



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2009/11/06  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2010/06/10  
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2017/10/03  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2011/03/31  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: IB 2009/007363  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2010/064098  
(30) Priorité/Priority: 2008/12/03 (FR0858215)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C04B 24/26* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:  
PLATEL, DAVID, FR;  
MORO, JEAN, FR;  
GUERRET, OLIVIER, FR

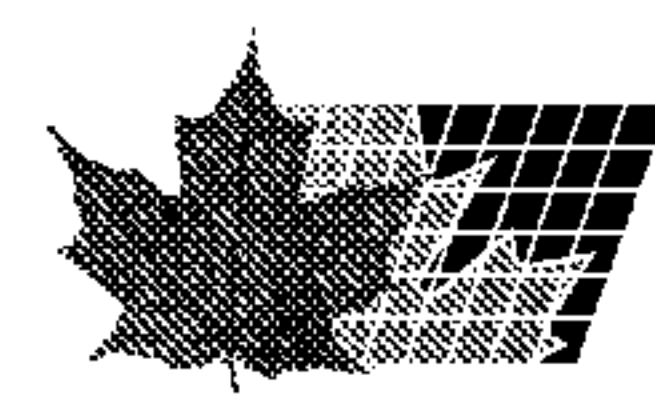
(73) Propriétaire/Owner:  
COATEX S.A.S., FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : UTILISATION D'UNE COMBINAISON DE POLYMERES PEIGNES COMME AGENT AMELIORANT LA MANIABILITE D'UNE FORMULATION AQUEUSE A BASE DE LIANTS HYDRAULIQUES  
(54) Title: USE OF A COMB POLYMER COMBINATION AS AN AGENT FOR IMPROVING THE HANDLING OF AN AQUEOUS HYDRAULIC BINDER FORMATION

(57) **Abrégé/Abstract:**

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



(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  
10 juin 2010 (10.06.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2010/064098 A1**

- (51) Classification internationale des brevets :  
C04B 24/26 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/IB2009/007363
- (22) Date de dépôt international :  
6 novembre 2009 (06.11.2009)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
0858215 3 décembre 2008 (03.12.2008) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
COATEX S.A.S. [FR/FR]; 35, rue Ampère, F-69730  
Genay (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PLATEL,  
David [FR/FR]; 28, route de Porte Galland, F-01800  
Saint Maurice de Goudrans (FR). MORO, Jean [FR/FR];  
Chemin de Roncheveux, F-01600 Saint Didier de  
Formans (FR). GUERRET, Olivier [FR/FR]; 9, rue des  
Roches, F69890 La Tour de Salvagny (FR).
- (74) Mandataire : BILLARD, Olivier; Coatex S.A.S., 35, rue  
Ampère, F-69730 Genay (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,  
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,  
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : USE OF A COMB POLYMER COMBINATION AS AN AGENT FOR IMPROVING THE HANDLING OF AN AQUEOUS HYDRAULIC BINDER FORMATION

(54) Titre : UTILISATION D'UNE COMBINAISON DE POLYMERES PEIGNES COMME AGENT AMELIORANT LA MANIABILITE D'UNE FORMATION AQUEUSE A BASE DE LIANTS HYDRAULIQUES

(57) Abstract : The present invention relates to the use, in the manufacture of an aqueous hydraulic binder formulation, of a combination of at least one comb copolymer having a (meth)acrylic backbone on which side chains ending in a hydrophilic grouping are grafted and at least one comb copolymer having a (meth)acrylic backbone on which side chains ending in a hydrophobic grouping are grafted. The handling of said formulation is eventually improved without causing a segregation phenomenon.

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



WO 2010/064098 A1

**UTILISATION D'UNE COMBINAISON DE POLYMERES PEIGNES COMME  
AGENT AMELIORANT LA MANIABILITE D'UNE FORMULATION  
AQUEUSE A BASE DE LIANTS HYDRAULIQUES**

5

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

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

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

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

30

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

5

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

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

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

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

La maniabilité est définie dans le document US 7 232 875 comme le temps pendant lequel on peut encore travailler une formulation aqueuse à base de liants hydrauliques.

Cette grandeur est classiquement mesurée à partir d'un test d'affaissement (ou « slump » en anglais) : on détermine la hauteur dont s'affaisse un échantillon introduit dans un moule conique, lorsqu'on soulève ledit moule. Plus l'affaissement est important, meilleure est la maniabilité de la formulation ; si ce caractère est maintenu dans le temps,  
5 on parle de rétention de maniabilité.

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

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

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

30

Dans l'impossibilité de surdoser les agents fluidifiants de l'art antérieur, et notamment les polymères (méth)acryliques peigne hydrophiles, l'homme du métier a su mettre au point des solutions alternatives, de manière à obtenir un pouvoir fluidifiant initial

satisfaisant et une maniabilité stable dans le temps, sans effets indésirables de perte de propriétés mécaniques ou de ségrégation.

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

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

20

Parallèlement, le document « Development of new superplasticizer providing ultimate workability » (8<sup>th</sup> CANMET, Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, 2008, Ed. Malhotra, American Concrete Institute, pp. 31-49) propose de multiplier le nombre de ramifications hydrophiles d'un polymère (méth)acrylique peigne  
25 par ajout d'un comonomère carboxylique difonctionnel sur le squelette principal : on parvient à une meilleure adsorption du polymère à la surface des particules de ciment, et donc à une maniabilité stable pendant au moins une heure et demi selon le tableau 5. Enfin, le document « development of slump-loss controlling agent with minimal setting retardation » (7<sup>th</sup> CANMET, Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete,  
30 2003, Ed. Malhotra, American Concrete Institute, pp. 127-141) décrit un polymère peigne dont les monomères latéraux hydrophiles possèdent des fonctions esters qui s'hydrolysent plus lentement : on parvient à assurer une bonne maniabilité pendant 2 heures et demi.

Poursuivant ses recherches en vue de fournir un additif permettant de maintenir un bon degré de fluidité initiale aux formulations aqueuses à base de liants hydrauliques, tout en maintenant leur maniabilité sans altérer leurs propriétés mécaniques ni provoquer des phénomènes de ségrégation, la Demanderesse a mis au point l'utilisation de nouveaux  
5 additifs résultant de la combinaison d'au moins un copolymère (méth)acrylique peigne hydrophile selon l'art antérieur et d'au moins un copolymère (méth)acrylique peigne hydrophobe. Cette dernière expression désigne des copolymères de structure peigne, disposant d'un squelette (méth)acrylique, sur lequel est greffé au moins un monomère disposant d'une fonction hydrophobe.

10

De manière tout à fait inattendue, lorsqu'on met en œuvre dans une formulation aqueuse à base de liants hydrauliques ces copolymères (méth)acryliques peigne hydrophobes en présence de copolymère (méth)acryliques peigne hydrophiles, on parvient à augmenter très largement la dose du copolymère peigne hydrophile par rapport à l'art antérieur et ce,  
15 sans ségrégation ni altération des propriétés mécaniques : on atteint des quantités supérieures à 0,6 % en poids sec de polymère peigne hydrophile par rapport au poids de ciment. Ce faisant, on augmente de manière inégalée jusqu'alors le temps de maniabilité de la formulation : on atteint des valeurs supérieures à trois heures, telles que mesurées à partir d'un test classique d'affaissement.

20

En outre, selon une variante préférée de l'invention, les deux polymères peigne peuvent être coformulés au préalable sous forme d'un produit unique, par mélange, ce qui présente l'avantage pour l'homme du métier de ne disposer alors que d'un seul produit.

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

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



7

- m, n, p et q sont des entiers et m, n, p sont inférieurs à 150, q est supérieur à 0 et au moins un entier parmi m, n et p est non nul,
- R est un radical comportant une fonction insaturée polymérisable,
- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou des groupements alkyls,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 3, ou un groupement ionique ou ionisable tel qu'un phosphate, un phosphonate, un sulfate, un sulfonate, un carboxylique, ou encore une amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou un ammonium quaternaire,

5

10

a3) de 0 % à 25 % d'au moins un monomère différent des monomères a1) et a2), et qui est préférentiellement un ester, une amide, un éther, un monomère styrénique, un monomère cationique, un monomère sulfoné, un monomère phosphaté, et qui est très préférentiellement l'acrylate d'éthyle.

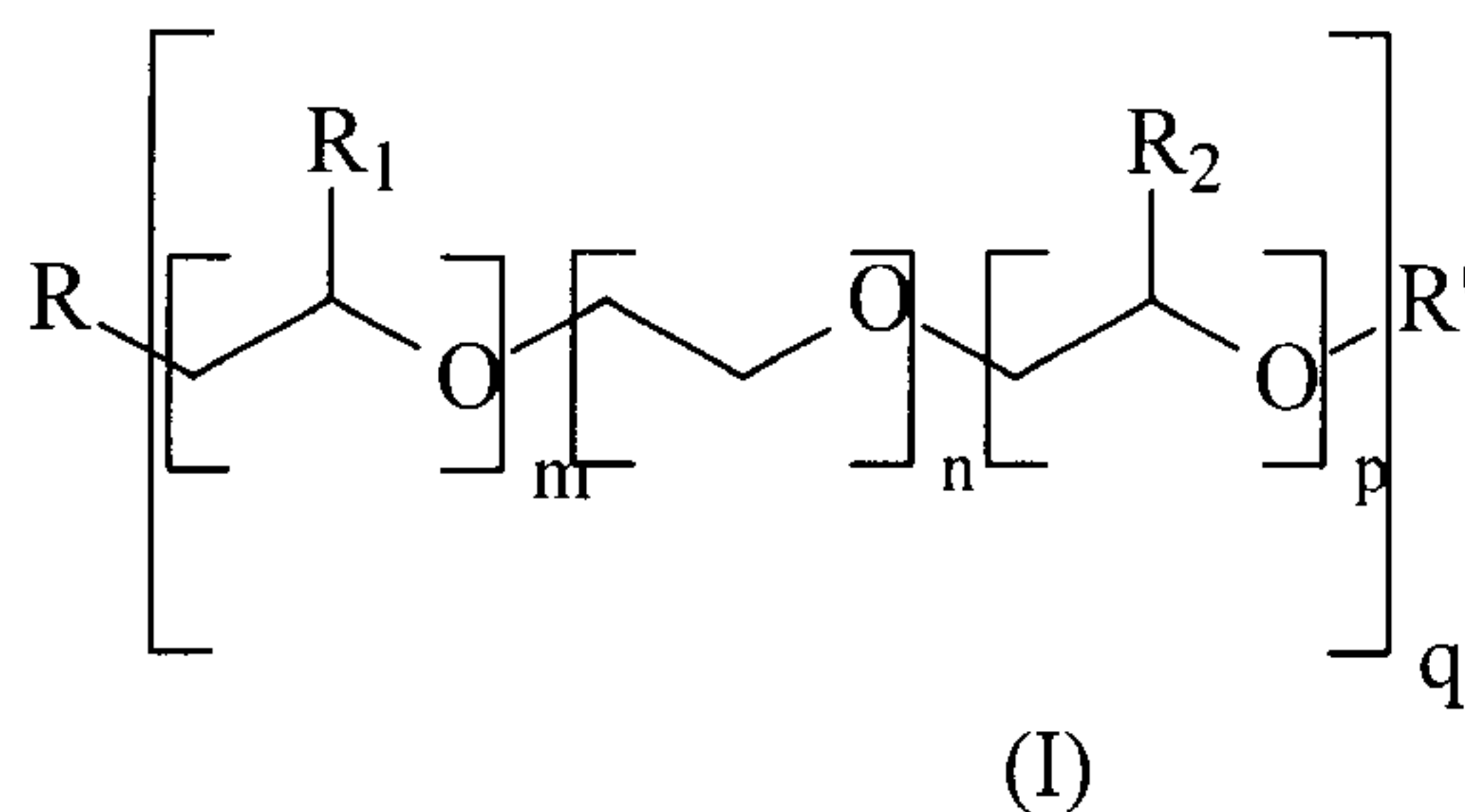
15

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

20

b1) de 30 % à 95 % d'acide (méth)acrylique,

b2) de 5 % à 70 % d'au moins un monomère de formule (I) :



25

dans laquelle :

- m, n, p et q sont des entiers et m, n, p sont inférieurs à 150, q est supérieur à 0 et au moins un entier parmi m, n et p est non nul,
- R est un radical comportant une fonction insaturée polymérisable,

30

8

- $R_1$  et  $R_2$  sont identiques ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou des groupements alkyls,
- $R'$  représente un radical hydrocarboné ayant 8 à 36 atomes de carbone,

5            b3) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère différent des monomères b1) et b2), et qui est préférentiellement un ester, une amide, un éther, un monomère styrénique, un monomère cationique, un monomère sulfoné, un monomère phosphaté, et qui est très préférentiellement l'acrylate d'éthyle.

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

20           Dans une variante particulière, cette utilisation est caractérisée en ce que le copolymère peigne a) et le copolymère peigne b) sont obtenus en copolymérisant en présence d'acide (méth)acrylique et éventuellement en présence d'un monomère tel que défini aux points a3) et b3), au moins un monomère de type a2) et au moins un monomère de type b2). Ce faisant, on comprend qu'on obtient à la fois un copolymère peigne particulier sur lequel sont greffés des chaînes latérales du type a2) et b2), mais aussi des produits correspondant aux  
25           copolymères peigne a) et b).

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

30           Cette utilisation est aussi caractérisée en ce que le copolymère peigne a) et le copolymère peigne b) sont séparés en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques de séparation, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant préférentiellement au \_\_\_\_\_

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

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

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

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

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

9a

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

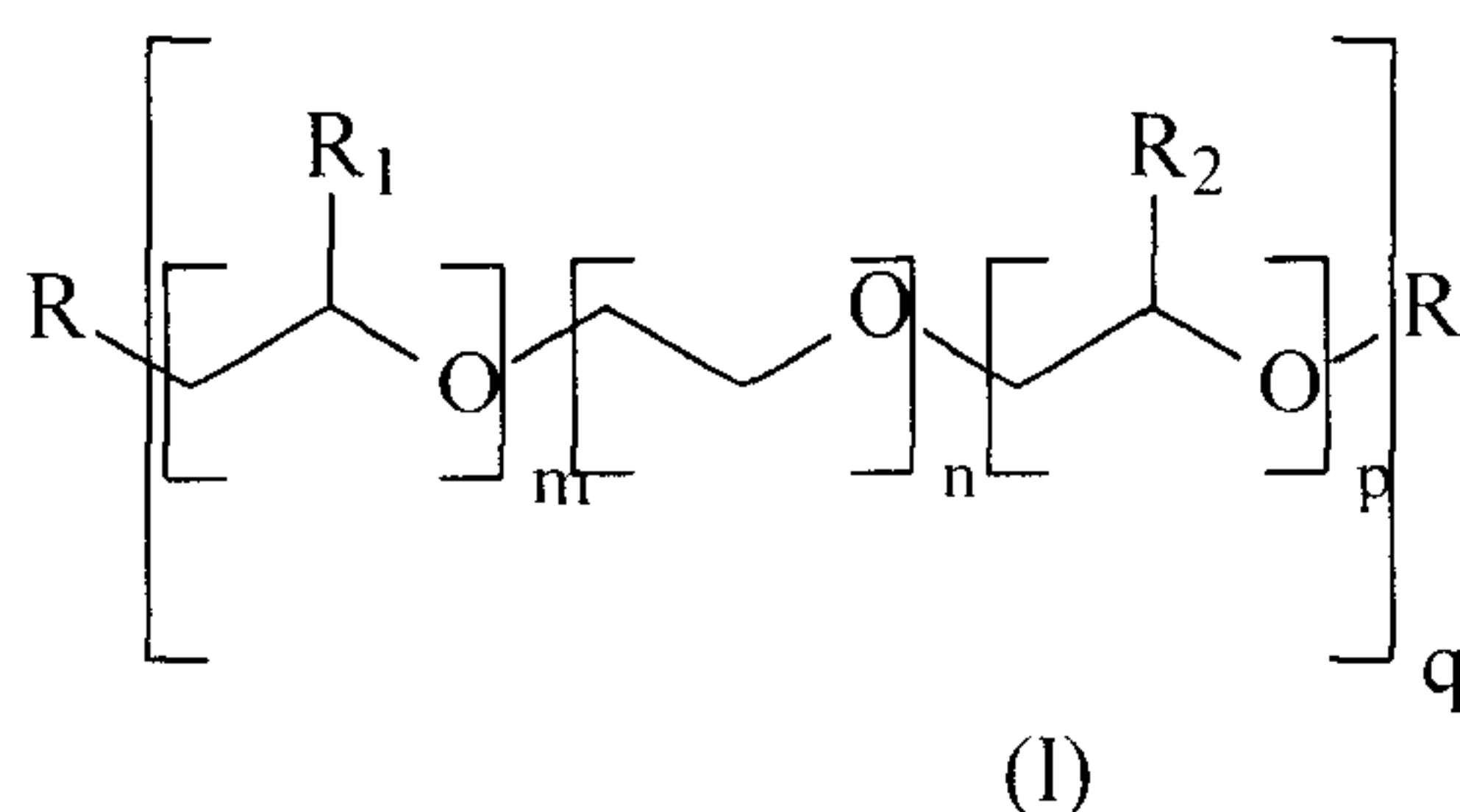
5 Selon un mode de réalisation, l'invention consiste en l'utilisation, comme agent améliorant la maniabilité d'une formulation aqueuse à base de liants hydrauliques :

10 a) d'au moins un copolymère (méth)acrylique peigne disposant d'au moins une chaîne latérale portant au moins un groupement hydrophile alcoxy ou hydroxy polyalkylène glycol, ledit copolymère peigne a) est constitué de, exprimé en pourcentage en poids de chacun de ses monomères, la somme de ces pourcentages étant égale à 100 % :

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

15

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



20

dans laquelle :

- m, n, p et q sont des entiers et m, n, p sont inférieurs à 150, q est supérieur à 0 et au moins un entier parmi m, n et p est non nul,
- R est un radical comportant une fonction insaturée polymérisable,
- 25 - R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou des groupements alkyles,

9b

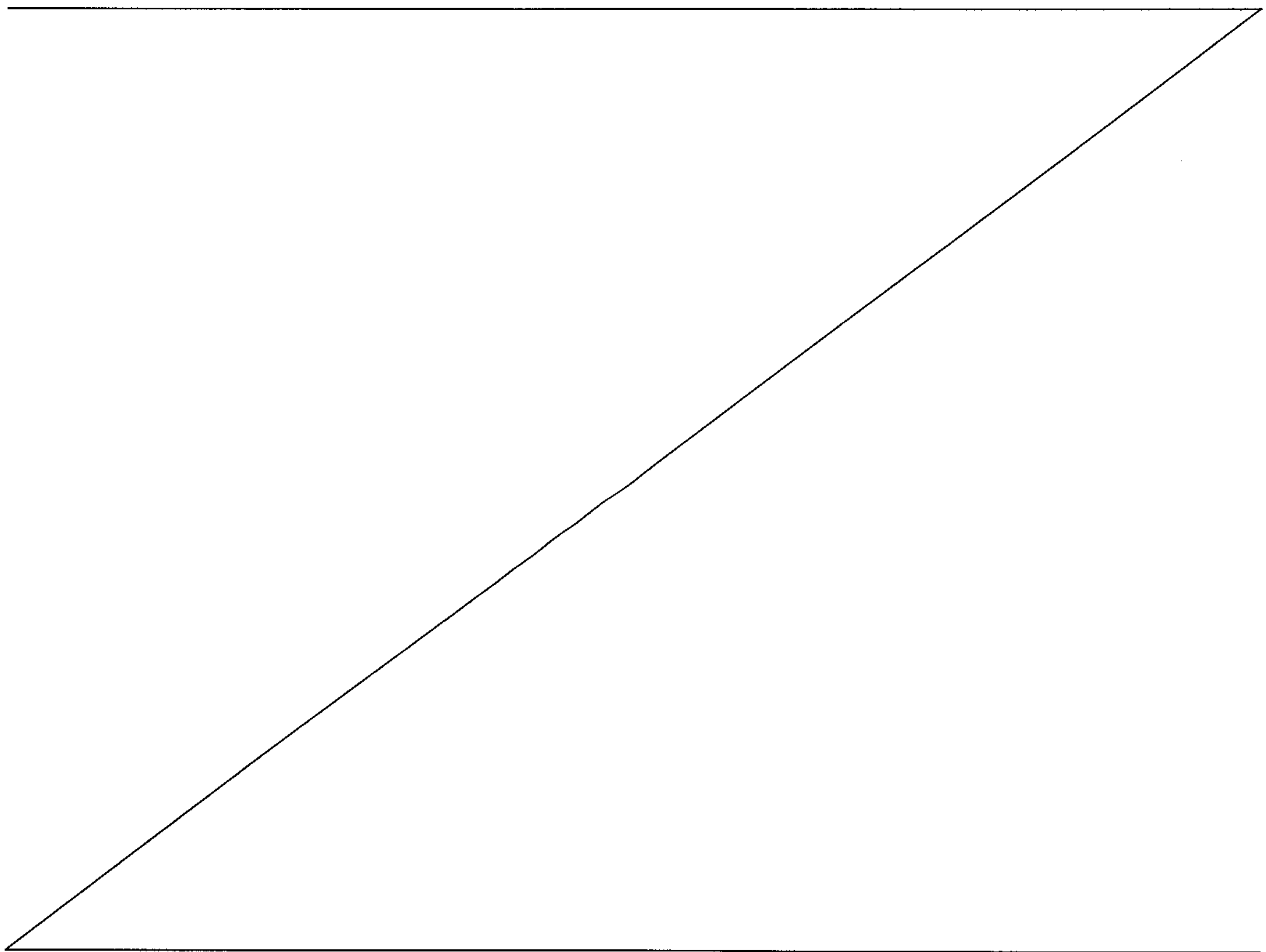
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 3 atomes de carbone, ou un groupement ionique ou ionisable, ou encore une amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou un ammonium quaternaire; et

5

- a3) de 0 % à 25 % d'au moins un monomère différent des monomères a1) et a2), ledit au moins un monomère étant un ester, une amide, un éther, un monomère styrénique, un monomère cationique, un monomère sulfoné ou un monomère phosphaté ; et

10

- b) d'au moins un copolymère (méth)acrylique peigne disposant d'au moins une chaîne latérale portant au moins un groupement hydrophobe.



Un autre objet de l'invention consiste en une formulation aqueuse à base de liants hydrauliques, contenant :

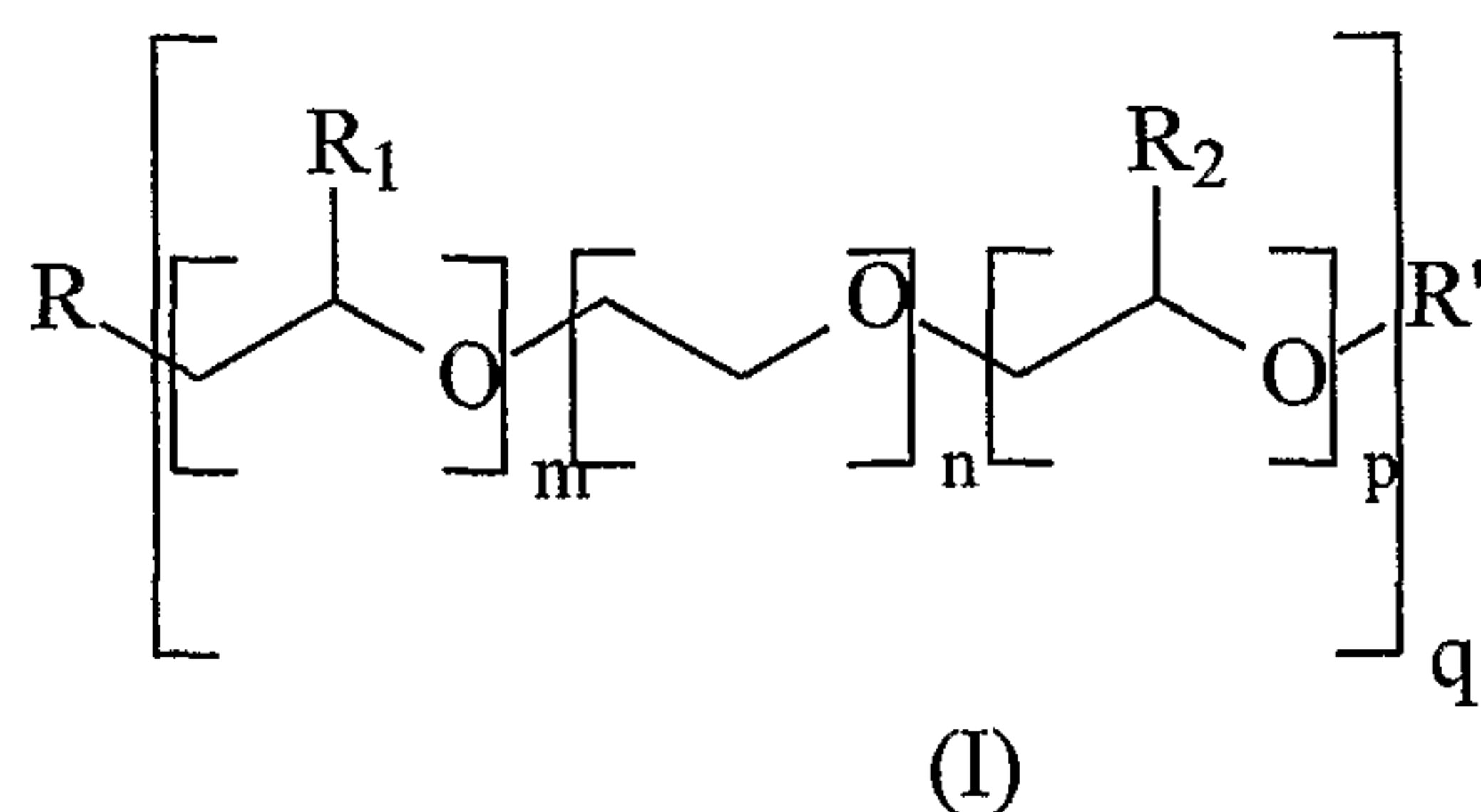
- 5 a) au moins un copolymère (méth)acrylique peigne disposant d'au moins une chaîne latérale portant au moins un groupement hydrophile alcoxy ou hydroxy polyalkylène glycol,
- b) au moins un copolymère (méth)acrylique peigne disposant d'au moins une chaîne latérale portant au moins un groupement hydrophobe.

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

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

15

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



20 dans laquelle :

- m, n, p et q sont des entiers et m, n, p sont inférieurs à 150, q est supérieur à 0 et au moins un entier parmi m, n et p est non nul,
- R est un radical comportant une fonction insaturée polymérisable,
- 25 - R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou des groupements alkyls,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 3, ou un groupement ionique ou ionisable tel qu'un phosphate, un phosphonate, un sulfate, un sulfonate, un carboxylique, ou encore une

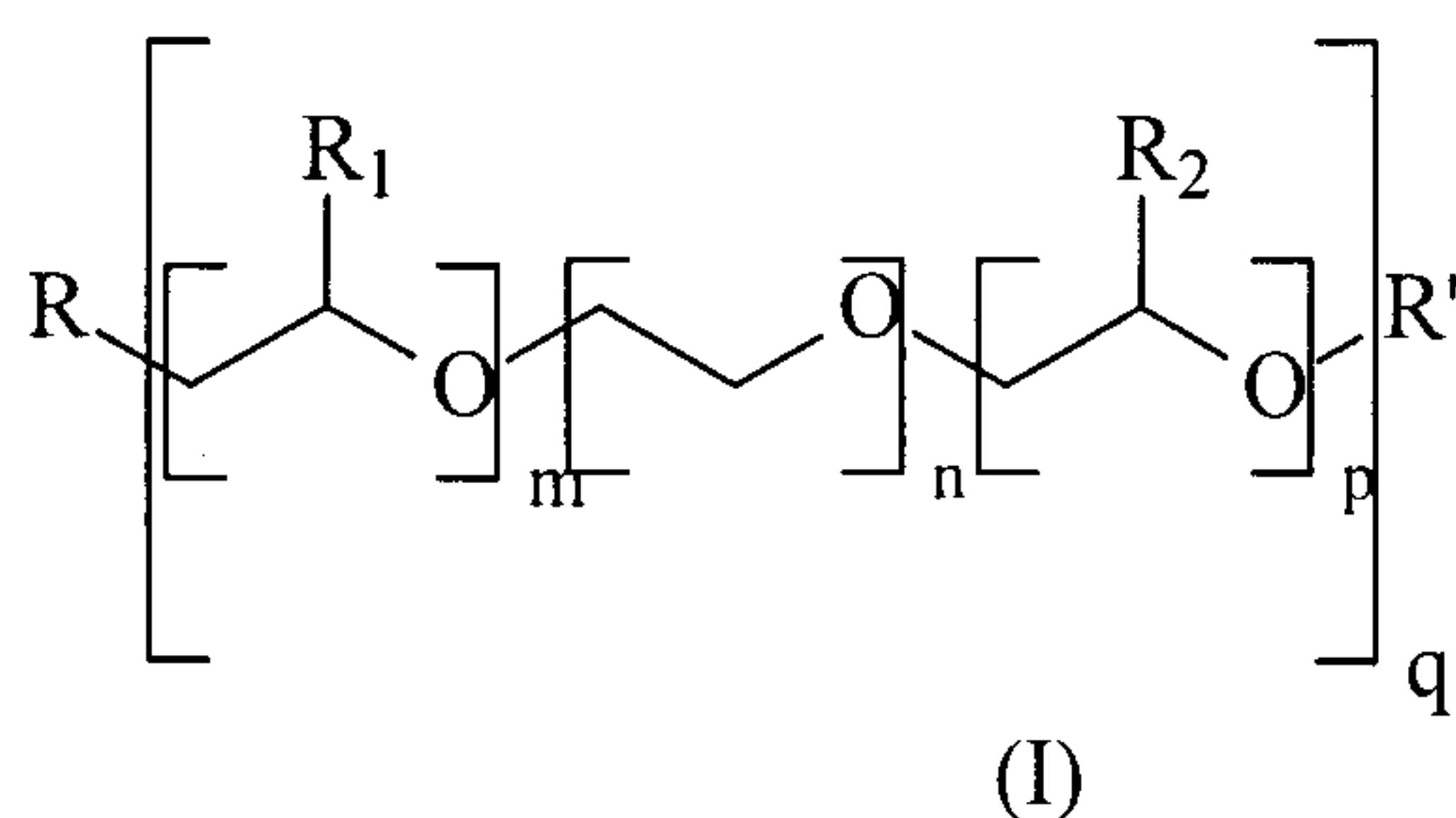
- amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou un ammonium quaternaire,

a3) de 0 % à 25 % d'au moins un monomère différent des monomères a1) et a2), et qui est préférentiellement un ester, une amide, un éther, un monomère styrénique, un monomère cationique, un monomère sulfoné, un monomère phosphaté, et qui est très préférentiellement l'acrylate d'éthyle.

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

b1) de 30 % à 95 % d'acide (méth)acrylique,

b2) de 5 % à 70 % d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle :

- m, n, p et q sont des entiers et m, n, p sont inférieurs à 150, q est supérieur à 0 et au moins un entier parmi m, n et p est non nul,
- R est un radical comportant une fonction insaturée polymérisable,
- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou des groupements alkyls,
- R' représente un radical hydrocarboné ayant 8 à 36 atomes de carbone,

b3) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère différent des monomères b1) et b2), et qui est préférentiellement un ester, une amide, un éther, un monomère

styrénique, un monomère cationique, un monomère sulfoné, un monomère phosphaté, et qui est très préférentiellement l'acrylate d'éthyle.

5 Cette formulation est aussi caractérisée en ce que le copolymère peigne a) et le copolymère peigne b) peuvent être obtenus par polymérisation radicalaire en solution, en émulsion directe ou inverse, en suspension ou précipitation dans des solvants, en présence de systèmes catalytiques et d'agents de transfert, ou encore par polymérisation radicalaire contrôlée et préférentiellement par polymérisation contrôlée par des nitroxydes (NMP) ou par des cobaloxymes, par polymérisation par transfert d'atome radicalaire (ATRP), par 10 polymérisation radicalaire contrôlée par des dérivés soufrés, choisis parmi des carbamates, des dithioesters ou des trithiocarbonates (RAFT) ou des xanthates.

Dans une variante particulière, cette utilisation est caractérisée en ce que le copolymère peigne a) et le copolymère peigne b) sont obtenus en copolymérisant en présence d'acide 15 (méth)acrylique et éventuellement en présence d'un monomère tel que défini aux points a3) et b3), au moins un monomère de type a2) et au moins un monomère de type b2). Ce faisant, on comprend qu'on obtient à la fois un copolymère peigne particulier sur lequel sont greffés des chaînes latérales du type a2) et b2), mais aussi des produits correspondant aux copolymères peigne a) et b).

20

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

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

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

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

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

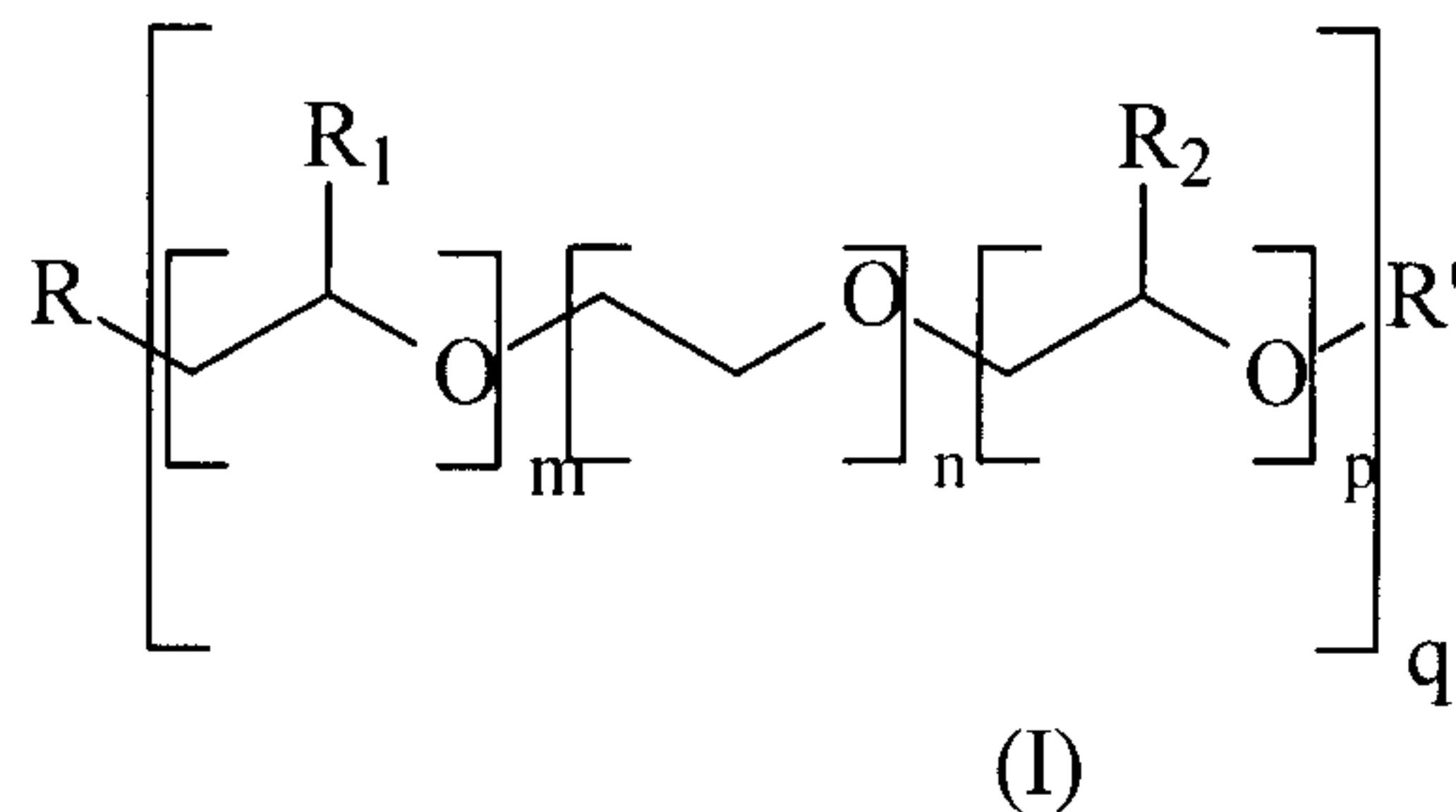
Selon un mode de réalisation, l'invention consiste en une formulation aqueuse à base de liants hydrauliques, contenant :

a) au moins un copolymère (méth)acrylique peigne disposant d'au moins une chaîne latérale portant au moins un groupement hydrophile alcoxy ou hydroxy polyalkylène glycol, ledit copolymère peigne a) est constitué de, exprimé en pourcentage en poids de chacun de ses monomères, la somme de ces pourcentages étant égale à 100 % :

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

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

13a



dans laquelle :

- m, n, p et q sont des entiers et m, n, p sont inférieurs à 150, q est supérieur à 0 et au moins un entier parmi m, n et p est non nul,
- R est un radical comportant une fonction insaturée polymérisable,
- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou des groupements alkyles,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 3 atomes de carbone, ou un groupement ionique ou ionisable, ou encore une amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou un ammonium quaternaire; et

a3) de 0 % à 25 % d'au moins un monomère différent des monomères a1) et a2), ledit au moins un monomère étant un ester, une amide, un éther, un monomère styrénique, un monomère cationique, un monomère sulfoné ou un monomère phosphaté; et

b) au moins un copolymère (méth)acrylique peigne disposant d'au moins une chaîne latérale portant au moins un groupement hydrophobe.

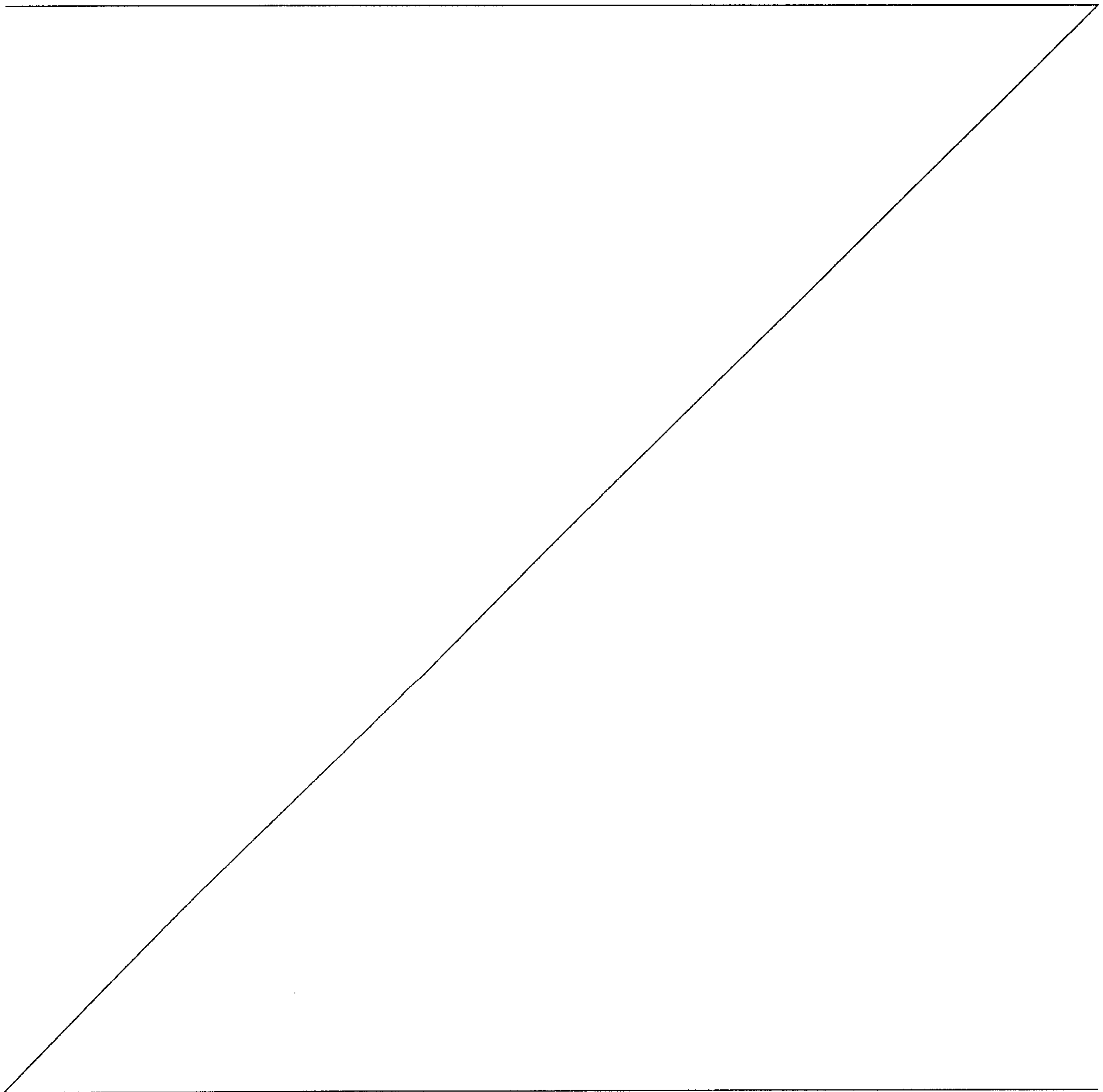
#### BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La Figure 1 représente l'affaissement, en centimètres d'affaissement, en fonction du temps, en minutes.

13b

La Figure 2 est une photo représentant la composition à l'état initial, une fois le cône d'Abraham retiré.

- 5 Les exemples qui suivent permettront de mieux illustrer la présente Demande, sans pour autant en limiter la portée.



**EXEMPLES**

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

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

**Exemple 1**

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

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

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

Les matières sèches sont mélangées pendant 1 minute.

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

On continue à mélanger le tout pendant 7 minutes.

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

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

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

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

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

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

#### Essai n° 1

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

a1) de 10 % d'acide méthacrylique,

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

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

R est la fonction méthacrylate,

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

R' désigne l'hydrogène

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

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

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

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

5

#### Essai n° 2

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

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

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

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

#### Essai n° 3

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

- a) 90 % en poids de la même solution aqueuse que celle mise en œuvre dans l'essai 1,
- b) 10 % en poids d'une solution aqueuse (à 35 % en poids) d'un copolymère constitué de, en poids :

25

b1) 40 % d'acide méthacrylique,

b2) 50 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$$m + n + p = 22, q = 1$$

R est la fonction méthacrylate,

30  $R_1$  et  $R_2$  désignent l'hydrogène,

R' désigne la chaîne alkyle linéaire ayant 22 atomes de carbone

b3) 10 % d'acrylate d'éthyle.

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

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

#### 5 Essai n° 4

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

a) 90 % en poids de la solution aqueuse a) mise en œuvre dans l'essai 1,

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

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

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

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

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

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

20

#### **Exemple 2**

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

25

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

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

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

Essai n° 5

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,1705 kg d'une solution aqueuse,  
5 contenant :

a) 95 % en poids d'une solution aqueuse (à 40 % en poids) d'un copolymère peigne hydrophile, de masse moléculaire en poids de 45 000 g/mol et constitué de (en poids) :

10 a1) 10 % d'acide méthacrylique,

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

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

R est la fonction méthacrylate,

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

15 R' désigne l'hydrogène

b) 5 % en poids de la solution aqueuse b) mise en œuvre dans l'essai n° 3.

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

Essai n° 6

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,1705 kg d'une solution aqueuse,  
25 contenant :

a) 95 % en poids d'une solution aqueuse (à 40 % en poids) d'un copolymère peigne hydrophile, de masse moléculaire en poids égale à 130 000 g/mol et constitué de (en poids) :

30

a1) 10 % d'acide méthacrylique,

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

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

R est la fonction méthacrylate,  
R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désignent le groupe méthyle,  
R' désigne l'hydrogène

5 b) 5 % en poids de la solution aqueuse b) mise en œuvre dans l'essai n° 3.

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

10 Essai n° 7

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,1705 kg d'une solution aqueuse, contenant :

a) 95 % en poids de la solution aqueuse a) mise en œuvre dans l'essai n° 6,

15

b) 5 % en poids de la solution aqueuse b) mise en œuvre dans l'essai n° 3.

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

20

Essai n° 8

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

25 a) 90 % en poids de la solution aqueuse a) mise en œuvre dans l'essai n° 3,

b) 10 % en poids d'une solution aqueuse (à 40 % en poids) d'un copolymère peigne, de type HASE commercialisé par la société COATEX<sup>MC</sup> sous le nom Thixol<sup>MC</sup> 53 L.

30 soit 0,66 % en poids sec de copolymère peigne hydrophile a) par rapport au poids sec de ciment.

Essai n° 9

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

5

a) 90 % en poids de la solution aqueuse a) mise en œuvre dans l'essai n° 3,

b) 10 % en poids d'une solution aqueuse (à 40 % en poids) d'un copolymère peigne, de type HASE commercialisé par la société COATEX<sup>MC</sup> sous le nom Rheotech<sup>MC</sup> 3800.

10

soit 0,66 % en poids sec de copolymère peigne hydrophile a) par rapport au poids sec de ciment.

Essai n° 10

15

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,135 kg d'une solution aqueuse, contenant :

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

20

b) 20 % en poids d'une solution aqueuse (à 40 % en poids) d'un copolymère peigne, de type HASE commercialisé par la société COATEX<sup>MC</sup> sous le nom Rheotech<sup>MC</sup> 3000.

soit 0,66 % en poids sec de copolymère peigne hydrophile a) par rapport au poids sec de ciment.

25

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

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

Essai n°	Art Antérieur (AA) Invention (IN)	A <sub>0</sub> (cm)	A <sub>180</sub> (cm)
2	AA	22,5	18
3	IN	26	20,5
4	IN	26	22
5	IN	25	21
6	IN	25	20
7	IN	26	21
8	IN	25	20
9	IN	25	20
10	IN	24	19,5

**Tableau 1**

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

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

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

## REVENDICATIONS

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

5

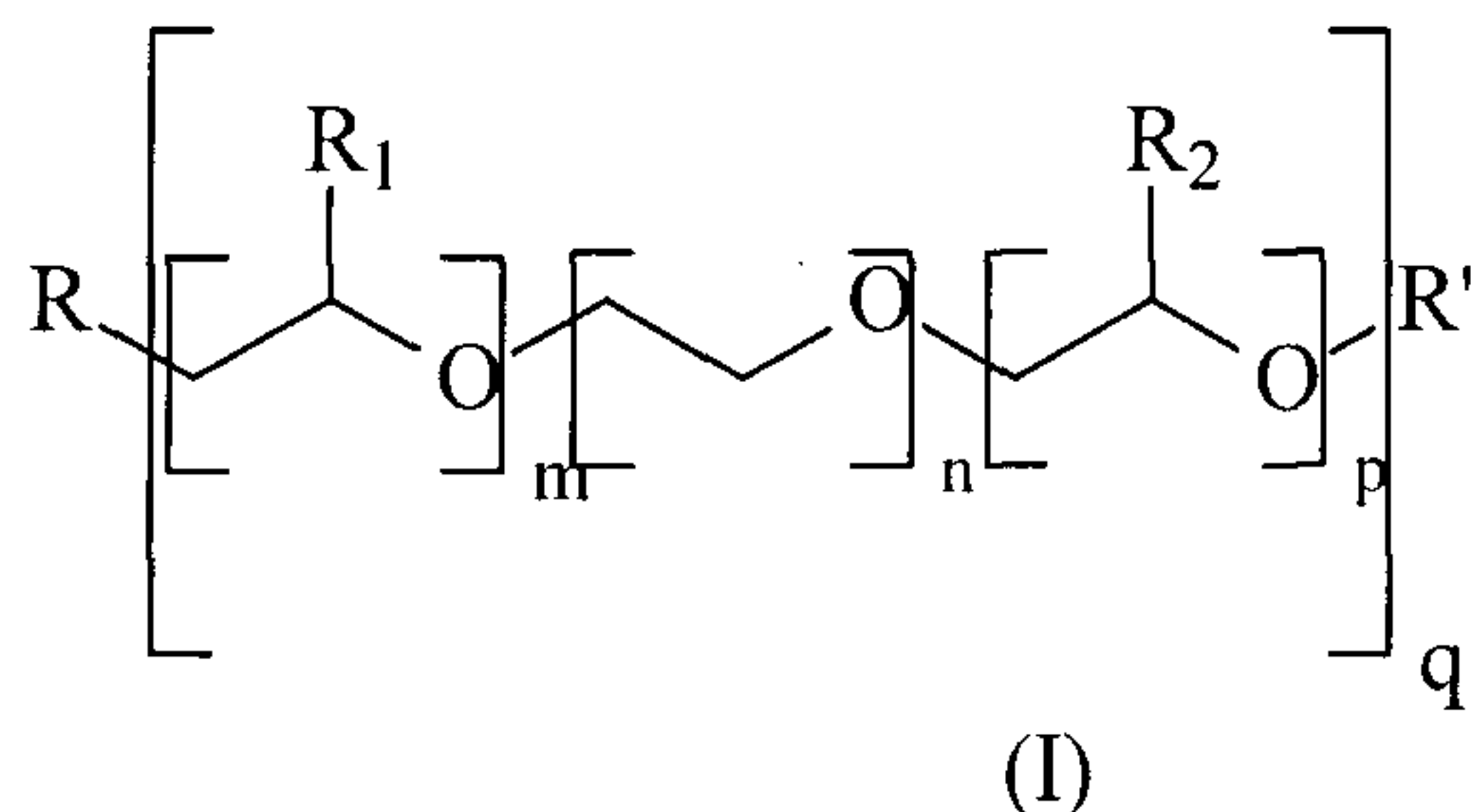
a) d'au moins un copolymère (méth)acrylique peigne disposant d'au moins une chaîne latérale portant au moins un groupement hydrophile alcoxy ou hydroxy polyalkylène glycol, ledit copolymère peigne a) étant constitué de, exprimé en pourcentage en poids de chacun de ses monomères, la somme de ces pourcentages étant égale à 100 % :

10

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

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

15



dans laquelle :

20

- m, n, p et q sont des entiers et m, n, p sont inférieurs à 150, q est supérieur à 0 et au moins un entier parmi m, n et p est non nul,
- R est un radical comportant une fonction insaturée polymérisable,
- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou des groupements alkyles,

25

- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 3 atomes de carbone, ou un groupement ionique ou ionisable, ou encore

une amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou un ammonium quaternaire; et

- 5 a3) de 0 % à 25 % d'au moins un monomère différent des monomères a1) et a2),  
ledit au moins un monomère étant un ester, une amide, un éther, un  
monomère styrénique, un monomère cationique, un monomère sulfoné ou un  
monomère phosphaté ; et
- 10 b) d'au moins un copolymère (méth)acrylique peigne disposant d'au moins une  
chaîne latérale portant au moins un groupement hydrophobe.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit au moins un monomère  
a3) différent des monomères a1) et a2) est l'acrylate d'éthyle.
- 15 3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le groupement ionique  
ou ionisable représentant R' est un phosphate, un phosphanate, un sulfate, un sulfonate ou un  
carboxylique.
- 20 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit  
copolymère peigne a) et ledit copolymère peigne b), sont introduits de manière séparée dans  
ladite formulation aqueuse.
- 25 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit  
copolymère peigne a) et ledit copolymère peigne b), sont introduits sous forme d'un mélange  
dans ladite formulation aqueuse.
6. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que le mélange présente une  
teneur en matière sèche comprise entre 20 % et 40 % de son poids total.

7. Utilisation selon la revendication 5 ou 6, caractérisée en ce que le mélange présente une teneur en poids sec de copolymère peigne a) comprise entre 5 % et 95 % de sa matière sèche totale.

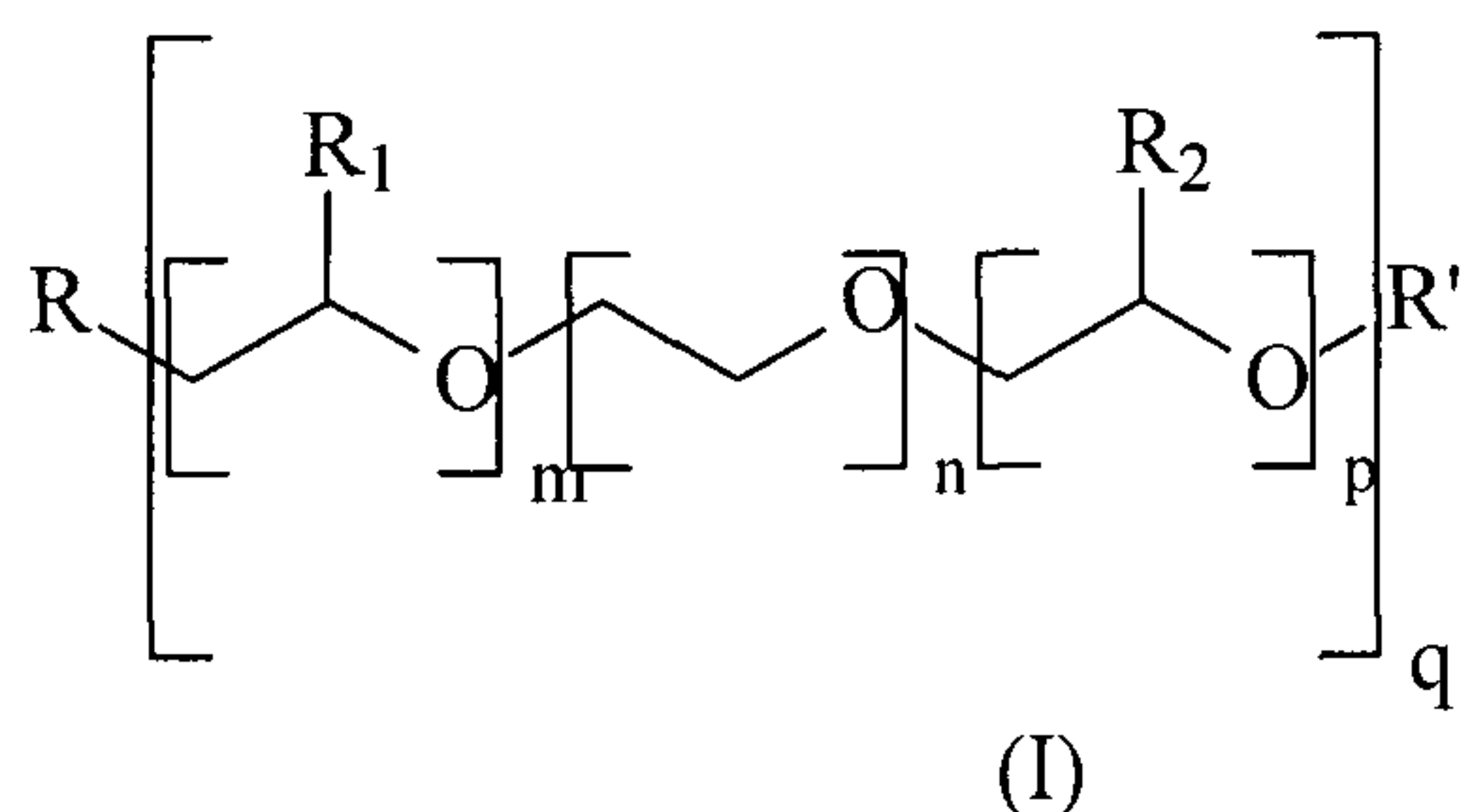
5 8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée en ce que la teneur en poids sec de copolymère peigne a) du mélange est comprise entre 10 % et 90 % de sa matière sèche totale.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que ledit copolymère peigne b) est constitué de, exprimé en pourcentage en poids de chacun de ses  
10 monomères, la somme de ces pourcentages étant égale à 100 % :

b1) de 30 % à 95 % d'acide (méth)acrylique,

b2) de 5 % à 70 % d'au moins un monomère de formule (I) :

15



dans laquelle :

20

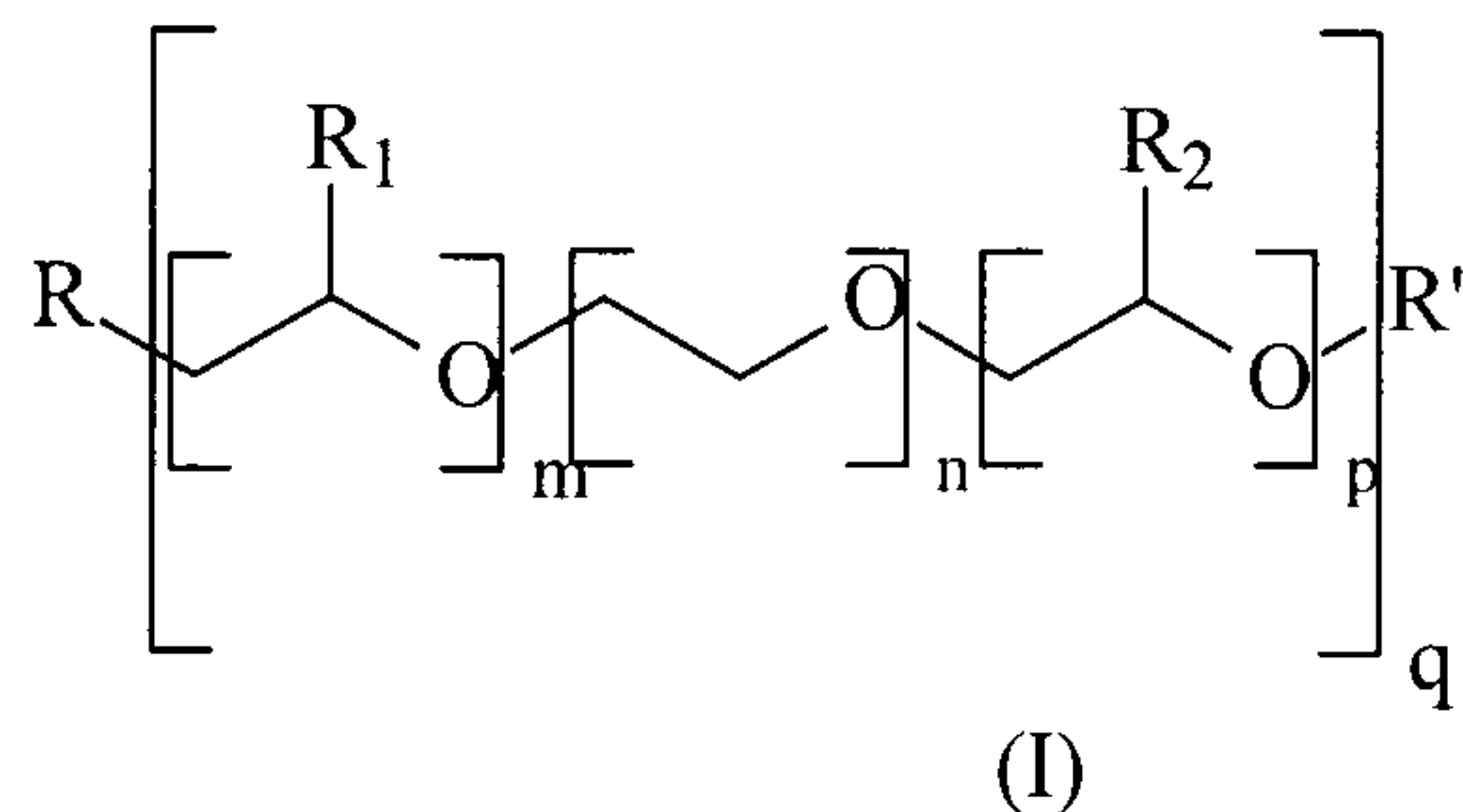
- m, n, p et q sont des entiers et m, n, p sont inférieurs à 150, q est supérieur à 0 et au moins un entier parmi m, n et p est non nul,
- R est un radical comportant une fonction insaturée polymérisable,
- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques ou différents et représentent des atomes  
25 d'hydrogène ou des groupements alkyles,
- R' représente un radical hydrocarboné ayant 8 à 36 atomes de carbone, et

- b3) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère différent des monomères b1) et b2),  
ledit au moins un monomère étant un ester, une amide, un éther, un monomère  
styrenique, un monomère cationique, un monomère sulfoné ou un monomère  
5 phosphaté.
10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée en ce que ledit au moins un monomère  
b3) différent des monomères b1) et b2) est l'acrylate d'éthyle.
- 10 11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que  
ladite formulation est un ciment, un mortier, un béton ou un coulis.
12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que la formulation est un  
béton.
- 15 13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que  
ladite formulation aqueuse à base de liants hydrauliques contient de 0.1 % à 2 % en poids sec  
des constituants a) et b) par rapport au poids sec de liant hydraulique.
- 20 14. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée en ce que ladite formulation aqueuse  
à base de liants hydrauliques contient de 0.2% à 1% en poids sec des constituants a) et b) par  
rapport au poids sec de liant hydraulique.
15. Utilisation selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce que ladite formulation  
25 aqueuse à base de liants hydrauliques contient de 0.4% à 0.8% en poids sec des constituants  
a) et b) par rapport au poids sec de liant hydraulique.
16. Formulation aqueuse à base de liants hydrauliques, contenant :

- a) au moins un copolymère (méth)acrylique peigne disposant d'au moins une chaîne latérale portant au moins un groupement hydrophile alcoxy ou hydroxy polyalkylène glycol, ledit copolymère peigne a) étant constitué de, exprimé en pourcentage en poids de chacun de ses monomères, la somme de ces pourcentages étant égale à 100 % :

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

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



dans laquelle :

- m, n, p et q sont des entiers et m, n, p sont inférieurs à 150, q est supérieur à 0 et au moins un entier parmi m, n et p est non nul,
  - R est un radical comportant une fonction insaturée polymérisable,
  - R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou des groupements alkyles,
  - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 3 atomes de carbone, ou un groupement ionique ou ionisable, ou encore une amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou un ammonium quaternaire; et
- a3) de 0 % à 25 % d'au moins un monomère différent des monomères a1) et a2), ledit au moins un monomère étant un ester, une amide, un éther, un monomère styrénique, un monomère cationique, un monomère sulfoné ou un monomère phosphaté; et



- R est un radical comportant une fonction insaturée polymérisable,
- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou des groupements alkyles,
- R' représente un radical hydrocarboné ayant 8 à 36 atomes de carbone, et

5

b3) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère différent des monomères b1) et b2), ledit au moins un monomère étant un ester, une amide, un éther, un monomère styrénique, un monomère cationique, un monomère sulfoné ou un monomère phosphaté.

10

20. Formulation selon la revendication 19, caractérisée en ce que ledit au moins un monomère b3) différent des monomères b1) et b2) est l'acrylate d'éthyle.

15 21. Formulation selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, caractérisée en ce qu'elle est un ciment, un mortier, un béton ou un coulis.

22. Formulation selon la revendication 21, caractérisée en ce que la formulation est un béton.

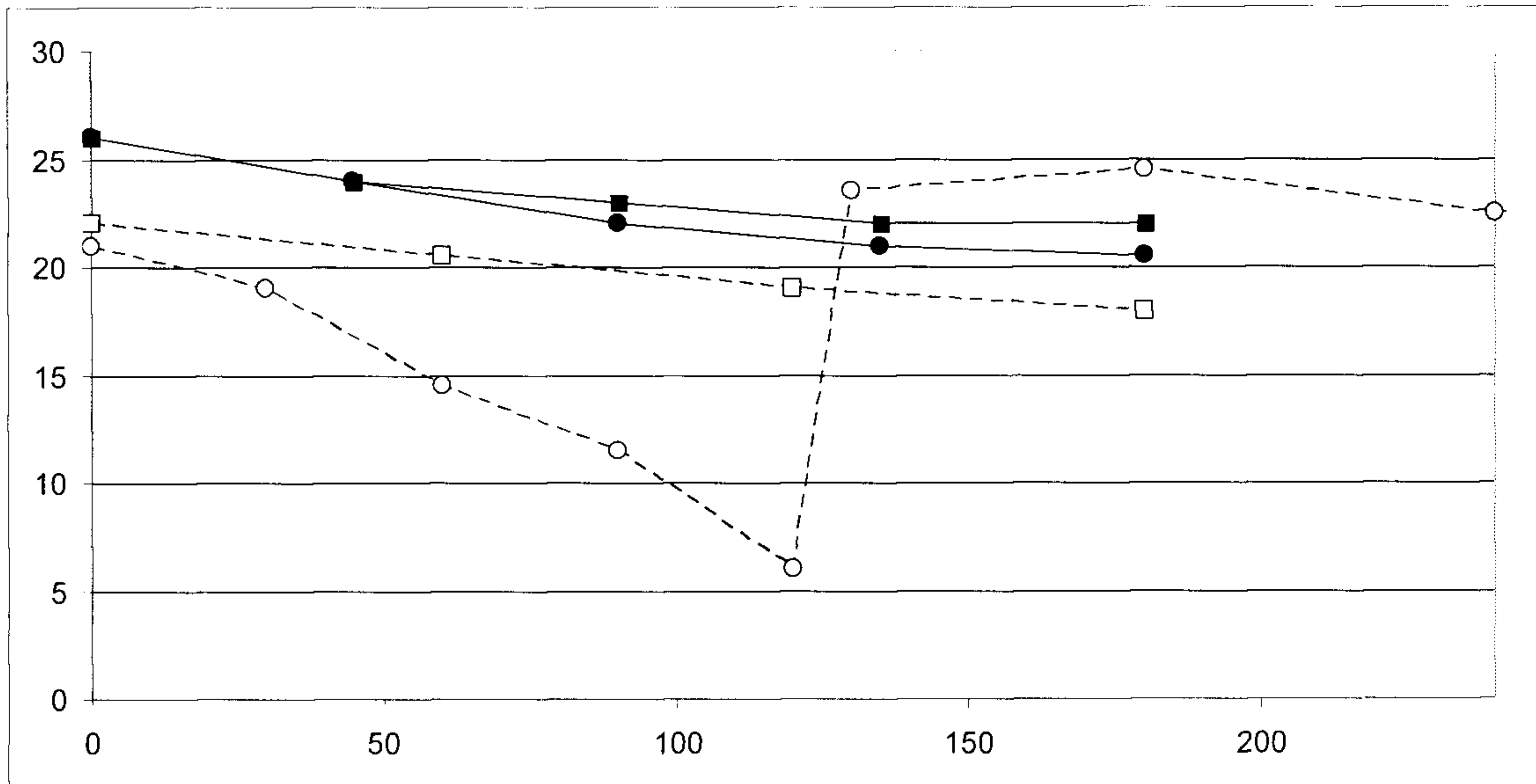
20 23. Formulation selon l'une quelconque des revendications 16 à 22, caractérisée en ce qu'elle contient de 0.1 % à 2 % en poids sec des constituants a) et b) par rapport au poids sec de liant hydraulique.

25 24. Formulation selon la revendication 23, caractérisée en ce que ladite formulation aqueuse à base de liants hydrauliques contient de 0.2% à 1% en poids sec des constituants a) et b) par rapport au poids sec de liant hydraulique.

25. Formulation selon la revendication 23 ou 24, caractérisée en ce que ladite formulation aqueuse à base de liants hydrauliques contient de 0.4% à 0.8% en poids sec des constituants a) et b) par rapport au poids sec de liant hydraulique.

1/2

FIGURE 1



2/2

**FIGURE 2**

