



## (12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 33505 B1**
- (43) Date de publication : **01.08.2012**
- (51) Cl. internationale :  
**C04B 24/18; C04B 24/22;  
C04B 24/26; C04B 24/02;  
C04B 40/00; B01F 17/00;  
C04B 24/00; C04B 28/00;  
C04B 103/40; C04B 103/30**

- 
- (21) N° Dépôt :  
**34600**
- (22) Date de Dépôt :  
**03.02.2012**
- (30) Données de Priorité :  
**05.08.2009 FR 09/03862 ; 04.12.2009 FR 09/05863**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :  
**PCT/FR2010/051569 23.07.2010**
- (71) Demandeur(s) :  
**LAFARGE, 61, rue des Belles Feuilles F-75116 Paris (FR)**
- (72) Inventeur(s) :  
**NARANJO, Horacio ; BARBARULO, Rémi ; CHAUMILLIAT, Christine ; MOSQUET, Martin ; RAYANE, Marcel**
- (74) Mandataire :  
**ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)**

---

(54) Titre : **PROTECTION D'UN DISPERSANT PENDANT UN BROYAGE**

- (57) Abrégé : La présente invention a pour objet l'utilisation pendant la fabrication du ciment d'une composition comprenant au moins un dispersant et au moins une molécule sacrificielle pour maintenir en partie ou en totalité les propriétés du dispersant, la composition étant sous forme soit d'une solution liquide, soit d'une émulsion ou soit d'une suspension; la quantité de la molécule sacrificielle dans la composition représentant au moins 5 % en masse de la masse de dispersant; et étant introduite avant ou pendant le broyage du clinker.

RESUME

La présente invention a pour objet l'utilisation pendant la fabrication du ciment d'une composition comprenant au moins un dispersant et au moins une molécule sacrificielle pour maintenir en partie ou en totalité les propriétés du dispersant, la composition étant sous forme soit d'une solution liquide, soit d'une émulsion ou soit d'une suspension; la quantité de la molécule sacrificielle dans la composition représentant au moins 5 % en masse de la masse de dispersant; et étant introduite avant ou pendant le broyage du clinker.



### PROTECTION D'UN DISPERSANT PENDANT UN BROYAGE

La présente invention a pour objet l'utilisation pendant la fabrication du ciment d'une composition comprenant au moins une molécule sacrificielle afin de protéger les dispersants pendant le broyage du clinker.

5 Les dispersants sont généralement des molécules organiques, comme par exemple des polymères. Une de leurs utilisations peut être la fluidification des compositions hydrauliques ou d'autres charges minérales. Dans la pratique, ils sont le plus souvent ajoutés aux compositions hydrauliques ou à d'autres charges minérales lors de la phase de malaxage, soit dans l'eau de gâchage soit en même temps que les  
10 différents composants.

Il peut être avantageux d'ajouter les dispersants directement au ciment lors de sa fabrication. Cependant, lorsque le clinker est broyé avec du sulfate de calcium, qui peut par exemple être ajouté sous forme de gypse ou d'anhydrite, pour obtenir du ciment.

15 Or, il a été constaté que les dispersants subissent une diminution voire une perte totale de leur pouvoir fluidifiant quand ils sont soumis à un broyage. Cet effet du broyage sur l'efficacité des dispersants ne permet pas d'ajouter les dispersants dans un ciment quand celui-ci est en cours de broyage.

Afin de répondre aux exigences des utilisateurs et garantir l'efficacité des dispersants, il est devenu nécessaire de trouver un nouveau moyen pour protéger les  
20 dispersants soumis à un broyage pendant la fabrication du ciment, et maintenir ainsi leurs propriétés fluidifiantes.

Aussi le problème que se propose de résoudre l'invention est de fournir un nouveau moyen adapté pour protéger les dispersants contre une diminution partielle ou totale de leur pouvoir fluidifiant pendant un broyage lors de la fabrication du ciment,  
25 autrement dit de maintenir en partie ou en totalité leurs propriétés fluidifiantes pendant un broyage.

De manière inattendue, les inventeurs ont mis en évidence qu'il est possible d'utiliser une molécule sacrificielle, comme par exemple un antioxydant, pour protéger les dispersants pendant un broyage.

30 Dans ce but la présente invention propose l'utilisation pendant la fabrication du ciment d'une composition comprenant au moins au moins un dispersant et une molécule sacrificielle pour maintenir en partie ou en totalité les propriétés du dispersant, la composition

- 35 - étant sous forme soit d'une solution liquide, soit d'une émulsion ou soit d'une suspension ;
- la quantité de la molécule sacrificielle dans la composition représentant au moins 5 % en masse de la masse de dispersant ; et

- étant introduite avant ou pendant le broyage du clinker.

L'invention a pour avantage de pouvoir être mise en œuvre dans toutes industries utilisant un procédé de broyage, notamment l'industrie du bâtiment, l'industrie chimique (adjuvantières), l'industrie cimentière, ou encore les stations de broyage.

- 5 D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront clairement à la lecture de la description et des exemples donnés à titre purement illustratifs et non limitatifs qui vont suivre.

On entend par l'expression « molécule sacrificielle » selon la présente invention une molécule pouvant fonctionner selon l'une des deux manières suivantes afin de  
10 maintenir en partie ou en totalité les propriétés fluidifiantes d'un dispersant quand il est soumis à un broyage : soit se dégrader à la place du dispersant soit réagir avec le dispersant de façon à le protéger. De préférence, la molécule sacrificielle se dégrade à la place du dispersant. Une molécule sacrificielle préférée est un antioxydant.

On entend par le terme « antioxydant » selon la présente invention une molécule  
15 adaptée à capter des électrons ou des radicaux libres et à se stabiliser ensuite.

On entend par le terme « dispersant » selon la présente invention une molécule organique utilisée dans le domaine des compositions hydrauliques ou d'autres charges minérales afin de fluidifier lesdites compositions hydrauliques ou lesdites autres charges minérales. Un dispersant selon la présente invention peut notamment être un  
20 plastifiant/réducteur d'eau ou un superplastifiant/haut réducteur d'eau tels que définis dans la norme EN 934-2 aux paragraphes 3.2.2 et 3.2.3. La fluidité d'une composition hydraulique peut notamment être évaluée par la mesure de l'étalement selon le protocole décrit ci-après.

On entend par l'expression « polycarboxylate de polyoxyde d'éthylène/propylène »  
25 ou « PCP » selon la présente invention un copolymère des acides acryliques et/ou méthacryliques, de leurs esters de polyoxyde d'éthylène/propylène (POE/POP) ou de leurs éthers de POE/POP. L'expression « polyoxyde d'éthylène/propylène » signifie dans la présente description polyoxyde d'éthylène, ou polyoxyde d'éthylène et de propylène.

30 On entend par le terme « broyage » selon la présente invention, l'opération consistant à diviser un solide, pour réduire la taille des particules et/ou pour augmenter leur surface spécifique (surface développée de la poudre par unité de masse).

On entend par l'expression « composition hydraulique » selon la présente invention une composition qui comprend un liant hydraulique. De préférence, la  
35 composition hydraulique est un mortier ou un béton.

On entend par l'expression « liant hydraulique », selon la présente invention un composé ayant la propriété de s'hydrater en présence d'eau et dont l'hydratation permet

d'obtenir un solide ayant des caractéristiques mécaniques. De préférence, le liant hydraulique est un ciment.

On entend par le terme « ciment » selon la présente invention les ciments tels que définis dans la norme EN 197.1 et les ciments alumineux. De préférence, le ciment est un ciment Portland.

On entend par le terme « clinker » selon la présente invention le produit obtenu après cuisson (la clinkérisation) d'un mélange (le cru) composé, entre autres, de calcaire et par exemple d'argile. De préférence, le clinker est un clinker Portland tel que défini dans la norme NF EN 197.1.

On entend par l'expression « charges minérales » selon la présente invention tout produit minéral sous forme de poudre, dont l'utilisation peut nécessiter la présence d'un dispersant et/ou qui peut être utilisé dans une composition hydraulique.

On entend par le terme « émulsion » selon la présente invention un mélange homogène de deux substances liquides non miscibles, une substance étant dispersée dans la seconde substance sous forme de petites gouttelettes dont la taille est de l'ordre du micromètre.

On entend par le terme « suspension » selon la présente invention une dispersion colloïdale dans laquelle un produit finement divisé, sous forme liquide ou solide, est combiné avec un autre produit sous forme liquide, le premier produit étant sous forme de gouttelettes ou de particules dont la taille est supérieure au micromètre mais suffisamment petite pour que ledit premier produit ne se redépose pas rapidement.

Un objet selon la présente invention est l'utilisation pendant la fabrication du ciment d'une composition comprenant au moins au moins un dispersant et une molécule sacrificielle pour maintenir en partie ou en totalité les propriétés du dispersant, la composition

- étant sous forme soit d'une solution liquide, soit d'une émulsion ou soit d'une suspension ;
- la quantité de la molécule sacrificielle dans la composition représentant au moins 5 % en masse de la masse de dispersant ; et
- étant introduite avant ou pendant le broyage du clinker.

De préférence, un objet de l'invention est l'utilisation d'au moins une molécule sacrificielle ladite molécule sacrificielle étant adaptée soit à se dégrader à la place du dispersant soit à réagir avec le dispersant de façon à le protéger.

De préférence, le dispersant et la molécule sacrificielle sont sous forme d'une solution liquide.

De préférence, le dispersant et la molécule sacrificielle ne sont pas sous forme d'une solution solide.

De préférence, le dispersant et la molécule sacrificielle ne sont pas ajoutés séparément. En d'autres termes, ils ne sont pas ajoutés séquentiellement. Ils sont préférentiellement ajoutés simultanément.

Une variante de l'objet selon la présente invention est l'utilisation pendant la fabrication du ciment d'une composition comprenant au moins un dispersant et au moins une molécule sacrificielle pour maintenir en partie ou en totalité les propriétés du dispersant, la composition

- 5 - étant sous forme soit d'une solution liquide, soit d'une émulsion ou soit d'une suspension ;
- n'étant pas sous forme de poudre ;
- la quantité de la molécule sacrificielle dans la composition représentant au moins 5 % en masse de la masse de dispersant ;
- étant introduite avant ou pendant le broyage du clinker.

10 A titre d'exemple, dans le cas où le dispersant est soumis à un broyage à 100°C pendant 1h30, la molécule sacrificielle peut être présente en une quantité supérieure ou égale à 5%, préférentiellement 10 %, plus préférentiellement 15 %, encore plus préférentiellement 20 % en masse sèche par rapport à la masse sèche du dispersant.

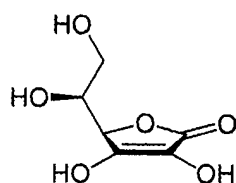
15 De préférence, la molécule sacrificielle est soluble dans une solution du dispersant.

De préférence, la molécule sacrificielle est choisie parmi les antioxydants. Un antioxydant peut être un donneur d'hydrogène, un décomposeur d'hydroperoxydes, un capteur de radicaux alkyle, ou encore un réducteur dans une réaction d'oxydo-réduction. De préférence, l'antioxydant comprend un groupement réactif comme par

20 exemple un groupement OH ou un groupement NH, de préférence associé à un cycle phénolique ou aromatique.

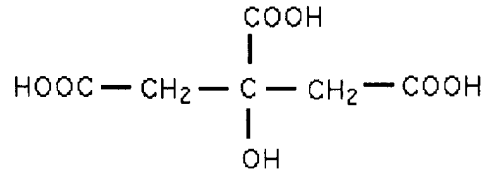
L'antioxydant peut notamment être choisi parmi les composés suivants, seuls ou en mélange :

- hydroquinone, méthoxyphénol, méthoxyhydroquinone ;
- 25 - 5-éthyl-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octane ;
- 1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octane-5-méthanol ;
- acide ascorbique, ascorbates de sodium, ascorbates de calcium, acide diacétyl 5-6-1-ascorbique, acide palmityl 6-1-ascorbique ;



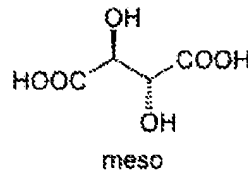
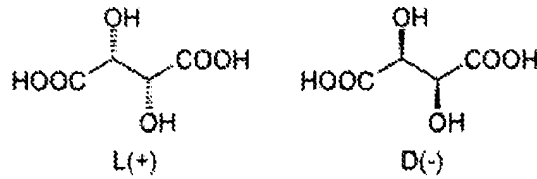
Formule 1 : acide ascorbique

- acide citrique, citrates de sodium, citrates de potassium et citrates de calcium ;



Formule 2 : acide citrique

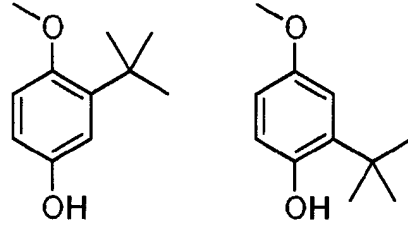
- acide tartrique, tartrates de sodium, tartrates de potassium et tartrates de sodium et potassium ;



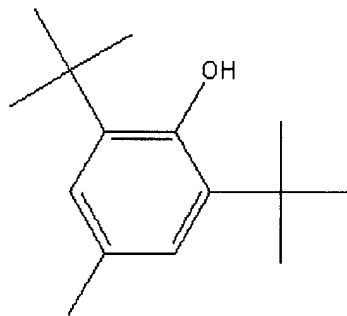
5

Formule 3

- butylhydroxytoluol et butylhydroxyanisol;



Formule 4 : ortho et meta butylhydroxytoluol

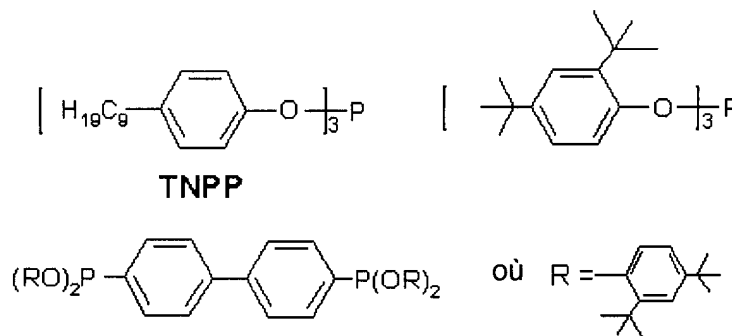


Formule 5 : butylhydroxyanisol

10

- acide gallique et ses esters, comme par exemple le gallate de méthyle, le gallate de propyle, le gallate d'octyle ou le gallate de dodécyle ;
- lactates de sodium, lactates de potassium ou lactates de calcium ;
- lécithines ;
- tocophérols naturels, alpha-tocophérol de synthèse, gamma-tocophérol de synthèse et delta-tocophérol de synthèse ;

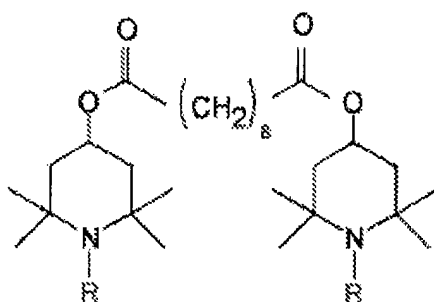
- composés organiques phosphorés comme par exemple des phosphites ou des phosphonites, tels que les composés suivants :



Formule 6

où TNPP signifie tris(nonylphényl)phosphite.

- 5 - composés organosoufrés, comme par exemple les esters de l'acide 3,3-thiodipropionique ou les esters de l'acide sulfureux, à l'exception des sels de l'acide sulfureux ;
- hydroxylamines ;
- lactones, bis-phénols acryliques, benzofuranones substitués ;
- 10 - dérivés du sébacate de 2,2,6,6-tétraméthyl pipéridine:



R = H, CH<sub>3</sub> ou OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> Formule 7

De préférence, la molécule sacrificielle est choisie parmi les phénols, les polyphénols, les acides phénoliques et leurs esters associés, les amines secondaires aromatiques, les composés organophosphorés, les composés organosoufrés à l'exception des sels de l'acide sulfureux, les acides organiques et leurs esters associés, les hydroxylamines, les réducteurs de réactions d'oxydo-réduction, leurs sels associés et leurs mélanges.

En particulier, la molécule sacrificielle est préférentiellement choisie parmi les phénols, les polyphénols, les acides phénoliques et leurs esters associés, les amines secondaires aromatiques, les hydroxylamines, leurs sels associés et leurs mélanges.

De préférence, la molécule sacrificielle est choisie parmi l'hydroquinone, le gallate de méthyle, le gallate de propyle, l'acide gallique et l'hydroxylamine.



De préférence, la molécule sacrificielle est le 4-methoxyphenol ou encore nommé MEHQ.

Selon une variante, l'invention a pour autre objet l'utilisation pendant la fabrication du ciment d'une composition comprenant au moins un dispersant et au moins le 4-methoxyphenol pour maintenir en partie ou en totalité les propriétés du dispersant, la composition

- étant sous forme soit d'une solution liquide, soit d'une émulsion ou soit d'une suspension, et
- la quantité de la molécule sacrificielle dans la composition représentant au moins 5 % en masse de la masse de dispersant ;
- étant introduite avant ou pendant le broyage du clinker.

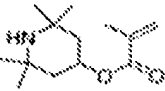
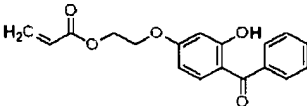
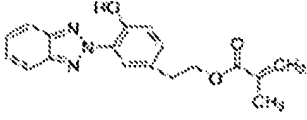
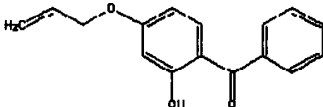
Préférentiellement, le dispersant est choisi parmi les polycarboxylates de polyoxyde d'éthylène/propylène, les polynaphtalènes sulfonates, les lignosulfonates, les polymélamines sulfonates et leurs mélanges. En particulier, le dispersant est préférentiellement un polycarboxylate de polyoxyde d'éthylène.

Selon une variante de l'invention, le dispersant peut être utilisé sous forme de liquide, la molécule sacrificielle peut être utilisée sous forme de poudre ou de liquide et la molécule sacrificielle peut être soluble dans une solution du dispersant. La solubilité de la molécule sacrificielle dans une solution du dispersant permet un mélange homogène de ces deux composés qui sont alors sous forme d'une solution liquide.

Selon une autre variante de l'invention, la molécule sacrificielle peut ne pas être soluble dans une solution du dispersant, et le dispersant et la molécule sacrificielle peuvent être utilisés sous forme d'une émulsion ou d'une suspension. Afin d'obtenir une émulsion/suspension stable, il est possible d'utiliser en outre un stabilisant.

Selon une autre variante de l'invention, il est possible de copolymériser la molécule sacrificielle et le dispersant, de façon à intégrer directement la molécule sacrificielle dans le squelette des dispersants. Dans ce la molécule sacrificielle et le dispersant peuvent être copolymérisés. En particulier lorsque le dispersant est un polymère, il peut être alors possible de greffer la molécule sacrificielle sur ce polymère. Ce greffage peut se faire pendant la synthèse du polymère, par exemple par voie radicalaire. Des monomères antioxydants peuvent être alors intégrer par copolymérisation radicalaire dans une structure de type PCP. Par exemple les monomères peuvent être choisis parmi les molécules décrites dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : monomères antioxydants

Désignation	Abréviation	Molécule	Moasse molaire
2,2,6,6-tetraméthyl-4-piperidinyne methacrylate	TAA-OL		271 g/mol
2-(4 benzoyl 3 hydroxyphenoxy) éthyl acrylate	BHPA		313 g/mol
2-(3-(2H-benzotriazol-2yl)-4-hydroxyphenyl)éthyl methacrylate	BTHPMa		323 g/mol
4 allyloxy 2 hydroxybenzophenone	AHBP		254 g/mol

Le dispersant peut comprendre un ou plusieurs types de dispersants. De même, la molécule sacrificielle peut comprendre un ou plusieurs types de molécules sacrificielles.

5 D'autres adjuvants usuels peuvent également être utilisés avec le dispersant et la molécule sacrificielle, comme par exemple un accélérateur de prise, un retardateur de prise ou un agent anti-mousse.

De préférence, la quantité de molécule sacrificielle est d'au moins 5 %, préférentiellement au moins 10 %, encore plus préférentiellement au moins 15 % en masse sèche par rapport à la masse sèche du dispersant.

10 Préférentiellement, la quantité de molécule sacrificielle est inférieure ou égale à 40 %, de préférence inférieure ou égale à 20 %, en masse sèche par rapport à la masse sèche du dispersant.

De préférence, la concentration du mélange comprenant la molécule sacrificielle et le dispersant dans un ciment est comprise de 0,05 à 5 % en masse par rapport à la masse de ciment.

Il est à noter que le dosage en molécule sacrificielle par rapport au dispersant à protéger peut être dépendant de la nature de la molécule sacrificielle et de la nature du dispersant.

20 Selon un mode particulier de l'invention, la composition comprenant au moins une molécule sacrificielle et au moins un dispersant peut être utilisée pendant la fabrication du ciment comprenant des additions minérales pour maintenir en partie ou en totalité les propriétés du dispersant. Selon cette variante, les additions minérales sont ajoutées pendant la fabrication du ciment avant ou pendant le broyage du clinker.

25 Par l'expression « additions minérales », on entend selon l'invention les laitiers (tels que définis dans la norme « Ciment » NF EN 197-1 paragraphe 5.2.2), les laitiers



d'aciérie, les matériaux pouzzolaniques (tels que définis dans la norme « Ciment » NF EN 197-1 paragraphe 5.2.3), les cendres volantes (telles que définies dans la norme « Ciment » NF EN 197-1 paragraphe 5.2.4), les schistes calcinés (tels que définis dans la norme « Ciment » NF EN 197-1 paragraphe 5.2.5), les calcaires (tels que définis dans la norme « Ciment » NF EN 197-1 paragraphe 5.2.6), ou encore les fumées de silices (telles que définies dans la norme « Ciment » NF EN 197-1 paragraphe 5.2.7) ou leurs mélanges.

De préférence, la quantité d'addition minérales comprise avec le clinker est de 10 à 70 % d'additions minérales, plus préférentiellement de 10 à 60 %, encore plus préférentiellement de 10 à 50 %, % en masse par rapport à la masse totale de clinker.

Un autre objet selon l'invention est l'utilisation d'un ciment avec la composition telle que décrite ci-dessus pour la fabrication d'une composition hydraulique. Un autre objet selon l'invention est l'utilisation d'une charge minérale tel que décrite ci-dessus pour la fabrication d'une composition hydraulique. Dans le cadre de ces deux utilisations selon l'invention, la molécule sacrificielle et le dispersant ont les mêmes caractéristiques que celles décrites en lien avec la première utilisation selon l'invention.

#### **Mesure de l'étalement et suivi de la rhéologie**

L'étalement d'un mortier est mesuré grâce à un mini cône d'Abrams dont le volume est de 800 mL. Les dimensions du cône sont les suivantes :

- diamètre du cercle de la base supérieure : 50 +/- 0,5 mm ;
- diamètre du cercle de la base inférieure : 100 +/- 0,5 mm ;
- hauteur : 150 +/- 0,5 mm.

Le cône est posé sur une plaque de verre séchée et rempli de mortier frais. Il est ensuite arasé. La levée du cône provoque un affaissement du mortier sur la plaque de verre. Le diamètre de la galette obtenue est mesuré en millimètres +/- 5 mm. C'est l'étalement du mortier.

Ces opérations, répétées à plusieurs échéances (5, 15 et 30 minutes), permettent de suivre l'évolution de la rhéologie du mortier pendant 30 minutes.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

**EXEMPLES****Exemple 1 : validation de l'effet de molécules sacrificielles sur la diminution du pouvoir fluidifiant de différents dispersants pendant la fabrication des ciments au cours de leur broyage**

5 Différents mortiers ont été réalisés et leurs rhéologies ont été mesurées. Ces mortiers ont été réalisés soit avec un ciment comprenant la composition utilisée selon l'invention (c'est-à-dire la composition est ajoutée pendant le broyage du clinker), soit ils ont été réalisés avec un ciment traditionnel, le dispersant et éventuellement la molécule sacrificielle ayant été ajoutés dans le mortier (témoin).

10 Les dispersants qui ont été testés sont des PCP, et notamment un PCP issu d'une synthèse en laboratoire ayant 30 % de taux d'ester MMPEG 1100 (méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol ayant une masse molaire de 1100 g/mol), un PCP issu d'une synthèse en laboratoire ayant 20 % de taux d'ester MMPEG 1100, le Premia 180 (Fournisseur : Chryso), le Premia 196 (Fournisseur : Chryso), l'Optima 200  
15 (Fournisseur : Chryso) et l'Optima 203 (Fournisseur : Chryso).

Les PCP issus d'une synthèse en laboratoire testés dans les différents exemples de la présente description ont été synthétisés par polymérisation radicalaire dans l'eau entre l'acide méthacrylique et le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol ayant une masse molaire de 1100 g/mol. En fonction du taux d'ester désiré, ~~on modifie~~ les  
20 quantités initiales des deux monomères ont été modifiées.

Les réactifs utilisés pour le présent test et leurs quantités sont les suivants :

- acide méthacrylique (AM) (Fournisseur : Aldrich) : 63,0 g
- méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol (MMPEG1100) (Fournisseur : Aldrich) : 341,7 g
- 25 • amorceur azoïque (AIBN azobis(isobutyronitrile) – Fournisseur : Dupont – Vazo 64) : 3,435 g
- agent de transfert : acide thioglycolique (ATG - Fournisseur : Aldrich) : 5,780 g
- solvant : eau : 553,6 g

Le mode opératoire pour la fabrication des PCP testés est le suivant :

- 30 • introduire les monomères (AM et MMPEG1100) dans le ballon ;
- placer le réfrigérant au-dessus du ballon ;
- démarrer le chauffage pour atteindre une température de 70°C ;
- réaliser un dégazage à l'azote pendant 30 minutes ;
- quand la température initiale est atteinte, ajouter l'agent de transfert (ATG) puis  
35 l'amorceur (AIBN) ;
- mettre l'azote en balayage ;

- laisser la réaction se dérouler à 70°C pendant 2 heures ;
- arrêter le chauffage et laisser refroidir ;
- démarrer la neutralisation lorsque la température descend en-dessous de 30°C (32,51 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ;

- 5 • filtrer sur un filtre ayant des pores de diamètre maximal de 80  $\mu\text{m}$ .

Les molécules sacrificielles testées dans le présent exemple sont le gallate de méthyle, le gallate de propyle, l'hydroquinone, l'hydroxylamine et l'acide gallique (Fournisseur : Aldrich), 4-methoxyphenol (Fournisseur ECEM).

Le ciment a été broyé selon le protocole décrit ci-après. Le broyeur qui a été utilisé  
10 est un broyeur pouvant contenir 5 kg de matière à broyer et ayant 60 kg de boulets métalliques, à raison de 27 kg de boulets dont le diamètre moyen est compris entre 40 et 60 mm, 18 kg de boulets dont le diamètre moyen est compris entre 25 et 35 mm et 15 kg de boulets dont le diamètre moyen est compris entre 20 et 25 mm. Le broyeur a été utilisé à une vitesse de 40 tours par minute. Les étapes du broyage sont les suivantes :

15 - introduction de 4727,1 g de clinker Portland sous forme de boulets de diamètre maximal inférieur ou égal à 3,15 mm dans un broyeur, soit à température ambiante pour un broyage à 20 °C, soit préalablement chauffé à 115°C pour un broyage à 100°C ;

- pulvérisation du dispersant seul ou de la composition selon l'invention (dispersant + molécule sacrificielle) sur le clinker ;

20 - broyage pendant 500 tours, puis ouverture du broyeur et contrôle de la température du clinker ;

- broyage pendant 500 tours, puis contrôle de la température et contrôle de la surface spécifique Blaine du clinker selon la norme EN 196-6 ;

25 - broyage pendant 800 tours, puis contrôle de la température et contrôle de la surface spécifique Blaine du clinker selon la norme EN 196-6 ;

- introduction de gypse et de semi-hydrate en proportion massique 60% / 40% soit 174,77 g de gypse et 98,09 g de semi-hydrate ;

- broyage pendant 800 tours, puis contrôle de la température et contrôle de la surface spécifique Blaine du clinker selon la norme EN 196-6 ;

30 - broyage pendant 250 tours, puis contrôle de la température et contrôle de la surface spécifique Blaine du clinker selon la norme EN 196-6 ;

- mise en place de la grille de vidange afin de récupérer pendant les derniers tours de broyage le ciment ayant la taille souhaitée ;

- broyage pendant 400 tours ;

35 - homogénéisation du ciment broyé dans un Turbula 15 L pendant 20 minutes à 24 tours par minutes ;

- dernier contrôle de la surface spécifique Blaine du clinker selon la norme EN 196-6.

Après le broyage, le ciment a été utilisé pour la fabrication d'un mortier, pour lequel le suivi de la rhéologie a été réalisé afin de mettre en évidence l'effet de la  
5 molécule sacrificielle.

La formulation du mortier testé est la suivante :

	Eau/Ciment	0,62
	Total ciment	404,4 g
	Sable ISO	1350,0 g
10	Total eau	252,5 g
	Eau de prémouillage	81,0 g
	Eau de gâchage	171,5 g

Le ciment est un ciment CEM I 52,5 N.

Le sable ISO est un sable siliceux (Fournisseur : Société Nouvelle du Littoral).

15

Le mortier testé a été fabriqué selon le protocole décrit ci-après :

- 1) introduction du sable ISO dans le bol d'un malaxeur Perrier ;
- 2) de 0 à 30 secondes : début du malaxage à petite vitesse (140 tours par minute) et introduction de l'eau de prémouillage en 30 secondes ;
- 20 3) de 30 secondes à 1 minute, malaxage du sable et de l'eau de prémouillage pendant 30 secondes ;
- 4) de 1 minute à 5 minutes, repos pendant 4 minutes ;
- 5) de 5 minutes à 6 minutes, introduction du ciment ;
- 6) de 6 minutes à 7 minutes, malaxage pendant 1 minute à petite vitesse ;
- 25 7) de 7 minutes à 7 minutes et 30 secondes, introduction de l'eau de gâchage en malaxant à petite vitesse ;
- 8) de 7 minutes et 30 secondes à 9 minutes et 30 secondes, malaxage pendant 2 minutes à grande vitesse (280 tours par minute).

30

Les tableaux 1 et 2 ci-après présentent les résultats de tests réalisés avec différentes molécules sacrificielles. La composition utilisée selon l'invention comprenant au moins une molécule sacrificielle et au moins un dispersant est soit ajoutée pendant le broyage d'un clinker ou soit ajoutée à un mortier (témoin).

35

**Tableau 1** : Récapitulatif des tests d'étalement réalisés pendant le broyage à 20°C d'un clinker en comparaison avec un témoin correspondant à l'ajout de la composition selon l'invention à un mortier

Adjuvant				Mode d'introduction de l'adjuvant	Etalement (mm)		
D*	MS**	MS/D (% masse)	Dosage D+MS (ppm massique par rapport au ciment)		5 min	15 min	30 min
PCP 30 % ester MMPEG 1100	-	-	1000	Témoin	320	295	280
				Ajout avant broyage	220	195	175
PCP 30 % ester MMPEG 1100	Hydroquinone	10	1100	Témoin	310	295	280
				Ajout avant broyage	245	215	210
PCP 30 % ester MMPEG 1100	Hydroquinone	20	1200	Témoin	330	300	280
				Ajout avant broyage	245	220	205
PCP 30 % ester MMPEG 1100	Gallate de méthyle	10	1100	Témoin	300	270	260
				Ajout avant broyage	275	260	225
PCP 30 % ester MMPEG 1100	Gallate de méthyle	20	1200	Témoin	320	270	250
				Ajout avant broyage	280	250	220
PCP 30 % ester MMPEG 1100	Gallate de méthyle	30	1300	Témoin	305	280	260
				Ajout avant broyage	275	260	240
PCP 30 % ester MMPEG 1100	Gallate de propyle	20	1200	Témoin	300	250	-
				Ajout avant broyage	285	265	240

5

\* : D = dispersant

\*\* : MS = molécule sacrificielle

D'après le tableau 1 ci-dessus, l'effet de différentes molécules sacrificielles a été démontré car le pouvoir fluidifiant du PCP soumis à un broyage à 20°C est amélioré en présence d'une molécule sacrificielle. Par exemple, l'étalement à 5 minutes d'un mortier comprenant un PCP seul soumis à un broyage à 20 °C est de 220 mm, alors qu'il est de 275 mm en présence de 10 % de gallate de méthyle, ou de 285 mm en présence de 20 % de gallate de propyle.

15

20

**Tableau 2** : Récapitulatif des tests d'étalement réalisés pendant le broyage à 100°C d'un clinker en comparaison avec un témoin correspondant à l'ajout de la composition selon l'invention à un mortier

\* : D = dispersant

5 \*\* : MS = molécule sacrificielle

Adjuvant				Mode d'introduction de l'adjuvant	Etalement (mm)		
D*	MS**	MS/D (% masse sèche)	Dosage D+MS (ppm massique par rapport au ciment)		5 min	15 min	30 min
PCP 30 % ester MMPEG 1100	-	-	1000	Témoin	290	280	255
				Ajout avant broyage	200	180	165
PCP 30 % ester MMPEG 1100	Hydroquinone	10	1100	Témoin	270	280	270
				Ajout avant broyage	245	235	225
PCP 30 % ester MMPEG 1100	Hydroquinone	20	1200	Témoin	285	275	260
				Ajout avant broyage	265	240	230
PCP 30 % ester MMPEG 1100	Gallate de méthyle	10	1100	Témoin	300	300	280
				Ajout avant broyage	265	245	210
PCP 30 % ester MMPEG 1100	Gallate de méthyle	20	1200	Témoin	305	300	295
				Ajout avant broyage	285	275	260
PCP 30 % ester MMPEG 1100	Gallate de méthyle	30	1300	Témoin	330	325	315
				Ajout avant broyage	270	255	220
PCP 30 % ester MMPEG 1100	Gallate de propyle	10	1100	Témoin	300	290	260
				Ajout avant broyage	250	245	225
PCP 30 % ester MMPEG 1100	Gallate de propyle	20	1200	Ajout avant broyage	320	300	-
				Ajout avant broyage	295	280	265
PCP 30 % ester MMPEG 1100	Gallate de propyle	30	1300	Ajout avant broyage	310	285	260
				Ajout avant broyage	275	265	245
PCP 30 % ester MMPEG 1100	Acide gallique	10	1100	Ajout avant broyage	310	290	265
				Ajout avant broyage	260	250	235
PCP 30 % ester MMPEG 1100	Acide gallique	20	1200	Ajout avant broyage	310	295	270
				Ajout avant broyage	265	260	245
PCP 30 % ester MMPEG 1100	Acide gallique	30	1300	Ajout avant broyage	310	300	270
				Ajout avant broyage	270	265	255
PCP 30 % ester MMPEG 1100	Hydroxylamine	10	1100	Ajout avant broyage	310	295	275
				Ajout avant broyage	265	250	240
PCP 30 % ester MMPEG 1100	Hydroxylamine	20	1200	Ajout avant broyage	305	295	265
				Ajout avant broyage	250	235	220
PCP 30 % ester MMPEG 1100	Hydroxylamine	30	1300	Ajout avant broyage	310	300	275
				Ajout avant broyage	250	240	210

D'après le tableau 2 ci-avant, l'effet de différentes molécules sacrificielles a été démontré car le pouvoir fluidifiant du PCP soumis à un broyage à 100°C est amélioré en présence d'une molécule sacrificielle. Par exemple, l'étalement à 5 minutes d'un mortier



comprenant un PCP seul soumis à un broyage à 100 °C est de 200 mm, alors qu'il est de 270 mm en présence de 30 % d'acide gallique, ou de 265 mm en présence de 10 % d'hydroxylamine.

5 Le tableau 3 ci-après présente les résultats de tests d'étalement réalisés avec différents dispersants. La composition utilisée selon l'invention comprenant au moins une molécule sacrificielle et au moins un dispersant est soit ajoutée pendant le broyage d'un clinker ou soit ajoutée à un mortier (témoin).

10 **Tableau 3** : Récapitulatif des tests d'étalement réalisés pendant le broyage à 100°C d'un clinker en comparaison avec un témoin correspondant à l'ajout de la composition selon l'invention à un mortier

Adjuvant				Mode d'introduction de l'adjuvant	Etalement (mm)		
D*	MS**	MS/D (% masse sèche)	Dosage D+MS (ppm massique par rapport au ciment)		5 min	15 min	30 min
Premia 180	-	-	1000	Témoin	330	290	270
				Ajout avant broyage	210	185	-
Premia 180	Gallate de méthyle	20	1200	Témoin	335	295	270
				Ajout avant broyage	275	245	-
Premia 196	-	-	1000	Témoin	335	320	305
				Ajout avant broyage	195	-	-
Premia 196	Gallate de méthyle	20	1200	Témoin	345	335	305
				Ajout avant broyage	245	230	210
PCP 20 % ester MMPEG 1100	-	-	1000	Témoin	310	270	203
				Ajout avant broyage	220	215	200
PCP 20 % ester MMPEG 1100	Gallate de méthyle	20	1200	Témoin	300	260	-
				Ajout avant broyage	255	250	220
Optima 200	-	-	1000	Témoin	280	275	245
				Ajout avant broyage	220	205	190
Optima 200	Gallate de méthyle	20	1200	Ajout avant broyage	275	280	265
				Ajout avant broyage	255	245	235
Optima 203	-	-	1000	Ajout avant broyage	265	280	260
				Ajout avant broyage	205	205	195
Optima 203	Gallate de méthyle	20	1200	Ajout avant broyage	260	280	265
				Ajout avant broyage	250	260	245

\* : D = dispersant

\*\* : MS = molécule sacrificielle

15 D'après le tableau 3 ci-avant, l'effet d'une molécule sacrificielle a été démontré sur 5 dispersants différents. En effet, le pouvoir fluidifiant des dispersants testés soumis à un broyage à 100°C est amélioré en présence d'une molécule sacrificielle. Par exemple, l'étalement à 5 minutes d'un mortier comprenant un Premia 180 soumis à un broyage à

100°C en absence d'une molécule sacrificielle est de 210 mm, alors qu'il est de 275 mm en présence de 20 % de gallate de méthyle. De même, l'étalement à 5 minutes d'un mortier comprenant un PCP ayant 20 % de taux d'ester MMPEG 1100 soumis à un broyage à 100°C en absence d'une molécule sacrificielle est de 220 mm, alors qu'il est  
5 de 255 mm en présence de 20 % de gallate de méthyle.

**Exemple 2 : validation du dosage des molécules sacrificielles sur la diminution du pouvoir fluidifiant de différents dispersants pendant la fabrication des ciments au cours de leur broyage**

10 Le ciment a été broyé selon le protocole décrit ci-après. Le broyeur qui a été utilisé est un broyeur pouvant contenir 5 kg de matière à broyer et ayant 60 kg de boulets métalliques, à raison de 27 kg de boulets dont le diamètre moyen est compris entre 40 et 60 mm, 18 kg de boulets dont le diamètre moyen est compris entre 25 et 35 mm et 15 kg de boulets dont le diamètre moyen est compris entre 20 et 25 mm. Le broyeur a été  
15 utilisé à une vitesse de 40 tours par minute. Les étapes du broyage sont les suivantes :

- introduction de 4727,1 g de clinker Portland sous forme de boulets de diamètre maximal inférieur ou égal à 3,15 mm dans un broyeur, soit à température ambiante pour un broyage à 20 °C, soit préalablement chauffé à 115°C pour un broyage à 100°C ;

20 - pulvérisation du dispersant seul ou de la composition selon l'invention (dispersant + molécule sacrificielle) sur le clinker ;

- broyage pendant 1650 tours, puis ouverture du broyeur et contrôle de la température du clinker ;

- introduction de gypse et de semi-hydrate en proportion massique 60% / 40% soit 174,77 g de gypse et 98,09 g de semi-hydrate ;

25 - broyage pendant 1000 tours, puis contrôle de la température et contrôle de la surface spécifique Blaine du clinker selon la norme EN 196-6 ;

- mise en place de la grille de vidange afin de récupérer pendant les derniers tours de broyage le ciment ayant la taille souhaitée ;

- broyage pendant 400 tours ;

30 - homogénéisation du ciment broyé dans un Turbula 15 L pendant 20 minutes à 24 tours par minutes ;

- dernier contrôle de la surface spécifique Blaine du clinker selon la norme EN 196-6.

35 Après le broyage, le ciment a été utilisé pour la fabrication d'un mortier (identique à celui de l'exemple 1), pour lequel le suivi de la rhéologie a été réalisé afin de mettre en évidence l'effet de la molécule sacrificielle.

Le tableau 4 ci-après présente les résultats de tests d'étalement réalisés avec différents dispersants. La composition utilisée selon l'invention comprenant au moins une molécule sacrificielle et au moins un dispersant est soit ajoutée pendant le broyage d'un clinker ou soit ajoutée à un mortier (témoin).

5

**Tableau 4 :** Récapitulatif des tests d'étalement réalisés pendant le broyage à 100°C d'un clinker en comparaison avec un témoin correspondant à l'ajout de la composition selon l'invention à un mortier

D*	Adjuvant			Mode d'introduction de l'adjuvant	Etalement (mm)		
	MS**	MS/D (% masse sèche)	Dosage D+MS (ppm massique par rapport au ciment)		5 min	15 min	30 min
Optima 203	-	-	1000	Témoin	280	285	275
				Ajout avant broyage	250	235	215
Optima 203	MEHQ	1	1010	Ajout avant broyage	235	230	225
Optima 203	MEHQ	2	1020	Ajout avant broyage	235	225	220
Optima 203	MEHQ	5	1050	Ajout avant broyage	240	250	250
Optima 203	Gallate de propyle	20	1200	Ajout avant broyage	265	275	255
SH3	-		1000	Témoin	250	270	245
				Ajout avant broyage	235	220	220
SH3	MEHQ	5	1050	Ajout avant broyage	220	200	195
SH3	MEHQ	10	1100	Ajout avant broyage	245	235	225

10

D'après le tableau 4, le dosage minimum en molécule sacrificielle pour assurer une protection du dispersant pendant un broyage de clinker est d'au-moins 5%. La meilleure efficacité est obtenue pour un dosage compris entre 10 et 20%.

**Exemple 3 :**

15

Le tableau 5 ci-après présente les résultats de tests d'étalement réalisés sur différentes formes d'utilisation du dispersant et de la molécule sacrificielle : solution liquide, dispersion de la molécule sacrificielle dans le dispersant et ajout séparé, pendant un broyage à 100°C, et les résultats obtenus.

20

**Tableau 5 :** Récapitulatif des tests réalisés pour valider la forme d'utilisation de la molécule sacrificielle et du dispersant, pendant un broyage à 100° d'un clinker, et leurs résultats

25

D (= dispersant)	Adjuvant			Mode d'introduction de l'adjuvant	Etalement (mm)		
	MS (= molécule sacrificielle)	MS/D (% masse sèche)	Dosage D+MS (ppm massique par rapport au ciment)		5 min	15 min	30 min
Optima 203	-	-	1000	Témoin	265	280	260
				Ajout avant broyage	205	205	195
Optima 203	Gallate de méthyle	20	1200	Ajout solution avant broyage	250	260	245
Optima 203	Gallate de méthyle	20	1200	Ajout dispersion avant broyage	230	240	240
Optima 203	Gallate de méthyle	20	1200	Ajout séparé avant broyage	200	210	205

D'après le tableau 5 ci-dessus, la molécule sacrificielle et le dispersant doivent être au contact l'un de l'autre avant leur utilisation. En effet, le pouvoir fluidifiant du dispersant soumis à un broyage à 100°C est amélioré en présence d'une molécule sacrificielle et d'un dispersant qui sont soit sous forme de solution soit sous forme de suspension avant leur ajout au ciment. Par exemple, l'étalement à 5 minutes d'un mortier comprenant un Optima 203 soumis à un broyage à 100°C en absence d'une molécule sacrificielle est de 205 mm, alors qu'il est de 250 mm en présence de 20 % de gallate de méthyle en solution avec le dispersant, ou de 230 mm en présence de 20 % de gallate de méthyle en suspension avec le dispersant. Au contraire, l'étalement à 5 minutes d'un mortier comprenant un Optima 203 soumis à un broyage à 100°C en présence de 20 % de gallate de méthyle, le dispersant et la molécule sacrificielle étant ajoutés séparément au ciment, est de 200 mm, valeur très proche des 205 mm du mortier broyé sans molécule sacrificielle.

**Exemple 4 : validation de l'effet de molécules sacrificielles sur la diminution du pouvoir fluidifiant de différents dispersants préparés par copolymérisation pendant la fabrication des ciments au cours de leur broyage.**

Le copolymère 1 contenant la molécule sacrificielle TAA-OL est préparé à partir des réactifs suivants :

- acide méthacrylique (AM) (Fournisseur : Aldrich) : 3,1 g
- méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol (MMPEG1100) (Fournisseur : Aldrich) : 19,7 g
- monomère antioxydant : méthacrylate de 2, 2, 6, 6-tetraméthyl-4 piperidinyle (TAA-OL) (Fournisseur : Evonik Industries) : 1,7 g
- amorceur azoïque (AIBN azobis(isobutyronitrile) – Fournisseur : Dupont – Vazo 52) : 0,30 g

- agent de transfert : acide thioglycolique (ATG - Fournisseur : Aldrich) : 0,13 g
- solvant : THF : 35,1g – Toluène : 1,2 g

Le mode opératoire pour la fabrication des PCP testés est le suivant :

- introduire les solvants et les monomères dans le réacteur ;
- 5 • placer le réfrigérant au-dessus du réacteur ;
- Démarrer le chauffage pour atteindre une température de 60°C ;
- réaliser un dégazage à l'azote pendant 30 minutes ;
- quand la température initiale est atteinte, ajouter l'agent de transfert (ATG) puis l'amorceur (AIBN) ;
- 10 • mettre l'azote en balayage ;
- laisser la réaction se dérouler à 60°C pendant 5 heures ;
- arrêter le chauffage et laisser refroidir ;
- évaporer les solvants au rotavapeur ;
- filtrer sur un filtre ayant des pores de diamètre maximal de 80 µm.

15

Les copolymères 2 à 5 sont préparés selon le même mode opératoire en remplaçant le TAA-OL par le monomère à tester selon les pourcentages molaires présentés dans le tableau 6 :

20 **Tableau 6** : composition des copolymères contenant l'antioxydant dans la chaîne polymère.

désignation	longueur de chaîne PEG	%molaire MPEG	%molaire AmA	Aox	%molaire AOx
Copolymère 1	1100	30	60	TAA-OL	10
Copolymère 2	1100	30	50	BHPA	20
Copolymère 3	1100	30	65	BHPA	5
Copolymère 4	2000	20	70	BHPA	10
Copolymère 5	1100	30	60	BTHPMa	10

25 Le tableau 7 ci-après présente les résultats de tests d'étalement réalisés avec différents copolymères dispersants. Le copolymère utilisé selon l'invention comprenant au moins un monomère avec motif antioxydant est soit ajoutée pendant le broyage d'un clinker ou soit ajoutée à un mortier (témoin).

**Tableau 7 : Récapitulatif des tests d'étalement réalisés pendant le broyage à 100°C d'un clinker en comparaison avec un témoin correspondant à l'ajout de la composition selon l'invention à un mortier**

D*	Adjuvant			Mode d'introduction de l'adjuvant	Etalement (mm)		
	MS**	% molaire	Dosage D+MS (ppm massique par rapport au ciment)		5 min	15 min	30 min
PCP 30 % ester MMPEG 1100	-	-	1000	Témoin	320	295	280
				Ajout avant broyage	220	195	175
PCP 30 % ester MMPEG 1100	TAA-OL	10		Témoin	280	295	275
				Ajout avant broyage	235	250	245
PCP 30 % ester MMPEG 1100	BHPA	20	1200	Témoin	265	275	265
				Ajout avant broyage	235	235	220
PCP 30 % ester MMPEG 1100	BHPA	5	1200	Témoin	265	265	250
				Ajout avant broyage	250	250	250
PCP 30 % ester MMPEG 1100	BHPA	10		Témoin	250	235	220
				Ajout avant broyage	220	200	185
PCP 30 % ester MMPEG 1100	BTHPMa	10	1100	Témoin	295	285	270
				Ajout avant broyage	245	235	-

D'après le tableau 7, il apparait nettement que le copolymère contenant dans le motif la molécule antioxydante conserve tout ou partie de sa propriété fluidifiante en comparaison au PCP 30% ester MMPEG 1100 ne contenant pas l'antioxydant qui perd toute sa propriété fluidifiante.

## REVENDEICATIONS

- 5 1- Utilisation pendant la fabrication du ciment d'une composition comprenant au moins un dispersant et au moins une molécule sacrificielle pour maintenir en partie ou en totalité les propriétés du dispersant, la composition
- étant sous forme soit d'une solution liquide, soit d'une émulsion ou soit d'une suspension ;
  - la quantité de la molécule sacrificielle dans la composition représentant au moins
  - 10 5 % en masse de la masse de dispersant ; et
  - étant introduite avant ou pendant le broyage du clinker.
- 15 2- Utilisation selon la revendication 1 dans laquelle la composition est une solution liquide.
- 3- Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans laquelle la molécule sacrificielle est choisie parmi les antioxydants.
- 20 4- Utilisation selon la revendication 3, dans laquelle la molécule sacrificielle est choisie parmi les phénols, les polyphénols, les acides phénoliques et leurs esters associés, les amines secondaires aromatiques, les hydroxylamines, leurs sels associés et leurs mélanges.
- 25 5- Utilisation selon la revendication 4, dans laquelle la molécule sacrificielle est le 4-methoxyphenol.
- 30 6- Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la quantité de la molécule sacrificielle dans la composition représentant au moins 2 % en masse de la masse de dispersant. A vérifier
- 35 7- Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la quantité de molécule sacrificielle dans la composition est inférieure ou égale à 50 % en masse par rapport à la masse du dispersant.
- 8- Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle la molécule sacrificielle et le dispersant ont été copolymérisés.

9- Utilisation pendant la fabrication du ciment d'une composition comprenant au moins le 4-methoxyphenol et au moins un dispersant pour maintenir en partie ou en totalité les propriétés du dispersant, la composition

- 5
- étant sous forme soit d'une solution liquide, soit d'une émulsion ou soit d'une suspension, et
  - la quantité de la molécule sacrificielle dans la composition représentant au moins 1 % en masse de la masse de dispersant ;
  - étant introduite avant ou pendant le broyage du clinker.

