

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 18318**

(54) Adjuvant réducteur de filtrat pour coulis d'argiles gonflantes seules et d'argiles gonflantes et de ciments.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 04 B 33/18.

(22) Date de dépôt..... 18 août 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 7 du 19-2-1982.

(71) Déposant : Société COATEX, SA, résidant en France.

(72) Invention de : Roger Pierre Chavrier et Jacky Rousset.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

La présente invention concerne un nouvel adjuvant pour les coulis d'argiles gonflantes seules et d'argiles gonflantes et de ciments, couramment utilisés dans les domaines du génie civil, du bâtiment, des travaux publics et du forage, destiné à réduire d'une manière très significative les filtrats, à diminuer et stabiliser leur viscosité, à limiter la sédimentation des constituants solides et enfin à retarder la rigidification.

Dans la description de l'objet de l'invention, les coulis d'argiles gonflantes et de ciments peuvent définir d'une manière large les coulis, les mortiers et les bétons plastiques, comprenant ou non en mélange parmi les matériaux constitutifs, des argiles gonflantes telles que des bentonites contenant au moins 60 % en poids de montmorillonite ou encore des argiles bentonitiques contenant, par exemple, entre 10 et 60 % en poids de montmorillonite, ou encore des argiles à base d'attapulгите, de sépiolite, d'illite ou d'autres constituants argileux.

Depuis déjà longtemps, il est connu de l'homme de l'Art que l'application dans les domaines du génie civil, du bâtiment, des travaux publics, du forage, etc... de coulis d'argiles gonflantes et de ciments manifeste des inconvénients qui sont à l'origine de pertes de temps et de produit pour l'applicateur et de manipulations difficiles sur le chantier.

C'est ainsi, par exemple, que lors de la construction de parois ou de voiles d'étanchéités dans les sols perméables aquifères, la construction de parois armées préfabriquées, la consolidation ou l'étanchement des sols, l'utilisation de coulis d'argiles gonflantes et de ciments se heurte souvent à l'apparition de difficultés importantes et gênantes lors de leur mise en oeuvre, telles que par exemple des changements de consistance avec épaissement prématuré dudit coulis, conséquence d'un phénomène de filtration à travers les sols perméables, ou bien encore conséquence d'une perte importante de coulis par infiltration dans le sol avoisinant la zone de travail.

L'utilisateur sur chantier subit alors les inconvénients précités qu'il connaît bien et dont il s'accommode par obligation, car ceux-ci se répercutent sur les temps d'exécution des chantiers et sur les coûts de réalisation. Pour illustrer l'un des inconvénients précis et fort dommageable, l'homme de métier sait par

expérience, qu'il doit très souvent utiliser un volume de coulis pouvant aller jusqu'à trois fois celui de la fouille quand il travaille dans des terrains très perméables, par exemple les terrains alluvionnaires.

5 Aussi l'homme de l'Art recherche-t-il depuis de nombreuses années le moyen lui permettant d'obtenir des coulis d'argiles gonflantes et de ciments ayant des qualités fondamentales telles que les faibles filtrats, une viscosité maintenue basse et constante dans le temps, une sédimentation limitée des consti-  
10 tuants solides et une rigidification retardée.

Bien que de nombreuses recherches aient été effectuées dans le but d'atténuer les inconvénients précités, la littérature spécialisée concerne essentiellement des compositions retardatrices de prise. Elle cite comme une pratique courante l'ajout, par  
15 exemple, à des bétons, de compositions retardatrices de prise, généralement mises en solution dans l'eau de préparation desdits bétons, dans le but de modifier la vitesse d'hydratation des composés des ciments.

Dans cet esprit, le brevet français 1 437 173 décrit une  
20 de ces compositions comprenant un agent retardateur de prise et un Sulfate soluble, l'agent retardateur de prise pouvant être un acide lignosulfonique, gluconique, adipique, tétrahydroxiadipique, salicylique ou encore un sel de ces acides.

C'est dans le même esprit et en poursuivant le même but  
25 que le brevet français 2 115 751 décrit une composition retardatrice de prise de liants hydrauliques à base de clinker et/ou de laitier de haut fourneau, cette composition étant constituée de polyphénols provenant de l'extraction de Tanins du type catéchique.

Tous ces additifs utilisés correctement se révèlent  
30 efficaces quand il s'agit de retarder la prise d'un liant hydraulique, ou encore de le rendre plus fluide, sans perturber les performances mécaniques, dans des applications techniques particulières de mise en oeuvre du liant hydraulique par pompage ou par distribution à partir d'une centrale de préparation, de béton-  
35 nage par temps chaud, de reprise de bétonnage, d'injections de coulis à grande distance et à grande profondeur, etc...

Toutefois, aucun de ces additifs appliqués aux coulis d'argiles gonflantes et de ciments n'a pu leur apporter l'optimisation des qualités fondamentales depuis longtemps souhaitées par

l'homme de l'Art, qui sont une forte réduction des filtrats, une viscosité faible et constante dans le temps, une sédimentation limitée des constituants solides et une rigidification retardée.

5 Fortes de ces observations, les demanderesses poursuivant depuis longtemps leurs recherches en ce domaine, ont trouvé et mis au point un nouvel adjuvant performant des coulis d'argiles gonflantes et de ciments permettant de réduire de façon considérable les inconvénients précités.

10 L'adjuvant selon l'invention destiné aux coulis d'argiles gonflantes seules et d'argiles gonflantes et de ciments, se caractérise en ce qu'il est un polymère et/ou copolymère alcalin d'acides éthyléniques soluble en milieu aqueux, de masse moléculaire moyenne comprise entre 500 et 20.000 mais de préférence entre 1000 et 6000.

15 Ces polymères et/ou copolymères éthyléniques sont préparés selon les procédés connus par polymérisation radicalaire en milieu aqueux ou hydroalcoolique des acides éthyléniques en présence de régulateurs de polymérisation, tels que par exemple des composés organiques à base d'hydroxylamine, et en présence  
20 d'initiateurs de polymérisation tels que les peroxydes et les persels, par exemple l'eau oxygénée, les persulfates, etc...

Les polymères et/ou copolymères d'acides éthyléniques sont généralement produits à partir des monomères éthyléniques, seuls ou en mélange, d'acide acrylique, méthacrylique, itaconique,  
25 maléïque, fumarique, méthallylsulfonique et les esters méthyliques, éthyliques, propyliques, isopropyliques et butyliques, de ces acides ; car les demanderesses ont constaté que la présence de ces esters, même en faible quantité, renforce encore les qualités du nouvel adjuvant.

30 Dans le cas où la préparation des polymères et/ou copolymères d'acides éthyléniques est effectuée d'une manière connue par polymérisation radicalaire en un milieu hydroalcoolique, l'acool est choisi dans le groupe constitué par le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol.

35 Dès le fin de la polymérisation radicalaire en présence des régulateurs et initiateurs bien connus, la solution aqueuse

du polymérisat obtenu est neutralisée par un agent approprié tel que l'hydroxyde de sodium, de potassium, d'ammonium, de lithium ou bien encore par une amine primaire, secondaire ou tertiaire, aliphatique ou cyclique, telles que par exemple les mono, di  
5 ou tri-éthanolamines, la mono, di ou tri-éthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, etc... .

La solution aqueuse de polymérisat ainsi neutralisée peut être utilisée sous cette forme comme adjuvant réducteur de filtrat, mais elle peut également être traitée, par tous les moyens  
10 connus, pour en éliminer la phase aqueuse et isoler le polymère et/ou copolymère éthylénique neutralisé, sous la forme d'une fine poudre qui peut être utilisée sous cette dernière présentation comme adjuvant réducteur de filtrat des coulis d'argiles gonflantes et de ciments.

15 En pratique, les coulis précités sont formés de 5 à 600 kg/m<sup>3</sup> d'argiles gonflantes, et de préférence de 25 kg à 400 kg/m<sup>3</sup>, de 40 kg à 2000 kg/m<sup>3</sup> de ciment, de préférence de 80 à 400 kg/m<sup>3</sup> de ciments associés ou non avec des aggrégats d'origines diverses et de dimensions multiples.

20 Les ciments entrant dans la composition des coulis précités sont généralement de type connu et sont par exemple des ciments de laitier résistant aux eaux agressives, telles que par exemple des eaux contenant des sulfates, des eaux d'origine marine etc... .

25 La quantité d'adjuvant introduit dans le coulis d'argiles gonflantes et de ciments est comprise entre 0,01 % en poids et 10 %, mais de préférence comprise entre 0,5 et 2 % en poids de matière sèche par rapport à la masse d'argile gonflante présente.

L'adjuvant selon l'invention peut être introduit de  
30 manières diverses dans les coulis d'argiles gonflantes seules et d'argiles gonflantes et de ciments.

Tout d'abord, il peut être préalablement incorporé à l'argile gonflante à n'importe quel stade de sa fabrication, cette argile étant ensuite utilisée pour la préparation du coulis lui-  
35 même.

Il peut être aussi additionné à l'eau de préparation du coulis ou au gel d'argile gonflante préalablement préparé. Dans ce cas, le ciment est ajouté au gel de bentonite.

Enfin, l'adjuvant peut être introduit dans le coulis d'argile gonflante et de ciment déjà préparé.

Les demanderesses ont pu constater que l'adjuvant selon l'invention introduit dans les coulis d'argiles gonflantes et de ciments leur procure des propriétés très améliorées de fluidité, de stabilité, d'homogénéité, de maniabilité ainsi que des propriétés colmatantes découlant de la réduction des filtrats.

Ainsi, il est remarquable que dans les limites de faibles concentrations en poids précitées, l'adjuvant selon l'invention est, pour les coulis au repos, à l'origine d'une ressuée pratiquement nulle, d'une absence de ségrégation des particules de ciment, d'une fluidité très améliorée, faible et stable dans le temps, ainsi qu'une réduction de 60 à 90 % des filtrats évaluée selon la norme API RP 13 B.

Enfin, les demanderesses ont pu remarquer avec un vif intérêt que l'adjuvant selon l'invention a encore la particularité d'augmenter les caractéristiques mécaniques des coulis après leur durcissement, ainsi que les caractéristiques d'étanchéité de l'ensemble des ouvrages d'art réalisés au moyen de ces coulis grâce à l'excellente homogénéité que leur procure ledit adjuvant.

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants.

#### Exemple 1

Cet exemple poursuit le but d'illustrer l'objet de l'invention quand l'adjuvant est un polyacrylate alcalin et de montrer l'influence de cet adjuvant en comparant les caractéristiques de coulis de bentonite et de ciment comportant des quantités croissantes dudit adjuvant allant de 0 % à 4 % en poids de produit commercial à 40 % d'extrait sec par rapport à la bentonite.

L'adjuvant réducteur de filtrat a été obtenu par polymérisation radicalaire de l'acide acrylique dans un milieu hydroalcoolique constitué par un mélange d'eau et d'isopropanol, selon les procédés bien connus de l'homme de l'art.

La solution aqueuse du polymère acrylique, débarrassée de l'isopropanol et neutralisé au moyen d'hydroxyde de sodium, avait une concentration de 40 % en matière sèche et une densité de 1,3.

Le poids moléculaire moyen dudit polymère mesuré par chromatographie par perméation de gel était de 3000.

Puis on a préparé un coulis d'argiles gonflantes et de ciment en introduisant, à 15° C dans un b cher de 5 litres, 2000 g d'eau et 60 g de Bentonite (Bentonil C.V. 15 préparée avec une bentonite de l' le de Kimolos) en soumettant la suspension ainsi formée à une agitation pendant 5 minutes au moyen d'un agitateur Rayneri, tournant à la vitesse de 2200 tours/minute, cet agitateur comportant une turbine centripète de 50 millimètres de diamètre.

Après avoir laissé le gel de bentonite au repos pendant une heure, on a ajouté l'adjuvant selon l'invention, sous la forme de la solution aqueuse à 40 % de matière sèche, le mélange étant maintenu sous agitation pendant deux minutes.

Enfin, on a introduit dans le gel de bentonite adjuvanté et soumis à la même agitation pendant 7 minutes, 400 g de ciment de référence CLK 45, composé de 20 % de clinker et de 80 % de laitier.

Le coulis de bentonite-ciment avait alors un rapport ciment (C) sur eau (E) qui sera formulé C/E, égal à 0,2.

L'adjuvant selon l'invention a été introduit dans les gels de bentonite selon des concentrations croissantes de 0 % à 4 % en poids de produit à 40% par rapport à la bentonite, l'essai 1 constituant le témoin du coulis de bentonite-ciment exempt dudit adjuvant, tandis que les essais 2 à 5 illustraient l'objet de l'invention.

Les divers gels de bentonite avant et après introduction de l'adjuvant selon l'invention, puis après introduction du ciment, ont été soumis à divers contrôles, tels que la viscosité apparente MARSH, le filtrat et le cake API, la ressuée et le temps de rigidification correspondant à une viscosité MARSH de 1 minute et 30 secondes, le coulis étant maintenu sous agitation lente comprise entre 400 t/mn et 600 t/mn.

La mesure de la viscosité MARSH, qui utilise un appareil du même nom, formé d'un cône de 1500 cm<sup>3</sup> de capacité, muni en sa partie inférieure d'un ajutage calibré de 4,74 millimètres (3/16e de pouce USA) et d'un gobelet gradué en cm<sup>3</sup>, consiste à fermer l'ajutage, à remplir le cône avec la suspension préalablement filtrée sur un tamis à mailles 10 Mesh, puis à déterminer le temps

nécessaire à l'écoulement de 946 cm<sup>3</sup> de ladite suspension (1/4 de Gallon USA). Ce temps exprimé en secondes porte par convention le nom de viscosité Marsh.

Les filtrat et cake étaient mesurés selon la norme US  
5 API n° RP 13 B.

La mesure de la ressuée s'effectue au moyen d'une éprouvette graduée de un litre, dans laquelle est placé un coulis de bentonite-ciment. Au bout de 4 heures de repos on observe et mesure le déplacement de la surface de séparation entre la suspension et la phase aqueuse, la ressuée exprimant un pourcentage de  
10 volume de phase aqueuse par rapport au volume initial du coulis.

Tous les résultats obtenus sur les divers gels de bentonite avant et après introduction du ciment en utilisant les méthodes de contrôle précitées, ont été consignés dans le tableau  
15 1 suivant.

Tableau 1

|    |                               |                                                       |         |         |         |           |
|----|-------------------------------|-------------------------------------------------------|---------|---------|---------|-----------|
|    |                               | Essai 1                                               | Essai 2 | Essai 3 | Essai 4 | Essai 5   |
|    | Adjuvants selon l'invention   | 0 %                                                   | 1 %     | 2 %     | 3 %     | 4 %       |
| 20 |                               | -sur gel de Bentonite seule                           |         |         |         |           |
|    | Viscosité Marsh en secondes   | 33,5                                                  | 31      | 30      | 29      | 28,5      |
|    | Filtrat A.P.I. en cm3         | 14                                                    | 13,5    | 13      | 12      | 11,5      |
| 25 |                               | sur coulis après addition de 200 g/l de ciment CLK 45 |         |         |         |           |
|    | Viscosité Marsh en secondes   | 43                                                    | 41      | 38      | 37      | 36        |
|    | Filtrat A.P.I. en cm3         | 195                                                   | 135     | 95      | 65      | 45        |
| 30 |                               |                                                       |         |         |         |           |
|    | Epaisseur cake en mm          | 9                                                     | 6,5     | 4,5     | 2,5     | 2,1       |
|    | Ressuée en %                  | 1                                                     | 0       | 0       | 0       | 0         |
| 35 |                               |                                                       |         |         |         |           |
|    | Temps de rigidification en h. | 4-5                                                   | 6-7     | 8-9     | 10-12   | sup. à 20 |

Ainsi, l'introduction de l'adjuvant selon l'invention provoque une diminution très importante du filtrat comme cela apparaît dans la mesure API lorsque l'adjuvant selon l'invention est introduit en quantité croissante.

5 De même, la ressue est pratiquement nulle, dès lors que ledit adjuvant est introduit dans le coulis d'argile gonflante et de ciment.

La viscosité Marsh est réduite à une valeur qui facilite grandement les conditions de travail, après l'introduction de  
10 l'adjuvant selon l'invention. Enfin le temps de rigidification est très sérieusement allongé permettant ainsi une plus grande facilité de maniabilité du coulis sur les chantiers.

#### Exemple 2

Cet exemple permet de montrer le caractère général de  
15 l'action de l'adjuvant selon l'invention quelle que soit l'argile gonflante intervenant dans les coulis.

Dans le cas présent, l'argile gonflante était préparée avec une bentonite bavaroise traitée (Bentonil C forage).

L'adjuvant selon l'invention était le même que dans  
20 l'exemple 1, ainsi que les conditions opératoires de mise en oeuvre, de contrôles, etc... , de cet adjuvant et des coulis concernés.

Comme dans l'exemple 1, l'adjuvant selon l'invention a été introduit selon des concentrations croissantes de 0 % à 4 %  
25 en poids de produit commercial à 40 % d'extrait sec par rapport à l'argile gonflante.  
L'essai 6 constitue le témoin de coulis exempt de cet adjuvant, tandis que les essais 7 à 10 illustraient l'objet de l'invention.

Tous les résultats obtenus lors des contrôles ont été  
30 consignés dans le tableau 2 ci-après.

Tableau 2

|    |                                     |                                                       |         |         |         |          |
|----|-------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------|---------|---------|----------|
|    |                                     | Essai 6                                               | Essai 7 | Essai 8 | Essai 9 | Essai 10 |
|    | Adjuvants selon l'invention         | 0 %                                                   | 1 %     | 2 %     | 3 %     | 4 %      |
| 5  |                                     | sur gel de Bentonite seule (ap. 24 h. repos)          |         |         |         |          |
|    | Viscosité Marsh en secondes         | 42                                                    | 34      | 33      | 32      | 32       |
|    | Filtrat API en cm3                  | 27                                                    | 19      | 18      | 18      | 17       |
| 10 |                                     | sur coulis après addition de 200 g/l de ciment CLK 45 |         |         |         |          |
|    | Viscosité Marsh en secondes         | 35                                                    | 35      | 34      | 33      | 33       |
| 15 | Filtrat API en cm3 au bout de 30 mn | 155                                                   | 82      | 78      | 72      | 70       |
|    | Epaisseur cake en mm                | 7,5                                                   | 4       | 3       | 2,8     | 2,5      |
|    | Ressuée en %                        | 2,5                                                   | 1,5     | 1,0     | 0,8     | 0,5      |
| 20 | Temps de rigidification en heures   | 4-5                                                   | 7-8     | 9-10    | 15      | 25       |

De même que dans l'exemple 1, on constate une diminution importante du filtrat et de la ressuée ainsi qu'une augmentation du temps de rigidification. Toutes ces caractéristiques, améliorées, montrent l'influence très bénéfique de l'adjuvant selon l'invention.

### 25 Exemple 3

Cet exemple permet d'illustrer d'une manière comparative l'action de l'adjuvant selon l'invention quand il est choisi aussi bien parmi les polymères que les copolymères acryliques.

30 Pour ce faire, les demandereses ont réalisé trois essais référencés 11 (témoin sans adjuvant), 12 (adjuvanté avec un polyacrylate de sodium), et 13 (adjuvanté avec un copolymère acrylique sous forme de sel de sodium).

L'argile gonflante utilisée dans le cadre de ces essais, ainsi que les conditions de préparation, de mise en oeuvre, de 35 contrôle des coulis réalisés, étaient les mêmes que dans l'exemple 1.

L'adjuvant selon l'invention introduit à raison de 3 % en poids de produit commercial à 40 % d'extrait sec par rapport à l'argile gonflante, étaient :

- essai 12 : le même polymère que dans l'exemple 1,
- essai 13 : un copolymère d'acides acrylique, méthacrylique et métallylsulfonate sous forme de sel de sodium de poids moléculaire moyen égal à 3000, obtenu selon les procédés connus de l'homme de l'art, par copolymérisation radicalaire dans un milieu hydroalcoolique constitué par un mélange d'eau et d'isopropanol.

Tous les résultats obtenus sur les divers gels de bentonite avant et après addition de 200 g/l de ciment CLK 45 ont été rassemblés dans le tableau 3 ci-après.

Tableau 3

|                                                 | Essai 11                                              | Essai 12 Polymère acrylique 40 % E.S. | Essai 13 Copolymère acrylique - 40 % E.S. |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------|
| Adjuvants selon l'invention                     | 0 %                                                   | 3 %                                   | 3 %                                       |
|                                                 | sur gel de Bentonite seule                            |                                       |                                           |
| Viscosité Marsh en secondes                     | 33,5                                                  | 29                                    | 30                                        |
| Filtrat API en cm <sup>3</sup>                  | 14                                                    | 12                                    | 13                                        |
|                                                 | sur coulis après addition de 200 g/l de ciment CLK 45 |                                       |                                           |
| Viscosité Marsh en secondes                     | 43                                                    | 39                                    | 39                                        |
| Filtrat API en cm <sup>3</sup> au bout de 30 mn | 195                                                   | 65                                    | 80                                        |
| Epaisseur cake en mm                            | 10                                                    | 2,5                                   | 4,5                                       |
| Ressuée en %                                    | 1,5                                                   | 0                                     | 0                                         |
| Temps de rigidification en heures               | 4-5                                                   | 10-12                                 | 8-10                                      |

Comme cela peut être constaté, l'introduction comme adjuvant selon l'invention, d'un copolymère acrylique a pratiquement procuré les mêmes effets que ceux déjà constatés quand l'adjuvant est un polymère acrylique, c'est-à-dire un filtrat  
5 fortement diminué, une ressuée pratiquement nulle et une viscosité Marsh réduite.

#### Exemple 4

Dans cet exemple, les demanderesses ont montré par les essais 14 à 21 que l'adjuvant selon l'invention (essai 15) assurait  
10 aux coulis d'argiles gonflantes et de ciments des qualités de viscosités faibles et stables, de réduction de filtrat, de diminution de l'épaisseur du cake, beaucoup plus performantes que celles fournies à ces mêmes coulis par l'introduction d'adjuvants appartenant à l'art antérieur, tels que : le lignosulfite de  
15 calcium (essais 16 et 17), le lignosulfonate de ferro-chrome (essais 18 et 19), le polynaphtylméthane sulfoné (essais 20 et 21).

Pour tous ces essais l'argile gonflante mise en oeuvre était la même que dans l'exemple 1.

Les conditions opératoires de préparation des coulis  
20 et des contrôles effectués étaient les mêmes que celles énoncées dans le premier exemple.

Enfin, l'adjuvant selon l'invention introduit dans l'essai n° 15 était le même que dans l'exemple n° 1.

Tous les résultats obtenus aussi bien sur gel de Bentonite que sur les coulis après addition de 200 g/l de ciment CLK  
25 45 ont été rassemblés dans le tableau 4 ci-après.

TABLEAU 4

|                                                       | Essai 14<br>témoin | Essai 15                                          | Essai 16                                           | Essai 17 | Essai 18                                                       | Essai 19 | Essai 20                                               | Essai 21 |
|-------------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------|----------------------------------------------------------------|----------|--------------------------------------------------------|----------|
| Adjuvant<br>type                                      | pas<br>d'adjuvant  | Polyacryla-<br>te de so-<br>dium à 40 %<br>d'F.S. | Lignosulfite de<br>Calcium à 25 %<br>d'extrait sec |          | Lignosulfonate ferro-<br>chrome poudre à 95 %<br>d'extrait sec |          | Polynaphtyl méthane<br>sulfoné à 40 %<br>d'extrait sec |          |
| Concentration en<br>% de produit com-<br>mercial      | 0                  | 3                                                 | 10                                                 | 20       | 3,5                                                            | 7        | 10                                                     | 20       |
| sur gel de bentonite seule                            |                    |                                                   |                                                    |          |                                                                |          |                                                        |          |
| Viscosité Marsh<br>en secondes                        | 33,5               | 29                                                | 31,5                                               | 31       | 31                                                             | 31       | 31,5                                                   | 31,5     |
| sur coulis après addition de 200 g/l de ciment CLK 45 |                    |                                                   |                                                    |          |                                                                |          |                                                        |          |
| Viscosité Marsh<br>en secondes                        | 43                 | 37                                                | 43                                                 | 52       | 42                                                             | 40       | 44                                                     | 38       |
| Filtrat API en<br>cm3 au bout de<br>30 minutes        | 195                | 65                                                | 130                                                | 95       | 130                                                            | 110      | 105                                                    | 78       |
| Epaisseur cake<br>en mm                               | 10                 | 2,5                                               | 7,5                                                | 4,5      | 7,5                                                            | 5        | 6                                                      | 3,5      |
| Ressuée en %                                          | 1,5                | 0                                                 | 0                                                  | 0        | 0                                                              | 0        | 0                                                      | 0        |
| Temps de<br>rigidification<br>en heures               | 4-5                | 10-12                                             | 16                                                 | 30       | 15                                                             | 8        | 6                                                      | 8        |

Ainsi, tous ces résultats révèlent les performances remarquables des coulis dans lesquels les demanderesses ont introduit l'adjuvant selon l'invention, particulièrement sensibles en ce qui concerne la réduction des filtrats.

REVENDICATIONS

1°) Nouvel adjuvant pour coulis d'argiles gonflantes seules et d'argiles gonflantes et de ciments en vue de réduire le filtrat, diminuer et stabiliser la viscosité, retarder le temps de rigidification, limiter la ressuée et la sédimentation des constituants solides, caractérisé en ce que ledit adjuvant est un polymère et/ou copolymère d'acides éthyléniques alcalins de poids moléculaire compris entre 500 et 20.000.

2°) Nouvel adjuvant selon la revendication 1 caractérisé en ce que le polymère et/ou le copolymère d'acides éthyléniques alcalins constituant ledit adjuvant a un poids moléculaire compris de préférence entre 1000 et 6000.

3°) Nouvel adjuvant selon les revendications 1 et 2 caractérisé en ce qu'il est obtenu par polymérisation et/ou copolymérisation des acides acrylique, méthacrylique, itaconique, maléïque, méthallylsulfonique, et leurs esters.

4°) Nouvel adjuvant selon les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le polymère et/ou copolymère alcalin constituant ledit adjuvant est le sel de sodium, de potassium, d'ammonium, de lithium, et celui neutralisé par des amines primaires, secondaires ou tertiaires.

5°) Nouvel adjuvant selon les revendications 1 à 4 prises dans leur ensemble, caractérisé en ce que le polymère et/ou copolymère constituant ledit adjuvant est obtenu par polymérisation et/ou copolymérisation radicalaire en un milieu hydroalcoolique.

6°) Nouvel adjuvant selon la revendication 5 caractérisé en ce que la polymérisation et/ou copolymérisation s'effectue en présence d'un alcool appartenant au groupe constitué par le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol.

7°) Nouvel adjuvant selon les revendications 1 à 6 prises dans leur ensemble caractérisé en ce qu'il est introduit dans les coulis d'argiles gonflantes seules ou d'argiles gonflantes et de ciments, à raison de 0,01 à 10 % mais de préférence de 0,5 à 2 % en poids de matière sèche par rapport à la masse de l'argile gonflante.

8°) Nouvel adjuvant selon les revendications 1 à 7 prises dans leur ensemble caractérisé en ce qu'il est incorporé sur l'argile gonflante à n'importe quel stade de sa fabrication,

préalablement à la formation du coulis.

9°) Nouvel adjuvant selon les revendications 1 à 7 prises dans leur ensemble caractérisé en ce que ledit adjuvant est introduit dans l'eau de préparation du gel d'argiles gonflantes ou du  
5 coulis d'argiles gonflantes et de ciments.

10°) Nouvel adjuvant selon les revendications 1 à 7 prises dans leur ensemble caractérisé en ce que ledit adjuvant est introduit dans le gel d'argiles gonflantes ou dans le coulis d'argiles gonflantes et de ciments préalablement préparé.

10 11°) Coulis d'argiles gonflantes seules ou d'argiles gonflantes et de ciments selon les revendications 1 à 10, caractérisés en ce qu'ils comportent de 5 à 600 kg/m<sup>3</sup> mais de préférence de 25 à 400 kg/m<sup>3</sup> d'argiles gonflantes et de 40 à 2000 kg/m<sup>3</sup> mais de préférence de 80 à 400 kg/m<sup>3</sup> de ciments.