

(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
6 février 2003 (06.02.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/010110 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C04B 28/14, 24/26 // 103:40

(74) Mandataire : IXAS CONSEIL; Gaucherand, Michel, 15,
rue Emile Zola, F-69002 LYON (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/02628

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 23 juillet 2002 (23.07.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/09801 23 juillet 2001 (23.07.2001) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
CHRYSO S.A.S. [FR/FR]; 19, place de la Résistance,
F-92446 Issy les Moulineaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : MOS-
QUET, Martin [FR/FR]; 6, allée du Clos de l'Ardoise,
F-45300 Dadonville (FR). MAITRASSE, Philippe
[FR/FR]; 3, impasse Grand Orme, F-45170 Chilleurs aux
Bois (FR). DUBOIS, Isabelle [FR/FR]; 6, rue du Viaduc,
F-77210 Avon (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: USE OF DISPERSANT FOR AQUEOUS COMPOSITIONS OF CALCIUM SULPHATE HEMIHYDRATE

(54) Titre : UTILISATION DE DISPERSANT POUR COMPOSITIONS AQUEUSES DE SULFATE DE CALCIUM HEMIHY-
DRATE

(57) Abstract: The invention concerns the use of a selected polycarboxylic type dispersant for aqueous compositions of calcium sulphate hemihydrate enabling simultaneously its dispersing action and control of the starting and/or finishing setting times of said compositions. The invention also concerns aqueous calcium sulphate hemihydrate compositions comprising such a dispersant or a mixture of said dispersants.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation d'un dispersant sélectionné de type polycarboxylique pour des compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate permettant simultanément à son action dispersante le contrôle des temps de début et/ou de fin de prise desdites compositions. L'invention a également pour objet des compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate comprenant un tel dispersant ou un mélange de tels dispersants.



WO 03/010110 A1

**UTILISATION DE DISPERSANT POUR COMPOSITIONS AQUEUSES DE
SULFATE DE CALCIUM HEMIHYDRATE**

La présente invention concerne l'utilisation d'un
5 dispersant de type polycarboxylique sélectionné parmi les
dispersants de ce type pour des compositions aqueuses de
sulfate de calcium hémihydrate permettant à la fois
l'effet dispersant et le contrôle des temps de début et de
10 fin de prise desdites compositions. L'invention a
également pour objet des compositions aqueuses de sulfate
de calcium hémihydrate comprenant un tel dispersant
sélectionné.

Dans le cadre de la présente invention par compositions
15 aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate, on entend des
compositions dans lesquelles le sulfate de calcium
hémihydrate représente au moins 80% en poids du liant
hydraulique total.

20 Il est connu que de telles compositions sont notamment
utilisées pour la réalisation d'éléments de construction
comme des plaques de plâtre ou des carreaux de plâtre,
fabriqués en continu sur des chaînes de production
industrielles.

25 Selon le cas, l'addition d'un dispersant dans ces
compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate
doit permettre :

- 30 - une réduction de la teneur en eau ;
- et/ou une certaine fluidité ;
- et/ou une amélioration de la maniabilité ;
- et/ou un maintien dans le temps de la rhéologie ;
- et/ou une stabilisation de la mousse formée lors de
35 la préparation de ces compositions aqueuses de
sulfate de calcium hémihydrate,

toutes les performances précitées devant en outre être
obtenues en conservant des temps de prise (temps de début

-2-

de prise et de fin de prise) compatibles avec l'application visée.

5 D'une manière générale, les dispersants de type polycarboxylique sont constitués essentiellement de polymères comprenant une chaîne polycarboxylique, éventuellement salifiée, à laquelle sont fixés des chaînes polyéthers par l'intermédiaire de fonction ester.

10 Il est connu et revendiqué que ces dispersants polycarboxyliques sont mis en œuvre dans des compositions aqueuses de particules minérales pulvérulentes, en particulier de sulfate de calcium hémihydrate pour y exercer non seulement leur intéressante propriété
15 dispersante, mais également et simultanément l'une ou l'autre des propriétés précédemment évoquées, telles que par exemple l'amélioration de la fluidité des compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate, la maîtrise de la formation de mousse lors de la préparation et de la
20 mise en œuvre desdites compositions, le maintien dans le temps des caractéristiques rhéologiques, ou autres.

Mais il est aussi connu que les dispersants de type polycarboxylique, dès lors qu'ils sont utilisés dans des
25 compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate peuvent provoquer des variations plus ou moins importantes et aléatoires des temps de prise du sulfate de calcium hémihydrate, variations particulièrement gênantes quand elles se manifestent par des retards du début de prise et
30 des décalages souvent considérables des fins de prise, de telle sorte que le temps de prise devient lui-même aléatoire et peut être allongé de manière préjudiciable.

Tel est, en effet, le phénomène qui peut se produire
35 lorsque des compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate contenant un dispersant de type polycarboxylique, alimentent des chaînes de plaques de plâtre ou de carreaux de plâtre. Dans le cas, par exemple, d'une chaîne de fabrication de plaques de plâtre, le début

de prise et la fin de prise de la composition aqueuse de sulfate de calcium hémihydrate mise en œuvre doivent être nécessairement précis et peu variables car la coupe en ligne des plaques de plâtre se fait lorsque la prise de la composition aqueuse mise en œuvre est suffisamment avancée pour que chaque plaque, au moment de la coupe puisse supporter cette coupe et soit dans un état de cohésion et de dureté de la matière constitutive tel que la plaque, une fois coupée, subisse sans dommage les manutentions mécaniques nécessaires à la poursuite du cycle de fabrication jusqu'à son terme.

C'est pourquoi, les procédés industriels de fabrication en continu d'articles en plâtre tels que des plaques de plâtre ou des carreaux de plâtre nécessitent une régularité des débuts et fin de prise des compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate mises en œuvre quel que soit le dispersant utilisé, en particulier quand le dispersant est de type polycarboxylique, de telle sorte que les procédés industriels de fabrication en continu de ces articles en plâtre soient robustes, c'est-à-dire protégés des variations aléatoires des temps de prise des compositions mises en œuvre, variations attribuables à la structure chimique de l'agent dispersant de type polycarboxylique et/ou aux variations éventuelles de la quantité de cet agent dans les compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate mises en œuvre.

De nombreuses publications attestent de l'importance des travaux de recherche portant sur les dispersants de type polycarboxylique, mais également portant sur d'autres caractéristiques conjointes accompagnant simultanément la première et essentielle caractéristique de dispersion.

Dans un premier document (GB 2 319 522A), une composition aqueuse de plâtre artificiel, ayant un pH de 5 à 10, est décrite renfermant en tant qu'agent dispersant et plastifiant, un copolymère obtenu par polymérisation radicalaire d'un monomère (a) de monoester de polyalkylène

glycol contenant 2 à 300 molécules d'oxyalkylène en C₂-C₃ avec au moins un monomère (b) choisi parmi les acides monocarboxyliques insaturés, les acides dicarboxyliques insaturés et les acides allylsulfoniques. Selon ce brevet, 5 une gâchée de plâtre artificiel avec un pH ajusté entre 5 et 10 et renfermant l'agent simultanément dispersant et plastifiant précité présente à la fois une bonne dispersion des particules de plâtre et une excellente fluidité de la composition.

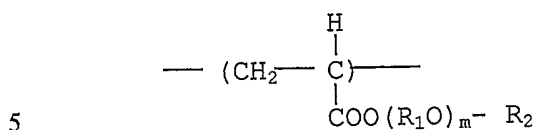
10

Dans un autre document (US 6,264,739), est décrit un agent dispersant mis en œuvre dans une composition aqueuse de sulfate de calcium hémihydrate qui, simultanément, révèle un excellent effet de stabilisation de la mousse formée 15 lors de la préparation de la composition. Cet agent à la fois dispersant des particules de plâtre et stabilisant, de la mousse formés, de type polycarboxylique est obtenu par copolymérisation radicalaire d'un monomère a) de monoester de polyalkylène glycol au plus 300 molécules 20 d'oxyalkylène en C₂ et/ou C₃, avec au moins un monomère b) choisi parmi les acides monocarboxyliques insaturés, les acides polycarboxyliques insaturés et les acides alkyl sulfoniques. Comme le précise ce document, une composition aqueuse de sulfate de calcium hémihydrate renfermant ce 25 copolymère de type polycarboxylique, manifeste simultanément une bonne dispersion des particules de sulfate de calcium hémihydrate mais également une bonne stabilisation de l'effet de mousse qui apparaît lors de la préparation de ladite composition.

30

Dans un autre document (EP0931799) est décrite une composition aqueuse de ciment qui comprend un ciment ou liant hydraulique, tel que du ciment de Portland, un ciment alumineux, des mélanges de ciments et 35 éventuellement des matériaux hydrauliques comme du gypse qui est un sulfate de calcium dihydrate, et un adjuvant qui est un copolymère de type polycarboxylique résultant de la copolymérisation de monomères de :

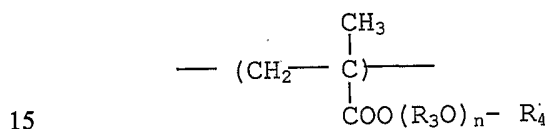
Type 1 :



qui est un ester de l'acide acrylique ayant des groupements d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène.

10

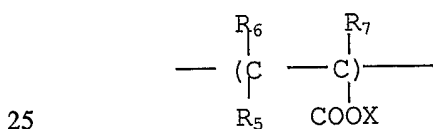
Type 2 :



qui est un ester de l'acide méthacrylique ayant des groupements d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène.

20

Type 3 :



qui est un acide mono ou polycarboxylique insaturé.

La présence de cet adjuvant de type polycarboxylique, tel qu'il est revendiqué, dans les compositions aqueuses de ciment, mortier, ou béton, s'impose par le fait que, simultanément, il tient son rôle de dispersant, et intervient dans cette même composition aqueuse comme agent de conservation de la fluidité aussi bien à haute température qu'à basse température en conservant à ladite composition une excellente capacité d'étalement.

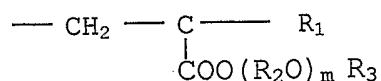
Dans un autre document (EP0753488) est décrit et revendiqué un dispersant pour des compositions de ciment.

- 6 -

Cet agent dispersant est un copolymère polycarboxylique obtenu par la copolymérisation :

- d'un monomère a) du type :

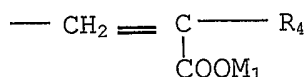
5



10 qui est un ester d'un acide alkoxy polyalkylène glycol mono(meth)acrylique

- avec un monomère b) du type :

15



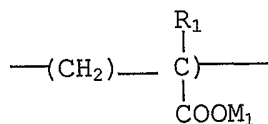
qui est un acide (meth)acrylique

20 L'utilisation de ce dispersant de type polycarboxylique dans les compositions de ciment est justifiée par le fait que non seulement il intervient avec sa spécificité bien connue de dispersant pour les particules de ciment, mais aussi, et simultanément avec cette première et principale
25 spécificité, il intervient dans ces compositions de ciment comme un agent apporteur d'autres caractéristiques fondamentales, en particulier celles d'être un agent d'augmentation et de maintien de la coulabilité des compositions de ciment malgré une réduction drastique de
30 la quantité d'eau présente dans la composition, de régulation de la quantité d'air entrant dans la composition et en finalité, d'obtention d'un béton de haute résistance mécanique.

35 Dans un autre document, enfin, (EP1052232) est également décrit et revendiqué un dispersant de type polycarboxylique pour des compositions de ciment pouvant contenir éventuellement du gypse.

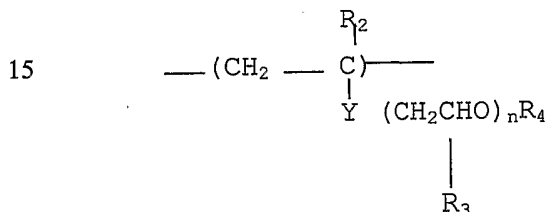
Ce dispersant de type polycarboxylique, qui se présente sous une forme pulvérulente, est un copolymère qui résulte de la copolymérisation :

5 - d'un monomère du type



10 qui est un acide (méth)acrylique

- avec un autre monomère du type :



20 qui est un composé à structure acrylique ou méthacrylique comprenant une chaîne polyalkylène.

L'utilisation de ce dispersant de type polycarboxylique est d'apporter à la composition de ciment, simultanément
25 deux caractéristiques essentielles que sont la dispersion des particules de ciment et une excellente fluidité de la composition, malgré une réduction de la quantité d'eau présente.

30 Ainsi, l'observation de l'état de la technique :

- malgré les substantielles améliorations proposées et apportées par les dispersants polycarboxyliques aux compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate
35 ou à des compositions aqueuses de ciment pouvant éventuellement contenir du gypse, améliorations qui sont simultanément la caractéristique essentielle de dispersion et une autre caractéristique associée telle que par exemple l'amélioration ou le maintien de la

-8-

fluidité desdites compositions malgré une réduction importante de la quantité d'eau ou encore la maîtrise de l'effet mousse lors de la préparation des compositions ou d'autres caractéristiques telles qu'évoquées précédemment ;

- ne suggère ni ne traite de cet inconvénient majeur qu'est l'apparition d'une variabilité aléatoire des temps de début et de fin de prise, apportée par les dispersants de type polycarboxylique, aux compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate, variabilité particulièrement gênante dans les installations industrielles de production en continu, d'objets tels que plaques de plâtre ou carreau de plâtre.

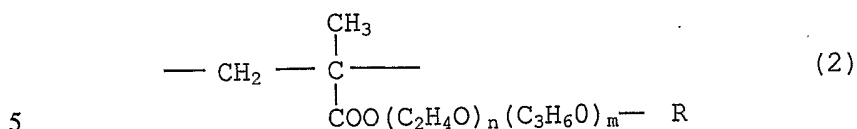
15

La demanderesse a maintenant trouvé par sélection un dispersant de type polycarboxylique pour compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate qui permet simultanément à son action dispersante de contrôler les temps de début et/ou de fin de prise de compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate par rapport à ceux constatés antérieurement avec des dispersants de type polycarboxylique.

Plus précisément, l'invention a pour objet l'utilisation d'un dispersant sélectionné parmi les dispersants de type polycarboxylique pour des compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate permettant simultanément à son action dispersante de contrôler les temps de début et/ou de fin de prise, ce dispersant comprenant au moins 75 % en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurelles (1) et (2) représentées par les formules suivantes :



40



dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un ammonium, lesdites unités structurales (1) pouvant être identiques ou différentes ; n est un nombre entier variant de 1 à 250, m est un nombre entier variant de 0 à 100 avec $m < n$, les groupes d'oxyde de propylène pouvant être distribués ou non de façon aléatoire parmi les groupes d'oxyde d'éthylène, R représente un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone, lesdites unités structurales (2) pouvant être identiques ou différentes ; le rapport du nombre d'unités structurales (2), sur le nombre total des unités structurales (1) et (2), étant compris entre 5 % et 60 %.

20 Dans le cas de la présente invention, par contrôle des temps de début et de fin de prise de compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate, on entend que les dispersants mis en œuvre dans lesdites composition n'entraînent ni une variation significative des temps de début et de fin de prise, pouvant se manifester par une augmentation ou une diminution sensible de ces temps, ni une variation significative du temps de prise qui est la différence entre le temps de fin de prise et le temps de début de prise : ces variations significatives se manifestent plus généralement par un retard suffisamment marqué de ces temps, retard qui perturberait les méthodes habituelles de réglage de début et de fin de prise pratiquées en particulier dans les procédés industriels de fabrication en continu d'articles tels que plaques de plâtre ou carreau de plâtre.

35

Le dispersant de type polycarboxylique sélectionné utilisé dans une composition aqueuse de sulfate de calcium hémihydrate selon l'invention peut renfermer au plus 25 %

en nombre d'unités structurelles autres que les unités structurelles (1) et (2). A titre d'exemples de telles unités, on peut citer des unités formées à partir de monomères insaturés comprenant des groupements sulfonés ou des groupements d'esters d'alkyles. A titre de telles unités, on évitera cependant les monomères connus dans l'art pour engendrer un retard suffisamment marqué des temps de prise comme, par exemple, des monomères phosphonés ou phosphatés.

10

Conformément à une variante préférentielle de l'invention, le dispersant de type polycarboxylique sélectionné utilisé dans les compositions selon l'invention, comprend au moins 90 % en nombre d'unités structurelles (1) et (2), plus préférentiellement 100 % en nombre d'unités structurelles (1) et (2) en ne prenant pas en compte les unités servant de terminaisons de chaîne liées aux méthodes d'amorçage de polymérisation et de contrôle de longueur de chaîne.

20

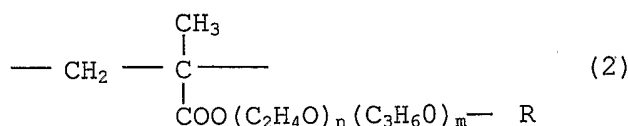
De préférence encore, le dispersant sélectionné de l'invention a une structure chimique présentant l'une ou plusieurs des caractéristiques qui suivent :

- 25
- m est égal à zéro et n est un nombre entier variant de 5 à 160 ;
 - encore mieux, m est égal à zéro et n est un nombre entier variant de 7 à 120;
 - R représente un groupe alkyle de 1 à 5 atomes de
- 30
- carbone ;
 - encore mieux, R est un radical méthyle, éthyle, propyle ou butyle.

De préférence, le dispersant sélectionné utilisé dans le cadre de l'invention est tel que le rapport du nombre d'unités structurelles (2), qui correspondent à des esters des unités structurelles (1), sur le nombre total des unités structurelles (1) et (2), est compris entre 5 % et 50 %.

40

Egalement, l'invention a pour objet des compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate comprenant un dispersant qui permet simultanément à son action dispersante de contrôler les temps de début et/ou de fin de prise de compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate, ledit dispersant sélectionné parmi les dispersants polycarboxyliques comprenant au moins 75 % en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurales (1) et (2) représentées par les formules suivantes :



dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un ammonium, lesdites unités structurales (1) pouvant être identiques ou différentes ; n est un nombre entier variant de 1 à 250, m est un nombre entier variant de 0 à 100 avec $m < n$, les groupes d'oxyde de propylène pouvant être distribués ou non de façon aléatoire parmi les groupes d'oxyde d'éthylène, R représente un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone, lesdites unités structurales (2) pouvant être identiques ou différentes ; le rapport du nombre d'unités structurales (2) sur le nombre total des unités structurales (1) et (2) étant compris entre 5 % et 60 %.

Les compositions selon l'invention ayant atteint les meilleures performances sont celles qui renferment l'un des dispersants sélectionnés présentés précédemment.

Notamment, les meilleurs résultats ont été obtenus avec des dispersants selon l'invention comprenant 100 % en nombre d'unités structurales (1) et (2) en ne prenant pas en compte les unités servant de terminaisons de chaîne,

dans lesquelles m est égal à zéro, n varie de 7 à 120 et pour lesquels le rapport du nombre d'unités structurales (2), qui correspondent à des esters des unités structurales (1), sur le nombre total des unités structurales (1) et (2), est compris entre 15 % et 40 %.

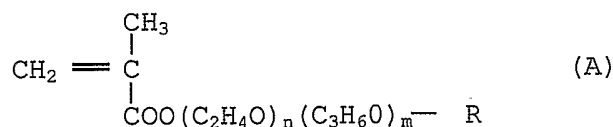
Avantageusement, la quantité des éventuels réactifs résiduels restant après la fabrication du dispersant selon l'invention (communément appelés réactifs résiduels), ayant conduit à la formation des unités structurales (1) et/ou (2), est inférieure ou égale à 20 % en poids rapporté au poids total du dispersant exprimé en sec. Lorsque le dispersant est obtenu par estérification partielle, catalysée à l'aide d'une base, par réaction d'un acide polyméthacrylique avec un polyéther contenant un groupe hydroxyle libre pouvant réagir avec une fonction carboxylique, selon le second mode de fabrication décrit ci-après, la quantité des éventuels réactifs résiduels est de préférence inférieure à 10 % en poids, plus préférentiellement inférieure à 2 % en poids rapporté au poids total du dispersant exprimé en sec.

Le poids moléculaire moyen en poids, "Mw", du dispersant selon l'invention, mesuré par chromatographie d'exclusion stérique, avec un étalonnage polyéthylèneglycol, varie généralement d'environ 1000 à environ 100 000 gramme par mole (dalton), de préférence d'environ 10 000 à environ 80 000.

Le contrôle du temps de prise de compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate lorsqu'on sélectionne le dispersant selon l'invention parmi les dispersants polycarboxyliques constitue une amélioration extrêmement importante pour de nombreuses applications, en particulier pour des compositions de sulfate de calcium hémihydrate destinées à la fabrication d'éléments de type plaques de plâtre et carreaux de plâtre.

Avantageusement, le rapport pondéral en poids eau/sulfate de calcium hémihydrate (E/P) peut être compris entre 0,55 et 0,75.

- 5 Avantageusement, la quantité de dispersant sélectionné additionnée à la composition aqueuse de sulfate de calcium hémihydrate est comprise entre 0,01 % et 2 % en poids en sec rapporté au poids de sulfate de calcium hémihydrate.
- 10 Divers autres additifs connus de l'homme de l'art pour les compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate peuvent, en outre, être ajoutés aux compositions selon l'invention. A titre d'exemple, on peut citer des accélérateurs de prise, des agents antimousse.
- 15 Divers procédés de fabrication du dispersant sélectionné utilisé dans le cadre de l'invention peuvent être envisagés.
- 20 Selon un premier mode de fabrication, le dispersant sélectionné selon l'invention peut être obtenu par copolymérisation d'un monomère (a), représenté par la formule (A) suivante, avec au moins un monomère (b), sélectionné parmi les composés représentés par la formule
- 25 (B) suivante :



30

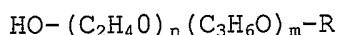


- 35 dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un ammonium ; n est un nombre entier variant de 1 à 250, m est un nombre entier variant de 0 à 100 avec $m < n$, les groupes d'oxyde de propylène pouvant être distribués ou non de façon

-14-

aléatoire parmi les groupes d'oxyde d'éthylène ; R représente un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone.

Selon un second mode de fabrication, le dispersant
5 sélectionné selon l'invention peut être obtenu par
estérification partielle, catalysée à l'aide d'une base,
par réaction d'un acide polyméthacrylique avec un
polyéther contenant un groupe hydroxyle libre pouvant
réagir avec une fonction carboxylique, éventuellement
10 salifiée, dudit acide polyméthacrylique, de formule
générale



15 dans laquelle n est un nombre entier variant de 1 à 250, m
est un nombre entier variant de 0 à 100 avec $m < n$, les
groupes d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène étant
distribués ou non de manière aléatoire, et R représente un
groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone.

20

Dans le cadre du second mode de fabrication du dispersant
sélectionné selon l'invention, de préférence, le polyéther
ou alkyléther de polyalkylène glycol, de formule générale
HO-(C₂H₄O)_n(C₃H₆O)_m-R, est tel que :

25

- R représente un groupe alkyle de 1 à 5 atomes de
carbone, encore mieux, R est un radical méthyle,
éthyle, propyle ou butyle;
- m est égal à 0 et n est un nombre entier variant de 5
30 à 160, de préférence n est un nombre entier variant de
7 à 120.

Dans le cadre du second mode de fabrication du dispersant
sélectionné selon l'invention, l'acide polyméthacrylique
35 est obtenu par polymérisation d'un mélange de monomères
comprenant au moins 75 % en mole d'acide méthacrylique et
au plus 25 % en mole d'un comonomère de l'acide
méthacrylique, de préférence encore par polymérisation de
100 % d'acide méthacrylique sans tenir compte des
40 extrémités.

Dans le cadre du second mode de fabrication du dispersant sélectionné selon l'invention, la base utilisée pour catalyser la réaction d'estérification partielle est un hydroxyde de métal alcalin, de préférence l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de lithium. On peut également
5 utiliser comme base, une amine tertiaire.

Pour la préparation du dispersant sélectionné selon l'invention pour compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate, on pourra se reporter à la
10 description détaillée du procédé donné dans le brevet français n° 2 776 285.

Ainsi, le dispersant sélectionné selon l'invention peut
15 être obtenu par divers procédés de fabrication connus en soi.

Toutefois, on choisit de préférence des dispersants conformes à l'invention, qui sont issus du procédé par
20 réaction d'estérification partielle, catalysée à l'aide d'une base, tel que défini précédemment.

En effet, les meilleurs résultats ont été atteints avec des dispersants sélectionnés obtenus selon le second mode
25 de préparation dudit dispersant, une des explications pouvant être que, dans ce mode, la teneur en réactifs résiduels est très limitée.

Les propriétés du dispersant sélectionné dans le cadre de
30 l'invention peuvent être mises à profit pour la réalisation de compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate destinées à la fabrication de plaques de plâtre et de carreaux de plâtre.

35 Le dispersant sélectionné pour compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate selon l'invention peut être utilisé seul ou en combinaison avec un autre dispersant sélectionné dans le cadre de l'invention. Ainsi, la dispersion de sulfate de calcium hémihydrate dans les

compositions aqueuses selon l'invention peut être assurée par un mélange de dispersants sélectionnés tels que définis dans le cadre de l'invention.

- 5 Le dispersant sélectionné dans le cadre de la présente invention peut également être utilisé en combinaison avec d'autres dispersants plus classiques comme, par exemple, ceux issus de la condensation du formaldéhyde et de naphthalènes sulfonés ou ceux issus de la condensation du
10 formaldéhyde et de mélamines sulfonées, dès lors que ces dispersants plus classiques ne manifestent aucun effet significatif sur les temps de début et de fin de prise des plâtres utilisés.
- 15 Les exemples non limitatifs ci-après illustrent la présente invention.

Préparation des dispersants

20 Premier mode de préparation

Selon un premier mode de préparation, le dispersant sélectionné de l'invention est préparé par copolymérisation :

- 25
- d'acide méthacrylique, commercialisé par la société SIGMA-ALDRICH ;
 - avec un méthacrylate de méthyl polyéthylène glycol, de
30 masse molaire moyenne en poids variable, commercialisé par la société SIGMA-ALDRICH.

Dans la suite des exemples, le premier mode de préparation du dispersant sera rappelé par le terme abrégé
35 "copolymérisation".

Second mode de préparation

Selon un second mode de préparation par estérification partielle, catalysée à l'aide d'une base, le dispersant
5 sélectionné de l'invention est obtenu en faisant réagir :

- soit un acide polyacrylique, de masse molaire moyenne en poids mesurée à 4000 g/mol (Dalton), dilué à 50% dans l'eau, et commercialisé par la société BASF sous
10 le nom commercial Sokalan CP 10S ;

- soit un acide polyméthacrylique, de masse molaire moyenne en poids mesurée à 4000 g/mol (daltons) par chromatographie d'exclusion stérique, dilué à 30% dans
15 l'eau et obtenu par polymérisation de l'acide méthacrylique en présence d'acide thioglycolique catalysée par de l'eau oxygénée ;

- avec un polyéther contenant un groupe hydroxyle libre pouvant réagir avec une fonction carboxylique dudit
20 acide poly(méth)acrylique, de masse molaire moyenne en poids variable, commercialisé par la société SIGMA-ALDRICH.

25 Pour la préparation des dispersants sélectionnés selon ce second mode de préparation, on pourra se référer à la description détaillée du procédé donné dans le brevet français n° 2776285.

30 Dans la suite des exemples, le second mode de préparation du dispersant sélectionné sera rappelé par le terme abrégé "estérification".

Caractéristiques des dispersants testés dans les exemples.

35

Les caractéristiques de ces dispersants sont présentés dans le tableau suivant :

référence du dispersant		Mode de préparation	Nature du polyacide	nombre moyen de motifs d'oxyde d'éthylène par chaîne polyéther	Pourcentage ⁽²⁾ de fonctions ester dans le dispersant
ETAT DE LA TECHNIQUE	A	estérification	acide polyacrylique	45	20
	B	estérification	acide polyacrylique	25	40
INVENTION	C	estérification	acide polyméthacrylique	45	20
	D	estérification	acide polyméthacrylique	25	20
	E	estérification	acide polyméthacrylique	25	25
	F	estérification	acide polyméthacrylique	25	30
	G	estérification	acide polyméthacrylique	27	40
	H ⁽¹⁾	copolymérisation	-	45	20
	I ⁽¹⁾	copolymérisation	-	25	30
	J ⁽¹⁾	copolymérisation	-	17	40
	K ⁽¹⁾	copolymérisation	-	25	40
	L ⁽¹⁾	copolymérisation	-	45	40
	M ⁽¹⁾	copolymérisation	-	25	50
N ⁽¹⁾	copolymérisation	11	7	40	

⁽¹⁾ pour préparer les dispersants H, I, J, K, L, M, N des monomères uniquement de type méthacrylate et d'acide méthacrylique ont été utilisés.

- 5 ⁽²⁾ le pourcentage de fonction ester dans le dispersant est égal au rapport du nombre de fonction ester sur la somme ramenée à 100 du nombre de fonction ester et du nombre de fonction acide carboxylique, éventuellement salifiée. Ce
- 10 pourcentage correspond au rapport du nombre d'unités structurelles (2) sur le nombre total des unités structurelles (1) et (2) exprimé dans la présente demande.

Les conditions d'évaluation des divers composés (de références A à M) employés en tant que dispersant pour contrôler simultanément à leur action dispersante les temps de début et de fin de prise de compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate sont reportées ci-après.

A/ Conditions des tests d'évaluation des dispersants exemplifiés utilisés dans une composition aqueuse de sulfate de calcium hémihydrate

Le sulfate de calcium hémihydrate (i.e. plâtre) utilisé est obtenu à partir du gypse de Taverny (France).

Les dispersants sont utilisés en solution aqueuse contenant de 20% à 30% de matière active et sont évalués au travers de mesures d'étalement et de temps de début et de fin de prise dans une gâchée de plâtre préparée selon le mode de préparation suivant.

20

A1. On décrit ci-après le mode de préparation d'une gâchée de plâtre

En premier lieu, on prépare une gâchée de plâtre comprenant :

- 190 g de plâtre
- 123,5 g d'eau
- et X% en poids sec du dispersant rapporté à la quantité de plâtre.

Le rapport pondéral eau/plâtre est égal à 0,65.

Mode opératoire

35

Dans un bol de gâchage, on pèse 123,5 g d'eau de ville à température ambiante (23 °C +/- 2 °C). A t=0, 190 g de plâtre sont saupoudrés dans l'eau en 10 secondes maximum.

- 20 -

A $t=0 + 30$ s, le mélange est malaxé en décrivant environ 30 mouvements en forme de 8 à l'aide d'une spatule ou en utilisant un malaxeur. Après 30 secondes de ce mélange, on obtient une pâte homogène.

5

A2. Détermination de l'étalement

Immédiatement après le gâchage décrit ci-dessus, à $t=0 + 1$ mn, on remplit soigneusement à ras, en arasant la surface, un moule appelé « anneau de Smith » préalablement centré sur une plaque de verre plane, lisse et propre de type SECURIT, avec la gâchée de plâtre préparée selon le mode opératoire ci-dessus.

15 L'anneau de Smith utilisé, préalablement disposé sur ladite plaque de verre, est un moule cylindrique en inox présentant les caractéristiques suivantes :

- hauteur : 50mm +/- 0.1mm
- 20 - diamètre intérieur : 60mm +/- 0.1mm

A $t=0+1mn15s$, on retire lentement l'anneau de Smith et on mesure, suivant deux directions perpendiculaires, le diamètre en millimètre de la galette de plâtre ainsi formée.

25

L'étalement est évalué en mesurant le diamètre de la galette de plâtre ainsi formée sur la plaque de verre, suivant deux directions perpendiculaires.

30

A3. Détermination du temps de prise d'une pâte pure de plâtre

Le temps de prise est la différence entre le temps de début de prise et le temps de fin de prise.

35

Mode opératoire

On prépare, sur une plaque de verre, une galette de plâtre selon le mode de préparation présenté précédemment. Puis, 5 on pratique des sillons de façon rectiligne à intervalles réguliers dans la pâte pure à l'aide d'un couteau à lame dont l'épaisseur et la hauteur de lame sont définies. La lame du couteau doit être maintenue dans un plan vertical et former un angle de 30 ° environ avec la plaque. Les 10 sillons doivent être espacés de 1 cm environ.

Les caractéristiques du couteau à lame utilisé sont les suivantes :

- 15 - épaisseur de la lame (bord supérieur) : environ 2,30 mm
- Hauteur de la lame : environ 18 mm maximum.

Détermination du temps de début de prise

Le temps de début de prise correspond au moment où le 20 sillon ne se referme plus sur toute sa longueur pour les pâtes pures.

Le temps de début de prise est par conséquent le temps où 25 le sillon pratiqué dans la pâte ne se referme plus sur toute sa longueur.

Détermination du temps de fin de prise

Le temps de fin de prise correspond au moment où une 30 dureté de surface définie est atteinte.

Le temps de fin de prise est déterminé à l'aide d'une aiguille dite shore A.

35 Cette aiguille est appliquée perpendiculairement à la surface de la pâte pure de plâtre, progressivement et sans à-coup. La prise est atteinte lorsque la dureté superficielle est de 40 unités à l'aide du Shore A.

Les différents essais sont présentés ci-après.

1^{ère} série d'exemples montrant l'influence de la nature "du polyacide" du dispersant

5

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Référence de dispersant	% en poids d'extrait sec de dispersant	Etalement (mm)	Début de prise (mn)	Fin de prise (mn)	Temps de prise (mn)
A (ET)	0,08	155	11'50	28'50	17'00
C (I)	0,08	156	05'10	14'20	09'10
H ⁽¹⁾ (I)	0,08	122	05'30	17'40	12'10
B(ET)	0,15	160	24'30	45'00	21'30
G(I)	0,15	131	05'00	18'20	13'20
K ⁽¹⁾ (I)	0,15	142	05'20	18'50	13'30

(I) Invention

10 (ET) Etat de la technique

Les résultats observés mettent en évidence un temps de début de prise plus long pour les pâtes pures renfermant les dispersants A et B, constituant l'état de la technique que pour celles renfermant les autres dispersants sélectionnés selon l'invention. On constate également que le temps de fin de prise est rallongé. Par conséquent, le temps de prise des galettes de plâtre réalisées avec les dispersants A et B (Etat de la technique) est bien plus long que le temps de prise des galettes de plâtre réalisées à partir des autres dispersants sélectionnés selon l'invention. On constate un comportement positif des dispersants formés à partir d'acide polyméthacrylique (par le second mode de préparation : estérification) ou à partir d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyl polyéthylène glycol (par le premier mode de préparation : copolymérisation) sur les temps de prise des galettes de plâtre (c'est-à-dire une réduction du temps de prise) par rapport aux dispersants obtenus à partir d'acide

15

20

25

- 23 -

polyacrylique (variations aléatoires et importantes du temps de prise).

2^{ème} série d'exemples montrant l'influence de la
5 concentration en dispersant

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau qui suit :

Référence du dispersant	% en poids d'extrait sec de dispersant	Etalement (mm)	Début de prise (mn)	Fin de prise (mn)	Temps de prise (mn)
A(ET)	0,15	163	17' 30	38' 40	22' 10
A(ET)	2	157	> à 30' 00	>> à 45' 00	-
C (I)	0,15	177	05' 30	13' 30	08' 00
C(I)	2	210	07' 10	16' 00	08' 50
B(ET)	0,15	160	24' 30	45' 00	21' 30
B(ET)	2	158	> à 45' 00	>> à 60' 00	-
G(I)	0,15	131	05' 00	18' 20	13' 20
G(I)	2	140	05' 30	19' 30	14' 00

10

Les résultats mettent en évidence une augmentation des temps de prise des galettes de plâtre lorsque l'on augmente le % d'extrait sec de dispersant contenu dans celles-ci, et ce pour les différents dispersants employés.

15

Toutefois, cette augmentation du temps de prise se révèle très exacerbée lors de l'utilisation des dispersants A et B (Etat de la technique) par rapport à celle des dispersants C et G (dispersant sélectionné selon l'invention).

20

Ces résultats mettent en évidence une augmentation significative des temps de prise lorsque le dispersant est utilisé en forte concentration et est obtenu à partir de l'acide polyacrylique.

25

3^{ème} série d'exemples à propos de l'influence du pourcentage de fonctions ester dans le dispersant sélectionné selon l'invention.

5 Le dosage des dispersants en pourcentage d'extrait sec est égal à 2% pour les dispersants obtenus par le second mode de préparation (estérification) et de 0,1% pour ceux obtenus par le premier mode de préparation (copolymérisation). Les résultats sont reportés dans le
10 tableau qui suit :

Référence du dispersant	Pourcentage ⁽²⁾ de fonctions ester dans le dispersant	Etalement (mm)	Début de prise (mn)	Fin de prise (mn)	Temps de prise (mn)
D	20	204	09'10	22'20	13'10
E	25	195	06'00	15'00	09'00
F	30	183	05'15	14'30	09'15
I ⁽¹⁾	30	170	07'00	17'50	10'50
K ⁽¹⁾	40	155	06'50	17'30	11'20
M ⁽¹⁾	50	127	05'40	19'40	14'00

⁽¹⁾ pour préparer les dispersants H, I, J, K, L, M, des
15 monomères uniquement de type méthacrylate et d'acide méthacrylique ont été utilisés.

⁽²⁾ ce pourcentage est égal au rapport du nombre de
fonctions ester sur la somme, ramenée à 100, du nombre de
fonctions ester et le nombre de fonctions acide
20 carboxylique, éventuellement salifiée.

On observe une diminution de la valeur de l'étalement
lorsqu'on augmente le pourcentage de fonctions ester dans
le dispersant. Une diminution du temps de début de prise
25 est également mise en évidence lorsque le pourcentage de
fonctions ester dans le dispersant augmente quel que soit
le mode de préparation des dispersants. Par ailleurs, le
temps de prise des galettes de plâtre est contrôlé. Ainsi,
l'augmentation du pourcentage de fonctions ester dans le

dispersant n'a pas d'effet significatif sur la prise des galettes de plâtre.

4^{ème} série d'exemples avec des dispersants sélectionnés
 5 selon l'invention de longueurs de chaîne polyéther
différentes.

Le dosage des dispersants, en pourcentage en poids
 d'extrait sec, est égal à 0,1%. Les résultats sont
 10 regroupés dans le tableau qui suit :

Référence du dispersant	(n) nombre moyen de motifs d'oxyde d'éthylène	Etalement (mm)	Début de prise (mn)	Fin de prise (mn)	Temps de prise (mn)
J ⁽¹⁾	17	160	07' 15	19' 30	12' 15
K ⁽¹⁾	25	155	06' 50	17' 30	11' 20
L ⁽¹⁾	45	128	05' 50	18' 00	12' 10
G ⁽¹⁾	27	13	05' 00	18' 20	13' 20
N ⁽¹⁾	7	150	06' 15	16' 30	10' 15

On observe une diminution de la valeur de l'étalement des
 galettes de plâtre lorsqu'on augmente le nombre de motifs
 15 d'oxyde d'éthylène de la chaîne polyéther des dispersants,
 à un fort pourcentage en fonctions ester (40%). Une
 diminution du temps de début de prise est mise en évidence
 lorsque le nombre de motifs d'oxyde d'éthylène de la
 chaîne polyéther augmente. Par ailleurs, le temps de prise
 20 est contrôlé. Les résultats obtenus montrent que
 l'augmentation du nombre de motifs d'oxyde d'éthylène de
 la chaîne polyéther des dispersants testés n'a pas d'effet
 significatif sur le temps de prise des galettes de plâtre.

25 5^{ème} série d'exemples avec des dispersants sélectionnés
selon l'invention obtenus selon les premier et second
modes de préparation précités

Le dosage des dispersants en pourcentage en poids d'extrait sec est égal à 0,1%. Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Référence du dispersant	Mode de préparation	Étalement (mm)	Début de prise (mn)	Fin de prise (mn)	Temps de prise (mn)
C	estérification	180	04'00	12'00	08'00
H ⁽¹⁾	copolymérisation	122	05'30	17'40	12'10
C additionné de réactifs résiduels (a)	-	174	06'00	18'10	12'10
F	estérification	170	04'50	16'00	11'10
I ⁽¹⁾	copolymérisation	148	06'25	17'00	10'35
F additionné de réactifs résiduels (b)	-	165	05'55	16'45	10'50

5

(a) et (b) : la quantité de réactifs résiduels ajoutée aux dispersants C et F est égale à 20%.

Les résultats mettent en évidence de meilleures performances d'étalement avec les dispersants C et F qu'avec les dispersants H⁽¹⁾ et I⁽¹⁾. Les galettes de plâtre réalisées à partir des dispersants H⁽¹⁾ et I⁽¹⁾ présentent un temps de début de prise plus long que les galettes de plâtre réalisées à partir des dispersants C et F. Ces résultats montrent que des dispersants préparés par copolymérisation conduisent à un retard de début de prise par rapport aux dispersants réalisés par estérification pour des structures équivalentes.

Par ailleurs, l'analyse des dispersants H⁽¹⁾ et I⁽¹⁾ obtenus par le premier mode de préparation (copolymérisation) met en évidence la présence de réactifs résiduels. L'évaluation de la concentration en réactifs résiduels est
5 environ de 20% en poids rapporté au poids total du dispersant en extrait sec.

Egalement, ces résultats montrent que si des réactifs résiduels sont ajoutés aux dispersants C et F obtenus par
10 le second mode de préparation (estérification) à raison de 20% en poids de réactifs résiduels rapporté au poids total du dispersant en sec, on constate un effet retard sur les temps de début et de fin de prise des galettes de plâtre renfermant les dispersants C et F auxquels ont été ajoutés
15 les réactifs résiduels par rapport aux dispersants C et F sans réactifs résiduels. La présence de réactifs résiduels dans le dispersant apparaît comme étant l'une des explications des retards de prise constatés avec des gâchées de plâtre renfermant un dispersant de type
20 polycarboxylique obtenus par copolymérisation.

REVENDICATIONS

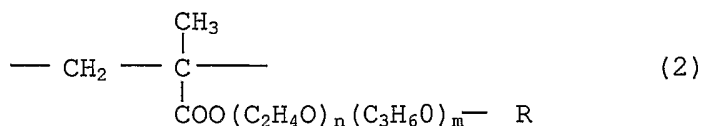
5

1. Utilisation d'un dispersant sélectionné de type carboxylique pour compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate qui permet simultanément à son action dispersante de contrôler les temps de début et/ou de fin de prise, ce dispersant comprenant au moins 75 % en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurelles (1) et (2) représentées par les formules suivantes :

15



20



25

30

35

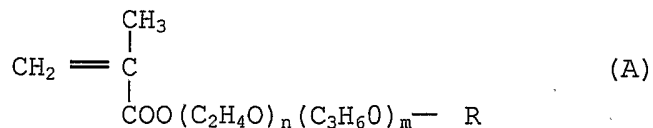
dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un ammonium, les unités structurelles (1) pouvant être identiques ou différentes ; n est un nombre entier variant de 1 à 250, m est un nombre entier variant de 0 à 100 avec $m < n$, les groupes d'oxyde de propylène pouvant être distribués ou non de façon aléatoire parmi les groupes d'oxyde d'éthylène, R représente un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone, lesdites unités structurelles (2) pouvant être identiques ou différentes ; le rapport du nombre d'unités structurelles (2) sur le nombre total des unités structurelles (1) et (2) étant compris entre 5 % et 60 %.

40

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dispersant sélectionné comprend 100 % en nombre d'unités structurelles (1) et (2), en ne

prenant pas en compte les unités de terminaison de chaîne.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la quantité de dispersant sélectionné additionnée à la composition aqueuse de sulfate de calcium hémihydrate est comprise entre 0,01 % et 2 % en poids en sec rapporté au poids de sulfate de calcium hémihydrate.
4. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que m est égal à zéro et n varie de 5 à 160.
5. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le rapport du nombre d'unités structurelles (2), qui correspondent à des esters des unités structurelles (1), sur le nombre total des unités structurelles (1) et (2), est compris entre 5 % et 50 %.
6. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que R est un groupe alkyle de 1 à 5 atomes de carbone, préférentiellement R est un radical méthyle, éthyle, propyle ou butyle.
7. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que m est égal à zéro, n varie de 7 à 120, le rapport du nombre d'unités structurelles (2), qui correspondent à des esters des unités structurelles (1), sur le nombre total des unités structurelles (1) et (2), est compris entre 15 % et 40 %.
8. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dispersant est obtenu par copolymérisation d'un monomère (a), représenté par la formule (A) suivante, avec au moins un monomère (b), sélectionné parmi les composés représentés par la formule (B) suivante :



5

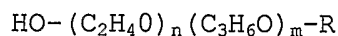


10

dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un ammonium ; n est un nombre entier variant de 1 à 250, m est un nombre entier variant de 0 à 100 avec $m < n$, les groupes d'oxyde de propylène pouvant être distribués ou non de façon aléatoire parmi les groupes d'oxyde d'éthylène ; R représente un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone.

15

- 20 9. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dispersant sélectionné est obtenu par réaction d'estérification partielle d'un acide polyméthacrylique avec un polyéther contenant un groupe hydroxyle libre pouvant réagir avec une
- 25 fonction carboxylique dudit acide polyméthacrylique, de formule générale



30

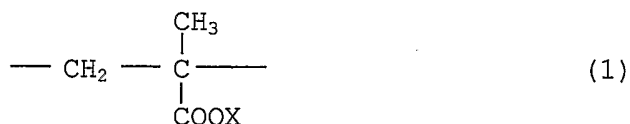
dans laquelle n est un nombre entier de 1 à 250, m est un nombre entier variant de 0 à 100 avec $m < n$, les groupes d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène étant distribués ou non de façon aléatoire, et R représente un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de

35 carbone.

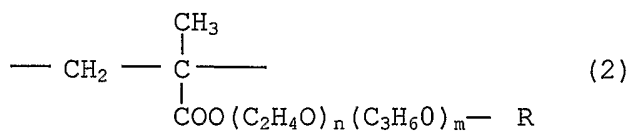
10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'acide polyméthacrylique est obtenu par polymérisation d'un mélange de monomères comprenant au

moins 75 % en mole d'acide méthacrylique et au plus 25 % en mole d'un comonomère de l'acide méthacrylique.

- 5 11. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité de réactifs résiduels restant après la fabrication du dispersant, sélectionné, ayant conduit à la formation des unités structurales (1) et/ou (2), est inférieure à 20 % en poids rapporté au
10 poids total du dispersant exprimé en sec.
12. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée en ce que la quantité de réactifs résiduels restant après la fabrication du dispersant, sélectionné, ayant conduit à la formation des unités structurales (1) et/ou (2), est inférieure à 10 % en poids rapporté au
15 poids total du dispersant exprimé en sec.
13. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée en ce que la quantité de réactifs résiduels restant après la fabrication du dispersant, sélectionné, ayant conduit à la formation des unités structurales (1) et/ou (2), est inférieure à 2% en poids rapporté en poids total du dispersant exprimé en sec.
20
14. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dispersant sélectionné est constitué d'un mélange d'agents dispersants définis dans l'une des revendications 1 à 11.
25
15. Composition aqueuse de sulfate de calcium hémihydraté comprenant en outre un dispersant caractérisée en ce que le dispersant sélectionné permet simultanément à son action dispersante de contrôler les temps de début et/ou de fin de prise de compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate, ledit dispersant comprenant au moins 75 % en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurales (1) et (2) et représentées par les formules suivantes :
30
35
40



5



10 dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène, un
 métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un
 ammonium, lesdites unités structurelles (1) pouvant
 être identiques ou différentes ; n est un nombre
 entier variant de 1 à 250, m est un nombre entier
 15 variant de 0 à 100 avec $m < n$, les groupes d'oxyde de
 propylène pouvant être distribués ou non de façon
 aléatoire parmi les groupes d'oxyde d'éthylène, R
 représente un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de
 carbone, les unités structurelles (2) pouvant être
 20 identiques ou différentes ; le rapport du nombre
 d'unités structurelles (2) sur le nombre total des
 unités structurelles (1) et (2) étant compris entre
 5 % et 60 %.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In national Application No
PCT/FR 02/02628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C04B28/14 C04B24/26 //C04B103:40

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)
IPC 7 C04B

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	US 6 264 739 B1 (KOHNO YOSHINAO ET AL) 24 July 2001 (2001-07-24) column 2, line 32-35 column 4, line 47,48; claim 1	1-15
X	& JP 08 217505 A (KOA CORP) 27 August 1996 (1996-08-27)	1-15
X	GB 2 319 522 A (KAO CORP) 27 May 1998 (1998-05-27) cited in the application claim 1	1-15
X	EP 0 931 799 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 28 July 1999 (1999-07-28) page 9, line 30,31; claims	1-15
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*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
E earlier document but published on or after the International filing date	*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
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)	*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.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*Z* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 8 November 2002	Date of mailing of the international search report 15/11/2002
---	---

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Daeleman, P
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/02628

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 052 232 A (TAIHEIYO CEMENT CORP) 15 November 2000 (2000-11-15) page 7, line 33-35; claims	1-15
X	EP 0 753 488 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)) 15 January 1997 (1997-01-15) page 9, line 1; claims	1-15
A	FR 2 776 285 A (CHRYSO) 24 September 1999 (1999-09-24) cited in the application claims	1-15
A	EP 0 995 727 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 26 April 2000 (2000-04-26) claims	1-15
A	US 5 707 445 A (FUJITA SHUICHI ET AL) 13 January 1998 (1998-01-13) claims	1-15
A	EP 0 870 784 A (CEMENT INTELLECTUAL PROPERTY L) 14 October 1998 (1998-10-14) page 2, line 5-7	1-15
A	EP 0 799 807 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 8 October 1997 (1997-10-08) page 7, line 43-45	
A	EP 0 792 850 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 3 September 1997 (1997-09-03) page 9, line 30-32	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/02628

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6264739	B1	24-07-2001	JP 3184728 B2 09-07-2001
			JP 8217505 A 27-08-1996
GB 2319522	A	27-05-1998	JP 10158051 A 16-06-1998
			CN 1197775 A 04-11-1998
			DE 19752419 A1 28-05-1998
EP 0931799	A	28-07-1999	EP 0931799 A2 28-07-1999
			JP 3029827 B2 10-04-2000
			JP 11268939 A 05-10-1999
			US 6294015 B1 25-09-2001
EP 1052232	A	15-11-2000	JP 2000169206 A 20-06-2000
			JP 2001002788 A 09-01-2001
			JP 2001064070 A 13-03-2001
			JP 2001064072 A 13-03-2001
			CA 2318090 A1 08-06-2000
			EP 1052232 A1 15-11-2000
			US 6437027 B1 20-08-2002
			WO 0032534 A1 08-06-2000
			JP 2001097759 A 10-04-2001
			JP 2001097758 A 10-04-2001
			JP 2001130943 A 15-05-2001
EP 753488	A	15-01-1997	AU 701940 B2 11-02-1999
			AU 6051696 A 23-01-1997
			CA 2180989 A1 14-01-1997
			DE 69620832 D1 29-05-2002
			DE 69620832 T2 07-11-2002
			EP 1142847 A2 10-10-2001
			EP 0753488 A2 15-01-1997
			JP 3179022 B2 25-06-2001
			JP 9086990 A 31-03-1997
			KR 247526 B1 15-03-2000
			SG 50742 A1 20-07-1998
			US 6187841 B1 13-02-2001
			US 6376581 B1 23-04-2002
FR 2776285	A	24-09-1999	FR 2776285 A1 24-09-1999
			AU 3038999 A 11-10-1999
			WO 9947468 A1 23-09-1999
EP 0995727	A	26-04-2000	CN 1252394 A ,B 10-05-2000
			EP 0995727 A1 26-04-2000
			JP 2000191357 A 11-07-2000
			US 6258162 B1 10-07-2001
US 5707445	A	13-01-1998	JP 2774445 B2 09-07-1998
			JP 7223852 A 22-08-1995
			CN 1137263 A ,B 04-12-1996
			DE 69417576 D1 06-05-1999
			DE 69417576 T2 26-08-1999
			EP 0734359 A1 02-10-1996
			ES 2129190 T3 01-06-1999
			WO 9516643 A1 22-06-1995
EP 0870784	A	14-10-1998	AT 404730 B 25-02-1999
			AT 57997 A 15-06-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/02628

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0870784	A	AU 6068998	A 08-10-1998
		BR 9800999	A 13-03-2001
		CA 2234210	A1 07-10-1998
		CZ 9800738	A3 14-10-1998
		EP 0870784	A1 14-10-1998
		SK 40598	A3 14-02-2000
		US 6043329	A- 28-03-2000
EP 0799807	A	BR 9701615	A 22-12-1998
		CN 1167739	A, B 17-12-1997
		DE 69713938	D1 22-08-2002
		EP 0799807	A2 08-10-1997
		JP 3327809	B2 24-09-2002
		JP 9328346	A 22-12-1997
		KR 247527	B1 15-03-2000
		US 6048916	A 11-04-2000
EP 0792850	A	CN 1165795	A, B 26-11-1997
		EP 0792850	A1 03-09-1997
		JP 9286645	A 04-11-1997
		JP 2000063165	A 29-02-2000
		KR 210643	B1 01-09-1999
		TW 419447	B 21-01-2001
		US 5925184	A 20-07-1999
		JP 9286646	A 04-11-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D le internationale No
PCT/FR 02/02628

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C04B28/14 C04B24/26 //C04B103:40

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)
CIB 7 C04B

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 réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	US 6 264 739 B1 (KOHNO YOSHINAO ET AL) 24 juillet 2001 (2001-07-24) colonne 2, ligne 32-35 colonne 4, ligne 47,48; revendication 1	1-15
X	& JP 08 217505 A (KOA CORP) 27 août 1996 (1996-08-27)	1-15
X	GB 2 319 522 A (KAO CORP) 27 mai 1998 (1998-05-27) cité dans la demande revendication 1	1-15
X	EP 0 931 799 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 28 juillet 1999 (1999-07-28) page 9, ligne 30,31; revendications	1-15
	-/--	

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	*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
E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	*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
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)	*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
O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	*G* document qui fait partie de la même famille de brevets
P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 8 novembre 2002	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 15/11/2002
---	---

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5816 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Daeleman, P
--	--

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D > Internationale No
PCT/FR 02/02628

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 052 232 A (TAIHEIYO CEMENT CORP) 15 novembre 2000 (2000-11-15) page 7, ligne 33-35; revendications	1-15
X	EP 0 753 488 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)) 15 janvier 1997 (1997-01-15) page 9, ligne 1; revendications	1-15
A	FR 2 776 285 A (CHRYSO) 24 septembre 1999 (1999-09-24) cité dans la demande revendications	1-15
A	EP 0 995 727 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 26 avril 2000 (2000-04-26) revendications	1-15
A	US 5 707 445 A (FUJITA SHUICHI ET AL) 13 janvier 1998 (1998-01-13) revendications	1-15
A	EP 0 870 784 A (CEMENT INTELLECTUAL PROPERTY L) 14 octobre 1998 (1998-10-14) page 2, ligne 5-7	1-15
A	EP 0 799 807 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 8 octobre 1997 (1997-10-08) page 7, ligne 43-45	
A	EP 0 792 850 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 3 septembre 1997 (1997-09-03) page 9, ligne 30-32	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Informations relatives aux membres de familles de brevets

Document International No

PCT/FR 02/02628

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6264739	B1	24-07-2001	JP 3184728 B2	09-07-2001
			JP 8217505 A	27-08-1996
GB 2319522	A	27-05-1998	JP 10158051 A	16-06-1998
			CN 1197775 A	04-11-1998
			DE 19752419 A1	28-05-1998
EP 0931799	A	28-07-1999	EP 0931799 A2	28-07-1999
			JP 3029827 B2	10-04-2000
			JP 11268939 A	05-10-1999
			US 6294015 B1	25-09-2001
EP 1052232	A	15-11-2000	JP 2000169206 A	20-06-2000
			JP 2001002788 A	09-01-2001
			JP 2001064070 A	13-03-2001
			JP 2001064072 A	13-03-2001
			CA 2318090 A1	08-06-2000
			EP 1052232 A1	15-11-2000
			US 6437027 B1	20-08-2002
			WO 0032534 A1	08-06-2000
			JP 2001097759 A	10-04-2001
			JP 2001097758 A	10-04-2001
			JP 2001130943 A	15-05-2001
EP 753488	A	15-01-1997	AU 701940 B2	11-02-1999
			AU 6051696 A	23-01-1997
			CA 2180989 A1	14-01-1997
			DE 69620832 D1	29-05-2002
			DE 69620832 T2	07-11-2002
			EP 1142847 A2	10-10-2001
			EP 0753488 A2	15-01-1997
			JP 3179022 B2	25-06-2001
			JP 9086990 A	31-03-1997
			KR 247526 B1	15-03-2000
			SG 50742 A1	20-07-1998
			US 6187841 B1	13-02-2001
			US 6376581 B1	23-04-2002
FR 2776285	A	24-09-1999	FR 2776285 A1	24-09-1999
			AU 3038999 A	11-10-1999
			WO 9947468 A1	23-09-1999
EP 0995727	A	26-04-2000	CN 1252394 A, B	10-05-2000
			EP 0995727 A1	26-04-2000
			JP 2000191357 A	11-07-2000
			US 6258162 B1	10-07-2001
US 5707445	A	13-01-1998	JP 2774445 B2	09-07-1998
			JP 7223852 A	22-08-1995
			CN 1137263 A, B	04-12-1996
			DE 69417576 D1	06-05-1999
			DE 69417576 T2	26-08-1999
			EP 0734359 A1	02-10-1996
			ES 2129190 T3	01-06-1999
			WO 9516643 A1	22-06-1995
			EP 0870784	A
AT 57997 A	15-06-1998			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De le Internationale No
PCT/FR 02/02628

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0870784	A		AU 6068998 A	08-10-1998
			BR 9800999 A	13-03-2001
			CA 2234210 A1	07-10-1998
			CZ 9800738 A3	14-10-1998
			EP 0870784 A1	14-10-1998
			SK 40598 A3	14-02-2000
			US 6043329 A	28-03-2000
EP 0799807	A	08-10-1997	BR 9701615 A	22-12-1998
			CN 1167739 A ,B	17-12-1997
			DE 69713938 D1	22-08-2002
			EP 0799807 A2	08-10-1997
			JP 3327809 B2	24-09-2002
			JP 9328346 A	22-12-1997
			KR 247527 B1	15-03-2000
			US 6048916 A	11-04-2000
EP 0792850	A	03-09-1997	CN 1165795 A ,B	26-11-1997
			EP 0792850 A1	03-09-1997
			JP 9286645 A	04-11-1997
			JP 2000063165 A	29-02-2000
			KR 210643 B1	01-09-1999
			TW 419447 B	21-01-2001
			US 5925184 A	20-07-1999
			JP 9286646 A	04-11-1997