - de 4 à 27 % en poids de monomère (c).
- [Revendication 6] Copolymère selon l'une des revendications 1 à 5 comprenant moins de 2 000 ppm en poids ou moins de 1 500 ppm en poids, de préférence moins de 1 000 ppm en poids ou moins de 500 ppm en poids, en particulier moins de 200 ppm en poids ou moins de 100 ppm en poids, de monomère résiduel (a) par rapport à la quantité en poids sec de copolymère.
- [Revendication 7] Copolymère selon l'une des revendications 1 à 6 pour lequel :
- la réaction de polymérisation met en œuvre un composé (i) minéral ou de l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2) ou bien un dérivé de l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2), de préférence un composé (i) comprenant au moins un ion hypophosphite (H_2PO_2^-), plus préférentiellement un composé choisi parmi hypophosphite de sodium ($\text{H}_2\text{PO}_2\text{Na}$), hypophosphite de potassium ($\text{H}_2\text{PO}_2\text{K}$), hypophosphite de calcium ($[\text{H}_2\text{PO}_2]_2\text{Ca}$) et leurs mélanges ; ou bien
 - la réaction de polymérisation met en œuvre un composé (ii) de formule (A) dans laquelle X représente H et R représente un groupement méthyle.
- [Revendication 8] Copolymère selon l'une des revendications 1 à 7 pour lequel les monomères (c) comprennent un nombre total de groupements OE et OP qui est 1,3 à 2,5 fois ou 1,4 à 2,5 fois supérieur au nombre total de groupements OE et OP des monomères (b) ; ou pour lequel le nombre de groupements OE est strictement supérieur au nombre total de groupements OP.
- [Revendication 9] Copolymère selon l'une des revendications 1 à 8 pour lequel la réaction de polymérisation est mise en œuvre à une température allant de 30 à 85°C, de préférence de 40 à 75°C ou de 50 à 70°C, plus préférentiellement de 50 à 68°C ou de 50 à 65°C.
- [Revendication 10] Copolymère selon l'une des revendications 1 à 9 pour lequel la réaction de polymérisation est mise en œuvre en présence de 0,05 à 5 % en poids, par rapport à la quantité de monomères, d'au moins un composé de formule (A) ; ou bien est mise en œuvre en présence d'un composé (i) et d'un composé (ii).
- [Revendication 11] Composition aqueuse comprenant de l'eau et au moins un copolymère selon l'une des revendications 1 à 10.

- [Revendication 12] Formulation (F1) comprenant :
- au moins un copolymère selon l'une des revendications 1 et 10 ;
 - au moins un liant hydraulique ; éventuellement
 - de l'eau ; éventuellement
 - au moins un agrégat ; éventuellement
 - au moins un adjuvant.
- [Revendication 13] Formulation (F2) comprenant :
- au moins une composition aqueuse selon la revendication 11 ;
 - au moins un liant hydraulique ;
 - de l'eau ; éventuellement
 - au moins un agrégat ; éventuellement
 - au moins un adjuvant.
- [Revendication 14] Formulation selon l'une des revendications 12 ou 13 comprenant :
- de 0,01 à 5 % en poids sec de copolymère, respectivement sous la forme d'au moins une composition aqueuse selon l'une des revendications 11 ou sous la forme d'au moins un copolymère selon l'une des revendications 1 à 10 en tant que tel ;
 - de 95 à 99,9 % en poids sec d'au moins un liant hydraulique.
- [Revendication 15] Formulation selon l'une des revendications 12 à 14 comprenant de l'eau en une quantité en poids relative à la quantité en poids de liant hydraulique inférieure à 0,7, inférieure à 0,65 ou inférieure à 0,6, de préférence inférieure à 0,5 ou inférieure à 0,4 ou encore inférieure à 0,3 ou inférieure à 0,2 ou encore allant de 0,2 à 0,65 ou de 0,2 à 0,6 ou de 0,2 à 0,5 ou de 0,3 à 0,65 ou de 0,3 à 0,6 ou de 0,3 à 0,5.
- [Revendication 16] Méthode de modification de la rhéologie d'une formulation hydraulique comprenant l'addition d'au moins une composition aqueuse selon la revendication 11 ou d'au moins un copolymère selon l'une des revendications 1 à 10 dans la formulation hydraulique.
- [Revendication 17] Méthode de réduction d'eau d'une formulation hydraulique comprenant l'addition d'au moins une composition aqueuse selon la revendication 11 ou d'au moins un copolymère selon l'une des revendications 1 à 10 dans la formulation hydraulique.
- [Revendication 18] Méthode de réduction d'eau selon la revendication 17 pour laquelle la quantité en poids d'eau dans la formulation hydraulique est réduite d'au moins 15 %, de préférence d'au moins 20 % ou d'au moins 25 %, plus préférentiellement d'au moins 30 % par rapport à la quantité d'eau dans une formulation hydraulique ne comprenant pas de copolymère.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 871455
FR 1906925

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2019/020934 A1 (COATEX SAS [FR]) 31 janvier 2019 (2019-01-31)	1-3,6,7, 9-18	C08F216/20 C08F220/06
Y	* exemples 1.5 copolymer P5, FI5 * * page 31, ligne 1 - ligne 14; tableau 1 * * revendication 11 *	4,5,8	C08F220/28 C08F2/38 C04B24/28
Y	US 2014/051801 A1 (SULSER UELI [CH] ET AL) 20 février 2014 (2014-02-20)	4,5	
A	* revendications 1,5-6 * * alinéa [0166] - alinéa [0167]; exemple P4 *	1-3,6-18	
Y	WO 2019/020936 A1 (COATEX SAS [FR]) 31 janvier 2019 (2019-01-31)	8	
A	* page 1, ligne 14 - ligne 18; revendications 1-21 *	1-7,9-18	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C04B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 janvier 2020		Jegou, Gwénaëlle	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1906925 FA 871455**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **16-01-2020**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2019020934 A1	31-01-2019	FR 3069546 A1	01-02-2019
		WO 2019020934 A1	31-01-2019

US 2014051801 A1	20-02-2014	CN 103517925 A	15-01-2014
		EP 2522680 A1	14-11-2012
		ES 2426730 T3	24-10-2013
		JP 6294223 B2	14-03-2018
		JP 2014517860 A	24-07-2014
		MX 340491 B	11-07-2016
		RU 2013146190 A	20-06-2015
		US 2014051801 A1	20-02-2014
		WO 2012152766 A1	15-11-2012

WO 2019020936 A1	31-01-2019	FR 3069548 A1	01-02-2019
		WO 2019020936 A1	31-01-2019
