(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 668 773**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **91 13725**

(51) Int Cl[5] : C 08 L 35/02, 29/10; C 04 B 24/26

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 05.11.91.

(30) **Priorité** : 06.11.90 JP 29896190; 06.11.90 JP 29896090.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 07.05.92 Bulletin 92/19.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *SANDOZ (S.A.)* — CH.

(72) **Inventeur(s) :** Ogawa, Hideo, Tanaka, Yoshio, et Tsuchitani, Tadashi.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Sandoz Huningue S.A.

(54) Agent de maintien de la rhéologie des produits à base de ciment.

(57) L'invention concerne une composition polymère comprenant au moins un polymère, ou un de ses sels, qui est un copolymère

(a) d'un mono-ester de l'acide maléique avec un composé de formule

$$RO(AO)_mH$$

dans laquelle R signifie un groupe alkyle en C_1-C_{20}, A est un groupe alkylène en C_2-C_4 et m signifie un nombre entier de 2-16; et

(b) d'un monomère de formule

$$CH_2=CHCH_2-(OA)_nOR$$

dans laquelle n est un nombre entier de 1-90.

Utilisation de ces compositions, éventuellemnt ensemble avec un sel d'acide polycarboxylique, pour réduire la perte de fluidité des produits à base de ciment.

FR 2 668 773 - A1

L'invention a pour objet d'empêcher la perte de fluidité des produits à base de ciment et se rapporte, plus particulièrement, à des agents permettant d'empêcher la perte progressive de fluidité avec le temps après le gâchage.

Le terme "produits à base de ciment" utilisé ici désigne des produits obtenus par mélange d'eau et de ciment, éventuellement avec des agrégats et tout type requis d'adjuvants. Des exemples de tels produits comprennent les pâtes de ciment, les coulis, les mortiers et le béton.

Il est très courant d'utiliser un agent réducteur d'eau (habituellement un réducteur d'eau entraîneur d'air) dans les produits à base de ciment, les superplastifiants étant en particulier largement utilisés. Cependant, l'utilisation de superplastifiants conduit à une perte considérable de fluidité avec le temps, ce que l'on exprime couramment par "perte de slump" (affaissement au cône d'Abrams). Pour résoudre ce problème, on a proposé d'ajouter certains adjuvants; cependant, ces adjuvants présentent toujours des inconvénients. On a maintenant découvert des composés qui surmontent substantiellement et souvent totalement ces problèmes.

La présente invention a donc pour objet une composition polymère comprenant au moins un produit polymère, ou un de ses sels, qui est un copolymère de

(a) un mono-ester de l'acide maléique avec un composé de formule I

$$RO(AO)_mH \qquad (I)$$

dans laquelle R est un groupe alkyle en C_1-C_{20}, A signifie un groupe alkylène en C_2-C_4 et m est un nombre entier de 2 à 16; et de

(b) un monomère de formule II

$$CH_2=CH-CH_2-(OA)_nOR \qquad (II)$$

dans laquelle A a la signification donnée ci-dessus, n signifie un nombre entier de 1 à 90 et R signifie un

groupe alkyle en C_1-C_{20}.

L'invention concerne également l'utilisation des compositions polymères spécifiées ci-dessus, comme adjuvants des produits à base de ciment, notamment pour réduire la perte de fluidité des produits à base de ciment, ainsi que les adjuvants pour produits à base de ciment, qui comprennent une composition polymère selon l'invention.

Les produits polymères préférés sont ceux ayant une masse moléculaire moyenne de l'ordre de 5 000 à 500 000, en terme d'équivalent en poyléthylèneglycol. Il s'agit là d'une mesure normalisée dans laquelle la masse moléculaire est mesurée par CPG au moyen de polyéthylène-glycol comme étalon. Comme exemples particuliers, on peut citer les copolymères suivants: éther allylique du méthoxy-hexaéthylèneglycol/monoester butoxytétra-éthylènetétrapropylèneglycolique de l'acide maléique; éther allylique du méthoxy-hexaéthylèneglycol/monoester méthoxytétraéthylèneglycolique de l'acide maléique; éther allylique du méthoxy-dodécaéthylèneglycol/monoester méthoxy-octaéthylèneglycolique de l'acide maléique; éther allylique du méthoxy-hexaéthylèneglycol/monoester méthoxyoctaéthylèneglycolique de l'acide maléique; éther allylique de méthoxy-polyéthylèneglycol (n = 22) / monoester méthoxydodécaéthylèneglycolique de l'acide maléique; éther allylique de méthoxy-polyéthylèneglycol (n = 45) / monoester méthoxydodécaéthylèneglycolique de l'acide maléique; éther allylique de méthoxy-polyéthylène-glycol (n = 18) / monoester méthoxydodécaéthylèneglycolique de l'acide maléique; et leurs sels.

Les sels préférés des produits polymères sont les sels de métaux alcalins, les sels de métaux alcalino-terreux, les sels d'ammonium, les sels d'amines inférieures ou les sels d'aminoalcools inférieurs.

Les produits polymères décrits ci-dessus peuvent être préparés selon les procédés connus dans la technique

de la polymérisation.

On a constaté également que la combinaison des produits polymères indiqués plus haut avec certains sels d'acides polycarboxyliques, donne des compositions empêchant, de façon particulièrement bonne, la perte de fluidité des produits à base de ciment. Les compositions polymères de la présente invention sont donc également celles comprenant un produit polymère tel que décrit ci-dessus et un sel d'acide polycarboxylique qui est au moins un polymère ou un copolymère dérivant de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, de l'anhydride maléique, de l'acide maléique ou d'un monoester de l'acide maléique, le produit polymère et le sel d'acide polycarboxylique étant mélangés dans la proportion de 0,1-10 parties en poids de produit polymère par partie de sel d'acide polycarboxylique.

De préférence, le sel de l'acide polycarboxylique polymère est constitué seulement de motifs monomères de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, de l'acide maléique ou d'un monoester de l'acide maléique; il peut cependant contenir d'autres motifs monomères, par exemple ceux d'un acrylate d'alkyle, d'un méthacrylate d'alkyle ou du styrène. Comme exemples spécifiques de sels d'acides polycarboxyliques appropriés, on peut citer les sels des copolymères de l'acide méthacrylique et du méthacrylate d'hydroxypropyle, de l'acide acrylique et de l'acrylate d'hydroxyéthyle, de l'acide méthacrylique et du méthacrylate de méthoxydécaéthylèneglycol, du styrène et du maléate de méthoxydécaéthylèneglycol, du styrène et du maléate de butyle, de l'éther allylique du méthoxyhexaéthylèneglycol et de l'acide maléique, de l'acétate de vinyle et de l'acide maléique, de l'acide maléique et de l'oxyde de méthyle et de vinyle, et de l'acide acrylique et de l'acrylate d'hydroxypropyle.

Les sels préférés des acides polycarboxyliques sont les mêmes que ceux cités pour les produits polymères

mentionnés précédemment.

Les produits polymères indiqués plus haut présentent une vitesse d'adsorption très lente sur les particules de ciment par rapport aux vitesses d'adsorption des agents de dispersion usuels pour ciments. Il n'y a pratiquement pas d'adsorption sur les particules de ciment immédiatement après l'addition, la plupart restant dans la phase liquide, et il y a très peu d'effet de dispersion sur les particules de ciment. Au cours du temps, habituellement en 30 ou 60 minutes, le produit polymère est lentement adsorbé sur les particules de ciment, ce qui aide à les maintenir dans un état dispersé. La fluidité des particules à base de ciment peut être ainsi maintenue au cours du temps, et la rhéologie du béton est conservée.

Lorsqu'on utilise le sel d'acide polycarboxylique conjointement avec le produit polymère, le sel d'acide polycarboxylique est adsorbé sur les particules de ciment avant l'adsorption du produit polymère. En l'espace d'environ 30-60 minutes, l'effet de dispersion du sel d'acide polycarboxylique diminue et le produit polymère est lentement adsorbé, ce qui améliore la dispersion du ciment et maintient la fluidité.

Ces dernières années, le temps nécessaire pour couler du béton frais a augmenté, conduisant à des problèmes dus à la perte de slump avec le temps. L'addition d'une composition polymère telle que décrite ci-dessus empêche cette perte de fluidité.

La dose nécessaire dépend beaucoup de la vitesse de perte de slump. Elle varie considérablement suivant la nature du lot particulier, la température, etc., et on ne peut donc donner aucun chiffre avec certitude. Cependant, l'homme de métier peut facilement déterminer la dose nécessaire pour maintenir un degré voulu de rhéologie au cours de la mise en place. Par exemple, à une température du béton de 20°C, la dose de composition polymère nécessaire pour maintenir la rhéologie pendant la durée du

gâchage est de l'ordre de 0,01-20% en poids du ciment, lorsqu'on n'utilise pas de sel d'acide polycarboxylique. Lorsque la composition polymère comprend un sel d'acide polycarboxylique, la dose nécessaire est de 0,05-5,0% en poids du ciment.

Les compositions polymères selon l'invention sont ajoutées avantageusement au cours du gâchage dans l'unité de fabrication du béton; cependant, on peut aussi les ajouter après le gâchage.

Lorsqu'on ajoute les compositions polymères décrites ci-dessus à du béton frais contenant un réducteur d'eau, en particulier un superplastifiant, on obtient un degré de fluidité élevé, sans perte de slump avec le temps, permettant ainsi une plus grande efficacité des travaux sur le site de construction et une meilleure qualité du béton du fait de l'absence de formation de défauts au cours du durcissement.

Les produits à base de ciment, auxquels on ajoute une composition de l'invention, peuvent aussi contenir n'importe quel réducteur d'eau connu, comme les produits de condensation naphtalène-sulfonate-formaldéhyde, les produits de condensation mélaminesulfonate-formaldéhyde, les ligninesulfonates, les polycarboxylates (sels), les sels d'acides oxycarboxyliques, les glucosaccharides, les copolymères d'oléfines à chaîne droite ou cyclique à 4-6 atomes de carbone, et les anhydrides d'acides dicarboxyliques à insaturation éthylénique.

L'invention est illustrée plus en détail à l'aide des exemples suivants, dans lesquels toutes les parties sont exprimées en poids.

Exemple 1

Dans cet exemple, on utilise une variété de copolymères. Ils sont désignés par FLPA-1 à FLPA-7 et leurs caractéristiques sont indiquées ci-dessous. La masse moléculaire (MM) indiquée a été déterminée par analyse chromatographique sur gel.

FLPA-1 : éther allylique du méthoxy-hexaéthylèneglycol-mono-ester butoxytétraéthylène-tétrapropylène-glycolique de l'acide maléique. MM = 15 000

FLPA-2 : éther allylique du méthoxy-hexaéthylèneglycol-monoester méthoxytétraéthylèneglycolique de l'acide maléique. MM = 8 000

FLPA-3 : éther allylique du méthoxy-dodécaéthylèneglycol-monoester méthoxyoctaéthylèneglycolique de l'acide maléique. MM = 15 000

FLPA-4 : éther allylique du méthoxy-hexaéthylèneglycol - monoester méthoxyoctaéthylèneglycolique de l'acide maléique. MM = 12 000

FLPA-5 : éther allylique de méthoxy-polyéthylèneglycol (n=22) - monoester méthoxydodécaéthylène-glycolique de l'acide maléique. MM = 15 000

FLPA-6 : éther allylique de méthoxy-polyéthylèneglycol (n=45) - monoester méthoxydodécaéthylène-glycolique de l'acide maléique. MM = 20 000

FLPA-7 : éther allylique de méthoxy-polyéthylèneglycol (n=18) - monoester méthoxydodécaéthylène-glycolique de l'acide maléique. MM = 40 000

Ces polymères sont incorporés dans des gâchées de ciment préparées selon les conditions des deux programmes de gâchage I et II.

Conditions des programmes de gâchage

Programme de gâchage	Eau/ciment %	Sable/agrégat %	Teneurs unitaires (kg/cm³)	
			Ciment	Eau
I	63,4	49	320	203
II	51,9	47	320	166

Matériaux:

Ciment: ciment Portland ordinaire (3 marques en quantités égales, densité 3,16)

Agrégat fin : mélange de sable de rivière Oi et de sable de carrière Kisarazu (densité 2,62, module de finesse 2,71)

Agrégat grossier: gravillons broyés durs Tokyo Ome (densité 2,64, dimension maximale 20 mm)

Les réducteurs d'eau à pouvoir de réduction élevé (superplastifiants) sont :

BNSF : produit de condensation naphtalènesulfonate-formaldéhyde

MSF : produit de condensation mélaminesulfonate-formaldéhyde

On prépare aussi trois exemples comparatifs, l'un sans composition polymère de l'invention (fabriqué selon I) et deux avec des superplastifiants (fabriqués selon II). La teneur en air immédiatement après le gâchage avec un malaxeur de type gâchage forcé est ajustée à 4,5 ± 0,5% en volume au moyen d'un agent de régulation de la teneur en air, d'un agent entraîneur d'air et/ou d'un agent antimousse du commerce. Les essais sur le béton sont réalisés suivant JIS A 6204.

Les résultats figurent sur les tableaux 1 et 2 .

Sur le tableau 1, les valeurs du slump (affaissement au cône d'Abrams) dans les exemples comparatifs 2 et 3 diminuent avec le temps, alors que, dans les exemples de l'invention 1-12, la valeur du slump, bien que faible, à 8-15 cm immédiatement après le gâchage, s'élève à 19-24 cm trente minutes plus tard et ne diminue pratiquement pas, même au bout de 90 minutes, la valeur du slump étant totalement maintenue. Les compositions polymères de l'invention sont donc appropriées pour maintenir la rhéologie du béton gâché.

TABLEAU 1 - RESULTATS DES ESSAIS SUR LE BETON (1ère partie)

	N°	Additif Type	Additif Dose[1]	Slump du béton (cm) [Air (%)][2] 0 min	30 min	60 min	90 min
Exemples comparatifs	1	Normal	--	19,0 [2,0]	17,0 [2,0]	15,5 [1,8]	12,5 [1,7]
	2	BNSF	0,50	18,0 [4,4]	10,5 [4,1]	6,5 [3,8]	4,0 [3,3]
	3	MSF	0,60	18,5 [4,2]	9,5 [4,0]	6,5 [3,9]	4,0 [3,1]
Exemple selon l'invention	1	FLPA-1	0,30	10,0 [4,0]	20,0 [4,2]	20,0 [4,3]	19,5 [4,9]
	2	FLPA-1	0,40	13,0 [4,6]	20,5 [4,2]	21,0 [4,6]	20,0 [4,8]
	3	FLPA-2	0,20	14,0 [4,5]	24,0 [4,5]	23,0 [4,2]	22,5 [4,0]
	4	FLPA-2	0,30	15,5 [4,7]	24,0 [4,0]	24,0 [3,9]	23,0 [4,0]
	5	FLPA-3	0,30	10,0 [4,4]	20,0 [4,0]	19,5 [4,3]	19,0 [5,0]
	6	FLPA-3	0,40	12,0 [4,3]	22,5 [4,0]	21,0 [4,8]	21,0 [4,3]
	7	FLPA-4	0,30	8,0 [4,5]	17,0 [4,3]	20,0 [4,3]	19,0 [4,5]
	8	FLPA-4	0,40	9,0 [4,8]	19,0 [4,0]	22,0 [4,3]	21,5 [4,9]
	9	FLPA-5	0,30	11,0 [4,8]	19,5 [4,3]	19,0 [4,0]	18,0 [4,0]
	10	FLPA-5	0,40	13,0 [4,4]	22,0 [4,0]	20,0 [4,2]	20,5 [4,3]
	11	FLPA-6	0,30	12,0 [4,9]	19,0 [4,7]	20,0 [4,6]	18,0 [4,7]
	12	FLPA-6	0,40	11,0 [4,5]	21,0 [4,3]	20,0 [4,0]	20,0 [4,6]
	13	FLPA-7	0,40	5,0 [4,0]	8,0 [4,0]	10,0 [4,0]	12,0 [4,3]
	14	FLPA-7	0,50	8,0 [4,0]	8,0 [4,0]	13,0 [4,2]	12,0 [4,2]

1. % en poids par rapport au ciment
2. La variation de teneur en air est déterminée au moyen d'une bétonnière à basculement à 2 tours/min.

2668773

TABLEAU 2 - RESULTATS DES ESSAIS SUR LE BETON (2ème partie)

N°		Echantillon Type	Dose	Slump (cm)	Air (%)	Temps de prise (h/min) Initial	Final	Résistance mécanique de la comp. à 28 jours (kgf/cm²)
Exemples comparatifs	1	Normal	--	19,0	2,0	5-40	7-50	329
	2	BNSF	0,50	18,0	4,4	5-30	7-30	407
	3	MSF	0,60	18,5	4,2	5-30	7-40	410
Exemples selon l'invention	1	FLPA-1	0,30	10,0	4,0	10-00	12-30	489
	2	FLPA-1	0,40	13,0	4,6	13-30	15-30	490
	3	FLPA-2	0,20	14,0	4,5	15-30	18-50	482
	4	FLPA-2	0,30	15,5	4,7	17-30	20-30	463
	5	FLPA-3	0,03	10,0	4,4	9-00	11-30	475
	6	FLPA-3	0,40	12,0	4,3	12-00	14-00	495
	7	FLPA-4	0,30	8,0	4,5	10-00	13-00	494
	8	FLPA-4	0,40	9,0	4,8	12-30	15-00	475
	9	FLPA-5	0,30	11,0	4,8	8-30	10-00	485
	10	FLPA-5	0,40	13,0	4,4	10-00	13-00	475
	11	FLPA-6	0,30	12,0	4,9	7-30	9-30	494
	12	FLPA-6	0,40	11,0	4,5	9-00	11-00	515
	13	FLPA-7	0,40	5,0	4,0	5-30	7-00	505
	14	FLPA-7	0,50	6,0	4,0	6-00	8-00	488

2668773

Exemple 2

Cet exemple illustre l'utilisation de sels d'acides polycarboxyliques conjointement avec les copolymères de l'exemple 1. Les sels sont désignés par PCAS-1 à PCAS-8, et leurs détails sont tels que ci-dessous.

La masse moléculaire moyenne (MM), exprimée en terme d'équivalent en polyéthylèneglycol, a été déterminée par analyse chromatographique sur gel.

PCAS-1 : Sel du copolymère acide méthacrylique-méthacrylate d'hydroxypropyle, MM = 8 000

PCAS-2 : Sel du copolymère acide acrylique-acrylate d'hydroxypropyle, MM = 6 000

PCAS-3 : Sel du copolymère acide méthacrylique-méthacrylate de méthoxy-décaéthylèneglycol, MM = 20 000

PCAS-4 : Sel du copolymère styrène-maléate de méthoxy-décaéthylèneglycol, MM = 15 000

PCAS-5 : Sel du copolymère styrène-maléate de butyle, MM = 10 000

PCAS-6 : Sel du copolymère éther allylique du méthoxy-hexaéthylèneglycol-acide maléique, MM = 10 000

PCAS-7 : Sel du copolymère acétate de vinyle-acide maléique, MM = 7 000

PCAS-8 : Sel du copolymère oxyde de méthyle et de vinyle-acide maléique, MM = 7 000

Préparation des compositions

A 100 parties d'une solution aqueuse à 40% de sel d'acide polycarboxylique PCAS-1, on ajoute, sous agitation mécanique, 50 parties en poids d'une solution aqueuse à 40% de polymère FLPA-1 à 20°C. On agite ensuite le mélange pendant 5 heures pour obtenir une solution homogène. On ajuste le pH à 7,0 avec une solution aqueuse de soude caustique, puis on laisse reposer pendant 24 heures, ce qui donne une composition polymère de l'invention sous forme d'une solution aqueuse à 40%. Cette composition est

désignée FLCD-1.

On reprend ce mode opératoire pour les combinaisons indiquées ci-dessous sur le tableau 3.

Tableau 3

Composition	Sel d'acide polycarboxylique et polymère	Taux de mélange (en poids)	Viscosité sol. à 40% (cP)[1]
FLCD-1	PCAS-1 : FLPA-1	1 : 1	380
-2	PCAS-2 : FLPA-2	1 : 1	360
-3	PCAS-3 : FLPA-3	1 : 0,3	470
-4	PCAS-3 : FLPA-2	1 : 0,5	510
-5	PCAS-3 : FLPA-3	1 : 1,5	470
-6	PCAS-4 : FLPA-3	1 : 0,8	320
-7	PCAS-4 : FLPA-4	1 : 1	420
-8	PCAS-4 : FLPA-3	1 : 0,5	390
-9	PCAS-4 : FLPA-5	1 : 0,5	530
-10	PCAS-4 : FLPA-6	1 : 1	420
-11	PCAS-4 : FLPA-7	1 : 2	630
-12	PCAS-5 : FLPA-1	1 : 1	400
-13	PCAS-6 : FLPA-3	1 : 1	300
-14	PCAS-7 : FLPA-1	1 : 0,4	350
-15	PCAS-8 : FLPA-4	1 : 0,5	360

[1] On mesure la viscosité 24 heures après le gâchage des échantillons, avec un viscosimètre de type B fonctionnant à 60 tours/min à 20°C.

Essais sur le béton

On mélange les compositions FLCD-1 à FLCD-15 préparées ci-dessus, avec le ciment, le sable, le gravier et l'eau, sous les conditions du programme de gâchage (II) indiquées à l'exemple 1, et on évalue l'effet de rétention

de la rhéologie des gâchées obtenues. On réalise l'exemple comparatif 1 en utilisant les conditions du programme de gâchage (I) et les exemples comparatifs 2-5 en utilisant les conditions du programme de gâchage (II). Les matériaux utilisés sont identiques à ceux utilisés à l'exemple 1. Les essais sur le béton sont effectués selon JIS A 6204. Les résultats des mesures sont indiqués sur les tableaux 4 et 5. La teneur en air immédiatement après le gâchage est ajustée à 4,5 ± 0,5% en volume au moyen d'un agent de régulation de la teneur en air, d'un agent entraîneur d'air et/ou d'un agent anti-mousse disponible sur le marché, en fonction des besoins.

Dans le tableau 4, les valeurs du slump des exemples comparatifs présentent une baisse avec le temps et la valeur du slump de l'exemple comparatif 5 présente une faible valeur immédiatement après le gâchage, avec une forte augmentation au bout de 30 minutes, et maintien du slump sur une longue période. Les valeurs du slump des exemples de l'invention 1-15 présentent une rétention prolongée du slump, avec pratiquement pas de perte, même au bout de 90 minutes.

Dans le tableau 5, les propriétés d'un béton employant les compositions polymères de l'invention empêchant la perte de fluidité, se sont révélées égales à celles d'un béton normal.

TABLEAU 4 - RESULTATS DES ESSAIS SUR LE BETON (1ère partie)[1]

		Composition		Slump du béton (cm) [Air (%)][3]			
N°		Type	Dose[2]	0 min	30 min	60 min	90 min
Exemples comparatifs	1	Normal	--	19,0 [2.0]	17,0 [2,0]	15,5 [1,8]	12,5 [1,7]
	2	BNSF	0,50	18,0 [4,4]	10,5 [4,1]	6,5 [3,8]	4,0 [3,3]
	3	MSF	0,60	18,5 [4,2]	9,5 [4,0]	6,5 [3,9]	4,0 [3,1]
	4	PCAS-1	0,25	18,5 [4,0]	15,0 [4,0]	12,5 [4,0]	9,0 [4,5]
	5	FLPA-1	0,30	10,0 [4,0]	20,0 [4,2]	20,0 [4,3]	19,5 [4,9]
Exemples selon l'invention	1	FLCD-1	0,35	18,0 [4,4]	19,0 [4,0]	19,0 [4,2]	18,5 [4,7]
	2	FLCD-2	0,20	19,0 [4,6]	19,5 [4,5]	18,5 [4,0]	18,0 [4,9]
	3	FLCD-3	0,25	18,0 [4,7]	21,0 [4,7]	20,0 [4,5]	18,5 [4,7]
	4	FLCD-4	0,20	18,5 [4,7]	20,0 [4,3]	20,0 [4,2]	19,0 [4,8]
	5	FLCD-5	0,30	19,0 [5,0]	20,5 [4,2]	18,5 [4,4]	18,5 [5,0]
	6	FLCD-6	0,30	19,0 [4,9]	20,5 [4,3]	20,0 [4,7]	18,0 [4,8]
	7	FLCD-7	0,30	18,0 [4,5]	20,0 [4,0]	19,0 [4,0]	18,0 [4,4]
	8	FLCD-8	0,30	17,0 [4,0]	19,5 [4,0]	19,0 [4,0]	18,5 [4,3]
	9	FLCD-9	0,30	18,0 [4,5]	19,5 [4,2]	19,0 [4,0]	18,5 [4,2]
	10	FLCD-10	0,30	18,0 [4,4]	20,0 [4,2]	20,0 [4,0]	18,5 [4,3]
	11	FLCD-11	0,55	18,0 [4,6]	19,0 [4,7]	21,0 [4,9]	20,0 [4,8]
	12	FLCD-12	0,30	17,0 [4,0]	20,0 [4,0]	19,0 [4,2]	17,0 [4,6]
	13	FLCD-13	0,30	17,0 [4,5]	21,0 [4,2]	20,0 [4,1]	20,0 [4,0]
	14	FLCD-14	0,30	19,0 [4,3]	19,0 [4,0]	18,0 [4,2]	17,0 [4,5]
	15	FLCD-15	0,30	19,0 [4,4]	20,0 [4,3]	18,5 [4,8]	16,5 [5,0]

Notes :
1 Le gâchage est effectué au moyen d'une bétonnière à gâchage forcé.
2 Donnée en pourcentage en poids par rapport au ciment
3 La variation de teneur en air est déterminée au moyen d'une bétonnière à basculement à 2 tours/min

2668773

TABLEAU 5 - RESULTATS DES ESSAIS SUR LE BETON (2ème partie)

	N°	Echantillon Type	Dose	Slump (cm)	Air (%)	Temps de prise (h-min) Initial	Final	Résistance mécanique de la comp. à 28 jours (kgf/cm²)
Exemples comparatifs	1	Normal	--	19,0	2,0	5-40	7-50	329
	2	BNSF	0,50	18,0	4,4	5-30	7-30	407
	3	MSF	0,60	18,5	4,2	5-30	7-40	410
	4	PCAS-1	0,25	18,0	4,0	6-10	8-30	467
	5	FLPA-1	0,30	10,0	4,0	10-00	12-30	489
Exemples selon l'invention	1	FLCD-1	0,35	18,0	4,4	6-30	8-30	460
	2	FLCD-2	0,20	19,0	4,6	6-50	9-50	470
	3	FLCD-3	0,25	18,0	4,2	6-30	8-40	463
	4	FLCD-4	0,20	18,5	4,7	6-55	9-30	486
	5	FLCD-5	0,30	19,0	5,0	6-10	8-30	450
	6	FLCD-6	0,30	19,0	4,9	7-00	9-10	460
	7	FLCD-7	0,30	18,0	4,6	7-00	9-00	472
	8	FLCD-8	0,30	17,0	4,0	6-30	8-40	453
	9	FLCD-9	0,30	18,0	4,5	6-30	8-15	465
	10	FLCD-10	0,30	18,0	4,4	7-00	9-00	475
	11	FLCD-11	0,55	18,0	4,6	6-50	9-50	494
	12	FLCD-12	0,30	17,0	4,0	6-00	8-10	455
	13	FLCD-13	0,30	17,5	4,5	6-00	8-00	460
	14	FLCD-14	0,30	19,0	4,3	6-30	8-20	445
	15	FLCD-15	0,30	18,0	4,6	6-40	9-00	470

2668773

REVENDICATIONS

1.- Composition polymère, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un produit polymère, ou un de ses sels, qui est un copolymère de

(a) un mono-ester de l'acide maléique avec un composé de formule I

$$RO(AO)_mH \qquad (I)$$

dans laquelle R est un groupe alkyle en C_1-C_{20}, A signifie un groupe alkylène en C_2-C_4 et m signifie un nombre entier de 2 à 16; et

(b) d'un monomère de formule II

$$CH_2=CH-CH_2-(OA)_nOR \qquad (II)$$

dans laquelle A a la signification donnée ci-dessus, n est un nombre entier de 1 à 90 et R signifie un groupe alkyle en C_1-C_{20}.

2.- Composition polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce que le produit polymère a un poids moléculaire moyen de 5 000-500 000 , en terme d'équivalent en polyéthylèneglycol.

3.- Composition polymère selon la revendication 1 à 2, caractérisée en ce que le produit polymère est un copolymère de l'éther allylique du méthoxy-hexaéthylène-glycol et du monoester butoxytétraéthylène-tétrapro-pylèneglycolique de l'acide maléique; de l'éther allylique du méthoxy-hexaéthylèneglycol et du monoester méthoxy-tétraéthylèneglycolique de l'acide maléique; de l'éther allylique du méthoxy-dodécaéthylèneglycol et du monoester méthoxyoctaéthylèneglycolique de l'acide maléique, de l'éther allylique du méthoxy-hexaéthylèneglycol et du monoester méthoxyoctaéthylèneglycolique de l'acide maléique; de l'éther allylique de méthoxy-polyéthy-lèneglycol (n = 22) et du monoester méthoxy-dodéca-éthylèneglycolique de l'acide maléique; de l'éther allylique de méthoxy-polyéthylèneglycol (n=45) et du monoester méthoxydodécaéthylèneglycolique de l'acide maléique; de l'éther allylique de méthoxy-polyéthylène-

glycol (n = 18) et du monoester méthoxy-dodécaéthylèneglycolique de l'acide maléique, et leurs sels.

4.- Composition polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, un sel d'acide polycarboxylique qui est un polymère ou un copolymère dérivant de l'acide acrylique de l'acide méthacrylique, de l'anhydride maléique, de l'acide maléique ou d'un monoester de l'acide maléique.

5.- Composition polymère selon la revendication 4, caractérisée en ce que le produit polymère et le sel d'acide polycarboxylique sont présents dans la proportion de 0,1-10 parties en poids de produit polymère pour 1 partie en poids de sel d'acide polycarboxylique.

6.- Composition polymère selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce que le sel d'acide polycarboxylique est constitué seulement de motifs monomères de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, de l'acide maléique ou d'un monoester de l'acide maléique.

7.- Composition polymère selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce que le sel d'acide polycarboxylique est un sel d'un copolymère de l'acide méthacrylique et du méthacrylate d'hydroxypropyle, de l'acide acrylique et de l'acrylate d'hydroxyéthyle, de l'acide méthacrylique et du méthacrylate de méthoxy-décaéthylèneglycol, du styrène et du maléate de méthoxy-décaéthylèneglycol, du styrène et du maléate de butyle, de l'éther allylique du méthoxy-hexaéthylèneglycol et de l'acide maléique, de l'acétate de vinyle et de l'acide maléique, de l'acide maléique et de l'oxyde de méthyle et de vinyle, et de l'acide acrylique et de l'acrylate d'hydroxypropyle.

8.- Composition polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le sel du produit polymère ou le sel d'acide polycarboxylique est un sel de métal alcalin, de métal alcalino-terreux,

d'ammonium, d'une amine inférieure ou d'un aminoalcool inférieur.

9.- Utilisation d'une composition polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comme adjuvant des produits à base de ciment.

10.- Adjuvant pour produits à base de ciment, caractérisé en ce qu'il comprend une composition polymère telle que spécifiée à l'une quelconque des revendications 1 à 8.

11.- Produit à base de ciment, caractérisé en ce qu'il comprend une composition polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.