

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 876 108**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **04 10499**

⑤1 Int Cl⁸ : C 08 F 290/06 (2006.01), C 04 B 24/26

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 05.10.04.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 07.04.06 Bulletin 06/14.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : LAFARGE Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : TOUATI ARIANE, GHILARDI SERGE,
RINALDI DAVID et GEORGES SEBASTIEN.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤4 SUPERPLASTIFIANTS A FONCTIONS SILANE.

⑤7 L'invention concerne un polymère comprenant une
chaîne hydrocarbonée, des groupes latéraux silyle et des
groupes polyoxyalkylés.

Elle concerne également un procédé pour sa prépara-
tion, un adjuvant pour suspensions de particules minérales
comprenant ce polymère, et son utilisation pour la fluidifica-
tion et le maintien de l'ouvrabilité de suspensions de parti-
cules minérales, et notamment de compositions de ciment.

FR 2 876 108 - A1



La présente invention concerne le domaine des adjuvants pour ciments, et en particulier des plastifiants et superplastifiants.

Généralement, on ajoute aux compositions de ciment des adjuvants permettant d'améliorer leurs propriétés. Parmi les propriétés fondamentales
5 des compositions de ciment sont les propriétés rhéologiques et leur évolution avec le temps, liée à l'ouvrabilité.

On utilise en particulier des plastifiants, lesquels ont pour effet de fluidifier des compositions de ciment et permettent de réduire la quantité d'eau ajoutée. C'est pourquoi ils sont également désignés comme réducteurs
10 d'eau. La composition de ciment présente alors une densité plus élevée et résulte en un matériau présentant une résistance mécanique plus élevée.

Certains polymères solubles, appelés superplastifiants, permettent de réduire davantage la quantité d'eau. On connaît notamment des superplastifiants de type de acides polycarboxyliques polyalkoxylés (PCP).
15 Toutefois, ils présentent aussi des inconvénients.

D'une part, leur performance est très sensible à la constitution chimique du ciment.

Ainsi, on observe fréquemment des écarts de dosage de superplastifiants selon la nature des ciments. Notamment, il semble que les
20 caractéristiques minéralogiques des ciments, et notamment leur réactivité vis-à-vis des ions sulfates influencent le dosage nécessaire en superplastifiant. En effet, il est supposé que les superplastifiants se trouvent en compétition avec les ions sulfates autour des sites d'adsorption.

Cela rend nécessaire de réaliser des essais de compatibilité afin de
25 fixer le dosage d'un superplastifiant pour chaque ciment susceptible d'être mis en œuvre.

D'autre part, le maintien de l'ouvrabilité des compositions de ciment adjuvantées avec des superplastifiants est encore insatisfaisant pour certaines d'applications, telles que les bétons prêts à l'emploi ou les bétons
30 autoplaçants.

Le but de l'invention est alors de proposer de nouveaux composés utiles notamment à titre d'adjuvants qui permettent de réduire ces inconvénients.

5

Il a été constaté que des polymères comportant des groupes latéraux silylés et polyoxyalkylène sont intéressants à titre d'adjuvants pour ciments puisqu'ils présentent une bonne robustesse vis-à-vis de ciments de nature chimique différente et permettent de prolonger l'ouvrabilité des compositions de ciment.

10

Dans le cadre du présent exposé, on entend par le terme « composition de ciment » tout matériau à prise hydraulique, c'est-à-dire notamment outre les ciments tels que les ciments Portland, les mortiers comprenant en outre des granulats fins, ou les bétons, comprenant en outre des granulats grossiers. Le terme englobe également les sulfates de calcium anhydres ou semihydratés.

15

On entend par le terme « chaîne hydrocarbonée » un groupe comportant des atomes de carbone et d'hydrogène, aliphatique, saturé ou insaturé, aromatique, arylalkyle ou alkylaryle, linéaire ou ramifié et éventuellement interrompu et/ou terminé par un ou plusieurs hétéroatomes tels que S, O, N, P.

20

On entend par le terme « groupe alkyle » un groupe alkyle linéaire, ramifié ou cyclique.

25

Selon un premier aspect, l'invention propose un polymère comportant une chaîne hydrocarbonée principale et des groupes latéraux silyle et des groupes latéraux polyoxyalkylés.

La proportion des groupes respectifs dans le polymère peut varier largement. Ainsi, le polymère comprend de préférence 0,001 à 50 %, en

particulier de 1 à 30% et tout particulièrement 5 à 20 % en nombre de groupes silyle.

Le polymère comprend une proportion de groupes polyoxyalkylés de 1 à 80 % en nombre, en particulier de 10 à 50.

5 Les groupes polyoxyalkylés peuvent être liés à la chaîne principale ou par l'intermédiaire de différents groupes. De préférence, ils sont liés à la chaîne principale par une liaison ester, éther ou amide.

Le polymère peut par ailleurs comprendre des groupes carboxyliques, de 0 à 80 %, en particulier de 10 à 60% et tout particulièrement 15 à 30 % en nombre de groupes carboxyliques. Ces groupes peuvent être sous forme d'acide libre ou partiellement ou totalement neutralisés.

10 Le polymère présente généralement une masse molaire moyenne comprise entre 10 000 et 220 000 (Mw), de préférence entre 10 000 et 110 000 (Mw), tel que déterminé par GPC selon le protocole indiqué dans la partie expérimentale.

15 L'indice de polymérisation I_p est de préférence compris entre 1 et 5, de préférence entre 1,5 et 3.

L'invention propose selon un deuxième aspect un procédé de préparation du polymère décrit.

Plusieurs types de réaction peuvent convenir pour la préparation du polymère décrit. Notamment, il peut être préparé par copolymérisation de plusieurs comonomères ou par introduction sur un polymère d'un ou plusieurs types de groupes latéraux. Ce dernier procédé est aussi appelé postgreffage.

25 Ainsi, selon un mode de réalisation, le polymère décrit est préparé par copolymérisation, en présence d'un catalyseur approprié, de monomères susceptibles de polymériser portant respectivement les groupes recherchés.

On peut donc copolymériser un mélange comprenant un monomère portant un groupe silyle avec un monomère portant un groupe polyoxyalkylé et éventuellement un monomère portant un groupe carboxylique. Le

monomère peut porter le groupe polyoxyalkylé par une liaison éther, ester ou amide.

En particulier, le polymère peut être préparé par copolymérisation en présence d'un catalyseur approprié des monomères suivants :

5 (a) un dérivé insaturé , ou son ester, amide ou sel correspondant, comprenant un groupe silyle susceptible de libérer un groupe silanol lors de l'hydrolyse ;

(b) un composé à insaturation éthylénique polyoxyalkylé, et éventuellement éthérifié ; et le cas échéant

10 (c). un acide carboxylique à insaturation éthylénique ou son ester, amide, ou sel correspondant.

Le monomère (a) est avantageusement un acide carboxylique à insaturation éthylénique, ou son ester, amide ou sel correspondant.

15 Tout particulièrement, il peut s'agir d'un ester d'un acide insaturé et d'un alcool portant un groupe silyle. L'acide insaturé peut notamment être choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou les acides dicarboxyliques énumérés plus loin.

Les alcools portant un groupe silyle peuvent être dérivés notamment des alcools d'alkyle tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le propanol, 20 le butanol, l'isobutanol, le tert. butanol.

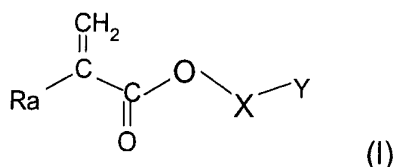
Les groupes silyle sont des groupes comportant au moins un atome de silicium et au moins un groupe susceptible d'être hydrolysé en groupe silanol, par exemple un groupe Si-OR, R étant de préférence un groupe alkyle en C₁ à C₆.

25 Parmi ces groupes, on peut citer notamment les groupes de formule -Si(R)_x(OR)_y dans laquelle R sont des groupes alkyle, de préférence en C₁ à C₆, x est un entier de 0 à 2 et y est un entier de 1 à 3, la somme de x et y étant 3 afin de satisfaire la valence du silicium.

30 Il est également possible d'envisager que l'atome de silicium central porte lui-même un ou plusieurs groupes silyle tels que définis

ci-dessus, sous réserve de présenter au moins un groupe hydrolysable en groupe silanol.

Le monomère (a) répond de préférence à la formule (I) ci-dessous :



5

dans laquelle :

R_a représente H ou un groupe alkyle en C_1 à C_6 , en particulier méthyle ;

X est un groupe espaceur, en particulier un groupe alkylène en C_1 à C_6 ou un enchaînement de groupes de formule $-(\text{QO})_n-$ dans laquelle :

10 Q représente un groupe alkylène de 2 à 4 atomes de carbone ou un mélange de ces groupes d'alkylènes ;

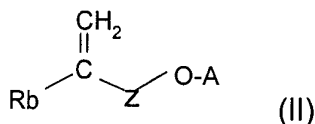
n est un groupe entier variant de 3 à 500 ;

Y représente un groupe silyle de formule $\text{Si}(\text{OR}_e)_i(\text{R}_f)_j$, R_e et R_f étant indépendamment les uns des autres un groupe alkyle en C_1 à C_6 , de préférence méthyle ou éthyle, ou un groupe de formule $\text{Si}(\text{OR}_g)_i(\text{R}_h)_j$; R_g et R_h étant indépendamment les uns des autres un groupe alkyle en C_1 à C_6 et i étant un entier de 1 à 3 et j un entier valant 3-i.

15

De préférence, l'espaceur X est un groupe éthylène ou propylène.

20 Selon un mode de réalisation, le monomère (b) répond de préférence à la formule (II) ci-dessous :



dans laquelle :

R_b représente H ou un groupe alkyle en C_1 à C_6 , de préférence méthyle ;

25 Z est un groupe alkylène en C_1 à C_{12} ou un groupe $\text{C}=\text{O}$ ou encore absent ; et

A est un groupe de formule $-(\text{QO})_n-\text{OP}$ dans laquelle :

Q représente un groupe alkylène de 2 à 4 atomes de carbone ou un mélange de ces groupes d'alkylènes ;

n est un groupe entier variant de 3 à 500 ; et

P représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle en C₁ à C₁₂, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et tout particulièrement le méthyle.

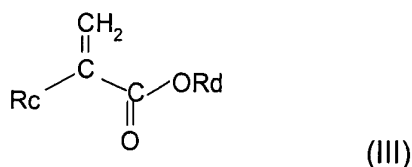
Le monomère (b) peut être choisi notamment dans le groupe constitué de monoesters, de préférence méthacrylates ou acrylates, de polyéthylène glycol ou polypropylène glycol ou de leurs copolymères, ainsi que leurs dérivés dans lesquels le groupe terminal est éthérifié.

Le poids moléculaire des polyalkylène glycols est de préférence de 100 à 10000, en particulier de 500 à 7000.

Dans le cas où Z est absent, on choisit de préférence un anhydride d'acide carboxylique à titre de monomère (c).

15

Le monomère (c), présent le cas échéant, répond de préférence à la formule (III) ci-dessous :



dans laquelle :

R_c représente H ou un groupe alkyle en C₁ à C₆, de préférence méthyle ; et R_d représente H ou un groupe alkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle en C₁ à C₁₂, de préférence méthyle ou éthyle.

A titre d'exemple, le monomère (c) peut être choisi dans le groupe constitué par l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate d'isopropyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de tert. butyle, le (méth)acrylate de n-pentyle, le

(méth)acrylate de n-hexyle.

Le monomère (c) peut également porter plus d'une fonction carboxylique. Notamment, il peut être choisi dans le groupe des acides dicarboxyliques, comme l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique et leurs dérivés notamment les anhydrides correspondants, les ester, sels et amide.

Outre les monomères, le mélange à polymériser comprend le cas échéant en outre d'autres additifs habituellement utilisés, tels qu'un agent de transfert et/ou un amorceur.

A titre d'agent de transfert, on peut utiliser tout agent de composés habituellement envisagé à cet effet. On peut citer en particulier l'acide thioglycolique ou l'acide mercapto acétique.

L'amorceur peut être choisi parmi les composés disponibles dans le commerce pour les polymérisations radicales. Dans ce cadre, on peut mentionner par exemple les composés azoïques.

La réaction de polymérisation est avantageusement une polymérisation radicalaire. Ce type de réaction est connu en tant que tel. La réaction de polymérisation peut être conduite dans un solvant approprié, de préférence apolaire.

La durée de la réaction dépend de la réactivité des monomères et de la température. Elle est généralement comprise entre 30 minutes et 10 heures.

La température de la réaction est choisie notamment en fonction de la température de démarrage du catalyseur. Elle est avantageusement comprise entre 20 et 80°C.

Après la fin de la réaction, on procède à la séparation du solvant. Il peut également être avantageux de neutralisation totalement ou partiellement les groupes carboxyliques. Le produit est alors prêt pour la formulation.

Selon un autre mode de réalisation, le polymère est préparé par un procédé dit de « postgreffage ». Ce procédé comprend alors le greffage de groupes latéraux silylés et/ou polyoxyalkylés sur un polymère comprenant
5 une chaîne hydrocarbonée et des groupes réactifs, par exemple des groupes carboxyliques. De préférence, le greffage est réalisé par réaction du polymère avec un alcool ou amine silylé et/ou polyoxyalkylé, respectivement.

Les réactifs utilisés pour le greffage sont notamment choisis parmi les alcools ou amines correspondants, les amines étant préférées en raison de
10 leur meilleure réactivité à basse température.

Ainsi, le procédé de postgreffage peut comprendre les étapes consistant à :

- polymériser le monomère (c) en présence d'un composé polyoxyalkylé; et
- 15 - greffer le produit obtenu avec un composé réactif silylé.

En variante, on peut polymériser le monomère (c) puis estérifier au degré souhaité les groupes carboxyliques par des composés polyoxyalkylés et greffer le produit obtenu avec un composé réactif silylé.

Ce type de réaction est connu en tant que tel, par exemple de la
20 demande de brevet FR 2 776 285.

Les groupes carboxyliques présents dans le produit réactionnel peuvent être ensuite totalement ou partiellement neutralisés.

Selon un troisième aspect, l'invention propose un adjuvant pour ciment comprenant le polymère décrit en association avec un solvant approprié et, le
25 cas échéant, des additifs habituels.

De préférence, le solvant comprend de l'eau ou est constitué d'eau. L'utilisation d'un autre solvant, tel qu'un alcool ou un glycol, peut être envisagée pour améliorer la solubilisation.

La concentration de l'adjuvant en polymère dépend principalement de
30 l'application envisagée. Généralement, l'adjuvant comprend de 10 à 50, de

préférence 20 à 40% en poids de polymère par rapport au poids total.

La formulation de l'adjuvant peut par ailleurs comprendre d'autres additifs habituels, tels que des agents anti-mousse, des accélérateurs, retardateurs ou agents hydrofuges.

5 Par ailleurs, la formulation peut en outre comprendre des additifs de formulation, comme des stabilisants d'agents anti-mousse par exemple.

Selon un quatrième aspect, l'invention propose l'utilisation de l'adjuvant, éventuellement après une étape d'hydrolyse en milieu basique, pour la fluidification et le maintien de l'ouvrabilité de suspensions de
10 particules minérales, notamment de compositions de ciments tels que les ciments Portland, les mortiers, les bétons, et les sulfates de calcium anhydres ou semihydratés.

A titre de compositions de ciment, on peut citer en particulier les bétons, notamment les bétons préfabriqués et les bétons prêts à l'emploi.
15 Ces bétons peuvent être destinés notamment au bâtiment et au génie civil.

La quantité d'adjuvant à ajouter à la suspension de particules minérales dépend bien entendu des propriétés recherchées et de l'application envisagée.

Elle ne dépend toutefois peu de la nature chimique des particules
20 minérales tels que les ciments, et révèle ainsi la faible sensibilité vis-à-vis de la nature chimique des ciments utilisés.

Généralement, pour une composition de ciment, un dosage en adjuvant de 0,01 à 2%, de préférence de 0,5 à 1% en poids en polymère par rapport au poids du ciment est approprié pour la plupart des applications
25 standard.

A titre indicatif, un dosage efficace en adjuvant pour la préparation d'une composition de béton prêt à l'emploi est de 0,7 à 1,5% d'une formulation à 20% en poids d'extrait sec par rapport au poids de ciment.

Le mécanisme d'action des polymères décrits n'est pas tout à fait
30 compris, étant entendu que celui des superplastifiants dans les ciments n'est

pas encore complètement élucidé de manière générale.

On suppose toutefois que l'effet fluidifiant des superplastifiants résulte principalement de forces de répulsion mises en jeu entre les copolymères adsorbés sur la surface des grains.

5 Il est par ailleurs supposé que la sensibilité des superplastifiants est liée à la quantité d'ettringite (hydrate de sulfate aluminocalcique) en raison de leur adsorption préférentielle sur celle-ci. L'ettringite est formée lors de l'hydratation de la phase C_3A (aluminat tricalcique) en présence de sulfates solubles. Ainsi, la quantité d'ettringite dépendrait de la teneur des ciments en
10 ces composantes, laquelle varie fortement entre les différents ciments.

Les polymères silylés selon l'invention comportent des groupes Si-OR lesquels sont hydrolysés en milieu aqueux à pH basique en groupes silanol. Les groupes silanol ayant une forte affinité chimique avec les hydrates de silice (CSH) formés par l'hydratation des silicates de calcium (C_2S et C_3S).

15 Or la teneur des ciments en silicates tricalciques (C_3S) étant plus élevée, il résulte que sa variation relative est plus faible comparée à celle de la teneur en aluminates tricalciques (typiquement 55 à 65 % de C_3S contre 2 à 10 % C_3A).

Le meilleur maintien de la fluidité et l'ouvrabilité prolongée observée
20 avec les polymères selon l'invention pourrait être dû à un renforcement de l'effet des hydrates de silice limitant la diffusion de l'eau et retardant ainsi la prise en raison des superplastifiants adsorbés.

Le mécanisme d'action du polymère tel que décrit le rend utile même en dehors du domaine des compositions à prise hydraulique tels que les
25 ciments, mortiers, bétons et plâtres. En effet, le polymère décrit peut être utile à titre de dispersant de charges minérales dans nombre d'autres compositions.

Ainsi, selon un cinquième aspect, l'invention vise l'utilisation du polymère à titre de dispersant dans des suspensions, notamment dans le
30 domaine des peintures, des papiers et des plastiques.

Selon un dernier aspect, l'invention vise une composition de ciment comprenant l'adjuvant décrit, le cas échéant sous sa forme hydrolysée.

En effet, les groupes silyle sont susceptibles d'être hydrolysés en groupes silanol dans le milieu aqueux basique de la composition de ciment.

5 Ces compositions de ciment présentent comme avantage principal une ouvrabilité prolongée, et notamment compatible avec un large éventail d'applications, et notamment les bétons prêts à l'emploi et le béton autoplaçant.

10 L'invention sera expliquée plus en détail au moyen des exemples suivants, donnés à titre illustratif mais non limitatif.

EXEMPLES

15 Dans les exemples ci-après est décrit la préparation de différents polymères tels que définis ci-dessus.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur de 1 l muni d'une agitation mécanique, d'un système de chauffage et d'un inertage à l'azote, on charge :

20

Tétrahydrofurane	132,4 g
Acide méthacrylique	15,0 g
Méthacrylate de polyéthylène glycol méthyléther 1100	102,15 g
Acide mercapto-acétique	0,24 g
2-(triméthylsilyloxy)éthyl méthacrylate	2,97 g

On prépare une solution d'un amorceur en pesant 0,49 g de 2,2'-Azobis-(2,4-diméthylvaleronitrile) (Vazo 52 de chez Dupont) dans 10,0 g de tétrahydrofurane (THF).

25 On chauffe le milieu réactionnel à 60°C sous agitation, et en assurant

un dégazage sous N₂. On ajoute la solution d'amorceur au milieu réactionnel et on laisse réagir pendant 5h30 à une température de 60°C. Afin de stabiliser le THF, on ajoute une petite quantité d'eau. On distille ensuite sous vide pour éliminer le solvant.

5 Le produit obtenu est un liquide visqueux que l'on dilue avec de l'eau pour obtenir une solution de concentration voisine de 30 % en poids.

La masse molaire du copolymère obtenu est de Mw = 45240.

EXEMPLE 2

10 Dans un réacteur de 1 l muni d'une agitation mécanique, d'un système de chauffage et d'un inertage à l'azote, on charge :

Tétrahydrofurane	180,0 g
Acide méthacrylique	14,6 g
Méthacrylate de polyéthylène glycol méthyléther 1100	99,6 g
Acide mercapto acétique	0,28 g
3-[tris(triméthylsilyloxy)silyl] propyl méthacrylate	5,9 g

15 On prépare une solution d'un amorceur en pesant 0,68 g de 2,2'-Azobis-(2,4-diméthylvaléronitrile) (Vazo 52 de chez Dupont) dans 10,0 g de tétrahydrofurane (THF).

20 On chauffe le milieu réactionnel à 60°C sous agitation, et en assurant un dégazage sous N₂. On ajoute la solution d'amorceur au milieu réactionnel et on laisse réagir la solution durant 5h30 à une température de 60°C. Afin de stabiliser le THF, on ajoute une petite quantité d'eau. On distille ensuite sous vide pour éliminer le solvant.

Le produit obtenu est un liquide visqueux que l'on dilue avec de l'eau pour obtenir une solution de concentration voisine de 30 % en poids.

EXEMPLE 3

Dans un réacteur de 1 l muni d'une agitation mécanique, d'un système de chauffage et d'un inertage à l'azote, on charge :

Tétrahydrofurane	180,0 g
Acide méthacrylique	12,1 g
Méthacrylate de polyéthylène glycol méthyléther 1100	102,8 g
Acide mercapto acétique	0,24 g
3-[tris(triméthylsilyloxy)silyl] propyl méthacrylate	5,3 g

5

On prépare une solution d'un amorceur en pesant 0,61 g de 2,2'-Azobis-(2,4-diméthylvaléronitrile) (Vazo 52 de chez Dupont) dans 10,0 g de tétrahydrofurane (THF).

On chauffe le milieu réactionnel à 60°C sous agitation, et en assurant un dégazage sous N₂. On ajoute la solution d'amorceur au milieu réactionnel et on laisse agir la solution durant 5h30 à une température de 60°C. Afin de stabiliser le THF, on ajoute une petite quantité d'eau. On distille ensuite sous vide pour éliminer le solvant.

Le produit obtenu est un liquide visqueux que l'on dilue avec de l'eau pour obtenir une solution de concentration voisine de 30 % en poids.

15

EXEMPLE 4

Dans un réacteur de 1 l muni d'une agitation mécanique, d'un système de chauffage et d'un inertage à l'azote, on charge :

Tétrahydrofurane	180,0 g
Acide méthacrylique	10,7 g
Méthacrylate de polyéthylène glycol méthyléther 1100	99,4 g
Acide mercapto acétique	0,22 g
3-[tris(triméthylsilyloxy)silyl] propyl méthacrylate	10,2 g

20

On prépare une solution d'un amorceur en pesant 0,59 g de 2,2'-Azobis-(2,4-diméthylvaléronitrile) (Vazo 52 de chez Dupont) dans 10,0 g de tétrahydrofurane (THF).

On chauffe le milieu réactionnel à 60°C sous agitation, et en assurant un dégazage sous N₂. On ajoute la solution d'amorceur au milieu réactionnel et on laisse agir la solution durant 5h30 à une température de 60°C. Afin de stabiliser le THF, on ajoute une petite quantité d'eau. On distille ensuite sous vide pour éliminer le solvant.

Le produit obtenu est un liquide visqueux que l'on dilue avec de l'eau pour obtenir une solution de concentration voisine de 30 % en poids.

EXEMPLE 5

Dans un réacteur de 1 l muni d'une agitation mécanique, d'un système de chauffage et d'un inertage à l'azote, on charge :

15

Tétrahydrofurane	180,0 g
Acide méthacrylique	8,6 g
Méthacrylate de polyéthylène glycol méthyléther 1100	99,8 g
Acrylamide	1,8 g
Acide mercapto acétique	0,24 g
3-[tris(triméthylsilyloxy)silyl] propyl méthacrylate	10,2 g

On prépare une solution d'un amorceur en pesant 0,59 g de 2,2'-Azobis-(2,4-diméthylvaléronitrile) (Vazo 52 de chez Dupont) dans 10,0 g de tétrahydrofurane (THF).

20

On chauffe le milieu réactionnel à 60°C sous agitation, et en assurant un dégazage sous N₂. On ajoute la solution d'amorceur au milieu réactionnel et on laisse réagir la solution durant 5h30 à une température de 60°C. Afin de stabiliser le THF, on ajoute une petite quantité d'eau. On distille ensuite sous vide pour éliminer le solvant.

Le produit obtenu est un liquide visqueux que l'on dilue avec de l'eau pour obtenir une solution de concentration voisine de 30 % en poids.

EXEMPLE 6

5 Dans un réacteur de 1 l muni d'une agitation mécanique, d'un système de chauffage et d'un inertage à l'azote, on charge :

Acide méthacrylique	10,9 g
Méthacrylate de polyéthylène glycol méthyl éther 1100	99,3 g
Acide mercapto acétique	0,23 g
3-[tris(triméthylsilyloxy)silyl] propyl méthacrylate	10,2 g

10 On chauffe le milieu réactionnel à 60°C sous agitation, et en assurant un dégazage sous N₂. On ajoute 0,59g de 2,2'-Azobis-(2,4-diméthylvaléronitrile) (Vazo 52 de chez Dupont) à titre d'amorceur au milieu réactionnel et on laisse réagir la solution durant 5h30 à une température de 60°C.

15 Le produit obtenu est un liquide visqueux que l'on dilue avec de l'eau pour obtenir une solution de concentration voisine de 30 % en poids.

EXEMPLE 7

Dans un réacteur de 1 l muni d'une agitation, d'un système de chauffage et d'un inertage à l'azote, on charge :

20

Tétrahydrofurane	190,0 g
Acide méthacrylique	11,0 g
Méthacrylate de polyéthylène glycol méthyl éther 1100	102,9 g
Mercapto acétique acide	0,23 g
3-[tris(triméthoxysilyl)] propyl méthacrylate	6,2 g

On prépare une solution d'un amorceur en pesant 0,61 g de 2,2'-Azobis-(2,4-diméthylvaléronitrile) (Vazo 52 de chez Dupont) dans 10,0 g de tétrahydrofurane (THF).

On chauffe le milieu réactionnel à 60°C sous agitation, et en assurant un dégazage sous N₂. On ajoute la solution d'amorceur au milieu réactionnel et on laisse réagir la solution durant 5h30 à une température de 60°C. Afin de stabiliser le THF, on ajoute une petite quantité d'eau. On distille ensuite sous vide pour éliminer le solvant.

Le produit obtenu est un liquide visqueux que l'on dilue avec de l'eau pour obtenir une solution de concentration voisine de 30 % en poids.

EXEMPLE 8

Dans un réacteur de 1 l muni d'une agitation mécanique, d'un système de chauffage et d'un inertage à l'azote ; on charge :

15

Tétrahydrofurane	180,0 g
Acide méthacrylique	12,3 g
Méthacrylate de polyéthylène glycol méthyl éther 1100	104,6 g
Mercapto acétique acide	0,24 g
3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate	3,2 g

On prépare une solution d'un amorceur en pesant 0,62 g de 2,2'-Azobis-(2,4-diméthylvaléronitrile) (Vazo 52 de chez Dupont) dans 10,0 g de tétrahydrofurane (THF).

On chauffe le milieu réactionnel à 60°C sous agitation, et en assurant un dégazage sous N₂. On ajoute la solution d'amorceur au milieu réactionnel et on laisse réagir la solution durant 5h30 à une température de 60°C. Afin de stabiliser le THF, on ajoute une petite quantité d'eau. On distille ensuite sous vide pour éliminer le solvant.

Le produit obtenu est un liquide visqueux que l'on dilue avec de l'eau

25

pour obtenir une solution de concentration voisine de 30 % en poids.

EXEMPLE 9 (de comparaison)

Dans un réacteur de 1 l muni d'une agitation mécanique, d'un système
5 de chauffage et d'un inertage à l'azote, on charge :

Tétrahydrofurane	180,0 g
Acide méthacrylique	13,6 g
Méthacrylate de polyéthylène glycol méthyl éther 1100	106,4 g
Mercapto acétique acide	0,24 g

On prépare une solution d'un amorceur en pesant 0,63 g de
2,2'-Azobis-(2,4-diméthylvaléronitrile) (Vazo 52 de chez Dupont) dans 10,0 g
10 de tétrahydrofurane (THF).

On chauffe le milieu réactionnel à 60°C sous agitation, et en assurant
un dégazage sous N₂. On ajoute la solution de catalyseur au milieu
réactionnel et on laisse réagir la solution durant 5h30 à une température de
60°C. Afin de stabiliser le THF, on ajoute une petite quantité d'eau. On distille
15 ensuite sous vide pour éliminer le solvant.

Le produit obtenu est un liquide visqueux que l'on dilue avec de l'eau
pour obtenir une solution de concentration voisine de 30 % en poids.

EXEMPLE 10

Dans un réacteur de 1 l muni d'une agitation mécanique, d'un système de chauffage et d'une colonne à distillée, on charge :

5	Polyacide méthacrylique à ES=30%	250 g
	Methoxy polyéthylène glycol 750	128 g
	Methoxy polyéthylène glycol 2000	341 g
10	Soude à 50%	1,75 g

On chauffe à 170°C après distillation de l'eau contenue dans les matières premières sous vide poussé de 10 mmHG jusqu'à ce que tout le poly oxyde d'éthylène ait réagi (soit 7h). Ensuite on refroidit à 80°C et on ajoute :

	(3-aminopropyl)triéthoxysylane	21,3 g
--	--------------------------------	--------

L'ajout se fait lentement pendant 3 minutes et on laisse réagir à 80°C pendant 30 minutes. Le produit devient assez visqueux mais reste soluble. Ensuite on dilue avec de l'eau pour avoir un produit à 20% d'extrait sec.

a. Caractérisation des copolymères préparés

La masse molaire des copolymères préparés est déterminée par chromatographie par perméation de gel (GPC) en voie aqueuse dans les conditions suivantes :

- débit 1 ml/min ;
- température des colonnes 35°C ;
- Colonnes de type Aquagel OH 30 (Polymer Laboratories) et SHODEX MHQ 860 (ALTECH).

Calibration interne standard PEG Mp 260 à 300 000.

La masse molaire des copolymères préparés selon les exemples 1 à 9 a été déterminée par GPC comme indiqué ci-dessus et figurent dans le

tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : Masse molaire et indice de polymérisation des copolymères préparés

N° Exemple	Mw	Ip
1	45240	2,1
2	37900	1,9
3	38300	2,0
4	54223	2,9
5	62896	3,6
6	108465	4,6
7	52423	2,8
8	77440	3,7
9	46497	2,6
10	30834?	1,92?

5

b. Mesure de l'étalement

L'étalement des compositions de ciment est déterminé selon le protocole suivant à température constante.

On utilise un moule sans fond de forme tronconique, une reproduction à l'échelle $\frac{1}{2}$ du cône d'Abrams, caractérisé par les dimensions suivantes :

diamètre du cercle de la base supérieure	50 mm
diamètre du cercle de la base inférieure	100 mm et
hauteur	150 mm.

On remplit ce cône de l'échantillon à l'état frais en trois couches de volume identique, en piquant l'échantillon entre chaque couche à l'aide d'une tige en acier de diamètre de 6 mm et d'une longueur de 300 mm à extrémité sphérique. Ensuite, on arase la surface supérieure du cône puis on démoule sur une surface propre et soulève le cône verticalement. L'affaissement est

mesuré au point le plus haut et l'étalement selon quatre diamètres à 45° avec un pied à coulisse. L'étalement est donné par la moyenne entre ces quatre mesures.

5 **c. Essais de dosage**

Les adjuvants obtenus, sous forme des copolymères préparés en solution aqueuse à environ 30% en poids, ont été testés au niveau du dosage utile. Pour cela, on a déterminé la quantité d'adjuvant nécessaire pour obtenir un étalement d'environ 320 ± 10 mm d'un mortier préparé de la manière
10 suivante :

On a introduit dans le bol d'un malaxeur (Perrier BA 008) 1350,4 g de sable normalisé ISO. Puis, on a ajouté 6 % massique par rapport au sable d'eau de mouillage en mélangeant à vitesse d'environ 140 tr/min en l'espace de 30 secondes. Le mélange a été poursuivi pendant 30 secondes avant de
15 laisser reposer la masse pendant 4 minutes. Ensuite, on a introduit 624,9 g du ciment spécifié et 412,1 g de filler calcaire (BL 200, OMYA) puis malaxé pendant 1 minute avant d'ajouter l'eau de gâchage et le dosage spécifié en adjuvant, tout en malaxant. Après ces étapes, on a poursuivi le malaxage pendant encore 2 minutes à 280 tr/min.

20 Les essais ont été réalisés pour les adjuvants préparés dans les exemples 1 à 9 et un produit de référence de type polycarboxylate (Glénium 27 de chez Master Builder Technologies), lequel, comme l'adjuvant selon l'exemple 9, ne comporte pas de groupe silanol.

25 **Tableau 2** : Dosage [% en poids sec d'adjuvant/poids du ciment]

N° Exemple	Réf.	1	2	3	4	5	8	9
A	0,26	0,25	0,23	0,22	0,22	0,28	0,23	0,23
C	0,43	0,35	0,30	0,35	0,26	0,35	0,25	0,41

On constate que l'écart de dosage entre les ciments est nettement plus élevé pour le produit de référence que pour les adjuvants à base de polymère portant un groupe silylé des exemples 1 à 8.

Par ailleurs, on note que l'adjuvant selon l'exemple 9, préparé comme les autres polymères, mais sans composé silylé, présente un écart comparable au produit commercialisé et en tout état de cause bien supérieur à celui des copolymères présentant un groupe silanol.

Ainsi, il apparaît de ces résultats que la présence dans le polymère d'un groupe susceptible d'hydrolyser en groupe silanol diminue la variation de dosage entre différents ciments et permet ainsi d'améliorer la robustesse de l'adjuvant.

Une autre série d'essais a été réalisée sur des mortiers comprenant comme granulats du sable normalisé et quatre ciments A, B, C et D présentant une teneur différente en alcalins solubles.

Les mortiers ont été préparés selon le protocole décrit ci-dessus.

Le dosage en adjuvant pour chacun des quatre ciments, déterminé selon la norme N196 et exprimé en pourcentage par rapport au poids de ciment du mortier, est porté dans le tableau 3 ci-dessous.

20

Tableau 3 : Dosage [% en poids sec d'adjuvant/poids du ciment]

Ciment	Na ₂ O éq. solubles	Réf.	7	8	9	10
A CM1 525	0,24	0,11	0,12	0,10	0,10	0,10
B	0,60	0,50	0,21	0,19	0,30	0,23
C	0,46	0,33	0,17	0,17	0,20	0,17
D	0,34	0,25	0,17	0,15	0,18	0,15

Alors que le dosage pour le ciment A à très faible teneur en alcalins solubles est dans tous les cas étudiés plus faible que pour le ciment B à très forte teneur en alcalins soluble. Toutefois, on remarque nettement que cette différence s'estompe pour les adjuvants de l'exemple 7, 8 et 10 à base de polymère portant un groupe silyle comparé aux adjuvants de référence ou de l'exemple 9 ne comportant pas ce type de groupe.

c. Essais de maintien d'ouvrabilité

Les adjuvants préparés ont été caractérisés en termes de maintien d'ouvrabilité au moyen des essais suivants.

L'évolution de l'étalement des mortiers préparés selon la procédure ci-dessus a été évaluée comme indiqué ci-dessus à 5, 15, 30, 60 et 90 minutes de la préparation. Les résultats sont consignés dans les tableaux 4a – 4e ci-dessous.

Tableau 4a : Maintien de l'ouvrabilité du produit de référence

REF	Etalement [mm]				
	5	15	30	60	90
Ciment					
A	310	295	285	266	225
B	330	332	339	345	335
C	335	350	360	360	360
D	320	340	340	335	325

Tableau 4b : Maintien de l'ouvrabilité de l'adjuvant de l'exemple 7

EXEMPLE 7	Etalement [mm]					
	Ciment	5	15	30	60	90
A		335	335	315	280	245
B		306	365	373	375	362
C		315	370	372	356	335
D		300	355	345	305	270

Tableau 4c : Maintien de l'ouvrabilité de l'adjuvant de l'exemple 8

EXEMPLE 8	Etalement [mm]					
	Ciment	5	15	30	60	90
A		320	310	295	265	220
B		335	370	370	370	360
C		335	378	380	360	352
D		310	350	330	300	270

5

Tableau 4d : Maintien de l'ouvrabilité de l'adjuvant de l'exemple 9

EXEMPLE 9	Etalement [mm]					
	Ciment	5	15	30	60	90
A		325	310	290	270	235
B		330	325	320	330	310
C		330	330	330	322	310
D		330	340	330	315	300

Tableau 4 e : Maintien de l'ouvrabilité de l'adjuvant de l'exemple 10

EXEMPLE 10	Etalement [mm]				
	5	15	30	60	90
Ciment	5	15	30	60	90
A	340	330	315	285	240
B	270	310	300	305	285
C	320	250	350	350	350
D	280	325	325	325	295

Le maintien d'ouvrabilité est sensiblement égal au Glénium 27 mais
5 avec un dosage moindre qui est respectivement pour le Glenium 27 de 0,11 –
0,50 – 0,33 – 0,25 .

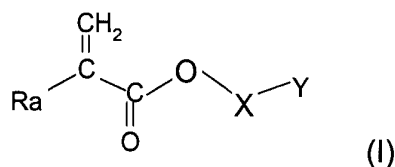
On observe donc pour l'ensemble des ciments testés un maintien de
fluidité dans le temps comparable au produit référence, et ce malgré la forte
10 diminution du dosage en adjuvant.

REVENDEICATIONS

1. Polymère comprenant une chaîne hydrocarbonée, des groupes latéraux silyle et des groupes polyoxyalkylés.
5
2. Polymère selon la revendication 1, comprenant en outre des groupes latéraux carboxyliques.
3. Polymère selon la revendication 1 ou 2, comprenant 0,001 à 50 % en nombre de groupes silyle.
10
4. Polymère selon l'une des revendications 1 à 3, comprenant 1 à 80 % en nombre de groupes carboxyliques.
5. Polymère selon l'une des revendications 1 à 4, comprenant 0 à 80 % en nombre de groupes polyoxyalkylés.
15
6. Polymère selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel les groupes polyoxyalkylés sont liés à la chaîne principale par une liaison ester, éther ou amide.
20
7. Polymère selon l'une des revendications 1 à 6, présentant une masse molaire moyenne comprise entre 10 000 et 220 000 (Mw).
8. Polymère selon l'une des revendications 2 à 7, dans lequel les groupes carboxyliques sont au moins partiellement neutralisés.
25
9. Procédé de préparation du polymère selon l'une des revendications 1 à 8, par copolymérisation en présence d'un catalyseur approprié des monomères suivants :
30

- (a) un dérivé insaturé comprenant un groupe silyle susceptible de libérer un groupe silanol lors de l'hydrolyse ; et
- (b) un composé à insaturation éthylénique polyoxyalkylé ; et le cas échéant
- 5 (b) un acide carboxylique à insaturation éthylénique ou son ester, amide, ou sel correspondant.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel le monomère (a) répond à la formule (I) ci-dessous :



10

dans laquelle :

R_a représente H ou un groupe alkyle en C₁ à C₆ ;

X est un groupe espaceur, en particulier un groupe alkylène en C₁ à C₆ ou un enchaînement de groupes de formule -(QO)_n- dans laquelle :

15 Q représente un groupe alkylène de 2 à 4 atomes de carbone ou un mélange de ces groupes d'alkylènes ;

n est un groupe entier variant de 3 à 500 ;

Y représente un groupe silyle de formule Si(OR_e)_i(R_f)_j, R_e et R_f étant indépendamment les uns des autres un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou

20 un groupe de formule Si(OR_g)_i(R_h)_j ; R_g et R_h étant indépendamment les uns des autres un groupe alkyle en C₁ à C₆ et i étant un entier de 1 à 3 et j un entier valant 3-i.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel R_a est méthyle.

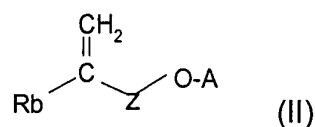
25

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, dans lequel le groupe espaceur X est un groupe éthylène ou propylène.

13. Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, dans lequel le monomère (a) est un ester d'un acide insaturé et d'un alcool portant un groupe silyle.

5

14. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13, dans lequel le monomère (b) répond à la formule (II) ci-dessous :



dans laquelle :

10 R_b représente H ou un groupe alkyle en C_1 à C_6 ;

Z est un groupe alkylène en C_1 à C_{12} ou un groupe $\text{C}=\text{O}$ ou encore absent ; et

A est un groupe de formule $-(\text{QO})_n-\text{OP}$ dans laquelle :

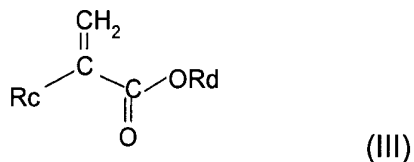
15 Q représente un groupe alkylène de 2 à 4 atomes de carbone ou un mélange de ces groupes d'alkylènes ;

n est un groupe entier variant de 3 à 500 ; et

P représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle en C_1 à C_{12} .

20 15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel P est méthyle,.

16. Procédé selon l'une des revendications 9 à 15, dans lequel le monomère (c) répond à la formule (III) ci-dessous :



25 dans laquelle :

R_c représente H ou un groupe alkyle en C_1 à C_6 ; et

R_d représente H ou un groupe alkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle en C_1 à C_{12} .

5 17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel le monomère (c) est l'acide méthacrylique ou l'acide acrylique.

18. Procédé selon l'une des revendications 9 à 17, dans lequel la polymérisation est radicalaire.

10 19. Procédé de préparation du polymère selon l'une des revendications 1 à 8, par greffage de groupes latéraux silylés et/ou polyoxyalkylés sur un polymère comprenant une chaîne hydrocarbonée et des groupes réactifs.

15 20. Procédé selon la revendication 19, dans laquelle le greffage est réalisé par réaction du polymère avec un alcool ou une amine silylé et/ou polyoxyalkylé.

20 21. Procédé selon la revendication 19 ou 20, comprenant les étapes consistant à :

- polymériser le monomère (c), en présence d'un composé polyalkoxylé ; et
- greffer le produit obtenu avec un composé réactif silylé.

25 22. Adjuvant pour ciment comprenant le polymère selon l'une des revendications 1 à 8 et un solvant approprié.

23. Adjuvant selon la revendication 22, dans lequel le solvant est l'eau.

24. Adjuvant selon la revendication 22 ou 23, comprenant 10 à 50, de préférence 20 à 40% en poids de polymère par rapport au poids total.
- 5 25. Utilisation du polymère selon l'une des revendications 1 à 8, éventuellement après une étape d'hydrolyse en milieu basique, pour la fluidification et le maintien de l'ouvrabilité de suspensions de particules minérales, notamment de compositions de ciments tels que les ciments Portland, les mortiers, les bétons, et les sulfates de calcium anhydres ou semihydratés.
- 10 26. Utilisation du polymère selon l'une des revendications 1 à 8 à titre de dispersant dans des suspensions dans le domaine des peintures, des papiers et des plastiques.
- 15 27. Composition de ciment comprenant le polymère selon l'une des revendications 1 à 8.
28. Composition selon la revendication 27, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition de béton.
- 20 29. Composition selon la revendication 28, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un béton prêt à l'emploi ou d'un béton autoplaçant.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 657138
FR 0410499

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		
A	EP 1 233 031 A (KUSUMOTO CHEM. LTD.) 21 août 2002 (2002-08-21) -----		C04B24/26 C08F290/06
A	WO 98/30615 A (BIOCOMPATIBLES LTD.) 16 juillet 1998 (1998-07-16) -----		
A	FR 2 846 972 A (OMYA AG) 14 mai 2004 (2004-05-14) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C08F
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		13 avril 2005	Cauwenberg, C
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 0410499 FA 657138**

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 13-04-2005

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
EP 1233031	A	21-08-2002	JP 2002241698	A 28-08-2002
			AT 271076	T 15-07-2004
			DE 60104277	D1 19-08-2004
			EP 1233031	A2 21-08-2002
			ES 2220643	T3 16-12-2004
			US 2003022984	A1 30-01-2003

WO 9830615	A	16-07-1998	AU 5566698	A 03-08-1998
			AU 5567698	A 03-08-1998
			EP 0953001	A1 03-11-1999
			EP 0977531	A1 09-02-2000
			WO 9830615	A1 16-07-1998
			WO 9830181	A1 16-07-1998
			JP 2001508480	T 26-06-2001
			JP 2001507969	T 19-06-2001
			US 6186974	B1 13-02-2001
			US 6673883	B1 06-01-2004
			ZA 9800174	A 11-01-1999

FR 2846972	A	14-05-2004	FR 2846972	A1 14-05-2004
			AU 2003278472	A1 07-06-2004
			WO 2004041882	A1 21-05-2004
