

(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
13 février 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/011790 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C04B 28/16, 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/FR02/02629

(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 :
01/09802 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 Dandonville (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 ANHYDROUS CALCIUM SULPHATE AQUEOUS COMPOSITIONS AND DISPERSANT MIXTURE FOR SUCH COMPOSITIONS

(54) Titre : UTILISATION DE DISPERSANT POUR COMPOSITIONS AQUEUSES DE SULFATE DE CALCIUM ANHYDRE ET MELANGE DE DISPERSANTS POUR DE TELLES COMPOSITIONS

(57) Abstract: The invention concerns the use of selected dispersant of the polycarboxylic type or mixtures thereof for anhydrous calcium sulphate aqueous compositions for enhancing maintenance of fluidity in time and for controlling initial and/or final setting times of said compositions. The invention also concerns anhydrous calcium sulphate aqueous compositions comprising such a dispersant or a mixture of dispersants. Finally, the invention concerns a mixture of polycarboxylic dispersants for anhydrous calcium sulphate aqueous compositions.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation de dispersant sélectionné de type polycarboxylique ou de mélanges de tels dispersants pour compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre permettant d'améliorer le maintien de la fluidité dans le temps et de contrôler les temps de début et/ou de fin de prise desdites compositions. L'invention concerne également des compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre comprenant un tel dispersant ou un mélange de dispersants. L'invention concerne enfin un mélange de dispersants de type polycarboxylique pour compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre.



WO 03/011790 A1

**UTILISATION DE DISPERSANT POUR COMPOSITIONS AQUEUSES DE
SULFATE DE CALCIUM ANHYDRE ET MELANGE DE DISPERSANTS POUR
DE TELLES COMPOSITIONS**

5

La présente invention concerne l'utilisation d'un dispersant de type polycarboxylique sélectionné parmi les dispersants de ce type pour des compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre ayant des propriétés hydrauliques permettant aussi et à la fois d'améliorer le maintien de la fluidité dans le temps et de contrôler les temps de début et/ou de fin de prise desdites compositions.

15 L'invention concerne également l'utilisation d'un mélange de dispersants de type polycarboxylique dont l'un au moins est un dispersant sélectionné parmi les dispersants de ce type pour des compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre ayant des propriétés hydrauliques permettant aussi et à la fois d'améliorer le maintien de la fluidité dans le temps et de contrôler les temps de début et/ou de fin de prise desdites compositions.

L'invention a également pour objet des compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre présentant des propriétés hydrauliques comprenant un tel dispersant sélectionné ou un mélange de dispersants dont l'un au moins est le dispersant sélectionné.

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

35

Il est connu que des compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre ayant des propriétés hydrauliques sont

-2-

notamment utilisées pour la réalisation de revêtements horizontaux tels que des chapes de sols.

L'addition d'un dispersant de type polycarboxylique à des compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre ayant
5 des propriétés hydrauliques est censée :

- permettre une réduction de la teneur en eau ;
- empêcher des phénomènes incontrôlables de ségrégation
10 et de ressuage ;
- et/ou maintenir dans le temps la fluidité desdites compositions,

toutes les performances précitées devant en outre
15 permettre des temps de prise (temps de début de prise et de fin de prise) compatibles avec l'application visée.

Parmi les dispersants bien connus permettant à des compositions de sulfate de calcium anhydre à teneur
20 réduite en eau, un maintien prolongé de la fluidité, on peut citer les produits soit issus de la condensation du formaldéhyde et de naphthalènes sulfonés, soit issus de la condensation du formaldéhyde et de mélamines sulfonées.

25 Mais il est également connu et revendiqué que des dispersants de type polycarboxyliques, constitués essentiellement de polymères comprenant une chaîne polycarboxylique éventuellement salifiée à laquelle sont
30 fixés des chaînes polyéthers par l'intermédiaire de fonction ester, sont mis en œuvre dans des compositions aqueuses de particules minérales pulvérulentes, en particulier de sulfate de calcium anhydre ayant des propriétés hydrauliques et/ou de sulfate de calcium hémihydrate pour y exercer non seulement leur intéressante
35 propriété 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 anhydre

hémihydrate, la maîtrise de la formation de mousse lors de la préparation et de la mise en œuvre desdites compositions, le maintien dans le temps des caractéristiques rhéologiques, ou autres.

5

Mais il est aussi connu que les dispersants de type polycarboxylique, dès lors qu'ils sont utilisés dans des compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre ou hémihydrate peuvent provoquer des variations plus ou moins importantes et aléatoires des temps de prise du sulfate de calcium, variations particulièrement gênantes quand elles se manifestent par des retards du début de prise et 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 lorsque des compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre contenant un dispersant de type polycarboxylique, interviennent dans la réalisation de revêtements horizontaux tels que des chapes de sol, ou encore lorsque des compositions aqueuses de sulfate hémihydrate contenant également un dispersant de type polycarboxylique alimentent des chaînes de fabrication de plaques de plâtre ou de carreaux de plâtre.

Dans le cas, par exemple, de la réalisation de chapes de sols à partir de compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre ayant des propriétés hydrauliques contenant un dispersant de type polycarboxylique, le début de prise et la fin de prise de la composition aqueuse de sulfate de calcium anhydre mise en œuvre doivent être nécessairement précis et peu variables, lors d'une opération de réalisation et en particulier d'opérations successives sur un même site à traiter tant est indispensable et irréaliste l'occupation prolongée d'une

-4-

surface industrielle, au-delà d'un temps raisonnable et accepté d'immobilisation.

De plus, un autre effet préjudiciable bien connu de l'état
5 de l'art se manifeste dans les compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre ayant des propriétés hydrauliques et destinées à la réalisation de chapes de sol, lorsque ces compositions contiennent un dispersant connu, y inclus un dispersant de type polycarboxylique, ce
10 dispersant étant à l'origine d'une perte importante dans le temps de la fluidité des composition mises en œuvre, dans le même temps où se manifeste aussi la variation aléatoire des temps de début et de fin de prise desdites compositions telle que précédemment évoquée.

15

C'est pourquoi, les procédés à l'échelle industrielle de fabrication en continu de compositions aqueuse de sulfate de calcium anhydre destinées à la réalisation de chapes de sols nécessitent une régularité des temps de début et fin
20 de prise et un maintien dans le temps de la fluidité, quelque 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 compositions pour chapes de sols soient protégées des
25 variations aléatoires des temps de prise et assurées du maintien de la fluidité desdites 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
30 les compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydres mises en œuvre.

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

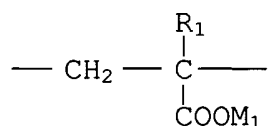
Dans un premier document (EP 0725044), est décrite une composition aqueuse destinée à la réalisation de chapes de sols ayant une première spécificité autonivelante et une
 5 deuxième spécificité de disposer d'une grande fluidité pendant un temps long, lui permettant d'être transportée depuis un site de production jusqu'à un site de travail.

Cette composition aqueuse comprend, outre des agrégats, du ciment, du sulfate de calcium anhydre, un dispersant de
 10 type polycarboxylique et d'autres agent apportant des propriétés d'épaississement, d'antimousse, d'accélérateur, de prise, d'inhibiteur de retrait.

L'agent dispersant mis en œuvre est un copolymère de type polycarboxylique résultant de la copolymérisation de deux monomères,

- le premier étant du type :

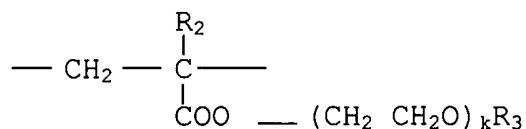
20



25 qui est un acide monocarboxylique insaturé

- le deuxième étant du type :

30



qui est un ester de l'acide (méth)acrylique ayant des groupements d'oxyde d'éthylène.

35

L'agent dispersant présent dans la composition aqueuse intervient simultanément par sa fonction de dispersant mais aussi par une fonction fluidisante importante pour

-6-

ladite composition. Toutefois, est présent dans la composition un accélérateur de prise pour compenser la variation aléatoire bien connue des temps de début et de fin de prise provoquée par ce dispersant.

5

Dans un autre 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, 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.

20

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 lors de la préparation de la composition. Cet agent de type polycarboxylique à la fois dispersant des particules de plâtre et stabilisant, de la mousse formée, est obtenu par copolymérisation radicalaire d'un monomère a) de monoester de polyalkylène glycol au plus 300 molécules 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 copolymère de type polycarboxylique, manifeste simultanément une bonne dispersion des particules de sulfate de calcium hémihydrate mais également une bonne

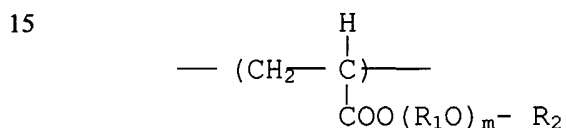
35

-7-

stabilisation de l'effet de mousse qui apparaît lors de la préparation de ladite composition.

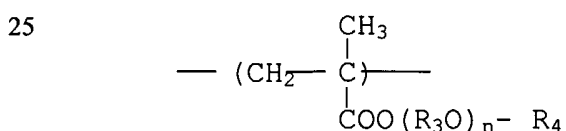
Dans un autre document (EP0931799) est décrite une composition aqueuse de ciment qui comprend un ciment ou liant hydraulique, tel que du ciment de Portland, un ciment alumineux, des mélanges de ciments et éventuellement des matériaux hydrauliques comme du gypse et un adjuvant qui est un copolymère de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

Type 1 :



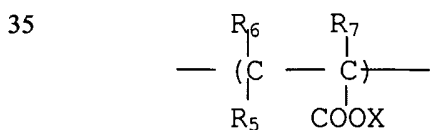
20 qui est un ester de l'acide acrylique ayant des groupements d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène.

Type 2 :



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

Type 3 :



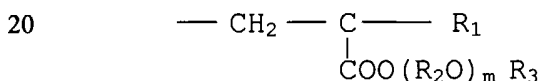
- 8 -

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.

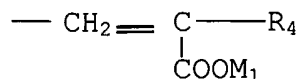
Dans un autre document (EP0753488) est décrit et revendiqué un dispersant pour des compositions de ciment. Cet agent dispersant est un copolymère polycarboxylique obtenu par la copolymérisation :

- d'un monomère a) du type :



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

- avec un monomère b) du type :



qui est un acide (meth)acrylique

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 spécificité, il intervient dans ces compositions de ciment

- 10 -

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.

5

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

- 10 - malgré les substantielles améliorations proposées et apportées par les dispersants polycarboxyliques aux compositions aqueuses de sulfate de calcium hémihydrate ou à des compositions aqueuses de ciment pouvant contenir du sulfate de calcium anhydre, améliorations qui associent à la fois la caractéristique essentielle de dispersion et une autre caractéristique associée
15 telle que par exemple l'amélioration ou le maintien de la 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
20 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, et de la perte
25 rapide de la fluidité des compositions aqueuses contenant en tout ou partie du sulfate de calcium anhydre ayant des propriétés hydrauliques, ces inconvénients étant apportés auxdites compositions par les dispersants de type polycarboxylique, au moment de
30 leur mise en œuvre dans la réalisation de chapes de sols.

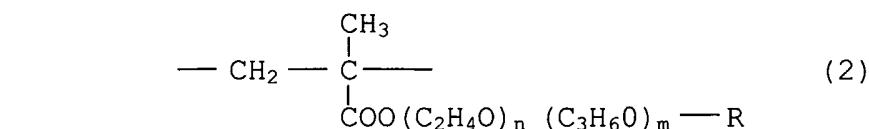
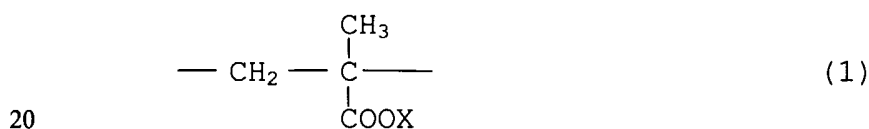
La demanderesse a maintenant trouvé un dispersant de type polycarboxylique sélectionné parmi les dispersants de ce
35 type pour compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre ayant des propriétés hydrauliques, qui permet simultanément à son action dispersante d'améliorer le maintien de la fluidité dans le temps et de contrôler les

temps de début et/ou de fin de prise des compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre par rapport à l'utilisation de dispersants de type polymélanine sulfonée.

5

Plus précisément, l'invention a pour objet l'utilisation d'un dispersant polycarboxylique sélectionné parmi les dispersants de ce type pour des compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre ayant des propriétés hydrauliques, qui permet simultanément à son action dispersante d'améliorer le maintien de la fluidité dans le temps et de contrôler les temps de début et/ou de fin de prise, ce dispersant sélectionné comprenant au moins 75 % en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurelles (1) et (2) représentées par les formules

15 suivantes :



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 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

30 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 %.

35

Par amélioration du maintien dans le temps de la fluidité de compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre ayant des propriétés hydrauliques, associée à un contrôle des temps de début de prise et/ou de fin de prise desdites compositions, on entend que les dispersants mis en œuvre dans lesdites compositions permettent de conserver un étalement environ compris entre 200 et 290 mm pendant environ trois heures et n'entraînent ni une variation significative des temps de début et de fin de prise, pouvant se manifester par une augmentation sensible de ces temps, ni une variation significative du temps de prise qui est la différence entre des temps de fin de prise et de début de prise. Ces variations significatives se manifestent généralement par un retard suffisamment marqué des temps de début et de fin de prise, retard qui perturberait les méthodes habituelles de réglage de début et de fin de prise pratiquées en particulier dans les procédés de réalisation de revêtements tels que par exemple des chapes de sols.

Le dispersant de type carboxylique sélectionné utilisé dans une composition aqueuse de sulfate de calcium anhydre 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 celles issues de monomères connus dans l'art pour engendrer un retard suffisamment marqué des temps de prise, comme par exemple des monomères phosphonés ou phosphatés.

Conformément à une variante préférentielle de l'invention, le dispersant de type polycarboxylique sélectionné parmi les dispersants de ce type utilisé dans les compositions selon l'invention, comprend au moins 90 % en nombre d'unités structurelles (1) et (2), plus préférentiellement

- 13 -

100 % en nombre d'unités structurelles (1) et (2) en ne prenant pas en compte les unités de terminaison de chaîne liées aux méthodes d'amorçage de polymérisation et de contrôle de longueur de chaîne.

5

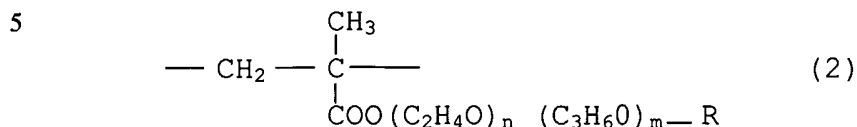
De préférence encore, le dispersant sélectionné de l'invention a une structure chimique présentant l'une ou plusieurs des caractéristiques qui suivent :

- 10 - 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
15 carbone ;
- encore mieux, R est un radical méthyle, éthyle, propyle ou butyle.

De préférence, le dispersant sélectionné utilisé dans le
20 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 %.

25

Egalement, l'invention a pour objet des compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre ayant des propriétés hydrauliques comprenant un dispersant qui permet simultanément à son action dispersante d'améliorer
30 le maintien de la fluidité dans le temps et de contrôler les temps de début et/ou de fin de prise des compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre, ledit dispersant sélectionné parmi les dispersants de type polycarboxylique comprenant au moins 75 % en nombre d'un enchaînement
35 linéaire aléatoire d'unités structurelles (1) et (2) représentées par les formules suivantes :



dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène, un
 10 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
 15 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
 20 structurales (1) et (2), étant compris entre 5 % et 60 %.

Les meilleurs performances de telles compositions ont été
 atteintes avec les dispersants préférentiels sélectionnés
 parmi les dispersants de type polycarboxylique présentés
 25 précédemment.

Notamment, de bons résultats ont été obtenus avec des
 dispersants selon l'invention comprenant 100 % en nombre
 d'unités structurales (1) et (2) dans lesquelles m est
 30 égal à zéro, n varie de 7 à 120 et pour lesquels le
 rapport du nombre d'unités structurales (2), sur le
 nombre total des unités structurales (1) et (2), est
 compris entre 5 % et 50 %, plus préférentiellement compris
 entre 15 % et 40 %.

35 Le dispersant sélectionné formé des unités structurales
 (1) et (2) évoqué ci-dessus pour compositions aqueuses de
 sulfate de calcium anhydre ayant des propriétés
 hydrauliques peut être utilisé seul ou en combinaison avec

un autre dispersant sélectionné dans la famille des dispersants comprenant les unités structurelles (1) et (2). En effet, ladite dispersion peut être réalisée par l'utilisation d'au moins un dispersant sélectionné tel que défini précédemment dans le cadre de l'invention. Ainsi, la dispersion de sulfate de calcium anhydre ayant des propriétés hydrauliques dans les compositions aqueuses selon l'invention peut être assurée par un mélange de dispersants tels que ceux sélectionnés précédemment dans le cadre de l'invention.

Le dispersant formé des unités structurelles (1) et (2) sélectionné dans le cadre de l'invention peut également être utilisé en combinaison avec un autre dispersant choisi, par exemple, parmi ceux issus de la condensation de naphthalène sulfoné avec du formaldéhyde ou ceux issus de la condensation de mélamine avec du formaldéhyde et un composé sulfoné.

Par ailleurs, la dispersion de sulfate de calcium anhydre dans les compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre ayant des propriétés hydrauliques peut également être assurée par un mélange de dispersants tel que présenté ci-après.

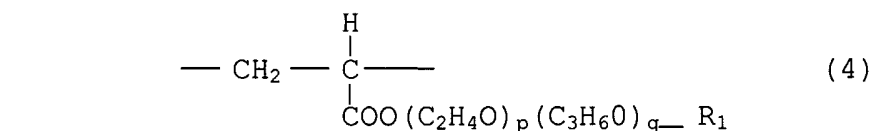
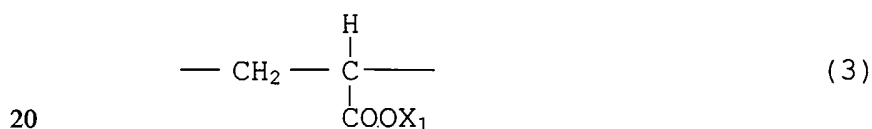
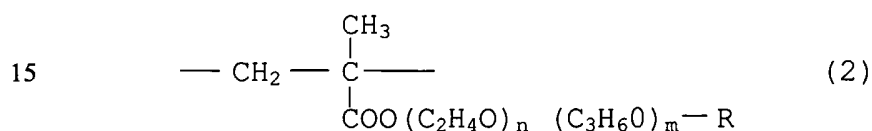
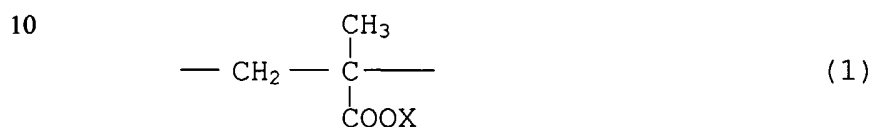
En effet, l'invention a également pour objet l'utilisation d'un mélange de dispersants pour compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre qui permet simultanément à son action dispersante d'améliorer le maintien de la fluidité dans le temps et de contrôler les temps de début et/ou de fin de prise, ledit mélange, ramené à 100 % en poids des dispersants exprimé en sec, comprenant :

- de 50 à 90 % en poids exprimé en sec d'un dispersant sélectionné parmi les dispersants de type polycarboxylique comprenant au moins 75 % en nombre

d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurelles (1) et (2), et

- de 10 à 50 % en poids exprimé en sec d'un autre dispersant de type polycarboxylique comprenant au moins
5 75 % en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurelles (3) et (4),

les unités structurelles (1), (2), (3) et (4) étant représentées par les formules suivantes :



dans lesquelles X et X₁, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un ammonium, lesdites unités structurelles (1) pouvant être identiques ou différentes
30 et lesdites unités structurelles (3) pouvant être identiques ou différentes; n et p, de valeurs identiques ou différentes, sont des nombres entiers variant de 1 à 250, m et q, de valeurs identiques ou différentes, sont des nombres entiers variant de 0 à 100 avec m < n et
35 q < p, les groupes d'oxyde de propylène pouvant être distribués ou non de façon aléatoire parmi les groupes d'oxyde d'éthylène ; R et R₁, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone, lesdites unités structurelles (2) pouvant être identiques

ou différentes et lesdites unités structurales (4) pouvant être identiques ou différentes.

Le dispersant sélectionné formé des unités structurales (1) et (2) utilisé dans le mélange de dispersants pour composition aqueuse de sulfate de calcium anhydre selon l'invention peut renfermer au plus 25 % en nombre d'unités structurales autres que les unités structurales (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, ou des unités structurales de type (3) et/ou (4).

De même, le dispersant autre formé des unités structurales (3) et (4) utilisé dans le mélange de dispersants pour composition aqueuse de sulfate de calcium anhydre selon l'invention peut renfermer au plus 25 % en nombre d'unités structurales autres que les unités structurales (3) et (4). 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, ou des unités structurales de type (1) et/ou (2).

Conformément à une variante préférentielle de l'invention, le dispersant sélectionné formé des unités structurales (1) et (2) utilisé dans le mélange de dispersants pour les compositions selon l'invention, comprend 100 % en nombre d'unités structurales (1), (2), et/ou le dispersant formé des unités structurales (3) et (4), utilisé dans le mélange de dispersants pour les compositions selon l'invention, comprend 100 % en nombre d'unités structurales (3) et (4), en ne prenant pas en compte les unités de terminaison de chaîne liées aux méthodes d'amorçage de polymérisation et de contrôle de longueur de chaîne.

- 18 -

De préférence encore, le mélange de dispersants de l'invention comprend des unités structurales (1), (2), (3) et (4) dont les structures chimiques présentent l'une ou plusieurs des caractéristiques qui suivent :

5

- m et q sont égaux à zéro, et n et p sont des nombres entiers variant de 5 à 160 ;

- encore mieux, m et q sont égaux à zéro, et n et p sont des nombres entiers variant de 7 à 120;

10 - R et R₁, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle de 1 à 5 atomes de carbone ;

- encore mieux, R et R₁, identiques ou différents, sont un radical méthyle, éthyle, propyle ou butyle.

15 De préférence, le mélange de dispersants utilisé dans le cadre de l'invention, est tel que le rapport du nombre d'unités structurales (2) et (4), qui correspondent respectivement à des esters des unités structurales (1) et (3), sur le nombre total des unités structurales (1),
20 (2), (3) et (4), est compris entre 5 % et 60 %.

L'invention a également pour objet des compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre ayant des propriétés hydrauliques comprenant un mélange de
25 dispersants qui permet simultanément à son action dispersante d'améliorer le maintien de la fluidité dans le temps et de contrôler les temps de début et/ou de fin de prise de compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre, ledit mélange, ramené à 100 % en poids des
30 dispersants exprimé en sec, comprenant :

- de 50 à 90 % en poids exprimé en sec d'un dispersant sélectionné parmi les dispersants de type polycarboxylique comprenant au moins 75 % en nombre
35 d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurales (1) et (2), et

- 19 -

- de 10 à 50 % en poids exprimé en sec d'un autre dispersant de type polycarboxylique comprenant au moins 75 % en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurelles (3) et (4),

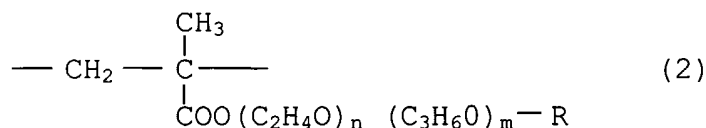
5

les unités structurelles (1), (2), (3) et (4) étant représentées par les formules suivantes :

10



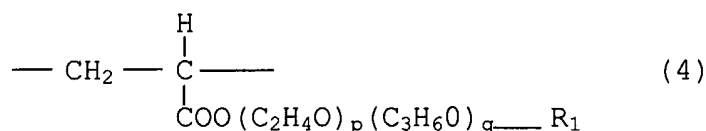
15



20



25



dans lesquelles X et X₁ identiques ou différents
 30 représentent un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un ammonium, les unités structurelles (1) pouvant être identiques ou différentes et les unités structurelles (3) pouvant être identiques ou différentes; n et p, de valeurs identiques ou différentes,
 35 sont des nombres entiers variant de 1 à 250, m et q, de valeurs identiques ou différentes, sont des nombres entiers variant de 0 à 100 avec m < n et q < p, les groupes d'oxyde de propylène pouvant être distribués ou non de façon aléatoire parmi les groupes d'oxyde

- 20 -

d'éthylène ; R et R₁, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone, les unités structurales (2) pouvant être identiques ou différentes et les unités structurales (4) pouvant être
5 identiques ou différentes .

De telles compositions en effet renfermant l'un des mélanges de dispersants selon l'invention présentent aussi et simultanément à son action dispersante d'excellentes
10 performances en terme de maintien dans le temps de fluidité associé à des temps de début et/ou de fin de prise contrôlés.

Divers autres additifs connus de l'homme de l'art pour les
15 compositions de sulfate de calcium anhydre ayant des propriétés hydrauliques peuvent, en outre, être ajoutés aux compositions selon l'invention. A titre d'exemple, on peut citer des agents désaérants, tels que les agents antimousse, utilisés dans le but de contrôler le niveau
20 d'air entraîné au moment de la réalisation de la composition aqueuse de sulfate de calcium anhydre. Dans certains cas, l'agent désaérant peut être avantageusement formulé avec l'agent dispersant selon des méthodes connues de l'homme de l'art.

25

L'invention a aussi pour objet un mélange de dispersants pour compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre, ce mélange étant caractérisé en ce que ledit mélange de dispersants, ramené à 100 % en poids des dispersants
30 exprimé en sec, comprend :

- de 50 à 90 % en poids exprimé en sec d'un dispersant sélectionné parmi les dispersants de type polycarboxylique comprenant au moins 75 % en nombre
35 d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurales (1) et (2), et

- de 10 à 50 % en poids exprimé en sec d'un autre dispersant de type polycarboxylique comprenant au moins 75 % en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurales (3) et (4),

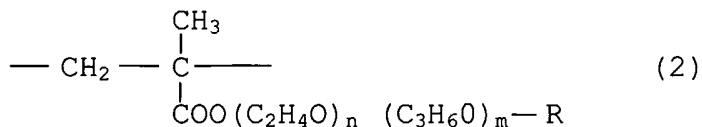
5

les unités structurales (1), (2), (3) et (4) étant représentées par les formules suivantes :

10



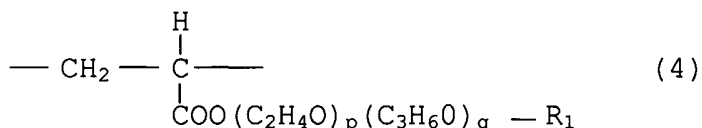
15



20



25



dans lesquelles X et X₁, identiques ou différents, 30
représentent un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un ammonium, les unités structurales (1) pouvant être identiques ou différentes et les unités structurales (3) pouvant être identiques ou différentes; n et p, de valeurs identiques ou différentes, 35
sont des nombres entiers variant de 1 à 250, m et q, de valeurs identiques ou différentes, sont des nombres entiers variant de 0 à 100 avec m < n et q < p, les groupes d'oxyde de propylène pouvant être distribués ou non de façon aléatoire parmi les groupes d'oxyde

- 22 -

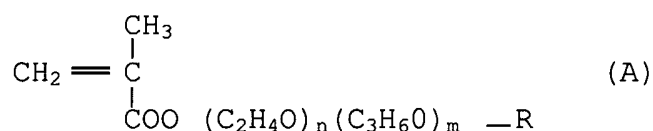
d'éthylène ; R et R₁, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone, les unités structurales (2) pouvant être identiques ou différentes et les unités structurales (4) pouvant être
5 identiques ou différentes .

Avantageusement, la quantité de dispersant ou de mélange de dispersants selon l'invention additionnée à la composition aqueuse de sulfate de calcium anhydre est
10 comprise entre 0,01 % et 0,5 % en poids en sec rapporté au poids de sulfate de calcium anhydre.

Divers procédés de fabrication du dispersant utilisé dans le cadre de l'invention peuvent être envisagés.

15

Selon un premier mode de fabrication, le dispersant sélectionné formé des unités structurales (1) et (2) selon l'invention peut être obtenu par copolymérisation d'un monomère (a), représenté par la formule (A) suivante,
20 avec au moins un monomère (b), sélectionné parmi les composés représentés par la formule (B) suivante:



25

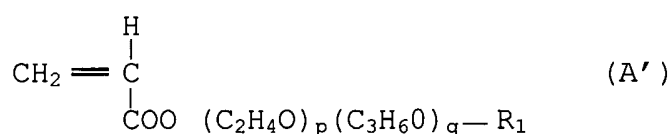


30

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

De même, selon un premier mode de fabrication, le dispersant autre formé des unités structurales (3) et (4) selon l'invention peut être obtenu par copolymérisation d'un monomère (a'), représenté par la formule (A')
 5 suivante, avec au moins un monomère (b'), sélectionné parmi les composés représentés par la formule (B') suivante:

10



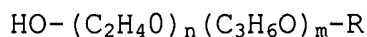
15



20

dans lesquelles X₁ représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un ammonium; p est un nombre entier variant de 1 à 250, q est un nombre entier variant de 0 à 100 avec q < p, les groupes d'oxyde de propylène pouvant être distribués ou non de façon
 25 aléatoire parmi les groupes d'oxyde d'éthylène; R₁ représente un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone.

Selon un second mode de fabrication, le dispersant
 30 sélectionné formé des unités structurales (1) et (2) 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
 35 carboxylique dudit acide polyméthacrylique, de formule générale :



- 24 -

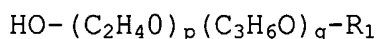
dans laquelle n est un nombre entier variant de 1 à 250, m est un nombre entier variant de 0 à 100 avec $m < n$, les groupes d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène étant distribués ou non de manière aléatoire, et R représente un
 5 groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone.

Dans le cadre du second mode de fabrication du dispersant sélectionné selon l'invention, le polyéther ou alkyléther de polyalkylène glycol, de formule générale
 10 $\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m-\text{R}$ est de préférence tel que :

- R représente un groupe alkyle de 1 à 5 atomes de carbone, encore mieux, R est un radical méthyle, éthyle, propyle ou butyle;
- 15 - m est égal à 0 et n est un nombre entier variant de 5 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, l'acide polyméthacrylique est obtenu par
 20 polymérisation d'un mélange de monomères comprenant au moins 75 % en mole d'acide méthacrylique et au plus 25 % en mole d'un comonomère d'acide méthacrylique, de préférence encore par polymérisation de 100 % d'acide méthacrylique sans tenir compte des extrémités.

25 De même, selon un second mode de fabrication, le dispersant autre formé des unités structurales (3) et (4) peut être obtenu par estérification partielle, catalysée à l'aide d'une base, par réaction d'un acide polyacrylique
 30 avec un polyéther contenant un groupe hydroxyle libre pouvant réagir avec une fonction carboxylique dudit acide polyacrylique, de formule générale :



35 dans laquelle p est un nombre entier variant de 1 à 250, q est un nombre entier variant de 0 à 100 avec $q < p$, les groupes d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène étant

- 25 -

distribués ou non de manière aléatoire, et R_1 représente un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone.

Dans le cadre du second mode de fabrication du dispersant
5 autre formé des unités structurales (3) et (4), le polyéther ou alkyléther de polyalkylène glycol, de formule générale $HO-(C_2H_4O)_p (C_3H_6O)_q-R_1$ est de préférence tel que :

- 10 - R_1 représente un groupe alkyle de 1 à 5 atomes de carbone, encore mieux, R_1 est un radical méthyle, éthyle, propyle ou butyle;
- q est égal à 0 et p est un nombre entier variant de 5 à 160, de préférence p est un nombre entier variant de 7 à 120.

15 Dans le cadre du second mode de fabrication du dispersant autre, l'acide polyacrylique est obtenu par polymérisation d'un mélange de monomères comprenant au moins 75 % en mole d'acide acrylique et au plus 25 % en mole d'un comonomère d'acide acrylique, de préférence encore par polymérisation
20 de 100 % d'acide acrylique sans tenir compte des extrémités.

Pour la préparation du dispersant selon le second mode de fabrication du dispersant pour compositions aqueuses de
25 sulfate de calcium anhydre, on pourra se reporter à la description détaillée du procédé donné dans le brevet français n° 2 776 285.

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

Les propriétés du dispersant ou de mélanges de dispersants sélectionné(s) dans le cadre de l'invention peuvent être
35 mises à profit pour la réalisation de compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre ayant des propriétés hydrauliques pour revêtements horizontaux tels que, par exemple, les chapes de sol.

Les exemples non limitatifs ci-après illustrent la présente invention.

5 Préparation des dispersants

Premier mode de préparation

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

- soit d'acide acrylique, commercialisé par la société SIGMA-ALDRICH.
- soit d'acide méthacrylique, commercialisé par la société
15 SIGMA-ALDRICH.
- avec un acrylate ou un méthacrylate de méthyl polyéthylène glycol, de masse molaire moyenne en poids variable, commercialisé par la société SIGMA-ALDRICH.

20 Second mode de préparation

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

25

- 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
30 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 l'eau et obtenu par polymérisation de l'acide
35 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

- 27 -

acide carboxylique, de masse molaire moyenne en poids variable, commercialisés par la société SIGMA-ALDRICH.

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

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

Caractéristiques des dispersants testés dans les exemples.

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

5

référénc e du dispersa nt	Mode de préparation	Nature du polyacide	nombre moyen de motifs d'oxyde d'éthylèn e par chaîne polyéther	Pourcentage (²) de fonctions ester dans le dispersant
PMS ⁽¹⁾	condensation	-	-	-
A	estérificati on	acide polyacrylique	45	20
B	estérificati on	acide polyacrylique	25	40
C	estérificati on	acide polyméthacryli que	45	20
D	estérificati on	acide polyméthacryli que	25	40
E	estérificati on	acide polyméthacryli que	25	20
F	estérificati on	acide polyméthacryli que	25	30

(1) le dispersant PMS est une polymélamine sulfonée, obtenu par réaction de condensation d'une mélamine sulfonée avec du formol, et connu sous le nom commercial CHRYSO FLUID GT.

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

15

Ce pourcentage correspond selon le cas au rapport du nombre d'unités structurales (2), sur le nombre

total des unités structurelles (1) et (2), exprimé dans la présente demande, ou au rapport du nombre d'unités structurelles (4), sur le nombre total des unités structurelles (3) et (4).

5

Les conditions d'évaluation des divers dispersants (de références PMS, A à F) permettant simultanément à leur action dispersante d'améliorer le maintien de la fluidité dans le temps et le contrôle des temps de début et/ou de fin de prise des compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre sont reportées ci-après.

10

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

15

Le sulfate de calcium anhydre utilisé, obtenu par déshydratation du gypse est commercialisé par la société LA CHAPE LIQUIDE (France).

20

Les dispersants sont utilisés en solution aqueuse contenant de 20% à 30% de matière active et sont évalués au travers de mesures de maintien de fluidité et de temps de début et de fin de prise dans un mortier préparé selon le mode de préparation suivant.

25

A1. On décrit ci-après le mode de préparation d'un mortier de sulfate de calcium anhydre.

30

En premier lieu, on prépare un mortier comprenant :

- 700 kg/m³ de sulfate de calcium anhydre (kg/m³)
- 1200 kg/m³ de sable normalisé CEN (kg/m³)
- 300 kg/m³ d'eau (kg/m³)

35

- et X% en poids du dispersant sec rapporté à la quantité de sulfate de calcium anhydre.

- 30 -

La préparation du mortier décrit ci-dessus est réalisée conformément aux conditions établies dans la norme NF EN 196-1 et NF P 18-303.

5

A2. Détermination de l'étalement.

10 Immédiatement après le gâchage, on remplit soigneusement à ras, en moins de 25 secondes, un moule tronconique préalablement centré sur une plaque de verre, avec le mortier préparé.

15 Il convient de noter que le moule tronconique, préalablement disposé sur la plaque de verre, présente les caractéristiques suivantes :

- hauteur du moule: 70mm +/- 0.1mm
- diamètre supérieur du moule: 55mm +/- 0.1mm
- 20 - diamètre inférieur du moule: 90mm +/- 0.1mm

Après 25 secondes, on retire lentement le moule et on mesure, en millimètre, à l'aide d'une règle graduée, la valeur d'étalement en réalisant la moyenne sur
25 deux diamètres perpendiculaires représentatifs.

L'étalement est évalué en mesurant le diamètre de la galette de mortier formée sur la plaque de verre, suivant deux directions perpendiculaires, en fonction
30 du temps (en minutes).

A3. Détermination du temps de prise du mortier

Le temps de prise est déterminé par l'observation de
35 la pénétration d'une aiguille normalisée dans le mortier jusqu'à une valeur spécifiée.

Mode opératoire

On utilise un appareil ACMEL automatique composé d'un ensemble de moules de dimensions définies et d'une
5 aiguille formée d'une tige cylindrique en métal poli, terminée à sa partie inférieure par une section droite de 1mm^2 .

Il convient de noter que la masse totale des parties mobiles, constituées de la tige et de l'aiguille, est
10 de $1\text{ kg} \pm 1\text{ g}$.

Dans un premier temps, on remplit le moule de l'appareil avec le mortier préparé conformément au mode de préparation précité. Puis, on centre
15 l'aiguille de l'appareil ACMEL au-dessus dudit moule.

Les conditions atmosphériques des essais doivent être de $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ pour la température et de $65\% \pm 5\%$ d'humidité relative.

20 Dès que le moule rempli (avec une surface parfaitement plane) est centré sous l'aiguille de l'appareil, l'aiguille est abaissée jusqu'au contact de la pâte. Un temps d'arrêt est marqué pour annuler
25 tout effet de vitesse initiale, puis l'aiguille est lâchée.

Le temps de début de prise est le temps au bout duquel la distance entre l'aiguille et le repère supérieur est de $4 \pm 1\text{mm}$.

30 Le temps de fin de prise est le temps au bout duquel la distance entre l'aiguille et le repère supérieur est stabilisé.

35

- 32 -

L'incertitude sur la détermination des temps de début et de fin de prise dans les conditions précitées est de l'ordre de 15 minutes.

5 Le temps de prise est défini comme étant la différence entre le temps de début de prise et le temps de fin de prise.

10

Les différents essais sont représentés ci-après.

15 1^{ère} série d'exemples montrant l'influence de la nature du « polyacide » du dispersant.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau qui suit :

Référence du dispersant	% en poids d'extrait sec de dispersant	Etalement (mm) en fonction du temps					Début de prise (heures)	Fin de prise (heures)	Temps de prise (heures)
		0 mn	30 mn	60 mn	12 0 mn	18 0 mn			
PMS	0,12	25	24	22	22	21	14:15	18:15	04:15
		0	0	5	0	5			
A	0,034	28	25	24	-	-	20:00	-	-
		5	2	0					
C	0,030	28	26	26	26	25	10:50	16:10	05:20
		0	5	2	2	0			

20 L'abréviation PMS signifie polyméline sulfonée, il s'agit du dispersant commercialisé sous le nom commercial CHRYSO FLUID GT.

PMS : Etat de la technique

A : Etat de la technique

25 C : Invention

Les résultats observés mettent en évidence un meilleur maintien de la fluidité dans le temps pour le mortier

- 33 -

renfermant le dispersant C sélectionné selon l'invention par rapport à celui des mortiers renfermant les autres dispersants (dispersant A et dispersant de type PMS appartenant à l'état de la technique). On constate également que le temps de début de prise du mortier réalisé avec le dispersant A est beaucoup plus long que le temps de prise des mortiers réalisés à partir des autres dispersants.

10 Par conséquent, on constate un maintien de la fluidité dans le temps associé à un contrôle des temps de début et de fin de prise du mortier renfermant le dispersant C sélectionné, formé à partir d'acide polyméthacrylique par le second mode de préparation, par rapport aux mortiers 15 renfermant soit un dispersant A obtenu à partir d'acide polyacrylique par le second mode de préparation, soit un dispersant de type polymélatamine sulfonée.

A dosage en poids d'extrait sec de dispersant beaucoup plus faible que celui du dispersant de type polymélatamine sulfonée, on constate une amélioration du maintien de la fluidité dans le temps du mortier renfermant le dispersant C sans observer une augmentation des temps de prise comme on peut l'observer pour le mortier renfermant le 25 dispersant A.

2^{ème} série d'exemples avec des dispersants de longueurs de chaîne polyéther différentes.

30 Le dosage des dispersants en pourcentage d'extrait sec est égal à 0,030 % pour le dispersant C et est égal à 0,034 % pour le dispersant E.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

- 34 -

Référence du dispersant	(n) nombre moyen de motifs d'oxyde éthylène	Etalement (mm) en fonction du temps					Début de prise (heures)	Fin de prise (heures)	Temps de prise (heures)
		0 mn	30 mn	60 mn	12 0 mn	18 0 mn			
C invention	45	28 0	26 5	26 2	26 2	25 0	10:50	16:10	05:20
E invention	25	27 9	26 8	26 6	26 4	26 1	13:05	18:05	05:00

Les résultats obtenus mettent en évidence des temps de prise pour les mortiers renfermant les dispersants sélectionnés C et E selon l'invention qui sont contrôlés et de même ordre de grandeur (environ 5 heures).

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation du nombre moyen de motifs d'oxyde d'éthylène de la chaîne polyéther des dispersants testés a peu d'influence sur le maintien de la fluidité dans le temps et sur le temps de prise des mortiers de sulfate de calcium anhydre.

Troisième série d'exemples montrant l'influence de la nature du « polyacide » du dispersant.

Le dosage des dispersants en pourcentage d'extrait sec est égal à 0,12 % pour le dispersant B à fort pourcentage en fonctions ester (40 %) et est respectivement égal à 0,034 % pour le dispersant E et égal à 0,040 % pour le dispersant F.

Les résultats sont regroupés dans le tableau qui suit :

- 35 -

Référence du dispersant	Pourcentage de fonctions ester dans le dispersant	Etalement (mm) en fonction du temps					Début de prise (h)	Fin de prise (h)	Temps de prise (h)
		0 mn	30 mn	60 mn	120 mn	180 mn			
B	40	27 5	29 0	29 0	280	270	30:00	-	-
E	20	27 9	26 8	26 6	264	261	13:05	18:05	05:00
F	30	28 0	27 0	26 5	260	260	14:30	19:15	04:45

B : Etat de la technique
E : Invention
F : Invention

5

Les résultats obtenus mettent en évidence des temps de prise contrôlés et de même ordre de grandeur (environ 5 heures) pour les mortiers réalisés à partir des dispersants E ou F sélectionnés selon l'invention.

10 L'augmentation du pourcentage de fonctions ester dans le dispersant n'a pas un effet significatif sur le maintien de la fluidité dans le temps du mortier.

On constate une influence des dispersants sélectionnés
15 formés à partir d'acide polyméthacrylique sur les temps de prise de mortiers par rapport aux dispersants obtenus à partir d'acide polyacrylique. L'utilisation des dispersants E et F dans le mortier permettent d'obtenir des temps de prise limités.

20 Par conséquent, les résultats mettent en évidence un comportement positif des dispersants sélectionnés formés à partir d'acide polyméthacrylique (c'est-à-dire un bon maintien de la fluidité dans le temps associé à des temps de début et/ou de fin de prise contrôlés) par rapport au
25 dispersant formé à partir d'acide polyacrylique.

4^{ème} série d'exemples avec des mélanges de différents dispersants.

Le mélange 1 consiste en un mélange de deux dispersants
5 sélectionnés C et D. Ledit mélange 1, ramené à 100 % en
poids des dispersants exprimé en sec, comprenant 80 % en
poids exprimé en sec de dispersant C et 20 % en poids
exprimé en sec de dispersant D.

Le mélange 2 consiste en un mélange de deux dispersants C
10 et B, le dispersant C étant sélectionné selon l'invention.
Ledit mélange 2, ramené à 100 % en poids des dispersants
exprimé en sec, comprenant 75 % en poids exprimé en sec de
dispersant C et 25 % en poids exprimé en sec de dispersant
B.

15

Les résultats sont reportés dans le tableau qui suit :

20

25

30

35

- 37 -

Référence du dispersant	% en poids d'extrait sec de dispersant	Etalement (mm) en fonction du temps					Début de prise (heures)	Fin de prise (heures)	Temps de prise (heures)
		0 mn	30 mn	60 mn	12 0 mn	180 mn			
PMS	0,12	25 0	24 0	22 5	22 0	215	14 :15	18 :15	04 :15
B	0,12	27 5	29 0	29 0	28 0	270	30:00	-	-
C	0,030	28 0	26 5	26 2	26 2	250	10:50	16:10	05:20
D	0,12	22 0	-	-	-	-	14:45	20:00	05:15
Mélange 1 (C + D)	0,034	26 6	25 6	25 6	25 6	256	13 :30	15 :15	01 :45
Mélange 2 (C + B)	0,032	26 4	25 0	25 1	24 5	245	13:25	16:30	03:05

Les résultats obtenus mettent en évidence un meilleur maintien de la fluidité dans le temps des mortiers renfermant les mélanges 1 et 2 de dispersants, associé à de meilleurs temps de prise contrôlés par rapport à un mortier renfermant un dispersant à base de polyméamine sulfonée.

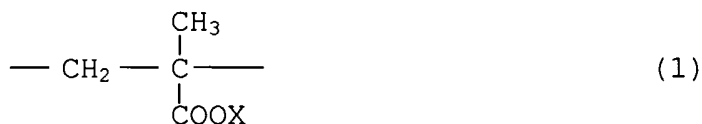
Par ailleurs, on constate que dans certaines conditions des mortiers renfermant un mélange de dispersants (mélange 1 ou mélange 2) peuvent se révéler plus performants pour un bon maintien de la fluidité dans le temps associé à des temps de prise contrôlés que des mortiers renfermant un seul dispersant comme, par exemple, le dispersant B ou D.

Les résultats obtenus mettent en évidence un comportement positif (i.e. un bon maintien de la fluidité dans le temps associé à un contrôle du temps de prise) des mortiers de compositions de sulfate de calcium anhydre renfermant un
5 mélange de dispersants tels que définis dans le cadre de l'invention.

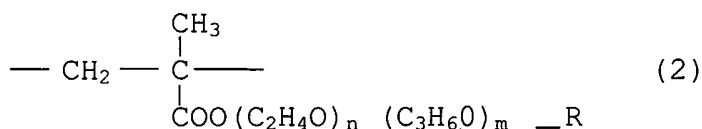
REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un dispersant de type polycarboxylique
 5 sélectionné parmi les dispersants de ce type pour des
 compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre
 ayant des propriétés hydrauliques, permettant
 simultanément à son action dispersante d'améliorer le
 10 maintien de la fluidité dans le temps et de contrôler
 les temps de début et/ou de fin de prise, ce
 dispersant sélectionné comprenant au moins 75 % en
 nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités
 structurelles (1) et (2) représentées par les formules
 suivantes :

15



20



- dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène, un
 25 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 variant de
 0 à 100 avec $m < n$, les groupes d'oxyde de propylène
 30 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
 35 structurelles (2), sur le nombre total des unités
 structurelles (1) et (2), étant compris entre 5 % et
 60 %.

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 m est égal à zéro et n varie de 5 à 160.
4. 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.
5. 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 %.
6. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le dispersant sélectionné est constitué d'un mélange d'agents dispersants sélectionnés définis dans l'une des revendications 1 à 5.
7. Utilisation d'un mélange de dispersants pour compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre permettant simultanément à son action dispersante d'améliorer le maintien de la fluidité dans le temps et de contrôler les temps de début et/ou de fin de prise, ledit mélange, ramené à 100 % en poids des dispersants exprimé en sec, comprenant :
- de 50 à 90 % en poids exprimé en sec d'un dispersant sélectionné parmi les dispersants polycarboxyliques comprenant au moins 75 % en

- 41 -

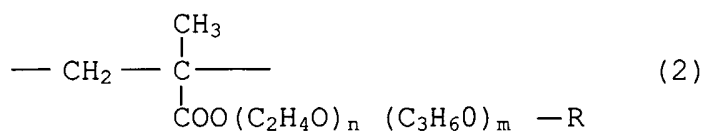
nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurales (1) et (2), et
 - de 10 à 50 % en poids exprimé en sec d'un autre dispersant polycarboxylique comprenant au moins
 5 75 % en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurales (3) et (4),

les unités structurales (1), (2), (3) et (4) étant représentées par les formules suivantes :

10



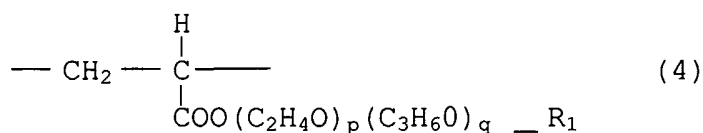
15



20



25



dans lesquelles X et X₁, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un ammonium, les unités structurales (1) pouvant être identiques ou différentes et les unités structurales (3) pouvant être identiques ou différentes; n et p, de valeurs identiques ou différentes, sont des nombres entiers variant de 1 à 250, m et q, de valeurs identiques ou différentes, sont des nombres entiers variant de 0 à 100 avec m < n et q < p, les groupes d'oxyde de propylène pouvant être distribués ou non de façon aléatoire parmi les groupes d'oxyde d'éthylène ; R et
 30
 35
 40

R₁, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone, les unités structurelles (2) pouvant être identiques ou différentes et les unités structurelles (4) pouvant être identiques ou différentes.

8. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la quantité de dispersant additionnée à la composition aqueuse de sulfate de calcium anhydre est comprise entre 0,01 % et 0,5 % en poids en sec rapporté au poids de sulfate de calcium anhydre.

9. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée en ce que la quantité du mélange de dispersants additionnée à la composition aqueuse de sulfate de calcium anhydre est comprise entre 0,01 % et 0,5 % en poids en sec rapporté au poids de sulfate de calcium anhydre.

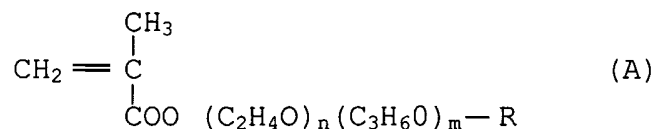
10. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le rapport du nombre d'unités structurelles (2), qui correspondent à des esters des unités structurelles (1), sur le nombre total des unités structurelles (1) et (2), est compris entre 5 % et 50 %.

11. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée en ce que R et R₁, identiques ou différents, sont des groupes alkyles de 1 à 5 atomes de carbone, préférentiellement R et R₁, identiques ou différents, sont un radical méthyle, éthyle, propyle ou butyle.

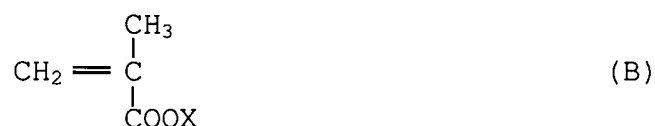
12. Utilisation selon la revendication 1 ou 7, caractérisée en ce que le dispersant sélectionné formé des unités structurelles (1) et (2) est obtenu par copolymérisation d'un monomère (a), représenté par la formule (A) suivante, avec au moins un monomère (b),

sélectionné parmi les composés représentés par la formule (B) suivante:

5



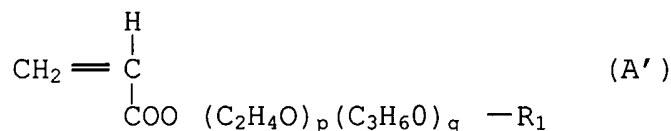
10



dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène, un
 15 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
 20 d'éthylène ; R représente un groupe alkyle de 1 à 12
 atomes de carbone.

13. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée en
 ce que le dispersant formé des unités structurales (3)
 25 et (4) 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:

30



35

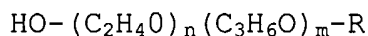


dans lesquelles X_1 représente un atome d'hydrogène, un
 métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un

ammonium; p est un nombre entier variant de 1 à 250, q est un nombre entier variant de 0 à 100 avec $q < p$, les groupes d'oxyde de propylène pouvant être distribués ou non de façon aléatoire parmi les groupes d'oxyde d'éthylène ; R_1 représente un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone.

14. Utilisation selon la revendication 1 ou 7, caractérisée en ce que le dispersant sélectionné formé des unités structurelles (1) et (2) est obtenu par réaction d'estérification partielle d'un acide polyméthacrylique avec un polyéther contenant un groupe hydroxyle libre pouvant réagir avec une fonction carboxylique dudit acide polyméthacrylique, de formule générale

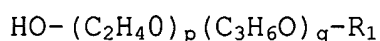
15



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 de manière aléatoire, et R représente un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone.

15. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée en ce que le dispersant sélectionné formé des unités structurelles (3) et (4) est obtenu par réaction d'estérification partielle d'un acide polyacrylique avec un polyéther contenant un groupe hydroxyle libre pouvant réagir avec une fonction carboxylique dudit acide polyméthacrylique, de formule générale

30



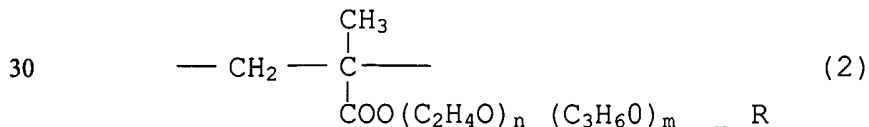
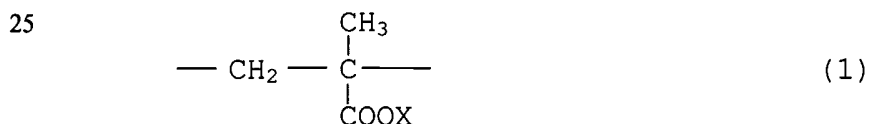
dans laquelle p est un nombre entier variant de 1 à 250, q est un nombre entier variant de 0 à 100 avec $q < p$, les groupes d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène étant distribués de manière aléatoire, et R_1

35

-45-

représente un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone.

16. Utilisation selon la revendication 14, 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.
17. Utilisation selon la revendication 14, caractérisée en ce que l'acide polyméthacrylique est obtenu par polymérisation d'acide méthacrylique.
18. Composition aqueuse de sulfate de calcium anhydre comprenant en outre un dispersant de type polycarboxylique caractérisée en ce que le dispersant sélectionné est un dispersant qui permet d'améliorer le maintien de la fluidité dans le temps et de contrôler les temps de début et/ou de fin de prise de compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre, ledit dispersant comprenant 75 % en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurelles (1) et (2) représentées par les formules suivantes :



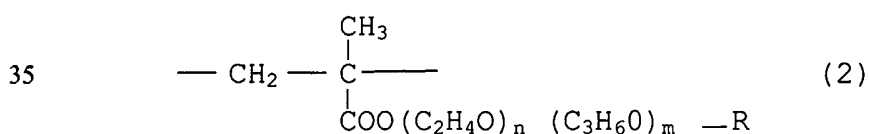
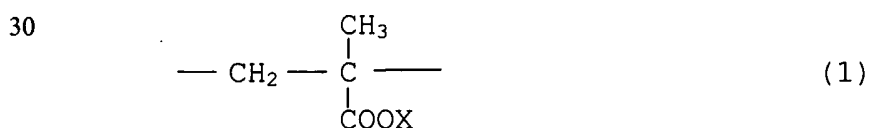
dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un ammonium, lesdites unités structurelles (1) pouvant être identiques ou différentes; n est un nombre entier variant de 1 à 250, m est un nombre entier variant de 0 à 100 avec $m < n$, les groupes d'oxyde 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 %.

19. Composition aqueuse de sulfate de calcium anhydre comprenant en outre un mélange de dispersants de type polycarboxylique caractérisé en ce que le mélange de dispersants est un mélange de dispersants qui permet d'améliorer le maintien de la fluidité dans le temps et de contrôler les temps de début et/ou de fin de prise de compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre, ledit mélange, ramené à 100 % en poids des dispersants exprimé en sec, comprenant :

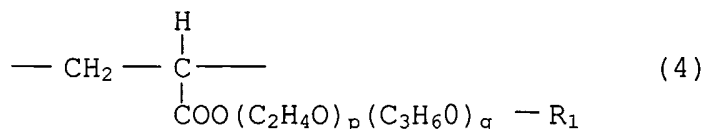
- de 50 à 90 % en poids exprimé en sec d'un dispersant sélectionné comprenant au moins 75 % en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurelles (1) et (2), et
- de 10 à 50 % en poids exprimé en sec d'un autre dispersant comprenant au moins 75 % en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurelles (3) et (4),

les unités structurelles (1), (2), (3) et (4) étant représentées par les formules suivantes :





5



10

dans lesquelles X et X₁ identiques ou différents
représentent un atome d'hydrogène, un métal alcalin,
un métal alcalino-terreux ou un ammonium, les unités
structurelles (1) pouvant être identiques ou
différentes et les unités structurelles (3) pouvant
être identiques ou différentes; n et p, de valeurs
identiques ou différentes, sont des nombres entiers
variant de 1 à 250, m et q, de valeurs identiques ou
différentes, sont des nombres entiers variant de 0 à
100 avec m < n et q < p, les groupes d'oxyde de
propylène pouvant être distribués ou non de façon
aléatoire parmi les groupes d'oxyde d'éthylène ; R et
R₁, identiques ou différents, représentent un groupe
alkyle de 1 à 12 atomes de carbone, les unités
structurelles (2) pouvant être identiques ou
différentes et les unités structurelles (4) pouvant
être identiques ou différentes .

30 20. Mélange de dispersants de type polycarboxylique pour
compositions aqueuses de sulfate de calcium anhydre,
caractérisé en que le mélange de dispersants, ramené à
100 % en poids des dispersants exprimé en sec,
comprend :

35

- de 50 à 90 % en poids exprimé en sec d'un dispersant
sélectionné comprenant au moins 75 % en nombre d'un

-48-

enchaînement linéaire aléatoire d'unités
structurelles (1) et (2), et

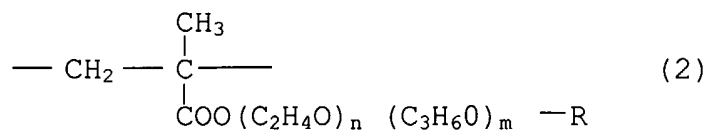
- de 10 à 50 % en poids exprimé en sec d'un autre
dispersant comprenant au moins 75 % en nombre d'un
5 enchaînement linéaire aléatoire d'unités
structurelles (3) et (4),

les unités structurelles (1), (2), (3) et (4) étant
représentées par les formules suivantes :

10



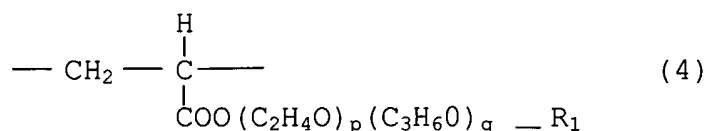
15



20



25



dans lesquelles X et X₁ identiques ou différents
représentent un atome d'hydrogène, un métal alcalin,
30 un métal alcalino-terreux ou un ammonium, les unités
structurelles (1) pouvant être identiques ou
différentes et les unités structurelles (3) pouvant
être identiques ou différentes; n et p, de valeurs
identiques ou différentes, sont des nombres entiers
35 variant de 1 à 250, m et q, de valeurs identiques ou
différentes, sont des nombres entiers variant de 0 à
100 avec m < n et q < p, les groupes d'oxyde de
propylène pouvant être distribués ou non de façon

- 49 -

aléatoire parmi les groupes d'oxyde d'éthylène ; R et R₁, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone, les unités structurelles (2) pouvant être identiques ou
5 différentes et les unités structurelles (4) pouvant être identiques ou différentes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In Application No
PCT/FR 02/02629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C04B28/16 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.
X	EP 0 725 044 A (CHICHIBU ONODA CEMENT CORP ;TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD (JP)) 7 August 1996 (1996-08-07) claims	1-20
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	1-20
X	& JP 08 217505 A (KOA CORP) 27 August 1996 (1996-08-27)	1-20
X	GB 2 319 522 A (KAO CORP) 27 May 1998 (1998-05-27) claim 1	1-20
	-/--	

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
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *I* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

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 02/02629

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 0 931 799 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 28 July 1999 (1999-07-28) page 9, line 30,31; claims ---	1-20
X	EP 1 052 232 A (TAIHEIYO CEMENT CORP) 15 November 2000 (2000-11-15) page 7, line 33-35; claims ---	1-20
X	EP 0 753 488 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)) 15 January 1997 (1997-01-15) page 9, line 1; claims ---	1-20
A	FR 2 776 285 A (CHRYSO) 24 September 1999 (1999-09-24) cited in the application claims ---	1-20
A	EP 0 995 727 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 26 April 2000 (2000-04-26) claims ---	1-20
A	US 5 707 445 A (FUJITA SHUICHI ET AL) 13 January 1998 (1998-01-13) claims ---	1-20
A	EP 0 870 784 A (CEMENT INTELLECTUAL PROPERTY L) 14 October 1998 (1998-10-14) page 2, line 5-7 ---	1-20
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

 International Application No
 PCT/FR 02/02629

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date			
EP 0725044	A	07-08-1996	JP 3311836 B2	05-08-2002			
			JP 7118047 A	09-05-1995			
			JP 3135781 B2	19-02-2001			
			JP 7267704 A	17-10-1995			
			AU 7949494 A	08-05-1995			
			EP 0725044 A1	07-08-1996			
			NO 961586 A	18-06-1996			
			WO 9511204 A1	27-04-1995			
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			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/02629

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
US 5707445	A	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		
		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
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		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

internationale No
PCT/FR 02/02629

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C04B28/16 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
X	EP 0 725 044 A (CHICHIBU ONODA CEMENT CORP ; TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD (JP)) 7 août 1996 (1996-08-07) revendications	1-20
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	1-20
X	& JP 08 217505 A (KOA CORP) 27 août 1996 (1996-08-27)	1-20
X	GB 2 319 522 A (KAO CORP) 27 mai 1998 (1998-05-27) revendication 1	1-20
	--- -/--	

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	*&* 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. 5818 Patentlaan 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

Internationale No
PCT/FR 02/02629

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 0 931 799 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 28 juillet 1999 (1999-07-28) page 9, ligne 30,31; revendications ---	1-20
X	EP 1 052 232 A (TAIHEIYO CEMENT CORP) 15 novembre 2000 (2000-11-15) page 7, ligne 33-35; revendications ---	1-20
X	EP 0 753 488 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)) 15 janvier 1997 (1997-01-15) page 9, ligne 1; revendications ---	1-20
A	FR 2 776 285 A (CHRYSO) 24 septembre 1999 (1999-09-24) cité dans la demande revendications ---	1-20
A	EP 0 995 727 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 26 avril 2000 (2000-04-26) revendications ---	1-20
A	US 5 707 445 A (FUJITA SHUICHI ET AL) 13 janvier 1998 (1998-01-13) revendications ---	1-20
A	EP 0 870 784 A (CEMENT INTELLECTUAL PROPERTY L) 14 octobre 1998 (1998-10-14) page 2, ligne 5-7 ---	1-20
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

C le Internationale No
PCT/FR 02/02629

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0725044	A	07-08-1996	JP 3311836 B2	05-08-2002
			JP 7118047 A	09-05-1995
			JP 3135781 B2	19-02-2001
			JP 7267704 A	17-10-1995
			AU 7949494 A	08-05-1995
			EP 0725044 A1	07-08-1996
			NO 961586 A	18-06-1996
			WO 9511204 A1	27-04-1995
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
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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No
PCT/FR 02/02629

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5707445	A	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
		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		
