

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
17 juin 2010 (17.06.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2010/067155 A1**

- (51) Classification internationale des brevets :  
C08F 265/06 (2006.01) C04B 24/26 (2006.01)  
C08F 290/04 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/IB2009/007589
- (22) Date de dépôt international :  
25 novembre 2009 (25.11.2009)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
08 58346 8 décembre 2008 (08.12.2008) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
COATEX S.A.S. [FR/FR]; 35 rue Ampère, F-69730  
Genay (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PLATEL,  
David [FR/FR]; 28 route de Porte Galland, F-01800 Saint  
Maurice de Goudrans (FR). MORO, Jean [FR/FR];  
Chemin de Roncheveux, F-01600 Saint Didier de  
Formans (FR). GUERRET, Olivier [FR/FR]; 9 rue des  
Roches, F-69890 La Tour de Salvagny (FR).
- (74) Mandataire : BILLARD, Olivier; Coatex S.A.S., 35 rue  
Ampère, F-69730 Genay (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,  
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,  
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : USE, AS AN AGENT FOR IMPROVING THE HANDLEABILITY OF AN AQUEOUS FORMULATION BASED ON HYDRAULIC BINDERS, OF A (METH)ACRYLIC COMB COPOLYMER AND OF AN ASSOCIATIVE ACRYLIC THICKENER

(54) Titre : UTILISATION COMME AGENT AMÉLIORANT LA MANIABILITÉ D'UNE FORMULATION AQUEUSE À BASE DE LIANTS HYDRAULIQUES, D'UN COPOLYMÈRE (MÉTH)ACRYLIQUE PEIGNE ET D'UN ÉPAISSISSANT ACRYLIQUE ASSOCIATIF

(57) Abstract : The present invention relates to the use of a combination of at least one comb copolymer having a (meth)acrylic backbone, onto which are grafted side chains that end with a hydrophilic group, and at least one ASE acrylic polymer, in the manufacture of an aqueous formulation based on hydraulic binders. An improvement in the handleability of said formulation is achieved, without causing a segregation phenomenon.

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation, dans la fabrication d'une formulation aqueuse à base de liants hydrauliques, de combinaison entre au moins un copolymère peignes disposant d'un squelette (méth)acrylique, sur lequel sont greffées des chaînes latérales terminées par un groupement hydrophile, et au moins un polymère acrylique de type ASE. On parvient à améliorer la maniabilité de ladite formulation, sans provoquer de phénomène de ségrégation.

WO 2010/067155 A1

**UTILISATION COMME AGENT AMELIORANT LA MANIABILITE D'UNE  
FORMULATION AQUEUSE A BASE DE LIANTS HYDRAULIQUES, D'UN  
COPOLYMERE (METH)ACRYLIQUE PEIGNE ET D'UN EPAISSISSANT  
ACRYLIQUE ASSOCIATIF**

5

La présente invention concerne le secteur des additifs qui sont mis en œuvre dans les formulations aqueuses à base de liants hydrauliques, tels que des ciments, des bétons ou encore des mortiers, en vue d'améliorer leur maniabilité. Les plus performants parmi ces agents de maniabilité sont aujourd'hui des polymères de structure peigne, disposant d'un squelette de nature (méth)acrylique sur lequel sont greffés des monomères disposant de fonctions hydrophiles du type alcoxy ou hydroxy polyakylène glycol. Ces polymères sont par la suite désignés sous l'expression de « polymères peigne (méth)acryliques hydrophiles ».

10

15 Cependant, on ne pouvait jusqu'alors exploiter leur potentiel de manière optimale : en voulant surdoser ces additifs, on faisait chuter les propriétés mécaniques de la formulation, et on observait même parfois une ségrégation c'est-à-dire une séparation physique entre les différents constituants du mélange.

20 La présente invention, qui repose sur la combinaison de ces polymères peigne (méth)acrylique disposant d'un monomère greffé avec une fonction hydrophile, avec un épaississant acrylique associatif de type ASE (émulsion alcali soluble), permet de palier avantageusement à cet inconvénient. On parvient dès lors à maintenir la maniabilité d'une formulation aqueuse à base de liants hydrauliques, sans phénomène de ségrégation ni perte de propriétés mécaniques et ce, sur des durées supérieures à 25 3 heures.

Diminuer la quantité d'eau dans les formulations contenant des liants hydrauliques, sans pour autant altérer leur fluidité, est essentiel : on parvient ainsi à doper leurs propriétés 30 mécaniques. Pour ce faire, l'homme du métier développe depuis de nombreuses années des additifs appelés « agents réducteurs d'eau » encore désignés sous les expressions « agents fluidifiants », « plastifiants » et « superplastifiants ».

Historiquement, les premiers d'entre eux ont été des lignosulfonates comme décrit dans le document US 3 772 045, puis on a mis en œuvre des polycondensats de formaldéhyde et de naphthalène ou mélamine sulfonates, comme illustré dans les documents US 3 359 225 et US 4 258 790.

5

Une fois adsorbés à la surface des particules de ciment, ces polymères qui sont chargés négativement provoquent un phénomène de répulsion électrostatique, qui est à l'origine du mécanisme de dispersion des particules cimentaires ; ils requièrent un dosage de l'ordre de 0,4 % en poids sec de polymère par rapport au poids sec de ciment, comme enseigné dans le document « Superplasticizers for extending workability » (International Conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, Sorrento Italy, October 29-November 1, 2006, supplementary paper, Ed. Malhotra, American Concrete Institute, pp. 263-277).

15 Une nouvelle famille d'agents fluidifiants, plus performante, a ensuite vu le jour : celle des polymères carboxyliques de type peigne, disposant d'un squelette en général de nature (méth)acrylique, sur lequel sont greffées des chaînes latérales hydrophiles qui disposent de fonctions alcoxy ou hydroxy polyakylène glycol (voir le document cité auparavant).

20

Ce pouvoir fluidifiant amélioré s'explique par l'existence d'un mécanisme de répulsion stérique lié à la présence des chaînes latérales, qui se superpose au phénomène de répulsion électrostatique induit par les groupements carboxyliques anioniques. Cette amélioration se traduit par la possibilité de mettre en œuvre une quantité inférieure de polymère (de l'ordre de 0,2 % en poids sec par rapport au poids sec de ciment) pour une consistance comparable à celle obtenue avec les produits de première génération.

25

Toutefois, aux dosages tels que décrits auparavant, aucun de ces produits de l'art  
30 antérieur ne permet de résoudre un problème technique crucial pour l'homme du métier : celui de la rétention de la maniabilité sur de très longues périodes, notamment supérieures à 3 heures.

La maniabilité est définie dans le document US 7 232 875 comme le temps pendant lequel on peut encore travailler une formulation aqueuse à base de liants hydrauliques. Cette grandeur est classiquement mesurée à partir d'un test d'étalement (ou « slump » en anglais) : on détermine la hauteur dont s'affaisse un échantillon introduit dans un moule  
5 conique, lorsqu'on soulève ledit moule. Plus l'affaissement est important, meilleure est la maniabilité de la formulation ; si ce caractère est maintenu dans le temps, on parle de rétention de maniabilité (ou « slump retention » en anglais).

L'homme du métier cherche à améliorer le caractère rémanent de cette maniabilité. En  
10 effet, il est fréquent de fabriquer un ciment ou un béton dans une usine, pour le transporter ensuite sur le chantier où il doit être mis en œuvre : pendant ce trajet qui peut durer plusieurs heures, la maniabilité de la formulation ne doit pas être altérée, sans quoi celle-ci n'est plus manipulable. On doit avoir recours alternativement à une nouvelle  
15 addition d'agent fluidifiant sur le lieu de mise en œuvre (cette opération est impossible si la formulation a commencé à « prendre »), ou à des injections successives pendant le transport : la logistique et le coût supplémentaire induit sont des inconvénients majeurs à l'encontre de telles solutions.

Pour maintenir sur de longues périodes la maniabilité de ces formulations, l'homme du  
20 métier a instinctivement cherché à « surdoser » la quantité d'agent fluidifiant mis en œuvre, et notamment d'agent fluidifiant du type polymère (méth)acrylique peigne hydrophile. De ce surdosage, il escomptait prolonger la durée d'action dudit agent. Or, comme bien connu désormais dans ce domaine d'activité, cette surdose conduit à une fluidification initiale trop importante.

25

Par conséquent, l'effet fluidifiant joue à l'encontre du mécanisme de dispersion : la répartition des constituants n'est plus homogène dans la formulation, ce qui impacte négativement ses propriétés mécaniques. Dans certains cas, le pouvoir fluidifiant initial est si marqué qu'il conduit à une ségrégation c'est-à-dire à une séparation physique des  
30 différents constituants du milieu. Cette problématique est relatée dans le document WO 2007 / 047407.

Dans l'impossibilité de surdoser les agents fluidifiants de l'art antérieur, et notamment les polymères (méth)acryliques peigne hydrophiles, l'homme du métier a su mettre au point des solutions alternatives, de manière à obtenir un pouvoir fluidifiant initial satisfaisant et une bonne maniabilité dans le temps, sans effets indésirables de perte de propriétés mécaniques ou de ségrégation.

Ainsi, le document WO 2007 / 047407 propose la solution évidente d'ajouter à la formulation un agent retardateur de prise, ce qui n'est pas sans poser de nouveaux problèmes : l'agent constitue en tant que tel un nouvel additif à ajouter dans la formulation, son dosage doit être optimisé en fonction de la quantité de fluidifiant mis en œuvre, et la maniabilité résultante n'est plus stable au-delà de deux heures.

D'autres solutions consistent en des modifications portant sur la composition des polymères (méth)acryliques peignes hydrophiles de l'art antérieur ; elles présentent néanmoins l'inconvénient d'être focalisées sur des structures chimiques très sélectives, et aucune d'elles ne conduit à un maintien de la maniabilité sur plus de trois heures. En outre, elles sont toutes basées sur des modifications structurales, visant à prolonger dans le temps l'effet fluidifiant du polymère utilisé. A cet égard, le document « Superplasticizers for extending workability » déjà cité, enseigne de greffer des chaînes latérales plus ou moins longues sur le squelette principal (méth)acrylique : celles-là s'hydrolysent progressivement en fonction de leur longueur, ce qui maintient l'effet dispersant dans le temps (jusqu'à 2 heures et demi selon la figure 4).

25

Parallèlement, le document « Development of new superplasticizer providing ultimate workability » (8<sup>th</sup> CANMET, Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, 2008, Ed. Malhotra, American Concrete Institute, pp. 31-49) propose de multiplier le nombre de ramifications hydrophiles d'un polymère (méth)acrylique peigne par ajout d'un comonomère carboxylique difonctionnel sur le squelette principal : on parvient à une meilleure adsorption du polymère à la surface des particules de ciment, et donc à une maniabilité stable pendant au moins une heure et demi selon le tableau 5.

30

Enfin, le document « development of slump-loss controlling agent with minimal setting retardation » (7<sup>th</sup> CANMET, Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, 2003, Ed. Malhotra, American Concrete Institute, pp. 127-141) décrit un polymère peigne dont les monomères latéraux hydrophiles possèdent des fonctions esters qui s'hydrolysent plus lentement : on parvient à assurer une bonne maniabilité pendant 2 heures et demi.

Poursuivant ses recherches en vue de fournir un additif permettant de maintenir un bon degré de fluidité initiale aux formulations aqueuses à base de liants hydrauliques dans lesquelles ils sont incorporés, tout en maintenant leur maniabilité sans altérer leurs propriétés mécaniques ni provoquer des phénomènes de ségrégation, la Demanderesse a mis au point l'utilisation de nouveaux additifs résultant du mélange d'un copolymère (méth)acrylique peigne hydrophile selon l'art antérieur et d'épaississants acryliques associatifs de type ASE.

Les épaississants de type ASE (Alkali Swellable Emulsion ou émulsion alcali soluble) désignent des épaississants en émulsion qui sont des copolymères de l'acide (méth)acrylique avec un ester de ces acides. La Demanderesse indique que de tels épaississants sont différents des polymères de type HASE (Hydrophobically modified Alkali Swellable Emulsion ou émulsion alcali soluble et modifiée hydrophobiquement) qui désignent des épaississants en émulsion qui sont des copolymères à base d'acide (méth)acrylique, d'un ester de ces acides et d'un monomère hydrophobe.

Les mécanismes d'action de ces produits diffèrent. Les polymères de type ASE, sous forme de dispersions à l'état acide, ne deviennent solubles qu'à l'état neutralisé. En neutralisant le milieu, on induit un mécanisme de répulsion ionique entre les différents groupements carboxylates portés par la chaîne polymérique. Ces groupements ionisés polarisent de grande quantité de molécules d'eau ce qui provoque l'augmentation de la viscosité du milieu. En plus du phénomène ionique et polarisant précité, les polymères de type HASE mettent en jeu des interactions entre leurs groupements hydrophobes, ce qui contribue aussi à épaissir le milieu.

De manière toute à fait inattendue, lorsqu'on met en œuvre dans une formulation aqueuse à base de liants hydrauliques ces épaississants de type ASE en présence d'un copolymère (méth)acrylique peigne hydrophile, on parvient à augmenter très largement la dose de copolymère peigne hydrophile mis en œuvre par rapport à l'art antérieur et ce, sans ségrégation ni altération des propriétés mécaniques : on atteint des quantités supérieures à 0,6 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec de ciment.

Ce faisant, on augmente de manière inégalée jusqu'alors le temps de maniabilité de la formulation : on atteint des valeurs supérieures à trois heures, telles que mesurées à partir d'un test classique d'affaissement.

Aussi, un premier objet de l'invention consiste en l'utilisation, comme agent améliorant la maniabilité d'une formulation aqueuse à base de liants hydrauliques :

- a) d'au moins un copolymère (méth)acrylique peigne disposant d'au moins une chaîne latérale portant au moins un groupement hydrophile alcoxy ou hydroxy polyalkylène glycol,
- b) d'au moins un polymère acrylique de type ASE.

20

Dans une première variante, cette utilisation comme agent améliorant la maniabilité d'une formulation aqueuse à base de liants hydrauliques est aussi caractérisée en ce que ledit copolymère peigne a) et ledit polymère acrylique b), sont introduits de manière séparée dans ladite formulation aqueuse.

25

Dans une deuxième variante, cette utilisation comme agent améliorant la maniabilité d'une formulation aqueuse à base de liants hydrauliques est aussi caractérisée en ce que ledit copolymère peigne a) et ledit polymère acrylique b), sont introduits sous forme d'un mélange.

30

Selon cette variante, le mélange présente une teneur en matière sèche comprise entre 10 % et 50 % de son poids total.



primaire, secondaire ou tertiaire, ou un ammonium quaternaire, ou encore leurs mélanges,

5 a3) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère différent des monomères a1) et a2), et qui est préférentiellement un ester, une amide, un éther, un monomère styrénique, un monomère cationique, un monomère sulfoné, un monomère phosphaté, et qui est très préférentiellement l'acrylate d'éthyle.

10 Cette utilisation est aussi caractérisée en ce que lesdits polymères acryliques b) de type ASE sont constitués d'acide (méth)acrylique et d'un ester de ces acides.

15 Cette utilisation est aussi caractérisée en ce que le copolymère peigne a) et le polymère acrylique b) sont obtenus par polymérisation radicalaire en solution, en émulsion directe ou inverse, en suspension ou précipitation dans des solvants, en présence de systèmes catalytiques et d'agents de transfert, ou encore par polymérisation radicalaire contrôlée et préférentiellement par polymérisation contrôlée par des nitroxydes (NMP) ou par des cobaloxymes, par polymérisation par transfert d'atome radicalaire (ATRP), par polymérisation radicalaire contrôlée par des dérivés soufrés, choisis parmi des carbamates, des dithioesters ou des trithiocarbonates (RAFT) ou des xanthates.

20 Cette utilisation est aussi caractérisée en ce que le copolymère peigne a) et le polymère acrylique b) sont distillés, après polymérisation.

25 Cette utilisation est aussi caractérisée en ce que le copolymère peigne a) et le polymère acrylique b) sont séparés en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques de séparation, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant préférentiellement au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges

30 Cette utilisation est aussi caractérisée en ce que le copolymère peigne a) et le polymère acrylique b) sont totalement ou partiellement neutralisés par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'un cation monovalent ou polyvalent, lesdits agents étant

choisis préférentiellement parmi l'ammoniaque ou parmi les hydroxydes et / ou oxydes de calcium, de magnésium, ou parmi les hydroxydes de sodium, de potassium, de lithium, ou parmi les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et / ou cycliques telles que préférentiellement la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-,  
5 triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l' amino méthyl propanol, la morpholine, et de manière préférentielle en ce que l'agent de neutralisation est choisi parmi la triéthanolamine et l'hydroxyde de sodium.

10

Cette utilisation comme agent améliorant la maniabilité d'une formulation aqueuse à base de liants hydrauliques est aussi caractérisée en ce que ladite formulation est un ciment, un mortier, un béton ou un coulis, et préférentiellement un béton.

15

Cette utilisation, comme agent améliorant la maniabilité d'une formulation aqueuse à base de liants hydrauliques :

20 a) d'au moins un copolymère (méth)acrylique peigne disposant d'au moins une chaîne latérale portant au moins un groupement hydrophile alcoxy ou hydroxypolyalkylène glycol,

b) d'au moins un polymère acrylique de type ASE,

25 est aussi caractérisée en ce que ladite formulation aqueuse à base de liants hydrauliques contient de 0,1 % à 2 %, préférentiellement de 0,2 % à 1 % , très préférentiellement de 0,4 % à 0,8 % en poids sec des constituants a) et b) par rapport au poids sec de liant hydraulique.

30

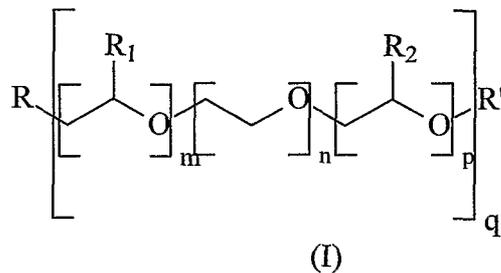
Un autre objet de l'invention consiste en une formulation aqueuse à base de liants hydrauliques, contenant comme agent améliorant sa maniabilité :

- a) au moins un copolymère (méth)acrylique peigne disposant d'au moins une chaîne latérale portant au moins un groupement hydrophile alcoxy ou hydroxy polyalkylène glycol,
- 5 b) au moins un polymère acrylique de type ASE.

Cette formulation est aussi caractérisée en ce que ledit copolymère peigne a) est constitué de, exprimé en pourcentage en poids de chacun de ses monomères, la somme  
10 de ces pourcentages étant égale à 100 % :

a1) de 5 % à 30 % d'acide (méth)acrylique,

a2) de 70 % à 95 % d'au moins un monomère de formule (I) :



15

dans laquelle :

- m, n, p et q sont des entiers et m, n, p sont inférieurs à 150, q est supérieur à 0 et au moins un entier parmi m, n et p est non nul,
- 20 - R est un radical comportant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou  
25 vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou des groupements alkyls,

- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, ou un groupement ionique ou ionisable tel qu'un phosphate, un phosphonate, un sulfate, un sulfonate, un carboxylique, ou encore une amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou un ammonium quaternaire, ou encore leurs mélanges.

5

a3) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère différent des monomères a1) et a2), et qui est préférentiellement un ester, une amide, un éther, un monomère styrénique, un monomère cationique, un monomère sulfoné, un monomère phosphaté, et qui est très préférentiellement l'acrylate d'éthyle.

10

Cette formulation est aussi caractérisée en ce que lesdits polymères acryliques b) de type ASE sont constitués d'acide (méth)acrylique et d'un ester de ces acides, et d'acide (méth)acrylique, d'un ester de ces acides.

15

Cette formulation est aussi caractérisée en ce que le copolymère peigne a) et le polymère acrylique b) peuvent être obtenus par polymérisation radicalaire en solution, en émulsion directe ou inverse, en suspension ou précipitation dans des solvants, en présence de systèmes catalytiques et d'agents de transfert, ou encore par polymérisation radicalaire contrôlée et préférentiellement par polymérisation contrôlée par des nitroxydes (NMP) ou par des cobaloxymes, par polymérisation par transfert d'atome radicalaire (ATRP), par polymérisation radicalaire contrôlée par des dérivés soufrés, choisis parmi des carbamates, des dithioesters ou des trithiocarbonates (RAFT) ou des xanthates.

20

25

Cette formulation est aussi caractérisée en ce que le copolymère peigne a) et le polymère acrylique b) sont distillés, après polymérisation.

30

Cette formulation est aussi caractérisée en ce que le copolymère peigne a) et le polymère acrylique b) sont séparés en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques de séparation, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant

préférentiellement au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges

Cette formulation est aussi caractérisée en ce que le copolymère peigne a) et le polymère  
5 acrylique b) sont totalement ou partiellement neutralisés par un ou plusieurs agents de  
neutralisation disposant d'un cation monovalent ou polyvalent, lesdits agents étant  
choisis préférentiellement parmi l'ammoniaque ou parmi les hydroxydes et / ou oxydes  
de calcium, de magnésium, ou parmi les hydroxydes de sodium, de potassium, de  
lithium, ou parmi les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et / ou  
10 cycliques et préférentiellement la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-,  
triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la  
méthylcyclohexylamine, l' amino méthyl propanol, la morpholine, et de manière  
préférentielle en ce que l'agent de neutralisation est choisi parmi la triéthanolamine et  
l'hydroxyde de sodium.

15

Cette formulation est aussi caractérisée en ce qu'elle est un ciment, un mortier, un béton  
ou un coulis, et préférentiellement un béton.

Cette formulation est aussi caractérisée en ce qu'elle contient de 0,1 % à 2 %,   
20 préférentiellement de 0,2 % à 1 % , très préférentiellement de 0,4 % à 0,8 % en poids  
sec des constituants a) et b) par rapport au poids sec de liant hydraulique.

## EXEMPLES

Dans tous les essais, la masse moléculaire des polymères mis en œuvre dans les solutions aqueuses a), sont déterminées à partir d'une technique d'une technique de chromatographie d'exclusion stérique à multi-détection (CES 3D), comme indiquée  
5 dans le document FR 2 917 091.

Celle des polymères mis en œuvre dans les solutions aqueuses b), sont déterminées à partir d'une technique d'une technique de chromatographie d'exclusion stérique, comme indiquée dans le document FR 2 907 347.

10

### Exemple 1

Les polymères mis en œuvre sont obtenus par des techniques de polymérisation bien connues de l'homme du métier.

15

Dans tous les essais, on commence par introduire dans un malaxeur à béton électrique de type maçonnerie (volume d'environ 100 litres) 22 kg de granulats de type 10/20 et 25 kg de sable de type 0/4, qu'on mélange pendant 30 secondes.

20 Ensuite, on introduit 6,5 kg de ciment de type CEM I 52,4 PM ES ; ceci correspond à l'origine des temps.

Les matières sèches sont mélangées pendant 1 minute.

On ajoute alors une certaine quantité d'une solution aqueuse contenant le produit selon l'art antérieur ou selon l'invention.

25 On continue à mélanger le tout pendant 7 minutes.

On mesure alors l'affaissement avec un cône d'Abraham selon la méthode décrite dans la norme AFNOR EN 12350-2. Cette première mesure correspond à la valeur de l'affaissement initial, dont on suit l'évolution au cours du temps.

30

Les valeurs de l'affaissement ont été représentées sur la figure 1, en centimètres d'affaissement en fonction du temps en minutes.

La courbe pointillé aux symboles ronds est relative à l'essai 1 selon l'art antérieur où il est nécessaire de rajouter du produit pour compenser la perte de maniabilité (relative à la mesure d'affaissement).

La courbe pointillé aux symboles carrés est relative à l'essai 2 selon l'art antérieur où on surdose le produit.

La courbe pleine aux symboles ronds est relative à l'essai 3 selon l'invention qui met en œuvre deux produits introduits séparément.

La courbe pleine aux symboles carrés est relative à l'essai 4 selon l'invention qui met en œuvre deux produits introduits en mélange.

10

#### Essai n° 1

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,065 kg d'une solution aqueuse (à 40 % en poids) d'un copolymère peigne hydrophile, de masse moléculaire en poids égale à 40 000 g/mol, constitué de (en poids) :

15

a1) de 10 % d'acide méthacrylique,

a2) de 90 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$$m + n + p = 56, q = 1,$$

20

R est la fonction méthacrylate,

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désignent le groupe méthyle,

R' désigne l'hydrogène.

Dans cet essai, la dose de produit (polymère peigne hydrophile) mise en œuvre est donc de 0,40 % en poids sec de copolymère par rapport au poids sec de ciment, ce qui correspond à la dose habituellement utilisée par l'homme du métier.

25

En suivant l'évolution de l'affaissement au cours du temps (voir la courbe en trait pointillé symbole rond de la figure 1), on constate une diminution de celui-ci, c'est-à-dire une perte de maniabilité très marquée.

30

Au bout de 2 heures, on a cherché à palier à cette diminution en ajoutant 0,035 kg de la même solution aqueuse contenant le même copolymère : la dose de celui-ci devient alors égale à 0,62 % en poids sec de copolymère par rapport au poids sec de ciment.

On observe en effet un regain de maniabilité. Il a cependant fallu rajouter du produit : ceci représente d'une part une logistique complexe à développer à l'échelle industrielle, et d'autre part une modification intermédiaire (et donc non souhaitée) de la composition de béton.

5

### Essai n° 2

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,1 kg de la même solution aqueuse que celle mise en œuvre au cours de l'essai 1.

10 Dans ce cas, la totalité de ladite solution est introduite au début de l'essai. La dose de produit (polymère peigne hydrophile) mis en œuvre est égale à 0,62 % en poids sec de copolymère par rapport au poids sec de ciment : ceci illustre un essai de « surdosage » comme parfois pratiqué dans l'art antérieur.

D'une part, on note que la maniabilité est moins importante que celle obtenue avec les  
15 produits selon l'invention (voir figure 1).

D'autre part, comme le montre la figure 2 qui est une photo représentant la composition à l'instant initial, une fois le cône d'Abraham retiré, il apparaît un phénomène très marqué de ségrégation, rédhibitoire pour l'homme du métier.

### 20 Essai n° 3

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,120 kg au total, dont :

a) 90 % en poids de la même solution aqueuse que celle mise en œuvre dans l'essai 1,  
25 b) 10 % en poids d'une solution aqueuse d'un polymère acrylique de type ASE (à 35 % en poids), de masse moléculaire en poids égale à 40 000 g/mol et constitué de, en poids :

b1) 55 % d'acide méthacrylique,

b2) 45 % d'acrylate d'éthyle,

ces deux solutions a) et b) étant introduites initialement, mais de manière séparée.

30

Dans cet essai, on met donc en œuvre 0,66 % en poids sec de copolymère peigne hydrophile a) par rapport au poids sec de ciment.

Essai n° 4

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,120 kg d'une solution aqueuse, contenant :

5

- a) 90 % en poids de la solution aqueuse a) mise en œuvre dans l'essai 1,
- b) 10 % en poids de la solution aqueuse b) mise en œuvre dans l'essai 3.

La solution aqueuse est introduite initialement, sous forme d'un mélange entre les solutions a) et b).

10

Dans cet essai, on met donc en œuvre 0,66 % en poids sec de copolymère peigne hydrophile a) par rapport au poids sec de ciment.

Les essais 3 et 4 ne conduisent à aucun phénomène de ségrégation : or, ils ont permis de surdoser la quantité de copolymère peigne hydrophile a) mis en œuvre.

15

De plus, de manière tout à fait avantageuse, on obtient une maniabilité en tous points supérieure à celle obtenue pour l'art antérieur, sans ajout ultérieur de produit.

Enfin, cette maniabilité est tout à fait stable pendant 3 heures, ce qui n'avait jamais pu être obtenu auparavant.

20

**Exemple 2**

Dans tous les essais suivants on réalise un béton de la même manière que dans l'exemple 1.

25

On mesure alors l'affaissement avec un cône d'Abraham selon la méthode décrite dans la norme AFNOR EN 12350-2. Cette première mesure correspond à la valeur de l'affaissement initial  $A_0$  (cm). On réalise la même mesure à 180 minutes  $A_{180}$  (cm).

30

On vérifie qu'il n'y a pas ségrégation à l'origine des temps, et on évalue ensuite l'évolution de la valeur de l'affaissement après 180 minutes.

Les essais suivants mettent en œuvre un mélange de 2 solutions aqueuses a) et b), le mélange étant introduit initialement comme dans l'exemple 1.

Essai n° 5

5

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,360 kg d'une solution aqueuse, contenant :

a) 90 % en poids d'une solution aqueuse (à 40 % en poids) d'un copolymère peigne hydrophile, de masse moléculaire en poids égale à 45 000 g/mol et constitué de (en poids) :

a1) 10 % d'acide méthacrylique,  
a2) 90 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

15  $m + n + p = 56, q = 1,$   
R est la fonction méthacrylate,  
R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désignent le groupe méthyle,  
R' désigne l'hydrogène,

20 b) 10 % en poids de la solution aqueuse b) mise en œuvre dans l'essai 3,

soit 2,0 % en poids sec de copolymère peigne hydrophile a) par rapport au poids sec de ciment.

25 Essai n° 6

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,360 kg d'une solution aqueuse, contenant :

30 a) 90 % en poids d'une solution aqueuse (à 40 % en poids) d'un copolymère peigne hydrophile, de masse moléculaire en poids égale à 130 000 g/mol et constitué de (en poids) :

- a1) 10 % d'acide méthacrylique,  
a2) 90 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :
- $m + n + p = 56, q = 1,$   
R est la fonction méthacrylate,  
5 R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désignent le groupe méthyle,  
R' désigne l'hydrogène,
- b) 10 % en poids de la solution aqueuse b) mise en œuvre dans l'essai 3,
- 10 soit 2,0 % en poids sec de copolymère peigne hydrophile a) par rapport au poids sec de ciment.

Essai n° 7

- 15 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,360 kg d'une solution aqueuse, contenant :
- a) 90 % en poids d'une solution aqueuse (à 40 % en poids) d'un copolymère peigne hydrophile, de masse moléculaire en poids égale à 74 000 g/mol et constitué de (en
- 20 poids) :
- a1) 10 % d'acide méthacrylique,  
a2) 90 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :
- $m + n + p = 56, q = 1,$   
25 R est la fonction méthacrylate,  
R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désignent le groupe méthyle,  
R' désigne l'hydrogène,
- b) 10 % en poids de la solution aqueuse b) mise en œuvre dans l'essai 3,
- 30 soit 2,0 % en poids sec de copolymère peigne hydrophile a) par rapport au poids sec de ciment.

Essai n° 8

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,2025 kg d'une solution aqueuse, contenant :

5

a) 80 % en poids de la solution aqueuse a) mise en œuvre dans l'essai n° 3,

b) 20 % en poids de la solution aqueuse b) mise en œuvre dans l'essai 3,

10 soit 1,0 % en poids sec de copolymère peigne hydrophile a) par rapport au poids sec de ciment.

Essai n° 9

15 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,180 kg d'une solution aqueuse, contenant :

a) 90 % en poids de la solution aqueuse a) mise en œuvre dans l'essai n° 5,

20 b) 10 % en d'une solution aqueuse d'un polymère acrylique de type ASE (à 35 % en poids) constitué de, en poids :

b1) 50 % d'acide méthacrylique,

b2) 50 % d'acrylate d'éthyle,

25

soit 1,0 % en poids sec de copolymère peigne hydrophile a) par rapport au poids sec de ciment.

Essai n° 10

30

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,240 kg d'une solution aqueuse, contenant :

- a) 90 % en poids de la solution aqueuse a) mise en œuvre dans l'essai n° 5,
- b) 10 % en d'une solution aqueuse d'un polymère acrylique de type ASE constitué de, en poids :

5

- b1) 50 % d'acide méthacrylique,
- b2) 50 % d'acrylate d'éthyle,

soit 1,0 % en poids sec de copolymère peigne hydrophile a) par rapport au poids sec de  
10 ciment.

Aucun de ces nouveaux essais ne conduit à un phénomène de ségrégation.

Les valeurs de l'affaissement initial  $A_0$  (cm) et au bout de 3 heures  $A_{180}$  (cm) ont été  
15 reportées dans le tableau 1, pour l'essai n° 2 qui illustre l'art antérieur et pour les essais  
n° 3 à 10 qui illustrent l'invention.

Essai n°	Art Antérieur (AA) Invention (IN)	$A_0$ (cm)	$A_{180}$ (cm)
2	AA	22	18
3	IN	24	19,5
4	IN	24	18,5
5	IN	25	20
6	IN	25	21
7	IN	24	20
8	IN	23	19
9	IN	25	20
10	IN	23	20

**Tableau 1**

20 De manière tout à fait avantageuse par rapport à l'art antérieur, on est parvenu dans  
l'invention à augmenter la dose de la solution aqueuse a).

Il en découle une amélioration notable de la maniabilité initiale sans phénomène de ségrégation comme dans l'essai n° 2.

Cette maniabilité reste améliorée, même après 3 heures, ce qui n'avait encore jamais été  
5 observé.

**REVENDICATIONS**

1 - Utilisation, comme agent améliorant la maniabilité d'une formulation aqueuse à base de liants hydrauliques :

5

a) d'au moins un copolymère (méth)acrylique peigne disposant d'au moins une chaîne latérale portant au moins un groupement hydrophile alcoxy ou hydroxy polyalkylène glycol,

10

b) d'au moins un polymère acrylique de type ASE.

2 - Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit copolymère peigne a) et ledit polymère acrylique b), sont introduits de manière séparée dans ladite formulation aqueuse.

15

3 - Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit copolymère peigne a) et ledit polymère acrylique b), sont introduits sous forme d'un mélange.

4 - Utilisation selon la revendication 3, caractérisée en ce que le mélange présente une teneur en matière sèche comprise entre 10 % et 50 % de son poids total.

20

5 - Utilisation selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisée en ce que le mélange présente une teneur en poids sec de copolymère peigne a) comprise entre 5 % et 95 %, préférentiellement entre 10 % et 90 % de sa matière sèche totale.

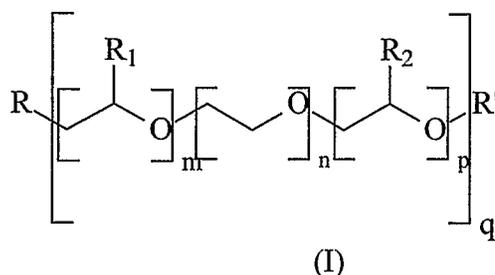
25

6 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit copolymère peigne a) est constitué de, exprimé en pourcentage en poids de chacun de ses monomères, la somme de ces pourcentages étant égale à 100 % :

30

a1) de 5 % à 30 % d'acide (méth)acrylique,

a2) de 70 % à 95 % d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle :

- 5
- m, n, p et q sont des entiers et m, n, p sont inférieurs à 150, q est supérieur à 0 et au moins un entier parmi m, n et p est non nul,
  - R est un radical comportant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes

10

  - tels que les acrylurétanne, méthacrylurétanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzylurétanne, allylurétanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou

15

  - des groupements alkyls,
  - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, ou un groupement ionique ou ionisable tel qu'un phosphate, un phosphonate, un sulfate, un sulfonate, un carboxylique, ou encore une amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou un ammonium quaternaire, ou encore leurs

20

  - mélanges,

a3) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère différent des monomères a1) et a2), et qui est préférentiellement un ester, une amide, un éther, un monomère styrénique, un monomère cationique, un monomère sulfoné, un monomère phosphaté, et qui est très

25

préférentiellement l'acrylate d'éthyle.

7 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que lesdits polymères acryliques b) de type ASE sont constitués d'acide (méth)acrylique et d'un ester de ces acides.

8 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le copolymère peigne a) et le polymère acrylique b) sont obtenus par polymérisation radicalaire en solution, en émulsion directe ou inverse, en suspension ou précipitation dans des solvants, en présence de systèmes catalytiques et d'agents de transfert, ou encore par polymérisation radicalaire contrôlée et préférentiellement par polymérisation contrôlée par des nitroxydes (NMP) ou par des cobaloxymes, par polymérisation par transfert d'atome radicalaire (ATRP), par polymérisation radicalaire contrôlée par des dérivés soufrés, choisis parmi des carbamates, des dithioesters ou des trithiocarbonates (RAFT) ou des xanthates.

10

9 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le copolymère peigne a) et le polymère acrylique b) sont distillés, après polymérisation.

15

10 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le copolymère peigne a) et le polymère acrylique b) sont séparés en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques de séparation, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant préférentiellement au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.

20

11 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le copolymère peigne a) et le polymère acrylique b) sont totalement ou partiellement neutralisés par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'un cation monovalent ou polyvalent, lesdits agents étant choisis préférentiellement parmi l'ammoniaque ou parmi les hydroxydes et / ou oxydes de calcium, de magnésium, ou parmi les hydroxydes de sodium, de potassium, de lithium, ou parmi les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et / ou cycliques telles que préférentiellement la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'amino méthyl propanol, la morpholine, et de manière préférentielle en ce que l'agent de neutralisation est choisi parmi la triéthanolamine et l'hydroxyde de sodium.

35

12 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que ladite formulation est un ciment, un mortier, un béton ou un coulis, et préférentiellement un béton.

5 13 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 12, comme agent améliorant la maniabilité d'une formulation aqueuse à base de liants hydrauliques :

10 a) d'au moins un copolymère (méth)acrylique peigne disposant d'au moins une chaîne latérale portant au moins un groupement hydrophile alcoxy ou hydroxypolyalkylène glycol,

b) d'au moins un polymère acrylique de type ASE,

15 caractérisée en ce que ladite formulation aqueuse à base de liants hydrauliques contient de 0,1 % à 2 %, préférentiellement de 0,2 % à 1 % , très préférentiellement de 0,4 % à 0,8 % en poids sec des constituants a) et b) par rapport au poids sec de liant hydraulique.

14 - Formulation aqueuse à base de liants hydrauliques, contenant comme agent améliorant sa maniabilité :

20

a) au moins un copolymère (méth)acrylique peigne disposant d'au moins une chaîne latérale portant au moins un groupement hydrophile alcoxy ou hydroxy polyalkylène glycol,

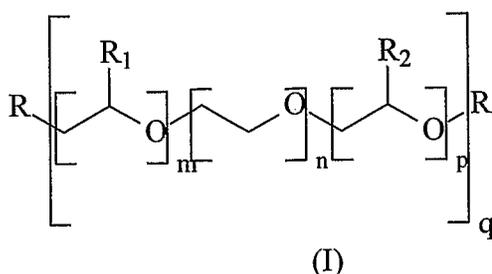
25 b) au moins un polymère acrylique de type ASE.

15 - Formulation aqueuse selon la revendication 14, caractérisée en ce que ledit copolymère peigne a) est constitué de, exprimé en pourcentage en poids de chacun de ses monomères, la somme de ces pourcentages étant égale à 100 % :

30

a1) de 5 % à 30 % d'acide (méth)acrylique,

a2) de 70 % à 95 % d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle :

- 5
- m, n, p et q sont des entiers et m, n, p sont inférieurs à 150, q est supérieur à 0 et au moins un entier parmi m, n et p est non nul,
  - R est un radical comportant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes

10

  - tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou

15

  - des groupements alkyls,
  - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, ou un groupement ionique ou ionisable tel qu'un phosphate, un phosphonate, un sulfate, un sulfonate, un carboxylique, ou encore une amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou un ammonium quaternaire, ou encore leurs

20

  - mélanges.

a3) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère différent des monomères a1) et a2), et qui est préférentiellement un ester, une amide, un éther, un monomère styrénique, un monomère cationique, un monomère sulfoné, un monomère phosphaté, et qui est très

25

préférentiellement l'acrylate d'éthyle.

16 - Formulation aqueuse selon la revendication 14 ou 15, caractérisée en ce que lesdits polymères acryliques b) de type ASE sont constitués d'acide (méth)acrylique et d'un ester de ces acides, et d'acide (méth)acrylique, d'un ester de ces acides.

- 17 - Formulation aqueuse selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisée en ce que le copolymère peigne a) et le polymère acrylique b) peuvent être obtenus par polymérisation radicalaire en solution, en émulsion directe ou inverse, en suspension ou précipitation dans des solvants, en présence de systèmes catalytiques et d'agents de transfert, ou encore par polymérisation radicalaire contrôlée et préférentiellement par polymérisation contrôlée par des nitroxydes (NMP) ou par des cobaloxymes, par polymérisation par transfert d'atome radicalaire (ATRP), par polymérisation radicalaire contrôlée par des dérivés soufrés, choisis parmi des carbamates, des dithioesters ou des trithiocarbonates (RAFT) ou des xanthates.
- 18 - Formulation aqueuse selon l'une des revendications 14 à 17, caractérisée en ce que le copolymère peigne a) et le polymère acrylique b) sont distillés, après polymérisation.
- 19 - Formulation aqueuse selon l'une des revendications 14 à 18, caractérisée en ce que le copolymère peigne a) et le polymère acrylique b) sont séparés en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques de séparation, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant préférentiellement au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.
- 20 - Formulation aqueuse selon l'une des revendications 14 à 19, caractérisée en ce que le copolymère peigne a) et le polymère acrylique b) sont totalement ou partiellement neutralisés par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'un cation monovalent ou polyvalent, lesdits agents étant choisis préférentiellement parmi l'ammoniaque ou parmi les hydroxydes et / ou oxydes de calcium, de magnésium, ou parmi les hydroxydes de sodium, de potassium, de lithium, ou parmi les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et / ou cycliques et préférentiellement la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l' amino méthyl propanol, la morpholine, et de manière préférentielle en ce que l'agent de neutralisation est choisi parmi la triéthanolamine et l'hydroxyde de sodium.
- 21 - Formulation aqueuse selon l'une des revendications 14 à 20, caractérisée en ce qu'elle est un ciment, un mortier, un béton ou un coulis, et préférentiellement un béton.

22 - Formulation aqueuse selon l'une des revendications 14 à 21, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,1 % à 2 %, préférentiellement de 0,2 % à 1 %, très préférentiellement de 0,4 % à 0,8 % en poids sec des constituants a) et b) par rapport au poids sec de liant hydraulique.

FIGURE 1 / 2

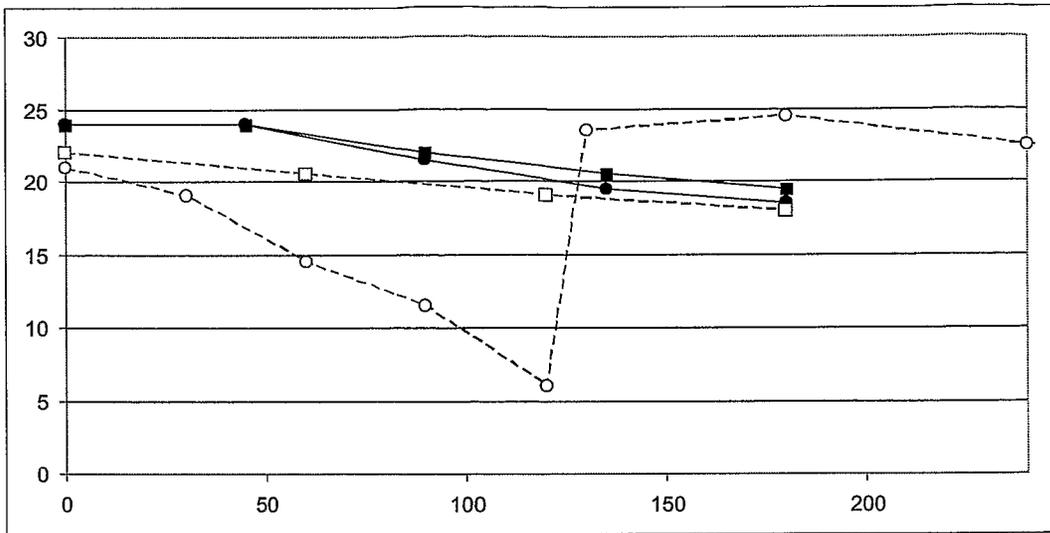
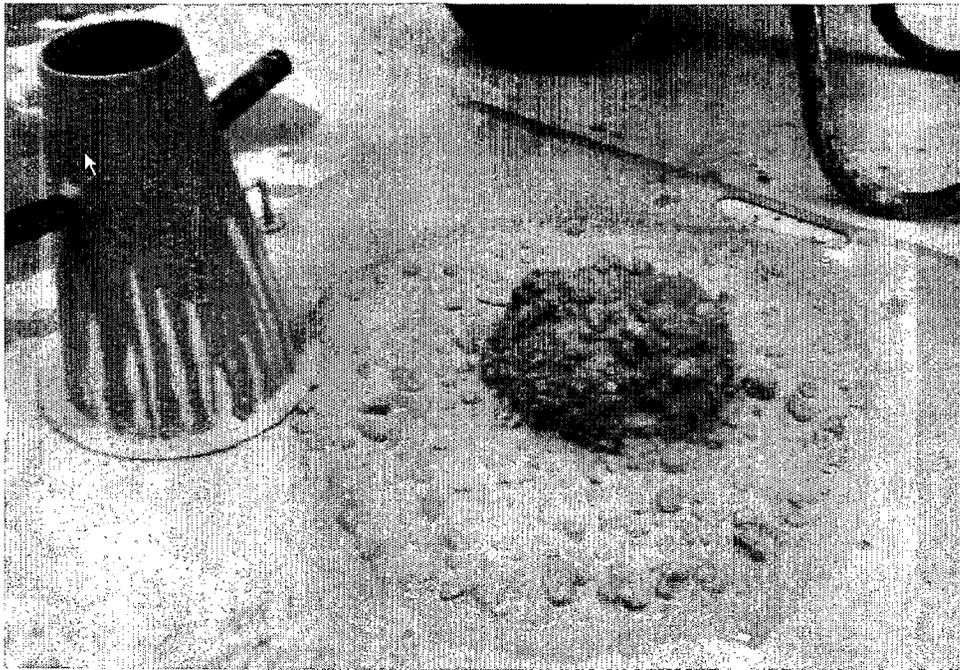


FIGURE 2 / 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2009/007589

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F265/06 C08F290/04 C04B24/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/047407 A (GRACE W R & CO [US]; JEKNAVORIAN ARA A [US]; KOYATA HIDEO [JP]; MCGUIR) 26 April 2007 (2007-04-26) cited in the application page 3, line 2 - page 4, line 10 page 6, line 3 - page 8, line 18 page 10, line 2 - page 11, line 4 page 10, line 21 - page 11, line 4 page 10, lines 13-20; examples 1-3	1-22
A	GB 2 445 285 A (SCHLUMBERGER HOLDINGS [VG]) 2 July 2008 (2008-07-02) page 2, lines 32-34 page 3, lines 26-30 page 4, line 19 - page 5, line 5 ----- -/--	1-22



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 March 2010

Date of mailing of the international search report

11/03/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Büscher, Olaf

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2009/007589

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SAKAI, E., YAMADA, K. & OHTA, A.: "Molecular Structure and Dispersion-Adsorption Mechanisms of Comb-Type Superplasticizers Used in Japan" JOURNAL OF ADVANCED CONCRETE TECHNOLOGY, vol. 1, no. 1, 2003, pages 16-25, XP002536299 the whole document -----	1-22

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2009/007589

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007047407    A	26-04-2007	AU 2006304216 A1	26-04-2007
		CA 2625836 A1	26-04-2007
		EP 1948725 A2	30-07-2008
		JP 2009517308 T	30-04-2009
		KR 20080067622 A	21-07-2008
		US 2008295741 A1	04-12-2008
GB 2445285        A	02-07-2008	BR PI0705890 A	19-08-2008
		US 2008190615 A1	14-08-2008

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2009/007589

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
 INV. C08F265/06 C08F290/04 C04B24/26

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
 C04B C08F C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2007/047407 A (GRACE W R & CO [US]; JEKNAVORIAN ARA A [US]; KOYATA HIDEO [JP]; MCGUIR) 26 avril 2007 (2007-04-26) cité dans la demande page 3, ligne 2 - page 4, ligne 10 page 6, ligne 3 - page 8, ligne 18 page 10, ligne 2 - page 11, ligne 4 page 10, ligne 21 - page 11, ligne 4 page 10, ligne 13-20; exemples 1-3 -----	1-22
A	GB 2 445 285 A (SCHLUMBERGER HOLDINGS [VG]) 2 juillet 2008 (2008-07-02) page 2, ligne 32-34 page 3, ligne 26-30 page 4, ligne 19 - page 5, ligne 5 ----- -/--	1-22

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 mars 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/03/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Büscher, Olaf

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/IB2009/007589

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>SAKAI, E., YAMADA, K. &amp; OHTA, A. :                      "Molecular Structure and                      Dispersion-Adsorption Mechanisms of                      Comb-Type Superplasticizers Used in Japan"                      JOURNAL OF ADVANCED CONCRETE TECHNOLOGY,                      vol. 1, no. 1, 2003, pages 16-25,                      XP002536299                      le document en entier                      -----</p>	1-22

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2009/007589

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2007047407	A	26-04-2007	AU 2006304216	A1 26-04-2007
			CA 2625836	A1 26-04-2007
			EP 1948725	A2 30-07-2008
			JP 2009517308	T 30-04-2009
			KR 20080067622	A 21-07-2008
			US 2008295741	A1 04-12-2008
<hr/>				
GB 2445285	A	02-07-2008	BR PI0705890	A 19-08-2008
			US 2008190615	A1 14-08-2008
<hr/>				