

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 935 140

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

08 04664

⑤① Int Cl⁸ : **C 04 B 24/06** (2006.01), C 04 B 103/22

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 21.08.08.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.02.10 Bulletin 10/08.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *W R GRACE CO CONIN — US.*

⑦② Inventeur(s) : VINCENT DANY, DANANCHE ERIC,
QUERN RALF et CHUN BYONG WA.

⑦③ Titulaire(s) : *W R GRACE CO CONIN.*

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HIRSCH ET ASSOCIES.

⑤④ RETARDATEURS DE PRISE DE SURFACE EN BETON A BASE D'ESTER.

⑤⑦ Les compositions et procédés de l'invention pour re-
tarder la prise d'une surface en béton ou d'une autre com-
position cimentaire hydratable mettent en jeu l'utilisation
d'au moins un composé ester alkylique d'acide hydroxycar-
boxylique contenu sous la forme de particules ou sous la
forme d'une phase discontinue distribuée à l'intérieur d'une
phase de support continue non aqueuse qui est applicable
par pulvérisation sous forme liquide. Le retardateur de prise
aide à obtenir un pH plus faible et à éviter les brouillards ir-
ritants durant l'application par pulvérisation du retardateur
de surface quand on le compare à des retardateurs de sur-
face contenant un acide de la technique antérieure.

FR 2 935 140 - A1



RETARDATEURS DE PRISE DE SURFACE EN BETON A BASE D'ESTER

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne le retard de prise de surfaces en béton, et en particulier des compositions de retardateur de prise de surface comprenant des composés esters alkyliques d'acides hydroxycarboxyliques solubles dans les huiles/solvants ou dispersibles dans les huiles pour béton, mortier, et autres applications de matériaux cimentaires hydratables.

CONTEXTE DE L'INVENTION

Les retardateurs de surface sont des compositions utilisées pour traiter la surface de compositions de ciment et de béton. Par exemple, le béton frais contenant des agrégats est versé et nivelé, et ensuite le retardateur est pulvérisé sous la forme d'une solution aqueuse sur la surface à raison d'environ 200 g/m². Après un certain nombre d'heures, la surface traitée peut être lavée avec un jet d'eau haute pression destiné à retirer le ciment non durci et à exposer les agrégats sur la surface.

Le brevet US 7 037 367 B2 de Mauchamp et al. décrit des compositions dans lesquelles un agent actif retardateur de surface (par exemple un composé à base d'acide contenant un acide malique, tartrique, citrique, gluconique ou heptagluconique) est mis en suspension dans un dérivé d'huile végétale tel que les mono- et di-glycérides d'acides gras en C₆-C₃₀, les esters d'acides gras en C₆-C₃₀, les alcools gras en C₆-C₃₀, les amines grasses en C₆-C₃₀, les amides gras en C₆-C₃₀, et les dérivés de tallöl. Ceci permet l'application par pulvérisation d'un revêtement de film humide qui dote l'agent actif retardateur d'une opportunité favorable pour pénétrer dans la surface du ciment afin d'attaquer efficacement le ciment.

Les présents inventeurs pensent que l'on a besoin de nouvelles compositions de retardateur de surface et de nouveaux procédés pour obtenir un pH neutre, ou au moins pour obtenir une moindre acidité, afin de minimiser les effets corrosifs de retardateurs à base d'acide et d'éviter les brouillards irritants quand le traitement par le retardateur est appliqué par pulvérisation sur le béton, tout en obtenant toujours des gravures nettes dans la surface du béton.

Un objectif de la présente invention consiste à mettre à disposition ces nouvelles compositions et nouveaux procédés.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne en premier lieu une composition pour retarder la prise de la surface d'un béton ou d'un autre matériau cimentaire hydratable, comprenant au moins un composé ester alkylique d'acide hydroxycarboxylique soluble dans les

huiles/solvants ou dispersible dans les huiles, présent sous la forme de particules ou sous la forme d'une phase liquide discontinue distribuée à l'intérieur d'une phase de support continue non aqueuse qui peut être applicable par pulvérisation sous forme liquide.

5 Selon un mode de réalisation, ledit au moins un composé ester alkylique d'acide hydroxycarboxylique soluble dans les huiles/solvants ou dispersible dans les huiles est choisi dans le groupe constitué par les esters alkyliques ayant un groupe α -hydroxycarbonyle et/ou les esters alkyliques d'acide hydroxycarboxylique.

Selon un mode de réalisation, ledit au moins un composé ester alkylique
10 d'acide hydroxycarboxylique soluble dans les huiles/solvants ou dispersible dans les huiles est choisi dans le groupe constitué par un ester alkylique d'acide citrique, un ester alkylique d'acide tartrique, un ester alkylique d'acide malique, un ester alkylique d'acide gallique, un ester alkylique d'acide glycolique, un ester alkylique d'acide gluconique, un ester alkylique d'acide lactique, un ester alkylique d'acide
15 mandélique, un ester alkylique d'acide salicylique, et un ester alkylique d'acide 4-hydroxybutanoïque.

Selon un mode de réalisation, ledit au moins un composé ester alkylique d'acide hydroxycarboxylique soluble dans les huiles/solvants ou dispersible dans les huiles est un ester alkylique d'acide citrique.

20 Selon un mode de réalisation, ledit ester alkylique d'acide citrique est le citrate de triéthyle.

Selon un mode de réalisation, ledit au moins un composé ester alkylique d'acide hydroxycarboxylique soluble dans les huiles/solvants ou dispersible dans les huiles est un ester alkylique d'acide tartrique.

25 Selon un mode de réalisation, ledit ester alkylique d'acide tartrique est le tartrate de diéthyle.

Selon un mode de réalisation, ledit au moins un composé ester alkylique d'acide hydroxycarboxylique est un mélange de citrate de triéthyle et de tartrate de diéthyle.

30 Selon un mode de réalisation, la composition comprend en outre : (A) au moins une charge choisie dans le groupe constitué par le carbonate de calcium, le dioxyde de silicium, le sable, le mica, le talc, l'argile, le sulfate de baryum, l'aluminosilicate de sodium, l'alumine, le carbonate de baryum, la dolomite, le carbonate de magnésium, l'oxyde de magnésium, le kieselguhr (terre de diatomées)
35 ou un de leurs mélanges ; (B) au moins un additif choisi dans le groupe constitué par un pigment, un colorant, ou une teinture, comprenant du dioxyde de titane, de l'oxyde de fer, de l'oxyde de chrome, de l'oxyde de cobalt, de l'oxyde de zinc, du noir de carbone, ou un de leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, ladite phase de support continue non aqueuse comprend un solvant à base de pétrole, une huile végétale, une huile animale, une huile minérale, ou un mélange ou dérivé des précédents.

5 Selon un mode de réalisation, ledit au moins un composé ester alkylique d'acide hydroxycarboxylique comprend du tartrate de diéthyle, du citrate de triéthyle, ou un de leurs mélanges, présent sous la forme de particules solides qui sont dispersées dans une huile végétale.

Selon un mode de réalisation, ladite huile végétale est l'huile de colza ; et ladite composition comprend en outre du dioxyde de titane.

10 Selon un mode de réalisation, la composition comprend en outre un retardateur de prise conventionnel.

L'invention a également pour objet un procédé pour retarder la prise de surface d'un béton, comprenant l'application par pulvérisation de la composition telle que décrite ci-dessus sur la surface d'un béton ou mortier ou d'un autre matériau
15 cimentaire hydratable de façon à retarder la prise de celle-ci ; et ensuite le retrait d'une partie de la surface dudit matériau cimentaire sur laquelle ladite composition de retardateur a été appliquée, par pulvérisation d'un jet d'eau pour retirer la partie retardée du matériau de surface.

L'invention a également pour objet un procédé pour retarder la prise de
20 surface d'un béton, comprenant l'application par pulvérisation de la composition telle que décrite ci-dessus sur un moule à béton, le versement du béton dans le moule, et ensuite le démoulage du béton moulé hors du moule.

Ainsi, la présente invention met à disposition une nouvelle composition de retardateur de surface comprenant au moins un composé ester alkylique d'acide
25 hydroxycarboxylique soluble dans les huiles/solvants ou dispersible dans les huiles, présent sous la forme de particules ou sous la forme d'une phase liquide discontinue, distribué à l'intérieur d'une phase de support non aqueuse continue qui est applicable par pulvérisation sous forme liquide.

Des exemples de composés esters alkyliques d'acides hydroxycarboxyliques
30 de l'invention peuvent être choisis dans le groupe constitué par un ester alkylique d'acide citrique, un ester alkylique d'acide tartrique, un ester alkylique d'acide malique, un ester alkylique d'acide gallique, un ester alkylique d'acide glycolique, un ester alkylique d'acide gluconique, un ester alkylique d'acide lactique, un ester alkylique d'acide mandélique, un ester alkylique d'acide salicylique, et un ester
35 alkylique d'acide 4-hydroxybutanoïque.

Des composés esters alkyliques d'acides hydroxycarboxyliques préférés de l'invention ont des groupes α -hydroxycarbonyle d'ester alkylique d'acide hydroxycarboxylique. On préfère tout spécialement les esters alkyliques d'acide

citrique (par exemple le citrate de triéthyle) et les esters alkyliques d'acide tartrique (par exemple le tartrate de diéthyle).

La phase liquide de support huile/support ou huile/solvant non aqueuse continue peut comprendre un solvant à base de pétrole, une huile végétale, une huile animale, ou un de leurs mélanges ou dérivés.

Des exemples de procédés de l'invention comprennent l'application par pulvérisation desdites nouvelles compositions de retardateur de surface sur une surface en béton ou mortier ou en un autre matériau cimentaire hydratable, de façon à retarder son durcissement. La partie de la surface dudit matériaux cimentaire sur laquelle ladite composition de retardateur a été appliquée peut ensuite être retirée par pulvérisation d'un jet d'eau destiné à retirer la partie retardée du matériau de surface. Les compositions peuvent aussi être appliquées sur des moules à béton avant que la composition de béton soit versée dans les moules, et utilisées en tant que revêtements de démoulage.

On pense que la présente invention offre des avantages par rapport à la technique antérieure, du fait qu'elle permet une valeur de pH moins acide. Un autre avantage, lorsque le composant retardateur à base d'ester est utilisé sous forme de poudre solide, est que les particules de retardateur peuvent être plus faciles à incorporer dans le support liquide applicable par pulvérisation dans le procédé de fabrication, parce que la matière première peut être obtenue en particules solides qui ne requièrent pas une étape de broyage demandant du temps.

En outre, on pense que les composés retardateurs de surface à base d'ester alkylique d'acide hydroxycarboxylique de l'invention fonctionnent avec une activité améliorée lorsque le pH de la composition de béton augmente, en conférant ainsi une capacité d'effet de retard "latente" dont on pense qu'elle permet d'obtenir des gravures plus nettes dans le matériau de béton.

Des retardateurs de prise, pigments, charges, et autres ingrédients conventionnels, peuvent être mélangés dans la composition de retardateur de prise, selon ce qui est souhaité.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention sont décrits plus en détail ci-après.

DESCRIPTION DETAILLEE DE MODES DE REALISATION

On comprend que les termes "ciment" et "composition cimentaire" (qui sont synonymes de "composition de ciment"), tels qu'utilisés ici, se réfèrent à des pâtes, mortiers, et compositions de béton, comprenant un liant de type ciment hydratable. Les termes "pâte", "mortier" et "béton" sont des termes de la technique : les "pâtes"

$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$) ; un ester alkylique d'acide mandélique (l'acide mandélique peut être représenté par la formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}$) ; un ester alkylique d'acide salicylique (l'acide salicylique peut être représenté par la formule $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$) ; et un ester alkylique d'acide 4-hydroxybutanoïque.

5 Comme mentionné précédemment, les composés retardateurs de surface de type ester alkylique préférés de l'invention comprennent les esters citrates, tartrates, ou leurs mélanges. Les inventeurs pensent qu'un certain nombre d'esters citrates et tartrates sont disponibles dans le commerce et sont utilisables dans l'invention. Par exemple, le citrate de méthyle et le tartrate de méthyle, le citrate d'éthyle et le tartrate
10 d'éthyle, et le citrate de butyle et le tartrate de butyle, sont disponibles dans le commerce. Sont également disponibles le citrate d'acétyltributyle et le tartrate de dibenzyle.

Etant donné le fait que les esters peuvent être décomposés par l'environnement alcalin du ciment dans le béton, la forme éthyle (par exemple citrate
15 d'éthyle, tartrate d'éthyle) fait partie de ceux que l'on préfère le plus.

Les compositions contenant un ester alkylique d'acide hydroxycarboxylique de l'invention sont solubles dans les huiles/solvants et/ou dispersibles dans les huiles. En d'autres termes, elles devraient être compatibles avec le liquide support huileux ou huile/solvant liquide non aqueux de façon à pouvoir y être dissoutes et/ou être
20 supportées sous la forme de particules solides dispersées dans la phase de support continue non aqueuse qui est applicable par pulvérisation sous la forme d'un liquide.

La phase liquide continue qui fonctionne comme un support ou solvant peut être à base de pétrole ou dériver d'huile végétale, d'huile animale, ou d'une huile minérale, ou d'un de leurs dérivés, et est de préférence applicable par pulvérisation à
25 température ambiante. La quantité de liquide de support huileux continu (par exemple, d'huile végétale) ou de solvant huileux (par exemple, de résine de pétrole) est de préférence de 1 à 98 % du poids total de la composition de retardateur de surface applicable sous forme liquide, plus préférentiellement de 25 à 92 % du poids total de la composition, et de façon encore plus préférentielle de 50 à 90 % du poids
30 total de la composition.

La quantité totale de composant retardateur de surface de type ester alkylique dispersé, dissous ou autrement distribué à l'intérieur de la phase de support liquide continue, y compris n'importe quels autres composés couramment utilisés avec les retardateurs de surface (par exemple les pigments et charges) est de préférence
35 présente à raison de 1 % à 20 % du poids total de la composition.

Dans le cas où les supports liquides ou les solvants à base de pétrole ne sont pas souhaités d'un point de vue environnemental, on peut employer des supports liquides à base d'huile minérale ou à base d'huile végétale, comme décrit dans le

sont des mélanges composés d'un liant de type ciment hydratable (habituellement, mais pas exclusivement, de ciment Portland, ciment de maçonnerie, ou ciment de mortier, et ce liant peut aussi contenir du calcaire, de la chaux hydratée, des cendres volantes, du laitier de haut fourneau granulé, des pouzzolanes, et de la silice fumée ou d'autres matériaux couramment incorporés dans ces ciments) et d'eau ; les "mortiers" sont des pâtes contenant en plus un agrégat fin (par exemple du sable) et les "bétons" sont des mortiers contenant en plus un agrégat grossier (par exemple du gravier broyé, de la pierre). Les compositions cimentaires utilisées dans cette invention peuvent être formées par mélange de quantités requises de certains matériaux (par exemple un ciment hydratable, de l'eau, et un agrégat fin et/ou grossier, selon ce qui peut être applicable pour la préparation de la composition de ciment particulière qui est formée.

Tous les pourcentages de composants décrits ou revendiqués ici s'entendent par rapport au poids total de la composition, sauf mention contraire.

Comme résumé ci-dessus, un exemple de composition de retardateur de surface de l'invention comprend au moins un composé ester alkylique d'acide hydroxycarboxylique, y compris les esters partiels et/ou totaux (un ester total signifie que toutes ses fonctions hydroxy sont estérifiées), qui est soluble dans les huiles/solvants ou dispersible dans les huiles. De préférence, bien que ce ne soit pas nécessaire, ces esters alkyliques peuvent être insolubles dans l'eau à la température ambiante, et avoir au moins un ou plusieurs groupes acides carboxyliques terminaux ($-\text{COOH}$). On préfère tout spécialement les esters alkyliques ayant un groupe α -hydroxycarbonyle $[-\text{CR}-(\text{OH})-\text{C}(=)-]$ ou un ester alkylique d'acide hydroxycarboxylique.

Des exemples de composés esters alkyliques d'acides hydroxycarboxyliques que l'on pense être utilisables dans l'invention sont choisis dans le groupe constitué par un ester alkylique d'acide citrique (l'acide citrique est par ailleurs connu sous le nom d'acide 2-hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylique, $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) ; un ester alkylique d'acide tartrique (l'acide tartrique est par ailleurs connu sous le nom d'acide dihydroxysuccinique, $\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$) ; un ester alkylique d'acide malique (l'acide malique est par ailleurs connu sous le nom d'acide hydroxysuccinique, $\text{COOHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) ; un ester alkylique d'acide gallique (l'acide gallique est par ailleurs connu sous le nom d'acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$) ; un ester alkylique d'acide glycolique (l'acide glycolique est par ailleurs connu sous le nom d'acide hydroxyacétique, CH_2OHCOOH) ; un ester alkylique d'acide gluconique (l'acide gluconique peut être représenté par la formule $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$) ; un ester alkylique d'acide lactique (l'acide lactique peut être représenté par la formule

brevet US N° 7 037 367 B2 de Mauchamp et al. Telle que définie ici, l'expression "huile végétale" signifie un produit (qu'il soit sous forme de liquide, de pâte ou de solide) extrait à partir des semences, fruits ou noix de plantes et arbres à sève (comme la sève d'hévéa, l'érable, les ligninesulfonates, la sève de pin). On considère
5 généralement que les huiles végétales sont constituées d'un mélange de glycérides mixtes (voir par exemple le Hawley's Condensed Chemical Dictionary, Ed. N. Irving Sax, Richard J. Lewis, Sr., 11ème Ed. (Von Nostrand Reinhold Company, New York 1987), page 1219). Les huiles végétales comprennent, mais sans s'y limiter : huile de colza, huile de tournesol, huile de soja, huile de ricin, huile d'arachide, huile de
10 pépins de raisin, huile de maïs (par exemple, ceci incluant l'huile de germe de maïs), huile de canola, huile de coco, huile de lin, huile de sésame, huile d'olive, huile de palme, huile d'amande, huile d'avocat, huile d'abrasin, huile de cacao, huile de carthame, huile de chanvre, huile de noix, huile de pavot, huile d'oiticaca (par exemple obtenue par expression à partir des semences de l'arbre brésilien oiticaca,
15 Licania rigida), huile de palmiste, huile de périlla, huile de pécan, huile de tung, et huile de pin. Si on utilise de l'huile de colza, celle-ci peut être présente en une quantité de 50 % ou plus du poids total de la composition.

Par exemple, un exemple de composition de l'invention comprend du tartrate de diéthyle ou du citrate de triéthyle en tant que composés à base d'ester d'acide
20 hydroxycarboxylique préférés, et l'un ou l'autre de ceux-ci, ou les deux, peuvent éventuellement être combinés avec un retardateur conventionnel, tel qu'un sucre (par exemple gluconate, saccharose) et dispersés dans une huile végétale, telle que l'huile de colza, le rapport retardateur/huile pouvant être de 10/90 à 90/10 et plus préférentiellement de 20/80 à 80/20, par rapport au poids total de la composition.

25 Dans d'autres modes de réalisation, un dérivé d'huile végétale pour disperser les agents actifs retardateurs peut être choisi dans le groupe constitué par les mono- et di-glycérides d'acides gras en C_6-C_{30} , les esters d'acides gras en C_6-C_{30} , les composés éthoxylés d'acides gras en C_6-C_{30} , les alcools gras en C_6-C_{30} , les amines grasses en C_6-C_{30} , les amides gras en C_6-C_{30} , et les dérivés de tallöl.

30 Comme noté par Mauchamp et al., la liste des dérivés potentiels d'huiles végétales et d'huiles animales que l'on pense être utiles pour les propos de la présente invention est plutôt étendue. Un exemple de liste est présenté dans la demande de brevet mondial N° WO 85/05066 (numéro de publication internationale) de Nielsen et al., la demande de brevet international N° PCT/CK85/00043, à partir de la page
35 16 ; et on pense aussi qu'ils conviennent pour disperser ou autrement supporter le composant retardateur de prise à base d'ester d'acide hydroxycarboxylique de la présente invention.

Les dérivés comprennent l'acétate d'hexyle, l'acétate de 2-éthylhexyle, l'acétate d'octyle, l'acétate d'isooctyle, l'acétate de cétyle, l'acétate de dodécyle, l'acétate de tridécyle ; le butyrate de butyle, le butyrate d'isobutyle, l'isobutyrate d'amyle, le butyrate d'hexyle, le butyrate d'heptyle, le butyrate d'isoheptyle, le butyrate d'octyle, le butyrate d'isooctyle, le butyrate de 2-éthylhexyle, le butyrate de nonyle, le butyrate d'isononyle, le butyrate de cétyle, le butyrate d'isocétyle ; l'hexanoate d'éthyle, l'hexanoate de propyle, l'hexanoate d'isopropyle, l'hexanoate de butyle, l'hexanoate d'isobutyle, l'hexanoate d'amyle, l'hexanoate d'hexyle, l'hexanoate d'heptyle, l'hexanoate d'isoheptyle, l'hexanoate d'octyle, l'hexanoate de 2-éthylhexyle, l'hexanoate de nonyle, l'hexanoate d'isononyle, l'hexanoate de cétyle, l'hexanoate d'isocétyle ; l'octanoate de méthyle, l'octanoate d'éthyle, l'octanoate de propyle, l'octanoate d'isopropyle, l'octanoate de butyle, l'octanoate d'isobutyle, l'octanoate d'amyle, l'octanoate d'hexyle, l'octanoate d'heptyle, l'octanoate d'isoheptyle, l'octanoate d'octyle, l'octanoate d'isooctyle, l'octanoate de 2-éthylhexyle, l'octanoate de nonyle, l'octanoate d'isononyle, l'octanoate de cétyle, l'octanoate d'isocétyle ; le 2-éthylhexanoate de méthyle, le 2-éthylhexanoate d'éthyle, le 2-éthylhexanoate de propyle, le 2-éthylhexanoate d'isopropyle, le 2-éthylhexanoate de butyle, le 2-éthylhexanoate d'isobutyle, le 2-éthylhexanoate d'isoamyle, le 2-éthylhexanoate d'hexyle, le 2-éthylhexanoate d'heptyle, le 2-éthylhexanoate d'isoheptyle, le 2-éthylhexanoate d'octyle, le 2-éthylhexanoate d'isooctyle, le 2-éthylhexanoate de 2-éthylhexyle, le 2-éthylhexanoate de nonyle, le 2-éthylhexanoate d'isononyle, le 2-éthylhexanoate de cétyle, le 2-éthylhexanoate d'isocétyle ; le décanoate de méthyle, le décanoate d'éthyle, le décanoate de propyle, le décanoate d'isopropyle, le décanoate de butyle, le décanoate d'isobutyle, le décanoate d'isoamyle, le décanoate d'hexyle, le décanoate d'heptyle, le décanoate d'isoheptyle, le décanoate d'octyle, le décanoate d'isooctyle, le décanoate de 2-éthylhexyle, le décanoate de nonyle, le décanoate d'isononyle, le décanoate de cétyle, le décanoate d'isocétyle ; le laurate de méthyle, le laurate d'éthyle, le laurate de propyle, le laurate d'isopropyle, le laurate de butyle, le laurate d'isobutyle, le laurate d'isoamyle, le laurate d'hexyle, le laurate d'heptyle, le laurate d'isoheptyle, le laurate d'octyle, le laurate d'isooctyle, le laurate de 2-éthylhexyle, le laurate de nonyle, le laurate d'isononyle, le laurate de cétyle, le laurate d'isocétyle ; l'oléate d'éthyle, l'oléate de propyle, l'oléate d'isopropyle, l'oléate de butyle, l'oléate d'isobutyle, l'oléate d'isoamyle, l'oléate d'hexyle, l'oléate d'heptyle, l'oléate d'isoheptyle, l'oléate d'octyle, l'oléate d'isooctyle, l'oléate de 2-éthylhexyle, l'oléate de nonyle, l'oléate d'isononyle, l'oléate de cétyle, l'oléate d'isocétyle ; le succinate de diéthyle, le succinate de dipropyle, le succinate de diisopropyle, le succinate de dibutyle, le succinate de diisobutyle, le succinate de diisoamyle, le succinate de dihexyle, le

succinate de diheptyle, le succinate de diisoheptyle, le succinate de dioctyle, le succinate de diisooctyle, le succinate de di-2-éthylhexyle, le succinate de dinonyl, le succinate de diisononyl, le succinate de dicétyl, le succinate de diisocétyl ; l'adipate de diméthyle, l'adipate de diéthyle, l'adipate de dipropyle, l'adipate de diisopropyle, l'adipate de dibutyle, l'adipate de diisobutyle, l'adipate de diisoamyle, l'adipate de dihexyle, l'adipate de diheptyle, l'adipate de diisoheptyle, l'adipate de dioctyle, l'adipate de diisooctyle, l'adipate de di-2-éthylhexyle, l'adipate de dinonyl, l'adipate de diisononyl, l'adipate de dicétyl, l'adipate de diisocétyl ; le myristate d'isopropyle, le myristate d'isobutyle, le myristate de butyle, le myristate d'amyle, le myristate d'hexyle, le myristate d'heptyle, le myristate d'isoheptyle, le myristate d'octyle, le myristate de 2-éthylhexyle, le myristate de nonyle, le myristate d'isononyl, le myristate de cétyl, le myristate d'isocétyl ; le palmitate d'isopropyle, le palmitate d'isobutyle, le palmitate de butyle, le palmitate d'amyle, le palmitate d'hexyle, le palmitate d'heptyle, le palmitate d'isoheptyle, le palmitate d'octyle, le palmitate de 2-éthylhexyle, le palmitate de nonyle, le palmitate d'isononyl, le palmitate de cétyl, le palmitate d'isocétyl ; le stéarate d'isopropyle, le stéarate d'isobutyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'amyle, le stéarate d'hexyle, le stéarate d'heptyle, le stéarate d'isoheptyle, le stéarate d'octyle, le stéarate de 2-éthylhexyle, le stéarate de nonyle, le stéarate d'isononyl, le stéarate de cétyl, et le stéarate d'isocétyl.

Les huiles végétales utiles dans l'invention peuvent être des huiles essentielles. Le terme "essentiels" signifie et se réfère à des huiles qui contiennent l'odeur ou flaveur caractéristique (c'est-à-dire l'essence) de la fleur ou du fruit d'origine. Une huile essentielle est habituellement obtenue par distillation à la vapeur des fleurs ou feuilles ou pressage à froid de la peau ou d'autres parties (par exemple tige, fleur, rameaux, etc.). Des exemples d'huiles essentielles comprennent celles d'orange, de pamplemousse, de citron, d'agrumes, et de pin.

Dans d'autres exemples de compositions de retardateur de surface de l'invention, le composé retardateur de prise à base d'ester d'acide hydroxycarboxylique peut être dispersé dans une huile animale ou son dérivé, que l'on peut utiliser à la place de ou en combinaison avec une huile végétale ou son dérivé. L'expression "huile animale" se réfère à un produit (qu'il soit sous forme d'huile, de cire ou de solide) obtenu à partir d'une substance animale quelconque, telle que l'os ou un autre composant du corps. Des exemples comprennent l'huile de lard, l'huile d'os, l'huile de hareng, l'huile de foie de morue, l'huile de pied de bœuf, l'huile de sardine, l'huile de lanoline, l'huile de poisson, l'huile de suint, l'huile de suif, et la cire d'abeille. Les dérivés d'huiles animales contiennent de préférence des mono- et di-glycérides d'acides gras en C₆-C₃₀, des esters d'acides gras en C₆-C₃₀,

des composés éthoxylés d'acides gras en C_6-C_{30} , des alcools gras en C_6-C_{30} , des amines grasses en C_6-C_{30} , des amides gras en C_6-C_{30} , et des dérivés de tallöl (voir aussi la liste présentée ci-dessus à propos des dérivés d'huile végétale).

On envisage également l'emploi à diverses fins de mélanges d'huile animale
5 et d'huile végétale. Par exemple, on peut utiliser l'huile de pin pour couvrir ou masquer l'odeur de l'huile de suint. Un exemple de composition de retardateur de surface pourrait comprendre 40 % d'ester méthylique de tournesol, 25 % d'huile de suint, 9 % de saccharose, 2 % d'oxyde de fer, 22 % de kieselguhr et 2 % d'huile de pin, tous les pourcentages étant basés sur le poids total de la composition.

10 Dans d'autres exemples de compositions de retardateur de surface, les agents actifs retardateurs peuvent être dispersés dans deux ou plus de deux huiles végétales différentes. Ainsi, par exemple, les agents actifs peuvent être dispersés ou autrement distribués dans une phase de support huileuse continue comprenant une huile végétale ainsi qu'un dérivé d'huile végétale. La ou les huiles végétales et/ou huiles
15 animales fonctionnent de préférence comme une phase de support continue à l'intérieur de laquelle vont être mis en suspension ou autrement distribués un ou plusieurs agents actifs retardateurs dispersés dans celle-ci sous la forme d'une phase discontinue.

Dans encore d'autres exemples de compositions de retardateur de surface, le
20 ou les retardateurs de prise à base d'ester peuvent être combinés avec un ou plusieurs retardateurs de prise conventionnels (par exemple le gluconate de sodium) dans une ou plusieurs huiles.

On peut aussi employer des solvants et résines de pétrole pour mettre en solution ou suspension les retardateurs de surface, et ceux-ci peuvent être utilisés
25 seuls ou en combinaison avec les huiles végétales, huiles minérales et/ou huiles animales susmentionnées.

Dans d'autres exemples de compositions de retardateur de surface de l'invention, on peut incorporer des composés facultatifs, tels que des charges, y compris le carbonate de calcium, le dioxyde de silicium, le sable, le mica, le talc,
30 l'argile (par exemple le kaolin), le sulfate de baryum, les aluminosilicates de sodium, l'alumine, le carbonate de baryum, la dolomite (qui est un carbonate de calcium et magnésium, $CaMg(CO_3)_2$), le carbonate de magnésium, l'oxyde de magnésium, le kieselguhr (terre de diatomées), ou un mélange de n'importe lesquels des précédents. La teneur totale en charge peut être par exemple de 0 à 50 % par rapport au poids
35 total de la composition de retardateur de surface.

Encore d'autres exemples de compositions de retardateur de surface de l'invention peuvent aussi contenir un ou plusieurs pigments, colorants ou teintures, tels que le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome, l'oxyde de cobalt,

l'oxyde de zinc, le noir de carbone, ou d'autres pigments ou colorants, en une quantité de 0 à 30 % du poids total de la composition. Il est souhaitable d'employer au moins un pigment, colorant ou teinture de façon qu'un applicateur puisse confirmer visuellement, par exemple durant une application par pulvérisation, qu'une surface
5 cimentaire ciblée particulière a été traitée avec la composition de retardateur de surface.

D'autres exemples de compositions de retardateur de surface de l'invention peuvent de plus contenir d'autres composants, tels que le sorbitol, l'acide borique (ou son sel), les alkylphosphates, les protéines, et la caséine. On peut utiliser ces autres
10 composants pour affecter diverses propriétés des compositions de retardateur de surface, telles que la rhéologie, la viscosité, et/ou la tension de surface. Par conséquent, d'autres modes de réalisation comprennent un ou plusieurs modificateurs de rhéologie et/ou modificateurs de viscosité.

Des exemples de procédés de l'invention comprennent l'application d'un
15 revêtement des compositions de retardateur de surface sur une surface de matériau cimentaire hydratable, comme le béton. La composition peut être appliquée au rouleau mais est de préférence directement appliquée par pulvérisation sur la surface devant être traitée. Ensuite, la partie de surface traitée peut être éliminée par lavage, au moyen d'un nettoyeur à pression ou d'une buse, afin que soit révélée une partie
20 décapée sous la partie de surface retirée traitée.

Des exemples de procédés de l'invention comprennent aussi l'application d'un revêtement de la composition de retardateur de surface sur l'intérieur d'un moule à béton, l'opération consistant à verser du béton dans le moule, et ensuite à retirer le béton moulé du moule.

25 Bien que l'on décrive ici l'invention en utilisant un nombre limité de modes de réalisation, ces modes de réalisation spécifiques ne sont pas destinés à limiter le cadre de l'invention tel que par ailleurs décrit et revendiqué ici. Il existe des modifications et variantes des modes de réalisation décrits. De façon plus spécifique, les exemples qui suivent sont présentés à titre d'illustration spécifique de modes de
30 réalisation de l'invention revendiquée. Il faut comprendre que l'invention n'est pas limitée aux détails spécifiques présentés dans les exemples. Tous les pourcentages et parties dans les exemples, ainsi que dans le reste de la description, sont des pourcentages en poids, sauf mention contraire.

En outre, toute plage de nombres indiquée dans la description ou les
35 revendications, par exemple représentant un ensemble particulier de propriétés, d'unités de mesure, de conditions, d'états physiques ou de pourcentages, est destinée à incorporer littéralement, expressément à titre de référence ou autre, tout nombre se trouvant à l'intérieur de cette plage, y compris tout sous-ensemble de nombres à

l'intérieur d'une quelconque plage ainsi indiquée. Par exemple, à chaque fois qu'une plage numérique ayant une limite inférieure RL et une limite supérieure RU est décrite, tout nombre R se trouvant à l'intérieur de la plage est spécifiquement décrit. En particulier, sont spécifiquement décrits les nombres R suivants à l'intérieur de la

5 plage : $R = RL + k \cdot (RU - RL)$, où k est une variable située dans la plage allant de 1 % à 100 % par incrément de 1 %, par exemple k vaut 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, ..., 50 %, 51 %, 52 %, ..., 95 %, 96 %, 97 %, 98 %, 99 % ou 100 %. De plus, toute plage numérique représentée par deux valeurs quelconques de R, comme calculé ci-dessus, est également spécifiquement décrite.

10

Exemple 1

On prépare une composition applicable par pulvérisation, à utiliser pour retarder la prise d'une surface en béton, ayant la formulation suivante : 50,5 % d'huile de colza, 40 % d'ester méthylique d'huile de colza, 6 % de tartrate de diéthyle, 3 % de

15 dioxyde de titane et 0,5 % de silice fumée. On obtient cette formulation sans avoir à broyer de quelconques matériaux particuliers, comme cela serait le cas si les formes acides (citrique, tartrique) étaient employées. On applique cette composition par pulvérisation à température ambiante sur du béton frais à raison de 200 grammes par mètre carré. On observe que la composition se comporte de façon satisfaisante quand

20 on la compare à l'utilisation des formes acides, et offre comme avantage que le brouillard découlant de la pulvérisation ne s'avère pas être irritant.

25 Exemple 2

La formulation suivante s'avère être bien utilisable pour pulvériser la surface intérieure d'une forme (moule à béton) : 30 % de colophane, 48 % de solvant hydrocarboné (plage d'ébullition : 100–160°C), 10 % de citrate de triéthyle, 4 % de

30 dioxyde de titane et 8 % de silice précipitée. Après dissolution de la colophane dans le solvant hydrocarboné, on disperse le reste de la formulation à grande vitesse au moyen d'un mélangeur, mais aucun broyage n'est requis. On observe que cette formulation se comporte bien en tant que retardateur de surface dans le moule à béton. L'utilisation d'acide citrique à la place de citrate de triéthyle aurait requis une

procédure de broyage.

35

Exemple 3

On formule une composition de retardateur de surface en utilisant un agent retardateur de surface à base d'ester supporté dans un solvant à base de pétrole. On

combine les composants suivants en utilisant les températures suivantes et en les quantités suivantes : 48 % de solvant aliphatique (point d'ébullition 140–160°C), 23 % de résine de pétrole (point de solidification 125°C), 7 % de mica micronisé, 2,4 % de dioxyde de titane, 10 % de talc micronisé, et 8 % de citrate de triéthyle.

- 5 Les exemples et modes de réalisation qui précèdent n'ont été présentés qu'à des fins d'illustration uniquement et ne sont pas destinés à limiter le cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Composition pour retarder la prise de la surface d'un béton ou d'un autre matériau cimentaire hydratable, comprenant :
 - 5 au moins un composé ester alkylique d'acide hydroxycarboxylique soluble dans les huiles/solvants ou dispersible dans les huiles, présent sous la forme de particules ou sous la forme d'une phase liquide discontinue distribuée à l'intérieur d'une phase de support continue non aqueuse qui peut être applicable par pulvérisation sous forme liquide.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit au moins un composé ester alkylique d'acide hydroxycarboxylique soluble dans les huiles/solvants ou dispersible dans les huiles est choisi dans le groupe constitué par les esters alkylés ayant un groupe α -hydroxycarbonyle et/ou les esters alkylés d'acide hydroxycarboxylique.
- 15 3. Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit au moins un composé ester alkylique d'acide hydroxycarboxylique soluble dans les huiles/solvants ou dispersible dans les huiles est choisi dans le groupe constitué par un ester alkylique d'acide citrique, un ester alkylique d'acide tartrique, un ester alkylique d'acide malique, un ester alkylique d'acide gallique, un ester alkylique d'acide glycolique, un ester alkylique d'acide gluconique, un ester alkylique d'acide lactique, un ester alkylique d'acide mandélique, un ester alkylique d'acide salicylique, et un ester alkylique d'acide 4-hydroxybutanoïque.
- 20 4. Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit au moins un composé ester alkylique d'acide hydroxycarboxylique soluble dans les huiles/solvants ou dispersible dans les huiles est un ester alkylique d'acide citrique.
- 25 5. Composition selon la revendication 4, dans laquelle ledit ester alkylique d'acide citrique est le citrate de triéthyle.
- 30 6. Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit au moins un composé ester alkylique d'acide hydroxycarboxylique soluble dans les huiles/solvants ou dispersible dans les huiles est un ester alkylique d'acide tartrique.
- 35 7. Composition selon la revendication 6, dans laquelle ledit ester alkylique d'acide tartrique est le tartrate de diéthyle.

8. Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit au moins un composé ester alkylique d'acide hydroxycarboxylique est un mélange de citrate de triéthyle et de tartrate de diéthyle.

5

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, comprenant en outre : (A) au moins une charge choisie dans le groupe constitué par le carbonate de calcium, le dioxyde de silicium, le sable, le mica, le talc, l'argile, le sulfate de baryum, l'aluminosilicate de sodium, l'alumine, le carbonate de baryum, la dolomite,
10 le carbonate de magnésium, l'oxyde de magnésium, le kieselguhr (terre de diatomées) ou un de leurs mélanges ; (B) au moins un additif choisi dans le groupe constitué par un pigment, un colorant, ou une teinture, comprenant du dioxyde de titane, de l'oxyde de fer, de l'oxyde de chrome, de l'oxyde de cobalt, de l'oxyde de zinc, du noir de carbone, ou un de leurs mélanges.

15

10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, dans laquelle ladite phase de support continue non aqueuse comprend un solvant à base de pétrole, une huile végétale, une huile animale, une huile minérale, ou un mélange ou dérivé des précédents.

20

11. Composition selon l'une des revendications 1 à 10, dans laquelle ledit au moins un composé ester alkylique d'acide hydroxycarboxylique comprend du tartrate de diéthyle, du citrate de triéthyle, ou un de leurs mélanges, présent sous la forme de particules solides qui sont dispersées dans une huile végétale.

25

12. Composition selon la revendication 11, dans laquelle ladite huile végétale est l'huile de colza ; et ladite composition comprend en outre du dioxyde de titane.

30

13. Composition selon l'une des revendications 1 à 12, comprenant en outre un retardateur de prise conventionnel.

14. Procédé pour retarder la prise de surface d'un béton, comprenant l'application par pulvérisation de la composition selon l'une des revendications 1 à
35 13 sur la surface d'un béton ou mortier ou d'un autre matériau cimentaire hydratable de façon à retarder la prise de celle-ci ; et ensuite le retrait d'une partie de la surface dudit matériau cimentaire sur laquelle ladite composition de retardateur a été

appliquée, par pulvérisation d'un jet d'eau pour retirer la partie retardée du matériau de surface.

15. Procédé pour retarder la prise de surface d'un béton, comprenant
- 5 l'application par pulvérisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 13 sur un moule à béton, le versement du béton dans le moule, et ensuite le démoulage du béton moulé hors du moule.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 713060
FR 0804664

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2006/289387 A1 (LOMBARDI JOHN L [US]) 28 décembre 2006 (2006-12-28) * alinéas [0019], [0027], [0029], [0050] *	1-4,6,10	C04B24/06 C04B103/22
X	EP 1 914 054 A (COGNIS IP MAN GMBH [DE]) 23 avril 2008 (2008-04-23) * alinéas [0010] - [0014] *	1-5,10	
D,Y	US 7 037 367 B2 (MAUCHAMP JOHN [FR] ET AL MAUCHAMP JOHN [FR] ET AL) 2 mai 2006 (2006-05-02) * colonne 2, ligne 49 - colonne 4, ligne 45 * * colonne 5, ligne 3-22,31-38 *	1-15	
Y	GB 405 508 A (JULIUS MICHAEL CURSCHELLAS) 8 février 1934 (1934-02-08) * le document en entier *	1-14	
Y	US 4 205 040 A (AOYAMA TSUYOSHI [JP] ET AL) 27 mai 1980 (1980-05-27) * le document en entier *	1-13,15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	GB 2 421 213 A (G B DENESTONE LTD [GB]) 21 juin 2006 (2006-06-21) * page 1, ligne 25 - page 2, ligne 15; revendications 1,6,7 *	15	C04B B28B
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 4, 25 janvier 1993 (1993-01-25), Columbus, Ohio, US; abstract no.: 26616k, N.FUKUSHIMA: "Manufacture of concrete articles by scrubbing finish process" XP000353082 * abrégé *	15	
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 avril 2009		Theodoridou, K	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 713060
FR 0804664

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	& JP 04 275988 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP; MITSUBISHI MATERIAL KENZAI KK) 1 octobre 1992 (1992-10-01) ----- CH 683 244 A5 (CONSTRUMAT AG) 15 février 1994 (1994-02-15) * le document en entier *	1,15	
A	----- FR 2 473 579 A (SIKA AG [CH]) 17 juillet 1981 (1981-07-17) * le document en entier *	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 avril 2009		Theodoridou, K	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0804664 FA 713060**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **07-04-2009**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2006289387 A1	28-12-2006	AUCUN	
EP 1914054 A	23-04-2008	DE 102006049523 A1	24-04-2008
US 7037367 B2	02-05-2006	AU 2004285109 A1	12-05-2005
		CA 2543441 A1	12-05-2005
		CN 1871320 A	29-11-2006
		EP 1526120 A2	27-04-2005
		JP 2007509025 T	12-04-2007
		KR 20060104992 A	09-10-2006
		NZ 546380 A	31-07-2008
		US 2005081751 A1	21-04-2005
		WO 2005042681 A2	12-05-2005
GB 405508 A	08-02-1934	AUCUN	
US 4205040 A	27-05-1980	JP 933495 C	14-11-1978
		JP 51061140 A	27-05-1976
		JP 53011137 B	19-04-1978
GB 2421213 A	21-06-2006	AUCUN	
JP 4275988 A	01-10-1992	AUCUN	
CH 683244 A5	15-02-1994	AUCUN	
FR 2473579 A	17-07-1981	CH 644169 A5	13-07-1984
		DE 3100569 A1	19-11-1981