

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 19.12.94.

③0 Priorité : 21.12.93 GB 9326046; 21.12.93 GB
9326005.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 23.06.95 Bulletin 95/25.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SANDOZ (S.A.) — CH.

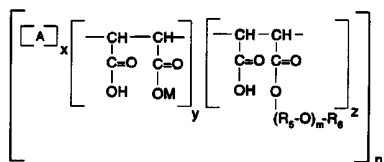
⑦2 Inventeur(s) : Leikauf Bernhard.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Sandoz Huningue S.A.

⑤4 Nouveaux copolymères, leur préparation et leur utilisation comme adjuvants pour coulis, mortiers et bétons.

⑤7 L'invention a pour objet les copolymères statistiques
de formule I, sous forme d'acide libre ou d'un sel, ayant les
types et les nombres d'unités monomères suivants:

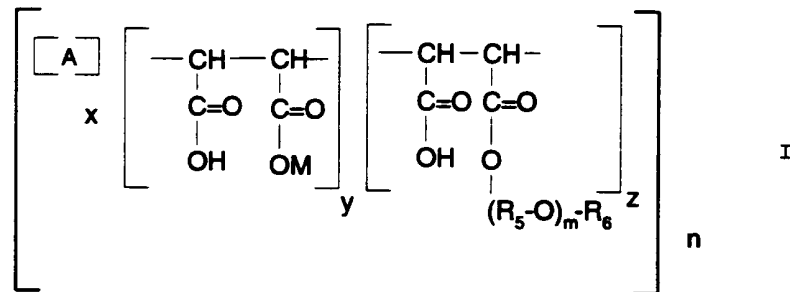


où les symboles ont des significations variées. Ces copoly-
mères sont utilisés comme adjuvants pour les gâchées de
ciment.

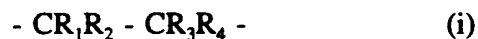


La présente invention a pour objet de nouveaux copolymères qui sont utiles comme adjuvants pour les gâchées de ciment.

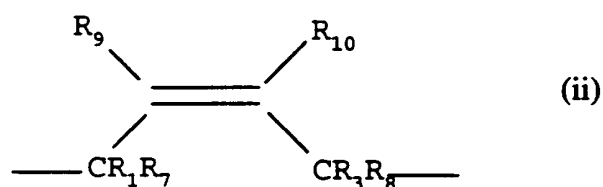
L'invention concerne en particulier des copolymères statistiques répondant à la formule I, sous forme d'acide libre ou d'un sel, ayant les types et les nombres d'unités monomères suivants:



où A est choisi parmi les restes (i) et (ii)



où R_1 et R_3 sont choisis parmi l'hydrogène et les groupes phényle substitué, alkyle en $C_1\text{--}C_8$, alcényle en $C_2\text{--}C_8$, alkylcarbonyle en $C_2\text{--}C_8$, alcoxy en $C_1\text{--}C_8$ et carboxy, ou bien R_1 et R_3 , ensemble avec R_2 et/ou R_4 , peuvent former un cycle et R_2 et R_4 sont choisis parmi l'hydrogène et les groupes alkyle en $C_1\text{--}C_4$,



où

R_1 et R_3 ont les significations indiquées pour (i) et R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} sont choisis individuellement parmi l'hydrogène et les groupes alkyle en $C_1\text{--}C_6$, ou bien R_1 et R_3 , ensemble avec R_7 et/ou R_8 , R_9 et R_{10} , forment une chaîne hydrocarbonée en $C_2\text{--}C_8$ joignant les atomes de carbone auxquels ils sont fixés, la chaîne hydrocarbonée comprenant éventuellement au moins un hétéroatome et le cycle

ayant éventuellement au moins un groupe anionique, de préférence sulfonique, M est choisi parmi l'hydrogène et les restes d'un polyalkylèneglycol hydrophobe ou d'un polysiloxane, M devant avoir une signification autre que le groupe $-(R_5O)_mR_6$ lorsque A signifie (ii) et M signifie le reste d'un polyalkylèneglycol hydrophobe,

R_5 signifie un groupe alkylène en C_2-C_8 ,

R_6 est choisi parmi les groupes alkyle en C_1-C_{20} , cycloalkyle en C_6-C_9 et phényle, n, x et z signifient un nombre de 1 à 100;

y signifie de 0 à 100,

m signifie de 2 à 100, et

le rapport de x à (y + z) étant compris entre 1:10 et 10:1 et le rapport de y à z étant compris entre 5:1 et 1:100.

Selon un aspect préféré de l'invention, lorsque A signifie (i),

R_5 , R_6 , y et z ont les valeurs indiquées plus haut,

R_3 et R_2 signifient l'hydrogène,

R_1 et R_4 sont choisis parmi l'hydrogène et les groupes alkyle en C_1-C_4 ,

M est choisi parmi les restes d'un polyalkylèneglycol hydrophobe qui est différent du groupe $-(R_5O)_mR_6$ et d'un polysiloxane,

n et x signifient de 1 à 100, et

le rapport de x à (y + z) est compris entre 1:3 et 3:1, plus préférablement entre 1:1 et 2:1.

Il est possible et souvent désirable d'incorporer plus d'un type d'unité monomère (i) dans le copolymère. La préparation de tels copolymères est à la portée de l'homme du métier.

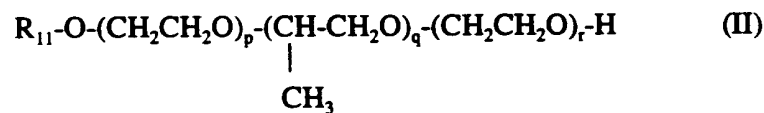
Selon un autre aspect préféré de l'invention, lorsque A signifie (ii), R_1 et R_3 sont choisis parmi l'hydrogène et les groupes alkyle en C_1-C_8 et alcoxy en C_1-C_8 , R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} ont les valeurs indiquées plus haut et le rapport de x à (y + z) est compris entre 1:3 et 3:1.

Les copolymères de l'invention ont de préférence un poids moléculaire moyen de 5000 à 100 000, plus préférablement de 8000 à 30 000. En outre, ils ont de préférence une répartition égale d'unités hémioester de l'acide maléique et des autres unités monomères, c'est-à-dire que le rapport de x à (y + z) est de

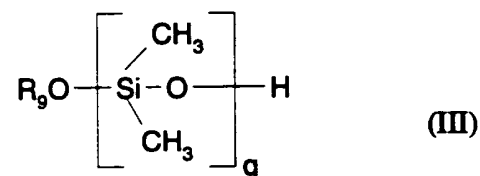
préférence de 1:1.

Dans la formule I, tout groupe alkyle ou alkylène peut être linéaire ou ramifié et chaque groupe R_5 , indépendamment, signifie de préférence un groupe alkylène en C_2-C_3 , et plus particulièrement chaque R_5 est identique et signifie un groupe éthylène. Chaque R_6 , indépendamment, signifie de préférence un groupe alkyle en C_1-C_2 , et plus particulièrement tous les symboles R_6 signifient un groupe méthyle. m signifie de préférence un nombre de 7 à 20, spécialement de 10 à 15.

Lorsque des unités monomères contenant des groupes COOM sont présentes, M signifie de préférence le reste d'un copolymère comprenant des unités dérivées de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène ou le reste d'un polysiloxane comprenant des unités di(alkyl en C_1-C_4)siloxane. Les copolymères de l'oxyde d'éthylène/oxyde de propylène peuvent être représentés par la formule II



dans laquelle R_{11} signifie l'hydrogène ou possède, indépendamment de R_6 , la même signification que R_6 plus haut et p , q et r sont des nombres entiers de 0 à 100, au moins un des symboles p , q et r devant signifier au moins 1 et q devant être supérieur à $p + r$. Les polysiloxanes préférés répondent à la formule III



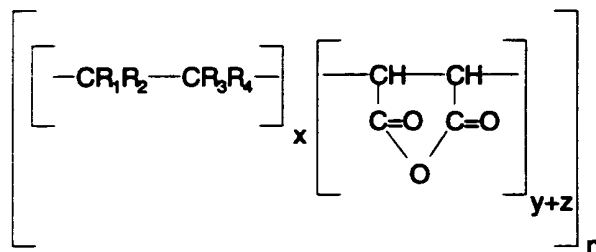
dans laquelle R_9 est tel que défini sous (ii) et q signifie un nombre de 1 à 100, de préférence de 8 à 100.

Selon une variante, M signifie le reste d'un polypropylèneglycol ayant de 10 à 200 unités dérivées de l'oxyde de propylène.

Pour atteindre le poids moléculaire nécessaire, les copolymères de l'invention contiennent au moins 12 unités de formule I, de préférence de 18 à 40,

c'est-à-dire que n signifie de préférence un nombre de 18 à 40. Cela signifie que la somme de m + n est de préférence un nombre de 25 à 60. Les groupes acides des copolymères de formule I peuvent se présenter sous forme d'acide libre ou d'un sel. Ces sels peuvent être des sels alcalins, alcalino-terreux, ferreux, d'aluminium, d'(alcanol)ammonium ou d'(alkyl)ammonium. Ces copolymères se présentent de préférence sous forme de sels de métaux alcalins, en particulier de sels de sodium.

Les copolymères organiques de formule I peuvent être préparés selon les méthodes connues dans la technique. Par exemple, un copolymère dans lequel A signifie (i), peut être préparé en faisant réagir un copolymère statistique ayant la composition suivante



avec un composé de formule IV



ainsi qu'avec des composés de formule II ou III en quantités appropriées lorsqu'on désire que M ait une signification autre que l'hydrogène, et en faisant réagir éventuellement le copolymère résultant avec une base alcaline ou alcalino-terreuse, un sel ferreux ou d'aluminium, de l'ammoniaque, une (alcanol)amine ou une (alkyl)amine. Un copolymère dans lequel A signifie (ii) peut être préparé selon les méthodes connues dans la technique, par exemple en introduisant un groupe diène dans le mélange monomère. En fonction des quantités utilisés, la réaction des groupes d'anhydride maléique dans le copolymère I avec les composés de formule II ou III et de formule IV, peut être pratiquement complète ou il peut subsister un nombre de groupes anhydrides dans le polymère final qui formeront des groupes

dicarboxy en solution aqueuse. Une transformation à 100% qui en théorie peut être effectuée avec des quantités équimolaires des produits de réaction, ne sera bien entendu jamais obtenue. De préférence, presque toutes les unités d'anhydride maléique dans le copolymère sont transformées en unités hémi-esters, ce qui peut être mesuré en déterminant l'indice d'acide du copolymère obtenu.

Les copolymères du type décrit plus haut sont obtenus par copolymérisation du monomère désiré avec l'anhydride maléique. Les polymères de ce type général sont bien connus et sont décrits par exemple dans C.E. Schildknecht, "Vinyl and Related Polymers" de John Wiley et fils, Inc. New York, 1952.

Comme exemples de comonomères préférés qui peuvent être copolymérisés avec l'anhydride maléique pour donner un copolymère statistique du type décrit plus haut, on peut citer les suivants:

- les monomères allyliques, par exemple l'acétate d'allyle, l'allyl-benzène, le 2-allyl-phénol, le 3-allyl-cyclopentane, l'alcool allylique et ses dérivés, les éthers allyliques, les allyl-lactones et les éthers allyl-polyglycoliques;
- les monomères vinyl-alkyliques, par exemple l'éther méthyl, éthyl et butyl(alkyl)vinyle, le 1,2-diméthoxyéthylène, l'éther benzyl et phényl-vinyle, les thioéthers vinyl-alkyliques et l'éther N-carbazolyléthylvinyle;
- les esters vinyliques, par exemple l'acétate de vinyle et l'acétate d'isopropényle;
- les éthers cycliques, par exemple le p-dioxène, le 2,3-dihydropyranne, le furanne, un alkylfuranne, le 2,3-dihydrofuranne, le benzofuranne, le thiophène et le 4-méthyl-1,3-dioxolanne;
- les monomères divinyliques, par exemple l'éther divinyle, l'éther cis-propényle-vinyle, l'éther cis-dipropényle, la divinyl-sulfone et le divinyl-diméthylsilane;
- les oléfines, par exemple toutes les oléfines en C_1-C_{18} , qu'elles soient linéaire, ramifiées ou cycliques, et
- les diènes conjugués, par exemple le butadiène, l'isoprène, le norbornène, le 1,3-pentadiène, le 1,3-cyclopentadiène, le 2,4-hexadiène et le 2,4-cyclohexadiène.

Les copolymères peuvent également être préparés par polymérisation

des monomères qui ont les groupes désirés déjà présents. Cette méthode est en général moins satisfaisante que la préparation initiale et la modification ultérieure d'un copolymère par des cycles anhydrides.

Les polyalkylèneglycols de formule II ou IV sont des composés bien connus et peuvent être obtenus par addition des oxydes d'alkylène, spécialement l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène, sur des alcools alkyliques ou cyclo-alkyliques ou des phénols, ou par polyaddition d'oxydes d'alkylène.

Les polysiloxanes de formule III sont également des composés bien connus et peuvent être obtenus par exemple par polycondensation du dichloro-diméthylsilane avec le chlorotriméthylsilane et l'eau.

Les copolymères de formule I sont d'excellents agents tensio-actifs et peuvent être utilisés pour disperser des matières organiques et minérales. Ils peuvent être utilisés en particulier comme adjuvants pour les gâchées de ciment.

Les gâchées de ciment dans lesquelles les copolymères organiques de l'invention peuvent être utilisés comme adjuvants sont les coulis, mortiers et bétons. Le liant hydraulique peut être du ciment Portland, du ciment d'alumineux ou des mélanges de ciments, par exemple du ciment pouzzolanique, du laitier ou autres, le ciment Portland étant préféré.

Les copolymères de l'invention sont ajoutés en une quantité comprise entre 0,01 et 10%, de préférence entre 0,1 et 3% en poids par rapport au poids total du ciment. En de telles quantités, les copolymères organiques de l'invention ont la propriété de fluidifier les gâchées de ciment auxquelles ils ont été ajoutés et sont donc d'excellents superplastifiants. En outre, comme entraîneurs d'air, ils présentent l'avantage d'avoir une action qui est inférieure à celle des copolymères similaires.

L'invention concerne donc l'utilisation d'un copolymère tel que décrit plus haut, comme adjuvant pour coulis, mortiers et bétons.

L'invention concerne également une composition de ciment comprenant un copolymère tel que décrit plus haut.

D'autres adjuvants habituels dans le domaine du ciment, par exemple des accélérateurs de prise ou des retardateurs de prise, des agents anti-gel, des pigments etc... peuvent également être présents dans les gâchées de ciment de

l'invention.

Les exemples suivants dans lesquels les parties, rapports et pourcentages s'entendent en poids et toutes les températures sont en degrés Celsius, illustrent l'invention sans aucunement en limiter la portée. Dans ces exemples, le polyéthylèneglycol (polyglycol) utilisé est le monoéther méthylique d'un poly(éthylèneglycol) ayant un poids moléculaire de 500; un produit commercial approprié est le M 500 (Hoechst) et le MPEG 500 (Dow).

Exemple 1:

(a) Préparation du polymère

Dans 100 parties de toluène, on dissout 49 parties d'anhydride maléique. On élève la température de la solution à 90° et, en l'espace de 60 minutes, on ajoute 36 parties d'éther éthylvinyle, 2 parties d'azodiisobutyronitrile (AIBN) et 2 parties de dodécyl-mercaptan. On ajoute ensuite 230 parties de poly(éthylèneglycol) d'un poids moléculaire de 500, on élève la température à 140° et on élimine le solvant. Au bout de 3 heures, on refroidit le mélange à 80°, on le dilue avec de l'eau et on le neutralise avec 60 parties d'une solution à 30% d'hydroxyde de sodium.

(b) Addition au ciment

Dans 35 parties d'eau, on dissout le polymère préparé ci-dessus en une quantité correspondant à 0,3% en poids de produit solide par rapport au poids du ciment et on ajoute la solution à 100 parties de ciment Portland et 300 parties de sable conforme à la norme DIN. On gâche le mélange résultant selon la norme DIN EN 196 1ère partie et on détermine ensuite l'étalement du mortier obtenu selon la norme DIN 18555. L'étalement du mortier est de 24 cm. Un mortier préparé de la même manière mais exempt de polymère a un étalement de 13 cm.

Exemple 2:

On procède comme décrit à l'exemple 1 avec une quantité molaire équivalente des monomères suivants à la place de l'éther éthyl-vinyle:

- (a) l'éther butyl-vinyle,
- (b) l'éther poly(éthylèneglycol)allylique,
- (c) le 1-méthyl-propène.

En procédant comme décrit à l'exemple 1, on ajoute au ciment les polymères résultants; on obtient un excellent étalement.

Exemple 3:**(a) préparation du polymère**

Dans 150 parties de méthyl-isobutylcétone, on dissout 49 parties d'anhydride maléique et on élève la température à 80°. En l'espace de 60 minutes, on ajoute un mélange de 36 parties de furanne et 2 parties de peroxyde de benzoyle. On élimine le solvant par distillation et on sèche le produit sous vide.

On mélange 200 parties de poly(éthylèneglycol) d'un poids moléculaire de 500 avec le produit sec et on chauffe le mélange à 140°, en le maintenant à cette température pendant 3 heures. On réduit ensuite la température à 80°, on dilue le produit avec 300 parties d'eau et on le neutralise avec 60 parties d'une solution à 30% d'hydroxyde de sodium.

(b) Utilisation dans le ciment

Dans 35 parties d'eau, on dissout le polymère préparé ci-dessus en une quantité correspondant à 0,3% en poids de produit solide par rapport au poids du ciment et on ajoute la solution à 100 parties de ciment Portland et 300 parties de sable selon la norme DIN. On gâche le mélange résultant selon la norme DIN EN 196 1ère partie, et on détermine ensuite l'étalement du mortier obtenu en fonction du temps selon la norme DIN 18555. L'étalement est de 22 cm. Un mortier identique exempt de copolymère a un étalement de 13 cm.

Exemple 4:

On procède comme décrit à l'exemple 3, en remplaçant le furanne par une quantité molaire équivalente de thiophène. Le mortier comprenant le polymère résultant, préparé comme décrit à l'exemple 1 (b), présente un bon étalement.

Exemple 5:

On mélange 60 parties d'acétate d'allyle avec 50 parties d'acide maléique dans 200 parties de benzène. A la solution chauffée (60°), on ajoute très lentement une solution de 5 parties de peroxyde de benzoyle (5%) dans 50 parties de benzène. Au bout de 6 heures de réaction, on élimine le solvant et on disperse le produit solide dans 200 parties de polyglycol d'un poids moléculaire de 500. Après chauffage à 140°, il reste un liquide visqueux qui est soluble dans l'eau. On dilue le liquide avec de l'eau jusqu'à une teneur en solides de 20% en poids et on ajuste le pH à environ 7 avec 55 parties d'hydroxyde de sodium. Le poids moléculaire est d'environ 40 000.

Exemple 6:

Dans du chloroforme, on mélange 50 parties de 2,3-dihydropyranne avec 50 parties d'anhydride maléique. Au mélange, on ajoute 2,5 parties (2,5%) de peroxyde de benzoyle et on chauffe la solution à 60° au bain d'eau. Au bout de 8 heures, on ajoute à la solution 250 parties de polyglycol d'un poids moléculaire de 500 et on élève la température à 130°. Après élimination du solvant par distillation (2 heures), on verse le mélange dans suffisamment d'eau, pour donner une solution à 20% en poids et on ajuste le pH à environ 7 avec 58 parties d'hydroxyde de sodium.

Exemple 7:

Dans 300 parties de toluène, on dissout 50 parties d'acide maléique et on chauffe jusqu'à 120°. On fait barboter du butadiène à travers la solution et au mélange on ajoute très lentement en l'espace d'une heure 5 parties de AIBN dans 20 parties de toluène. Au bout de 3 heures, on ajoute au mélange 200 parties de polyglycol d'un poids moléculaire de 500 et on évapore le solvant. On mélange l'ensemble avec 200 parties d'eau et on neutralise avec 55 parties d'hydroxyde de sodium.

Exemple 8:

Dans 400 parties de cyclohexanone, on mélange 50 parties d'isoprène et 50 parties d'anhydride maléique avec 2 parties de peroxyphosphate de tert.-butyle et on maintient le mélange à 80° pendant 5 heures. On ajoute ensuite 200 parties de polyglycol d'un poids moléculaire de 500 et on chauffe ensuite le mélange à 130°. Au bout de 4 heures, on élimine le solvant sous pression réduite. On ajoute

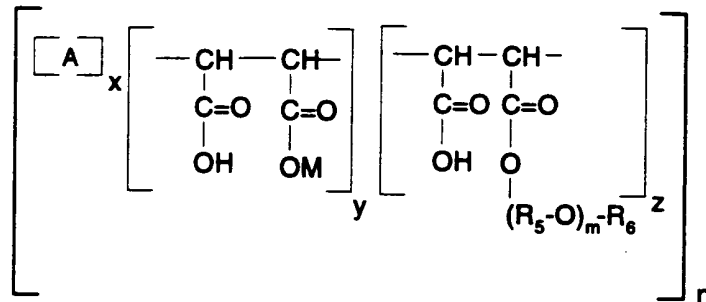
de l'eau et de l'hydroxyde de sodium pour ajuster le pH à 7.

Exemple 9:

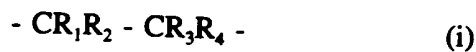
Dans de l'anhydride acétique, on dissout 50 parties de 1,3-cyclo-octadiène et 50 parties d'anhydride maléique avec 2,5 parties d'AIBN et on chauffe à 50° pendant 24 heures. Au mélange, on ajoute ensuite 300 parties de polyglycol et on élimine le solvant sous pression réduite. On chauffe le mélange à 130° pendant 2 heures, on le dilue ensuite avec de l'eau jusqu'à obtention d'une solution à 20% en poids et on ajuste le pH à environ 7 avec 75 parties d'hydroxyde de sodium.

REVENDICATIONS

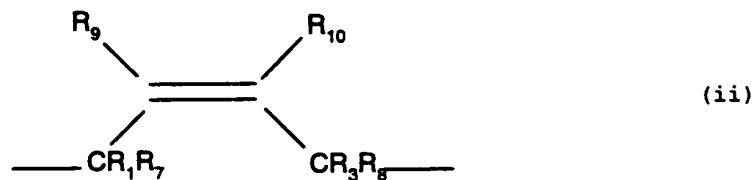
1. Un copolymère statistique répondant à la formule I, sous forme d'acide libre ou d'un sel, ayant les types et les nombres d'unités monomères suivants:



où A est choisi parmi les restes (i) et (ii)



où R_1 et R_3 sont choisis parmi l'hydrogène et les groupes phényle substitué, alkyle en C_1 - C_8 , alcényle en C_2 - C_8 , alkylcarbonyle en C_2 - C_8 , alcoxy en C_1 - C_8 et carboxy, ou bien R_1 et R_3 , ensemble avec R_2 et/ou R_4 , peuvent former un cycle et R_2 et R_4 sont choisis parmi l'hydrogène et les groupes alkyle en C_1 - C_4 ,



où

R_1 et R_3 ont les significations indiquées pour (i) et R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} sont choisis individuellement parmi l'hydrogène et les groupes alkyle en C_1 - C_6 , ou bien R_1 et R_3 , ensemble avec R_7 et/ou R_8 , R_9 et R_{10} , forment une chaîne hydrocarbonée en C_2 - C_8 joignant les atomes de carbone auxquels ils sont fixés, la chaîne hydrocarbonée comprenant éventuellement au moins un hétéroatome et le cycle ayant éventuellement au moins un groupe anionique, de préférence sulfonique,

M est choisi parmi l'hydrogène et les restes d'un polyalkylèneglycol hydrophobe ou d'un polysiloxane, M devant avoir une signification autre que le groupe $-(R_5O)_mR_6$ lorsque A signifie (ii) et M signifie le reste d'un polyalkylèneglycol hydrophobe,

R_5 signifie un groupe alkylène en C_2-C_8 ,

R_6 est choisi parmi les groupes alkyle en C_1-C_{20} , cycloalkyle en C_6-C_9 et phényle,

n, x et z signifient un nombre de 1 à 100;

y signifie de 0 à 100,

m signifie de 2 à 100, et

le rapport de x à (y + z) étant compris entre 1:10 et 10:1 et le rapport de y à z étant compris entre 5:1 et 1:100.

2. Un copolymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que

A signifie (i),

R_5 , R_6 , y et z sont tels que définis à la revendication 1,

R_3 et R_2 signifient l'hydrogène,

R_1 et R_4 sont choisis parmi l'hydrogène et les groupes alkyle en C_1-C_4 ,

M est choisi parmi les restes d'un polyalkylèneglycol hydrophobe qui est différent du groupe $-(R_5O)_mR_6$ et d'un polysiloxane,

n et x signifient de 1 à 100, et

le rapport de x à (y + z) est compris entre 1:3 et 3:1.

3. Un copolymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que

A signifie (ii),

R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} sont tels que définis à la revendication 1,

R_1 et R_3 sont choisis parmi l'hydrogène et les groupes alkyle en C_1-C_8 et alcoxy en C_1-C_8 ,

et le rapport de x à (y + z) est compris entre 1:3 et 3:1.

3. L'utilisation d'un copolymère tel que spécifié à l'une quelconque des revendications 1 à 3, comme adjuvant pour coulis, mortiers et bétons.

4. Une composition de ciment comprenant un copolymère tel que spécifié à l'une quelconque des revendications 1 à 3.