

(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN**
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) **A1**

(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2022/01/25
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2022/07/28
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2023/07/24
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** EP 2022/051622
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2022/157386
(30) **Priorité/Priority:** 2021/01/25 (FR FR2100670)

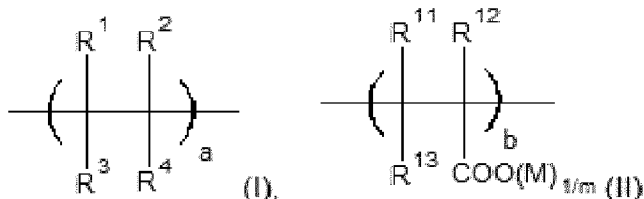
(51) **Cl.Int./Int.Cl. C04B 24/26** (2006.01),
C04B 22/08 (2006.01), **C04B 24/00** (2006.01),
C04B 28/08 (2006.01), **C04B 7/153** (2006.01)

(71) **Demandeur/Applicant:**
CHRYSO, FR

(72) **Inventeurs/Inventors:**
BOUSTINGORRY, PASCAL, FR;
BONAFOUS, LAURENT, FR

(74) **Agent:** ROBIC

(54) **Titre : COMPOSITION DE LIANT HYDRAULIQUE DE LAITIERS DE HAUTS FOURNEAUX**
(54) **Title: HYDRAULIC BINDER COMPOSITION COMPRISING BLAST FURNACE SLAG**



(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne une composition de liant hydraulique comprenant : - un liant hydraulique comprenant au moins un composé alumino-siliceux, par exemple laitiers de hauts fourneaux, et un activateur alcalin ou sulfaté et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence de 0 à 10% en poids de clinker; - un sel de guanidine et/ou un sel de zinc; - un polymère (P) comprenant des unités de formules (I) et (II) suivantes.

Date de soumission : 2023/07/24

No de la demande can. : 3206266

Abrégé:

La présente invention concerne une composition de liant hydraulique comprenant : - un liant hydraulique comprenant au moins un composé alumino-siliceux, par exemple laitiers de hauts fourneaux, et un activateur alcalin ou sulfate et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence de 0 à 10% en poids de clinker; - un sel de guanidine et/ou un sel de zinc; - un polymère (P) comprenant des unités de formules (I) et (II) suivantes.

Composition de liant hydraulique de laitiers de hauts fourneaux

La présente invention concerne une composition de liant hydraulique comprenant
5 au moins un composé alumino-siliceux et un activateur alcalin ou sulfate et une quantité
réduite de clinker et le maintien de l'ouvrabilité de composition hydraulique obtenue,
notamment par ajout d'eau à la composition de liant hydraulique.

Les compositions cimentaires usuelles comprennent une proportion variable, parfois
10 importante de clinker. Par exemple, une composition cimentaire selon la norme NF EN 197-
1 de 2012 comprend de 5 à 95% en poids de clinker.

Cependant, la fabrication de clinker nécessite l'utilisation de fours puissants,
engendrant l'émission d'importantes quantités de dioxyde de carbone. L'extraction des
matières premières est également source de rejet de dioxyde de carbone.

15 On recherche donc à abaisser la teneur en clinker des compositions cimentaires
afin de réduire leur impact carbone, tout en maintenant leurs propriétés mécaniques et
rhéologiques.

Pour cela, des nouvelles compositions de liant hydraulique sont développées dans
lesquelles la quantité de clinker est réduite.

20 Des compositions cimentaires dans lesquelles le liant hydraulique est un laitier de
hauts fourneaux ont été décrites, ces compositions sont généralement activées.
Cependant, l'ouvrabilité de ces compositions chute très rapidement, ce qui signifie qu'elles
passent d'un état fluide à presque solide en moins de 30 minutes. Du point de vue
rhéologique, on observe typiquement des contraintes seuil de 1 à 10 Pa cinq minutes après
25 le gâchage, qui augmentent jusqu'à 50 à 100 Pa entre 30 et 60 minutes après le gâchage.

Il y a donc un intérêt à fournir une solution permettant d'améliorer la fluidité des
compositions comprenant au moins un composé alumino-siliceux, par exemple laitiers de
hauts fourneaux, et un activateur alcalin ou sulfate.

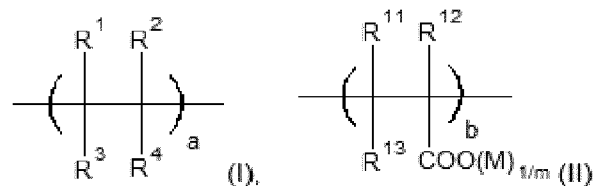
30 Un objectif de la présente invention est de fournir une composition comprenant au
moins un composé alumino-siliceux, par exemple laitiers de hauts fourneaux, et un
activateur alcalin ou sulfate permettant l'obtention de composition hydraulique présentant
un maintien de fluidité amélioré.

35 Un autre objectif de la présente invention est de fournir une telle composition
permettant un maintien de fluidité pendant 1h ou 1h30.

D'autres objectifs encore apparaîtront à la lecture de la description de l'invention qui suit.

Tous ces objectifs sont remplis par la présente demande qui concerne une composition de liant hydraulique (CLH) comprenant :

- un liant hydraulique comprenant au moins un composé alumino-siliceux, par exemple laitiers de hauts fourneaux, et un activateur alcalin ou sulfate et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence de 0 à 10% en poids de clinker ;
- un sel de guanidine et/ou un sel de zinc ;
- un polymère (P) comprenant des unités de formules (I) et (II) suivantes :



dans lesquelles :

- R^1 et R^2 représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
- R^3 représente un hydrogène ou un groupe de formule $\text{---COO}(\text{M})_{1/m}$,
- R^4 représente un groupe de formule $\text{---}(\text{CH}_2)_p\text{---}(\text{OAlk})_q\text{---R}_5$ dans lequel :
 - p représente 1 ou 2,
 - q représente un nombre entier de 3 à 300,
 - le Alk de chaque unité OAlk du groupe $\text{---}(\text{OAlk})_q\text{---}$ représente indépendamment un alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 2 à 4 atomes de carbone,
 - R_5 représente ---OH ou un alkoxylinéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,
- R^{11} et R^{12} représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
- R^{13} représente un hydrogène ou un groupe de formule $\text{---COO}(\text{M})_{1/m}$,
- M représente H ou un cation de valence m ,
- lorsque M représente H, m représente 1 et lorsque M représente un cation, m est la valence du cation M ,
- a est un nombre de 0,05 à 0,25, tel que $(100 \times a)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (I) au sein du polymère, et
- b est un nombre de 0,75 à 0,95, tel que $(100 \times b)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (II) au sein du polymère.

Les inventeurs ont montré de manière avantageuse que l'ajout de sel de guanidine et/ou de sel de zinc et de polymère (P) selon l'invention permettait l'amélioration du maintien de fluidité (également appelé maintien d'ouvrabilité) dans le temps d'une composition hydraulique préparée à partir de la composition de liant hydraulique (CLH), notamment par ajout d'au moins de l'eau, par rapport à une composition ne comprenant pas de sel de guanidine, sel de zinc et polymère (P) selon l'invention.

Dans le cadre de la présente invention, l'amélioration du maintien d'ouvrabilité, mesuré par exemple par l'évolution de la contrainte seuil d'une composition hydraulique obtenue à partir de la composition CLH, notamment par ajout d'eau, au cours du temps, est de préférence à long terme, à savoir sur une durée supérieure ou égale à 45 minutes, notamment supérieure à 60 minutes, voire supérieure à 90 minutes lorsque la composition est utilisée à 20°C. On souhaite donc des contraintes seuil de l'ordre de 1 à 10 Pa pendant les mêmes intervalles de temps, c'est-à-dire sur une durée supérieure ou égale à 45 minutes, notamment supérieure à 60 minutes, voire supérieure à 90 minutes lorsque la composition est utilisée à 20°C.

La contrainte seuil peut notamment être mesurée à l'aide d'un rhéomètre en effectuant plusieurs mesures de la contrainte appliquée pour obtenir chaque valeur de vitesse de déformation correspondante. La contrainte appliquée en-dessous de laquelle la vitesse de déformation devient très faible ou nulle peut être considérée comme la contrainte seuil.

La composition de liant hydraulique (CLH) peut être exempte de clinker.

Le laitier de hauts fourneaux est défini notamment dans la partie 3.7 et 3.6 de la norme NF EN 15167-1. Les laitiers de hauts-fourneaux sont des matériaux majoritairement vitreux et sont des sous-produits de fabrication de la fonte. Les laitiers de hauts-fourneaux entrant dans les compositions de liant hydraulique sont broyés finement de préférence jusqu'à un diamètre maximal de 100 à 150µm, le diamètre étant mesuré par toute méthode connue de l'homme du métier, par exemple par granulométrie laser. Les laitiers de hauts fourneaux nécessitent généralement une activation calcique ou sulfo-calcique ou à l'aide d'une base forte.

Ainsi, la composition de liant hydraulique (CLH) de l'invention, comprend un activateur alcalin ou sulfate des composés alumino-siliceux, notamment des laitiers de hauts-fourneaux, de préférence un activateur calcique ou sulfate, de préférence sulfo-calcique, ou un sel alcalin, de préférence carbonate, hydroxyde, silicate, de sodium ou de potassium, ou leurs mélanges ou un activateur sulfate de calcium. Cet activateur est utilisé de préférence dans des proportions de 0,1 à 20% en poids sec par rapport au poids de liant

4

hydraulique, de préférence de 1% à 20% en poids sec par rapport au poids de liant hydraulique.

L'activateur peut également être présent dans une quantité de 0 à 10% en poids sec par rapport au poids de liant hydraulique.

5 Les compositions de liant hydraulique comprenant des laitiers de hauts-fourneaux et du sulfate de calcium, notamment dans une proportion de 5 à 20% en poids, sont également appelées ciment sur-sulfaté (CSS) et sont notamment tels que définis dans la norme NF EN 15743+A1.

10 De préférence, la composition de liant hydraulique (CLH) selon l'invention comprend un liant hydraulique comprenant au moins un composé alumino-siliceux, par exemple du laitier de haut-fourneaux, un activateur, de préférence activateur calcique ou sulfate, de préférence sulfo-calcique, ou un sel alcalin, et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence de 0 à 10% en poids de clinker.

15 Dans le cadre de la présente invention on entend par composé alumino-siliceux les cendres volantes (telles que définies dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.4), les métakaolins, tels que les métakaolins de type A conformes à la norme NF P 18-513 (août 2012) ou des argiles calcinées, des alumino-silicates notamment de type géopolymères inorganiques.

20 La composition de l'invention peut comprendre un mélange de composés alumino-siliceux.

25 De préférence, le liant hydraulique consiste en un composé alumino-siliceux et un activateur alcalin ou sulfate. De préférence, le liant hydraulique consiste en un laitier de haut-fourneaux et un activateur alcalin ou sulfate.

30 Le liant hydraulique peut également comprendre des additions minérales, de préférence de 0 à 10% en poids par rapport au poids de liant hydraulique.

35 L'expression « additions minérales » désigne les matériaux pouzzolaniques (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.3), les schistes calcinés (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1 (2012) paragraphe 5.2.5), les calcaires (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.6) ou encore les fumées de silices (telles que définies dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.7) ou leurs mélanges. D'autres ajouts, non actuellement reconnus par la

norme Ciment NF EN 197-1(2012), peuvent aussi être utilisés. Il s'agit notamment des additions siliceuses, telles que les additions siliceuses de minéralogie Qz conformes à la norme NF P 18-509 (septembre 2012) Les proportions d'ajouts et leur nature peuvent également être conformes à la norme prEN 197-5, qui définit les ciments CEM II/C-M

5 comprenant entre 50 et 64% de clinker et de 36 à 50% de laitier de haut fourneau et les ciments CEM VI comprenant de 35 à 49% de clinker, de 31 à 59% de laitier de haut fourneau et de 6 à 20% d'additions minérales telles que définies ci-dessus.

De préférence, le composé alumino-siliceux est un laitier de haut fourneau et le liant

10 hydraulique peut également comprendre des additions minérales. L'expression « additions minérales » désigne les matériaux pouzzolaniques (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.3), les cendres volantes (telles que définies dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.4), les schistes calcinés (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1 (2012) paragraphe 5.2.5), les calcaires (tels que définis

15 dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.6) ou encore les fumées de silices (telles que définies dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.7) ou leurs mélanges. D'autres ajouts, non actuellement reconnus par la norme Ciment NF EN 197-1(2012), peuvent aussi être utilisés. Il s'agit notamment des métakaolins, tels que les métakaolins de type A conformes à la norme NF P 18-513 (août 2012) ou des argiles calcinées, des additions siliceuses, telles que les additions siliceuses de minéralogie Qz conformes à la norme NF P 18-509 (septembre 2012), des alumino-silicates notamment de type géopolymères inorganiques. Les proportions d'ajouts et leur nature peuvent également être conformes à la norme prEN 197-5, qui définit les ciments CEM II/C-M comprenant entre 50 et 64% de clinker et de 36 à 50% de laitier de haut fourneau et les ciments CEM VI

20 comprenant de 35 à 49% de clinker, de 31 à 59% de laitier de haut fourneau et de 6 à 20% d'additions minérales telles que définies ci-dessus.

Ainsi, dans le cadre de la présente invention, le liant hydraulique comprend du laitier de hauts-fourneaux, éventuellement un activateur de laitier tel que défini ci-dessus,

30 éventuellement du clinker et éventuellement des additions minérales telles que décrites ci-dessus.

De préférence, la composition de liant hydraulique comprend de 75 à 99% en poids de composé alumino-siliceux, de préférence de 80 à 95% en poids, par exemple de 80 à

35 90% en poids, par rapport au poids total de liant hydraulique.

De façon avantageuse, le mélange sel de guanidine et/ou sel de zinc et le polymère de l'invention forme une solution soluble dans l'eau et non une suspension. Cela permet de manière avantageuse une facilité d'utilisation dans les compositions de liant hydraulique.

5 Dans un mode de réalisation, la composition CLH comprend un sel de guanidine.

Dans un autre mode de réalisation, la composition CLH comprend un sel de zinc.

Dans un dernier mode de réalisation, la composition CLH comprend un sel de guanidine et un sel de zinc.

10 La quantité de sel de guanidine et/ou de sel de zinc dans la composition de liant hydraulique (CLH) est comprise entre 0,1 et 5% en poids sec, de préférence entre 1,0 et 2,5% en poids sec, par rapport au poids total de liant hydraulique.

Le sel de guanidine peut être choisi parmi le thiocyanate de guanidine, l'acétate de guanidine et le nitrate de guanidine.

Le sel de zinc peut être choisi parmi le chlorure de zinc et le nitrate de zinc.

15 Lorsque des sels de guanidine et des sels de thiocyanate sont mis en œuvre simultanément, le mélange sel de guanidine et sel de thiocyanate comprend entre 30 et 50 % en poids sec de sel de guanidine et entre 50 et 70% en poids sec de sel de zinc.

20 De préférence, la composition CLH comprend de 0,1 à 3,0 % en poids sec de polymère (P), de préférence de 0,3 à 1,0% en poids sec de polymère (P), par rapport au poids total de liant hydraulique.

25 Dans le cadre de la présente invention on entend par « poids total de liant hydraulique », le poids des composés alumino-siliceux, de préférence laitier de hauts-fourneaux, de l'activateur, du clinker s'il est présent, et des additions minérales si elles sont présentes.

Les modes de réalisations suivants pour les formules (I) et (II) des unités du polymère (P) peuvent être considérés indépendamment ou combinés entre eux :

30 - R¹ représente H,

- R³ représente H,

- R¹ et R³ représentent H,

- R² représente un méthyle,

- p représente 1,

35 - Alk représente -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CHMe-, -CHMe-CH₂-,

7

- au moins 80 % des Alk du groupe $-(OAlk)_q-$ représentent $-CH_2-CH_2-$, voire tous les Alk du groupe $-(OAlk)_q-$ représentent $-CH_2-CH_2-$,

- q représente un nombre entier de 5 à 200, notamment de 10 à 100, de préférence de 25 à 75,

- R^5 représente $-OH$ ou $-OMe$, de préférence R^5 représente $-OH$,

- la somme de a et de b vaut 1,

- R^{11} représente H,

- R^{13} représente H,

- R^{11} et R^{13} représentent H,

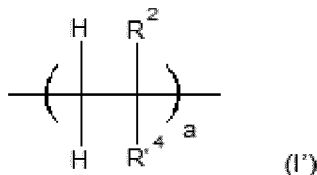
- R^{12} représente H, et/ou

- M représente H ou un cation monovalent ou bivalent, m représentant alors 1 ou 2, le cation monovalent étant de préférence choisi parmi un sel d'ammonium NH_4^+ , un cation ammonium primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire et un cation d'un métal alcalin, tels qu'un ion sodium, lithium ou potassium, et le cation bivalent étant de préférence un cation d'un métal alcalinoterreux, tel qu'un ion magnésium ou calcium,

- a est un nombre de 0,05 à 0,20, de préférence a représente un nombre entre 0,10 et 0,20,

- b est un nombre de 0,80 à 0,95, de préférence b représente un nombre entre 0,80 et 0,90.

De préférence, les unités de formule (I) du polymère (P) ont la formule (I') suivante :



dans laquelle :

- R^2 représente indépendamment un hydrogène ou un méthyle, de préférence un méthyle,

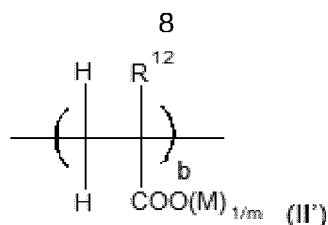
- R^{14} représente un groupe de formule $-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_q-R_5$ dans lequel :

- q représente un nombre entier de 3 à 500,

- R^5 représente $-OH$ ou $-OMe$, de préférence $-OH$,

- a est un nombre de 0,05 à 0,25, tel que $(100 \times a)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (I') au sein du polymère (P).

De préférence, les unités de formule (II) du polymère (P) ont la formule (II') suivante :



dans laquelle :

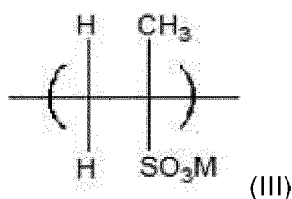
- R¹² représente un hydrogène ou un méthyle, de préférence un hydrogène,
- M représente H ou un cation de valence m,
- lorsque M représente H, m représente 1 et lorsque M représente un cation, m est la valence du cation M,
- b est un nombre de 0,75 à 0,95, tel que (100 x b) représente le pourcentage molaire d'unités de formule (II') au sein du polymère.

De préférence, le polymère (P) comprend des unités de formules (I') et (II').

Les modes de réalisations suivants pour les formules (I') et (II') du polymère (P) peuvent être considérés indépendamment ou combinés entre eux :

- q représente un nombre entier de 5 à 200, notamment de 10 à 100, de préférence de 25 à 75,
- R⁵ représente –OH ou –OMe, de préférence R⁵ représente –OH,
- a est un nombre de 0,05 à 0,20, de préférence a représente un nombre entre 0,10 et 0,20,
- b est un nombre de 0,80 à 0,95, de préférence b représente un nombre entre 0,80 et 0,90,
- la somme de a et de b vaut 1 (ce qui implique que le polymère est constitué des unités de formules (I) et (II)), et/ou
- M représente H ou un cation monovalent ou bivalent, m représentant alors 1 ou 2, le cation monovalent étant de préférence choisi parmi un sel d'ammonium NH₄⁺, un cation ammonium primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire et un cation d'un métal alcalin, tels qu'un ion sodium, lithium ou potassium, et le cation bivalent étant de préférence un cation d'un métal alcalinoterreux, tel qu'un ion magnésium ou calcium.

Le polymère (P) peut comprendre une ou plusieurs unité(s) supplémentaire(s) en plus de celles de formule (I) et (II). De préférence, le polymère (P) est exempt d'unité de formule (III) suivante :



dans laquelle M représente H ou un cation, tel que le sodium. De manière particulièrement préférée, le polymère (P) est exempt de groupes acide sulfonique et sulfonate.

De préférence, le polymère (P) est constitué des unités de formules (I) et (II). Il ne comprend pas d'unité supplémentaire en plus de celles de formule (I) et (II). La somme de
5 a et de b vaut alors 1.

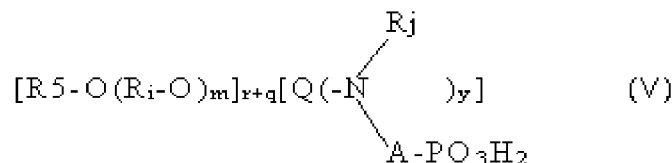
La masse molaire moyenne en poids du polymère est généralement de 10 000 à 200 000 g/mol, notamment de 10 000 à 100 000 g/mol.

Généralement, le polymère (P) est obtenu par polymérisation radicalaire libre.

Le polymère (P) est donc un polymère peigne dont les groupes pendants sont liés
10 à la chaîne principale carbonée par des groupes éther.

La composition de liant hydraulique (CLH) peut également comprendre des polymères à base de polyphosphonate polyalkoxylés, de préférence dans une proportion comprise entre 0,1 et 3,0% en poids sec par rapport au poids total de liant hydraulique
15 comprenant éventuellement des additions minérales, de préférence de 0,3 à 1,0% en poids sec, notamment décrits dans le brevet EP0663892 (par exemple CHRYSO®Fluid Optima 100).

Dans le cadre de la présente invention le phosphonate polyalkoxylé est de préférence un polymère phosphonate polyalkoxylé de formule (V) ou un de ses sels, seul
20 ou en mélange :



dans laquelle :

R₅ est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent comportant de 1 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

les R_i sont semblables ou différents entre eux et représentent un alkylène comme l'éthylène, le propylène, le butylène, l'amylène, l'octylène ou le cyclohexène, ou un arylène comme le styrène ou le méthylstyrène, les R_i renferment éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

Q est un groupe hydrocarboné comportant de 2 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

A est un groupe alkylidène comportant de 1 à 5 atomes de carbone ;

les R_j sont semblables ou différents entre eux et peuvent être choisis parmi :

10

- le groupe $A-PO_3H_2$, A ayant la signification précitée,
- le groupe alkyle comportant de 1 à 18 atomes de carbone et pouvant porter des groupements $[R^5-O(R_i-O)_m]$, R^5 et R_i ayant les significations précitées,

"m" est un nombre supérieur ou égal à 0,

5 "r" est le nombre des groupes $[R^5-O(R_i-O)_m]$ portés par l'ensemble des R_j ,

"q" est le nombre des groupes $[R^5-O(R_i-O)_m]$ portés par Q, la somme

"r+q" est comprise entre 1 et 10,

"y" est un nombre entier compris entre 1 et 3,

10 Q, N et les R_j peuvent former ensemble un ou plusieurs cycles, ce ou ces cycles pouvant en outre contenir un ou plusieurs autres hétéroatomes.

De façon particulièrement préférée le phosphonate polyalcoxylé est constitué d'un composé organique hydrosoluble ou hydrodispersible comportant au moins un groupement amino-di-(alkylène-phosphonique) et au moins une chaîne polyoxyalkylée ou au moins un de ses sels.

15 De préférence, le phosphonate polyalcoxylé est un composé de formule (V) dans laquelle :

R^5 est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent, saturé ou non, comportant de 1 à 8 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

20 les R_i représentent l'éthylène ou le propylène ou un mélange d'éthylène ou de propylène, de préférence 60 à 100% des R_i sont des groupes éthylène ;

Q est un groupe hydrocarboné comportant de 2 à 8 atomes de carbone et, éventuellement, un ou plusieurs hétéroatomes ;

A est le groupe méthylène ;

25 chacun des R_j représente le groupe $CH_2-PO_3H_2$;

m est un nombre entier compris entre 10 et 250 ;

q est un nombre entier égal à 1 ou 2 ;

y est un nombre entier égal à 1 ou 2.

30 En particulier, le phosphonate polyalcoxylé peut être un phosphonate polyalcoxylé de formule (V) dans laquelle R^5 est un groupe méthyle, les R_i sont des groupements éthylène et propylène, m étant compris entre 30 et 50, r+q vaut 1, Q est un groupe éthylène, A est un groupe méthylène, y vaut 1 et R_j correspond au groupe $CH_2-PO_3H_2$.

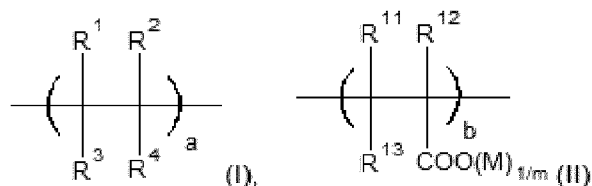
35 De préférence la composition de liant hydraulique (CLH) selon l'invention comprend de 0,1 à 5,0% en poids sec, de préférence 0,5 à 2,0% en poids sec de sel de guanidine

et/ou de sel de zinc et de 0,1 à 3,0 % en poids sec de polymère (P), de préférence de 0,3 à 1% en poids sec de polymère (P), par rapport au poids total de liant hydraulique.

Lorsque des sels de guanidine et des sels de thiocyanate sont mis en œuvre simultanément, le mélange sel de guanidine et sel de thiocyanate comprend entre 30 et 50 % en poids sec de sel de guanidine et entre 50 et 70% en poids sec de sel de zinc.

La présente demande concerne également une composition de liant hydraulique (CLH) comprenant :

- un liant hydraulique comprenant du laitier de haut-fourneaux et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence de 0 à 10% en poids de clinker ;
- un sel de guanidine et/ou un sel de zinc ;
- un polymère (P) comprenant des unités de formules (I) et (II) suivantes :



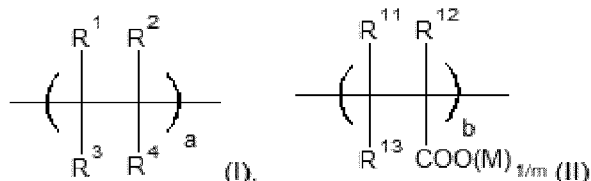
dans lesquelles :

- R^1 et R^2 représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
- R^3 représente un hydrogène ou un groupe de formule $-\text{COO}(\text{M})_{1/m}$
- R^4 représente un groupe de formule $-(\text{CH}_2)_p-(\text{OAlk})_q-\text{R}_5$ dans lequel :
 - p représente 1 ou 2,
 - q représente un nombre entier de 3 à 300,
- le Alk de chaque unité OAlk du groupe $-(\text{OAlk})_q-$ représente indépendamment un alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 2 à 4 atomes de carbone,
- R_5 représente -OH ou un alkoxyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,
- R^{11} et R^{12} représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
- R^{13} représente un hydrogène ou un groupe de formule $-\text{COO}(\text{M})_{1/m}$,
- M représente H ou un cation de valence m,
- lorsque M représente H, m représente 1 et lorsque M représente un cation, m est la valence du cation M,
- a est un nombre de 0,05 à 0,25, tel que $(100 \times a)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (I) au sein du polymère, et
- b est un nombre de 0,75 à 0,95, tel que $(100 \times b)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (II) au sein du polymère.

Les éléments décrits ci-dessus concernant le liant hydraulique, le sel de guanidine, le sel de zinc, le polymère (P) s'appliquent également.

5 La présente invention concerne également une composition d'adjuvant (CA) comprenant :

- un sel de guanidine et/ou un sel de zinc ;
- un polymère comprenant des unités de formules (I) et (II) suivantes :



10 dans lesquelles :

- R¹ et R² représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
- R³ représente un hydrogène ou un groupe de formule $\text{---COO}(\text{M})_{1/m}$
- R⁴ représente un groupe de formule $\text{---}(\text{CH}_2)_p\text{---}(\text{OAlk})_q\text{---R}_5$ dans lequel :
 - p représente 1 ou 2,
 - q représente un nombre entier de 3 à 300,
 - le Alk de chaque unité OAlk du groupe $\text{---}(\text{OAlk})_q\text{---}$ représente indépendamment un alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 2 à 4 atomes de carbone,
 - R⁵ représente ---OH ou un alkoxylinéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,
- R¹¹ et R¹² représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
- R¹³ représente un hydrogène ou un groupe de formule $\text{---COO}(\text{M})_{1/m}$,
- M représente H ou un cation de valence m,
- lorsque M représente H, m représente 1 et lorsque M représente un cation, m est la valence du cation M,
- a est un nombre de 0,05 à 0,25, tel que $(100 \times a)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (I) au sein du polymère, et
- b est un nombre de 0,75 à 0,95, tel que $(100 \times b)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (II) au sein du polymère.

30 De préférence, la composition d'adjuvant de l'invention comprend en poids sec, 1 part de polymère, entre 0 et 4 parts, de préférence entre 1 et 4 parts, de préférence entre

13

1,5 et 2,5 parts, de sel de guanidine et entre 0 et 5 parts, de préférence entre 1 et 5 parts, de préférence entre 2,5 et 3,5 part de sel de zinc.

De préférence, la composition d'adjuvant de l'invention comprend en poids sec, 1 part de polymère, entre 1 et 4 parts, de préférence entre 1,5 et 2,5 parts, de sel de guanidine et entre 1 et 5 parts, de préférence entre 2,5 et 3,5 part de sel de zinc.

Dans un mode de réalisation, la composition d'adjuvant comprend un sel de guanidine.

Dans un autre mode de réalisation, la composition d'adjuvant comprend un sel de zinc.

Dans un dernier mode de réalisation, la composition d'adjuvant comprend un sel de guanidine et un sel de zinc.

Les sels de zinc et de thiocyanate ainsi que le polymère (P) sont tels que décrits ci-dessus.

La présente demande concerne également l'utilisation de la composition d'adjuvant pour la préparation d'une composition de liant hydraulique telle que définie ci-dessus ou pour la préparation d'une composition hydraulique telle que définie ci-dessous par ajout de la composition d'adjuvant à une composition de liant hydraulique comprenant un liant hydraulique tel que défini ci-dessus ou à une composition comprenant un liant hydraulique tel que défini ci-dessus, de l'eau et éventuellement au moins un granulats.

L'utilisation selon de la composition d'adjuvant selon l'invention permet d'améliorer le maintien de fluidité des compositions hydrauliques comparativement à la même composition hydraulique ne comprenant pas la composition d'adjuvant.

Le sel de guanidine peut être choisi parmi le thiocyanate de guanidine, l'acétate de guanidine et le nitrate de guanidine.

Le sel de zinc peut être choisi parmi le chlorure de zinc et le nitrate de zinc.

Lorsque des sels de guanidine et des sels de thiocyanate sont mis en œuvre simultanément, le mélange sel de guanidine et sel de thiocyanate comprend entre 30 et 50 % en poids sec de sel de guanidine et entre 50 et 70% en poids sec de sel de zinc.

La quantité de composition d'adjuvant selon l'invention utilisée est telle que la quantité de sel de guanidine et/ou de sel de zinc ajoutée est comprise entre 0,1 et 5% en poids sec, de préférence entre 1,0 et 2,5% en poids sec, par rapport au poids total de liant hydraulique.

La quantité de composition d'adjuvant selon l'invention utilisée est telle que la quantité polymère (P) est comprise entre 0,1 et 3,0 % en poids sec de polymère (P), de préférence entre 0,3 et 1,0% en poids sec de polymère (P), par rapport au poids total de liant hydraulique.

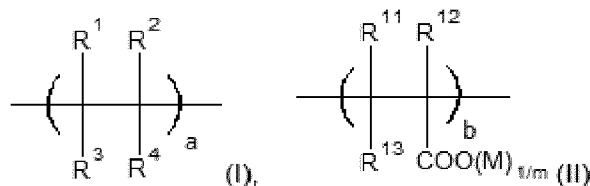
La quantité de composition d'adjuvant selon l'invention utilisée est telle que la quantité de sel de guanidine et/ou de sel de zinc ajoutée est comprise entre 0,1 et 5% en poids sec, de préférence entre 1,0 et 2,5% en poids sec, par rapport au poids total de liant hydraulique et que la quantité de polymère (P) ajoutée est comprise entre 0,1 et 3,0 % en poids sec de polymère (P), de préférence entre 0,3 et 1,0% en poids sec de polymère (P), par rapport au poids total de liant hydraulique.

La présente invention concerne également l'utilisation de la composition de liant hydraulique (CLH) définie ci-dessus pour la préparation d'une composition hydraulique (CH).

L'invention concerne également une composition hydraulique (CH) comprenant (voire étant constituée de) la composition de liant hydraulique (CLH) définie ci-dessus, de l'eau, éventuellement au moins un granulat.

La présente invention concerne une composition hydraulique (CH) comprenant :

- un liant hydraulique comprenant au moins un composé alumino-silcieux, de préférence du laitier de haut-fourneaux, et un activateur alcalin ou sulfate, et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence entre 0 et 10% en poids de clinker et éventuellement des additions minérales tel que décrites ci-dessus;
- de l'eau ;
- éventuellement au moins un granulat ;
- un sel de guanidine et/ou un sel de zinc ; et
- un polymère (P) comprenant des unités de formules (I) et (II) suivantes :



dans lesquelles :

- R¹ et R² représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
- R³ représente un hydrogène ou un groupe de formule $\text{---COO}(\text{M})_{1/m}$

15

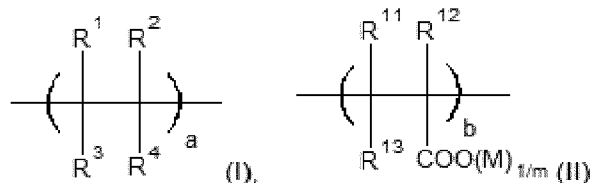
- R^4 représente un groupe de formule $-(CH_2)_p-(OAlk)_q-R_5$ dans lequel :
- p représente 1 ou 2,
- q représente un nombre entier de 3 à 300,
- le Alk de chaque unité OAlk du groupe $-(OAlk)_q-$ représente indépendamment un alkylène
- 5 linéaire ou ramifié comprenant de 2 à 4 atomes de carbone,
- R^5 représente -OH ou un alkoxy linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,
- R^{11} et R^{12} représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
- R^{13} représente un hydrogène ou un groupe de formule $-COO(M)_{1/m}$,
- 10 - M représente H ou un cation de valence m ,
- lorsque M représente H, m représente 1 et lorsque M représente un cation, m est la valence du cation M ,
- a est un nombre de 0,05 à 0,25, tel que $(100 \times a)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (I) au sein du polymère, et
- 15 - b est un nombre de 0,75 à 0,95, tel que $(100 \times b)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (II) au sein du polymère (P).

Le liant hydraulique, l'activateur, les sels de guanidine et de zinc, l'activateur, les additions minérales, ainsi que le polymère (P) sont tels que définis ci-dessus.

20

La présente invention concerne une composition hydraulique (CH) comprenant :

- un liant hydraulique comprenant du laitier de haut-fourneaux et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence entre 0 et 10% en poids de clinker, de 0 à 10% en poids sec d'activateur tel que décrit ci-dessus et éventuellement des
- 25 additions minérales tel que décrites ci-dessus;
- de l'eau ;
- éventuellement au moins un granulats ;
- un sel de guanidine et/ou un sel de zinc ; et
- un polymère (P) comprenant des unités de formules (I) et (II) suivantes :



30

dans lesquelles :

- R^1 et R^2 représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,

16

- R^3 représente un hydrogène ou un groupe de formule $-\text{COO}(\text{M})_{1/m}$
- R^4 représente un groupe de formule $-(\text{CH}_2)_p-(\text{OAlk})_q-R_5$ dans lequel :
- p représente 1 ou 2,
- q représente un nombre entier de 3 à 300,
- 5 - le Alk de chaque unité OAlk du groupe $-(\text{OAlk})_q$ représente indépendamment un alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 2 à 4 atomes de carbone,
- R^5 représente -OH ou un alkoxyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,
- R^{11} et R^{12} représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
- 10 - R^{13} représente un hydrogène ou un groupe de formule $-\text{COO}(\text{M})_{1/m}$,
- M représente H ou un cation de valence m ,
- lorsque M représente H, m représente 1 et lorsque M représente un cation, m est la valence du cation M,
- a est un nombre de 0,05 à 0,25, tel que $(100 \times a)$ représente le pourcentage molaire
- 15 d'unités de formule (I) au sein du polymère, et
- b est un nombre de 0,75 à 0,95, tel que $(100 \times b)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (II) au sein du polymère (P).

20 Le liant hydraulique, les sels de guanidine et de zinc, l'activateur, les additions minérales, ainsi que le polymère (P) sont tels que définis ci-dessus.

25 La composition hydraulique peut en outre comprendre un polymère à base de polyphosphonate polyalkoxylés, de préférence dans une proportion comprise entre 0,1 et 3,0% en poids sec par rapport au poids de liant hydraulique, de préférence de 0,3 à 1,0% en poids sec. Ce polymère est tel que décrit ci-dessus.

Dans un mode de réalisation, la composition hydraulique comprend un sel de guanidine.

30 Dans un autre mode de réalisation, la composition hydraulique comprend un sel de zinc.

Dans un dernier mode de réalisation, la composition hydraulique comprend un sel de guanidine et un sel de zinc.

35 La quantité de sel de guanidine et/ou de sel de zinc dans la composition hydraulique est comprise entre 0,1 et 5% en poids sec, de préférence entre 1,0 et 2,5% en poids sec, par rapport au poids total de liant hydraulique.

Le sel de guanidine peut être choisi parmi le thiocyanate de guanidine, l'acétate de guanidine et le nitrate de guanidine.

Le sel de zinc peut être choisi parmi le chlorure de zinc et le nitrate de zinc.

Lorsque des sels de guanidine et des sels de thiocyanate sont mis en œuvre
5 simultanément, le mélange sel de guanidine et sel de thiocyanate comprend entre 30 et 50 % en poids sec de sel de guanidine et entre 50 et 70% en poids sec de sel de zinc.

De préférence, la composition hydraulique comprend de 0,1 à 3,0 % en poids sec
de polymère (P), de préférence de 0,3 à 1,0% en poids sec de polymère (P), par rapport au
10 poids total de liant hydraulique.

De préférence, la composition hydraulique comprend entre 0,1 et 5% en poids sec,
de préférence entre 1,0 et 2,5% en poids sec, par rapport au poids total de liant hydraulique
et de 0,1 à 3,0 % en poids sec de polymère (P), de préférence de 0,3 à 1,0% en poids sec
15 de polymère (P), par rapport au poids total de liant hydraulique.

La composition hydraulique est de préférence une composition de béton, mortier ou chape.

Par « granulats », on entend un ensemble de grains minéraux de diamètre moyen
20 compris entre 0 et 125 mm. Selon leur diamètre, les granulats sont classés dans l'une des six familles suivantes : fillers, sablons, sables, graves, gravillons et ballast (norme XP P 18-545). Les granulats les plus utilisés sont les suivants :

- les fillers, qui ont un diamètre inférieur à 2 mm et pour lesquels au moins 85 % des granulats ont un diamètre inférieur à 1,25 mm et au moins 70 % des granulats ont un
25 diamètre inférieur à 0,063 mm,
- les sables de diamètre compris entre 0 et 4 mm (dans la norme 13-242, le diamètre pouvant aller jusqu'à 6 mm),
- les graves de diamètre supérieur à 6,3 mm,
- les gravillons de diamètre compris entre 2 mm et 63 mm.

30 Les sables sont donc compris dans la définition de granulats selon l'invention.

Les fillers peuvent notamment être d'origine calcaire ou dolomitique.

D'autres additifs encore peuvent être ajoutés à la composition hydraulique (CH) selon l'invention, tels que des additifs anti-entraînement d'air, des agents antimousse, un
35 accélérateur ou retardateur de prise, un agent modificateur de rhéologie, un autre fluidifiant (plastifiant ou superplastifiant).

Les inventeurs ont montré de manière avantageuse que l'ajout de sel de guanidine et/ou de sel de zinc et de polymère (P) selon l'invention permettait l'amélioration du maintien de fluidité (également appelé maintien d'ouvrabilité) dans le temps de la composition hydraulique, par rapport à la même composition ne comprenant pas de sel de guanidine, sel de zinc et polymère (P) selon l'invention.

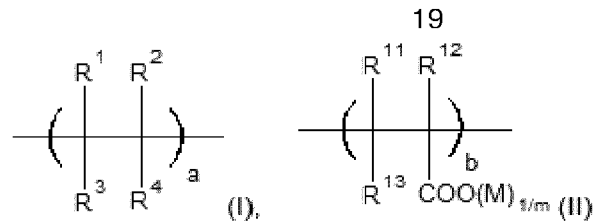
Dans le cadre de la présente invention, l'amélioration du maintien d'ouvrabilité mesurée par exemple par l'évolution de la contrainte seuil de la composition hydraulique, est de préférence à long terme, à savoir sur une durée supérieure ou égale à 45 minutes, notamment supérieure à 60 minutes, voire même supérieure à 90 minutes lorsque la composition est utilisée à 20°C. On souhaite donc des contraintes seuil de l'ordre de 1 à 10 Pa pendant les mêmes intervalles de temps, c'est-à-dire sur une durée supérieure ou égale à 45 minutes, notamment supérieure à 60 minutes, voire même supérieure à 90 minutes lorsque la composition est utilisée à 20°C.

La présente demande concerne également un procédé de préparation d'une composition hydraulique selon l'invention dans laquelle les sels de guanidine et/ou de zinc ainsi que le polymère (P) et l'éventuel polymère à base de polyphosphonate polyalkoxylé, sont ajoutés au liant hydraulique.

La présente demande concerne également un procédé de préparation d'une composition hydraulique selon l'invention dans laquelle les sels de guanidine et/ou de zinc sont ajoutés au liant hydraulique et le polymère (P) et l'éventuel polymère à base de polyphosphonate polyalkoxylé est ajouté avec l'eau, par exemple à l'eau de gâchage.

Les compositions hydrauliques sont préparées de façon classique par mélange des constituants susmentionnés. Le polymère (P) selon l'invention, et le cas échéant le polymère à base de polyphosphonate polyalkoxylé, peut être ajouté aux composants de la composition hydraulique à sec (généralement en poudre) ou en solution, de préférence en solution aqueuse. L'eau de ladite solution aqueuse peut être l'eau de gâchage ou l'eau de prémouillage (partie de l'eau totale qui sert à humidifier les granulats avant le gâchage permettant de simuler l'état hygrométrique des granulats, souvent humides, dans une usine à béton ou sur le chantier.

La présente invention concerne également l'utilisation de sels de guanidine et/ou sels de zinc et un polymère comprenant des unités de formules (I) et (II) suivantes :

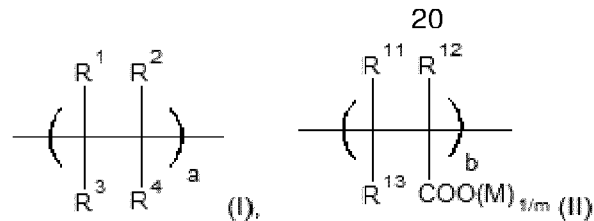


dans lesquelles :

- R^1 et R^2 représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
 - R^3 représente un hydrogène ou un groupe de formule $-COO(M)_{1/m}$
 - R^4 représente un groupe de formule $-(CH_2)_p-(OAlk)_q-R_5$ dans lequel :
 - p représente 1 ou 2,
 - q représente un nombre entier de 3 à 300,
 - le Alk de chaque unité OAlk du groupe $-(OAlk)_q-$ représente indépendamment un alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 2 à 4 atomes de carbone,
 - R^5 représente -OH ou un alkoxy linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,
 - R^{11} et R^{12} représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
 - R^{13} représente un hydrogène ou un groupe de formule $-COO(M)_{1/m}$,
 - M représente H ou un cation de valence m ,
 - lorsque M représente H, m représente 1 et lorsque M représente un cation, m est la valence du cation M,
 - a est un nombre de 0,05 à 0,25, tel que $(100 \times a)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (I) au sein du polymère, et
 - b est un nombre de 0,75 à 0,95, tel que $(100 \times b)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (II) au sein du polymère,
- pour la préparation d'une composition hydraulique comprenant un liant hydraulique comprenant du laitier de haut-fourneaux et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence entre 0 et 10,0% en poids de clinker, de 0 à 10% en poids d'activateur tel que décrit ci-dessus et éventuellement des additions minérales tel que décrit ci-dessus, de l'eau, éventuellement au moins un granulats.

Le liant hydraulique, les sels de guanidine et de zinc, l'activateur, les additions minérales, ainsi que le polymère (P) sont tels que définis ci-dessus.

La présente invention concerne également l'utilisation de sels de guanidine et/ou sels de zinc et un polymère comprenant des unités de formules (I) et (II) suivantes :



dans lesquelles :

- R^1 et R^2 représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
 - R^3 représente un hydrogène ou un groupe de formule $-\text{COO}(M)_{1/m}$
 - 5 - R^4 représente un groupe de formule $-(\text{CH}_2)_p-(\text{OAlk})_q-R_5$ dans lequel :
 - p représente 1 ou 2,
 - q représente un nombre entier de 3 à 300,
 - le Alk de chaque unité OAlk du groupe $-(\text{OAlk})_q-$ représente indépendamment un alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 2 à 4 atomes de carbone,
 - 10 - R_5 représente -OH ou un alkoxy linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,
 - R^{11} et R^{12} représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
 - R^{13} représente un hydrogène ou un groupe de formule $-\text{COO}(M)_{1/m}$,
 - M représente H ou un cation de valence m ,
 - 15 - lorsque M représente H, m représente 1 et lorsque M représente un cation, m est la valence du cation M ,
 - a est un nombre de 0,05 à 0,25, tel que $(100 \times a)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (I) au sein du polymère, et
 - b est un nombre de 0,75 à 0,95, tel que $(100 \times b)$ représente le pourcentage molaire
 - 20 d'unités de formule (II) au sein du polymère,
- pour améliorer la fluidité, notamment le maintien d'ouvrabilité, d'une composition hydraulique comprenant un liant hydraulique comprenant au moins un composé aluminosiliceux, de préférence du laitier de hauts-fourneaux, un activateur alcalin ou sulfate, et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence entre 0 et 10,0% en poids de clinker,
- 25 et éventuellement des additions minérales tel que décrit ci-dessus, de l'eau, éventuellement au moins un granulats.

Le liant hydraulique, les sels de guanidine et de zinc, l'activateur, les additions minérales, ainsi que le polymère (P) sont tels que définis ci-dessus.

Dans un mode de réalisation, seul un sel de guanidine est mis en œuvre.

Dans un autre mode de réalisation, seul un sel de zinc est mis en œuvre.

Dans un dernier mode de réalisation, un sel de guanidine et un sel de zinc sont mis en œuvre.

La quantité de sel de guanidine et/ou de sel de zinc ajouté dans la composition hydraulique est comprise entre 0,1 et 5% en poids sec, de préférence entre 1,0 et 2,5% en poids sec, par rapport au poids total de liant hydraulique.

Le sel de guanidine peut être choisi parmi le thiocyanate de guanidine, l'acétate de guanidine et le nitrate de guanidine.

Le sel de zinc peut être choisi parmi le chlorure de zinc et le nitrate de zinc.

Lorsque des sels de guanidine et des sels de thiocyanate sont mis en œuvre simultanément, le mélange sel de guanidine et sel de thiocyanate comprend entre 30 et 50 % en poids sec de sel de guanidine et entre 50 et 70% en poids sec de sel de zinc.

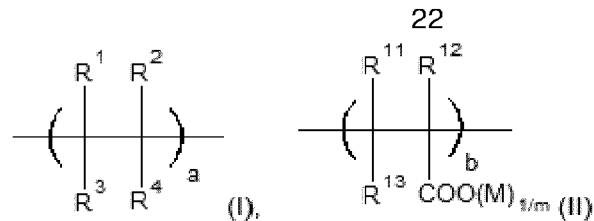
De préférence, la quantité de polymère (P) ajouté dans la composition hydraulique est comprise entre 0,1 et 3,0 % en poids sec de polymère (P), de préférence de 0,3 à 1,0% en poids sec de polymère (P), par rapport au poids total de liant hydraulique.

De préférence, il est ajouté à la composition hydraulique (CH) entre 0,1 et 5% en poids sec, de préférence entre 1,0 et 2,5% en poids sec, par rapport au poids total de liant hydraulique et de 0,1 à 3,0 % en poids sec de polymère (P), de préférence de 0,3 à 1,0% en poids sec de polymère (P), par rapport au poids total de liant hydraulique.

De façon avantageuse, l'utilisation selon l'invention permet l'amélioration du maintien de fluidité (également appelé maintien d'ouvrabilité) dans le temps de la composition hydraulique par rapport à la même composition hydraulique ne comprenant pas les sels de guanidine, de zinc et le polymère de l'invention. Cette amélioration du maintien de fluidité est telle que décrite ci-dessus.

De façon avantageuse, un polymère à base de polyphosphonate polyalkoxylé tel que décrit ci-dessus, peut également être ajouté notamment dans les proportions mentionnées ci-dessus.

La présente invention concerne également l'utilisation de sels de guanidine et/ou sels de zinc et un polymère comprenant des unités de formules (I) et (II) suivantes :

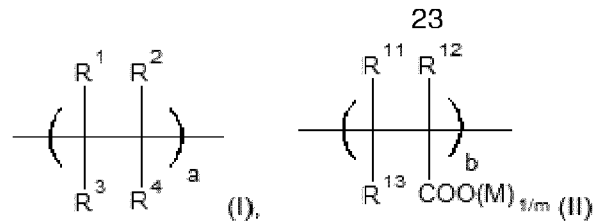


dans lesquelles :

- R^1 et R^2 représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
 - R^3 représente un hydrogène ou un groupe de formule $-COO(M)_{1/m}$
 - R^4 représente un groupe de formule $-(CH_2)_p-(OAlk)_q-R_5$ dans lequel :
 - p représente 1 ou 2,
 - q représente un nombre entier de 3 à 300,
 - le Alk de chaque unité OAlk du groupe $-(OAlk)_q-$ représente indépendamment un alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 2 à 4 atomes de carbone,
 - R^5 représente -OH ou un alkoxy linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,
 - R^{11} et R^{12} représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
 - R^{13} représente un hydrogène ou un groupe de formule $-COO(M)_{1/m}$,
 - M représente H ou un cation de valence m ,
 - lorsque M représente H, m représente 1 et lorsque M représente un cation, m est la valence du cation M,
 - a est un nombre de 0,05 à 0,25, tel que $(100 \times a)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (I) au sein du polymère, et
 - b est un nombre de 0,75 à 0,95, tel que $(100 \times b)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (II) au sein du polymère,
- pour la préparation d'une composition hydraulique comprenant un liant hydraulique comprenant du laitier de haut-fourneaux et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence entre 0 et 10,0% en poids de clinker, de 0 à 10% en poids d'activateur tel que décrit ci-dessus et éventuellement des additions minérales tel que décrit ci-dessus, de l'eau, éventuellement au moins un granulats.

Le liant hydraulique, les sels de guanidine et de zinc, l'activateur, les additions minérales, ainsi que le polymère (P) sont tels que définis ci-dessus.

La présente invention concerne également l'utilisation de sels de guanidine et/ou sels de zinc et un polymère comprenant des unités de formules (I) et (II) suivantes :



dans lesquelles :

- R¹ et R² représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
 - R³ représente un hydrogène ou un groupe de formule –COO(M)_{1/m}
 - R⁴ représente un groupe de formule –(CH₂)_p–(OAlk)_q–R₅ dans lequel :
 - p représente 1 ou 2,
 - q représente un nombre entier de 3 à 300,
 - le Alk de chaque unité OAlk du groupe –(OAlk)_q– représente indépendamment un alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 2 à 4 atomes de carbone,
 - R⁵ représente –OH ou un alkoxy linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,
 - R¹¹ et R¹² représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
 - R¹³ représente un hydrogène ou un groupe de formule –COO(M)_{1/m},
 - M représente H ou un cation de valence m,
 - lorsque M représente H, m représente 1 et lorsque M représente un cation, m est la valence du cation M,
 - a est un nombre de 0,05 à 0,25, tel que (100 x a) représente le pourcentage molaire d'unités de formule (I) au sein du polymère, et
 - b est un nombre de 0,75 à 0,95, tel que (100 x b) représente le pourcentage molaire d'unités de formule (II) au sein du polymère,
- pour améliorer la fluidité, notamment le maintien d'ouvrabilité, d'une composition hydraulique comprenant un liant hydraulique comprenant du laitier de haut-fourneaux et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence entre 0 et 10,0% en poids de clinker, de 0 à 10% en poids d'activateur tel que décrit ci-dessus et éventuellement des additions minérales tel que décrit ci-dessus, de l'eau, éventuellement au moins un granulats.

Le liant hydraulique, les sels de guanidine et de zinc, l'activateur, les additions minérales, ainsi que le polymère (P) sont tels que définis ci-dessus.

De façon avantageuse, un polymère à base de polyphosphonate polyalkoxylé tel que décrit ci-dessus, peut également être ajouté notamment dans les proportions mentionnées ci-dessus.

La présente invention concerne également un procédé d'amélioration du maintien de fluidité (également appelé maintien d'ouvrabilité) dans le temps d'une composition hydraulique comprenant un liant hydraulique comprenant au moins un composé aluminosiliceux, de préférence du laitier de haut-fourneaux, un activateur alcalin ou sulfate, et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence entre 0 et 10% en poids de clinker, et éventuellement des additions minérales tel que décrit ci-dessus, de l'eau, éventuellement au moins un granulats, comprenant l'ajout d'un sel de guanidine et/ou d'un sel de zinc et d'un polymère comprenant des unités de formules (I) et (II) tels que définis ci-dessus.

Cette amélioration du maintien de fluidité est telle que décrite ci-dessus.

La présente invention concerne également un procédé d'amélioration du maintien de fluidité (également appelé maintien d'ouvrabilité) dans le temps d'une composition hydraulique comprenant un liant hydraulique comprenant du laitier de haut-fourneaux et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence entre 0 et 10% en poids de clinker, de 0 à 10% en poids d'activateur tel que décrit ci-dessus et éventuellement des additions minérales tel que décrit ci-dessus, de l'eau, éventuellement au moins un granulats, comprenant l'ajout d'un sel de guanidine et/ou d'un sel de zinc et d'un polymère comprenant des unités de formules (I) et (II) tels que définis ci-dessus.

Le liant hydraulique est tel que défini ci-dessus.

Dans un premier mode de réalisation seul un sel de guanidine est mis en œuvre.

Dans un second mode de réalisation seul un sel de thiocyanate est mis en œuvre.

Dans un troisième mode de réalisation un sel de guanidine et un sel de thiocyanate sont mis en œuvre.

De préférence, le procédé selon l'invention comprend l'ajout de 0,1 à 5% en poids sec, de préférence de 1,0% à 2,5% en poids sec, par rapport au poids total de liant hydraulique, de sel de zinc et/ou de sel de guanidine.

De préférence, le procédé selon l'invention comprend l'ajout de 0,1% à 3,0 % en poids sec de polymère (P), de préférence de 0,3 à 1,0% en poids sec de polymère (P), par rapport au poids de liant hydraulique.

Lorsque des sels de guanidine et des sels de thiocyanate sont mis en œuvre simultanément, le mélange sel de guanidine et sel de thiocyanate comprend entre 30 et 50 % en poids sec de sel de guanidine et entre 50 et 70% en poids sec de sel de zinc.

De préférence, le procédé selon l'invention comprend l'ajout de de 0,1 à 5% en poids sec, de préférence de 1,0% à 2,5% en poids sec, par rapport au poids total de liant hydraulique, de sel de zinc et/ou de sel de guanidine et l'ajout de 0,1% à 3,0 % en poids sec de polymère (P), de préférence de 0,3 à 1,0% en poids sec de polymère (P), par rapport

5 au poids de liant hydraulique.

Les sels de zinc et de guanidine, et le polymère (P) sont tels que décrits ci-dessus.
L'activateur et les additions minérales sont tels que décrits ci-dessus.

Le procédé de l'invention peut en outre comprendre l'ajout de polymères à base de polyphosphonate polyalkoxylés, de préférence dans une proportion comprise entre 0,1 et 3,0% en poids par rapport au poids de liant hydraulique, de préférence de 0,3 à 1,0% en poids. Ces polymères sont tels que décrits ci-dessus.

10

Les sels de guanidine et de zinc peuvent être ajoutés au liant hydraulique et le polymère et l'éventuel polymère à base de polyphosphonate polyalkoxylés est ajouté dans l'eau, appelée eau de gâchage. Le polymère (P) selon l'invention, et le cas échéant le polymère à base de polyphosphonate polyalkoxylé, peut être ajouté aux composants de la composition hydraulique à sec (généralement en poudre) ou en solution, de préférence en solution aqueuse. L'eau de ladite solution aqueuse peut être l'eau de gâchage ou l'eau de prémouillage (partie de l'eau totale qui sert à humidifier les granulats avant le gâchage permettant de simuler l'état hygrométrique des granulats, souvent humides, dans une usine à béton ou sur le chantier.

15

20

Les sels de guanidine et de zinc ainsi que le polymère (P) et l'éventuel polymère à base de polyphosphonate polyalkoxylés peuvent être ajoutés au liant hydraulique.

25

La présente invention va maintenant être décrite à l'aide des exemples ci-dessous.

Exemple 1 : Etude de la performance d'une composition d'adjuvant selon l'invention avec sel de guanidine

30

Pour évaluer les performances d'une composition d'adjuvant polymère et sel de guanidine, une composition de mortier a été préparée.

La composition de mortier est la suivante

[Table 1]

Composant	Masse (g)
Liant hydraulique (laitiers de haut-fourneaux + activateur (7% en poids de silicate de sodium))	210
Sable Palvadeau 0/0,315 mm	190
Eau de ville	84

Elle a été préparée comme suit, à l'aide d'un malaxeur KENWOOD KM011 CHEF TITANIUM avec un bol en inox (capacité 4,6 litres) et une pale d'agitation métallique en forme de feuille de sauge (hauteur 13 cm et largeur 13,6 cm) :

1. L'eau et l'adjuvant sont pesés dans le bol du malaxeur, ensuite le malaxeur est démarré à une vitesse de 43 tours/min.
2. Le chronomètre est déclenché et la composition hydraulique de laitier de haut-fourneaux et le sable sont introduits dans le bol en 30 secondes.
3. La vitesse est augmentée à 96 tours/min et le mélange est malaxé pendant une minute.
4. Le malaxeur est stoppé pendant 30 secondes, la composition de mortier éventuellement projetée sur les parois est raclée vers le centre avec une spatule.
5. La composition de mortier obtenue est malaxée une minute à 96 tours / min.

A la fin du malaxage, la composition de mortier obtenue, qui se présente sous forme d'une pâte, est versée dans la cellule de mesure cylindrique d'un rhéomètre Kinexus Pro (Netzsch) muni d'une géométrie de mesure de type ailette.

Cinq minutes après le début du malaxage, la composition de mortier est soumise à un pré-cisaillement d'une minute à une vitesse de déformation de 200 s^{-1} . La composition de mortier est ensuite soumise à une série de paliers décroissants de vitesse de déformation, par sauts logarithmiques de 200 à $0,01 \text{ s}^{-1}$ et le rhéomètre enregistre la contrainte à appliquer à chaque point. Ceci permet d'élaborer une courbe d'écoulement reliant la contrainte appliquée pour obtenir chaque valeur de vitesse de déformation. Ces courbes d'écoulement présentent un minimum de contrainte qui est interprété comme une contrainte seuil, soit une contrainte minimale à appliquer pour provoquer l'écoulement. Cette valeur varie à l'inverse de la fluidité, on cherche donc à la diminuer le plus possible.

Une mesure de courbe d'écoulement est effectuée ensuite toutes les 30 min jusqu'à 120 min après le début du malaxage pour vérifier l'évolution de la fluidité au cours du temps.

Le polymère 2 (polymère selon l'invention avec $a=0,2$, $q=114$, $R1=R3=R11=R13=H$, $R2=R12=CH3$, $M=Na$) est introduit dans les compositions de mortier à un dosage de 0,5% en poids sec par rapport au poids de liant hydraulique. Les proportions de sels sont données en poids sec par rapport au poids total de liant hydraulique.

Les résultats obtenus sont les suivants :

[Table 2]

	Contraintes seuil (Pa)				
	5 min	30 min	60 min	90 min	120 min
Polymère 2	4,5	51,8	95,7	Non mesurable	Non mesurable
Polymère 2 + 0,5% en poids sec thiocyanate de guanidine	6,1	66,2	77,0	98,3	125,5
Polymère 2 + 1,0% en poids sec thiocyanate de guanidine	5,0	44,7	55,9	74,0	94,2
Polymère 2 + 2,0% en poids sec thiocyanate de guanidine	5,5	27,1	26,2	28,9	32,9
Polymère 2 + 1,4% en poids sec de thiocyanate de sodium (équimolaire 2,0% thiocyanate de guanidine)	13,9	101,6	114,9	136,7	167,2
Thiocyanate de guanidine 2,0% en poids sec	25,6	76,2	83,6	93,6	105,5

[Table 3]

	Contraintes seuil (Pa)				
	5 min	30 min	60 min	90 min	120 min
Polymère 2	4,5	51,8	95,7	Non mesurable	Non mesurable
Polymère 2 + acétate de guanidine (isomolaire en guanidine par rapport à 1% en poids sec de thiocyanate de guanidine)	8,3	23,4	22,4	25,2	28,5
Polymère 2 + nitrate de guanidine (isomolaire en guanidine par rapport à 1% en poids sec de thiocyanate de guanidine)	4,3	58,3	58,3	71,2	91,0
Acétate de guanidine sans Polymère 2 (isomolaire en guanidine par rapport à 1% en poids sec de thiocyanate de guanidine)	30,7	74,8	77,7	83,1	90,4

- 5 Ces résultats montrent clairement l'effet de synergie entre le polymère de l'invention et le sel de guanidine pour améliorer le maintien de fluidité de la composition de liant hydraulique.

Exemple 2 : Etude de la performance d'une composition d'adjuvant selon l'invention avec sel de zinc

10

L'évaluation des performances est réalisée de la même manière qu'à l'exemple 1 avec la même composition de mortier.

28

Le polymère 2 (polymère selon l'invention avec $a=0,2$, $q=114$, $R1=R3=R11=R13=H$, $R2=R12=CH_3$, $M=Na$) est introduit dans les compositions de mortier à un dosage de 0,5% en poids sec par rapport au poids de liant hydraulique. Les proportions de sels sont données en poids sec par rapport au poids total de liant hydraulique.

5

Les résultats sont présentés ci-dessous :

[Table 4]

	Contraintes seuil (Pa)				
	5 min	30 min	60 min	90 min	120 min
Polymère 2	4,5	51,8	95,7	Non mesurable	Non mesurable
Polymère 2 + chlorure de zinc 0,5% en poids sec	11,7	12,4	39,7	59,9	78,9
Polymère 2 + chlorure de zinc 1,0% en poids sec	62,5	25,6	22,3	25,0	32,3
Polymère 2 + nitrate de zinc isomolaire chlorure de zinc 0,5% en poids sec	11,9	8,5	28,6	46,6	64,1
Polymère 2 + nitrate de zinc isomolaire thiocyanate de guanidine 2,0% en poids sec	63,7	30,4	26,8	26,2	27,3
Chlorure de zinc 1,0% sans polymère 2 en poids sec	55,3	44,6	39,8	38,0	38,6

10 Ces résultats montrent clairement l'effet de synergie entre le polymère de l'invention et le sel de zinc pour améliorer le maintien de fluidité de la composition de liant hydraulique.

Exemple 3 : Etude de la performance d'une composition d'adjuvant selon l'invention avec sel de zinc et sel de guanidine

15 L'évaluation des performances est réalisée de la même manière qu'à l'exemple 1 avec la même composition de mortier.

Le polymère 2 (polymère selon l'invention avec $a=0,2$, $q=114$, $R1=R3=R11=R13=H$, $R2=R12=CH_3$, $M=Na$) est introduit dans les compositions de mortier à un dosage de 0,5% en poids sec par rapport au poids de liant hydraulique. Les proportions de sels sont données

20

en poids sec par rapport au poids total de liant hydraulique.
Les résultats sont présentés ci-dessous :

[Table 5]

29

	Contraintes seuil (Pa)				
	5 min	30 min	60 min	90 min	120 min
Polymère 2	4,5	51,8	95,7	Non mesurable	Non mesurable
Polymère 2 + 1% thiocyanate de guanidine en poids sec	5,0	44,7	55,9	74,0	94,2
Polymère 2 + nitrate de zinc 1,5% en poids sec	11,9	8,5	28,6	46,6	64,1
Polymère 2 + 1% thiocyanate de guanidine + nitrate de zinc 1,5% en poids sec	14,5	6,7	9,5	15,1	16,7

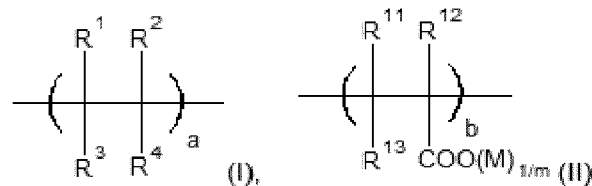
Ces résultats montrent clairement l'effet de synergie entre le polymère de l'invention et l'association d'un sel de zinc et d'un sel de guanidine pour améliorer le maintien de fluidité de la composition de liant hydraulique.

5

10

REVENDICATIONS**1. Composition de liant hydraulique comprenant :**

- un liant hydraulique comprenant au moins un composé aluminosiliceux, par exemple laitiers de hauts fourneaux, et un activateur alcalin ou sulfate et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence de 0 à 10% en poids de clinker, et optionnellement un activateur ;
- un sel de guanidine et/ou un sel de zinc ;
- un polymère (P) comprenant des unités de formules (I) et (II) suivantes :



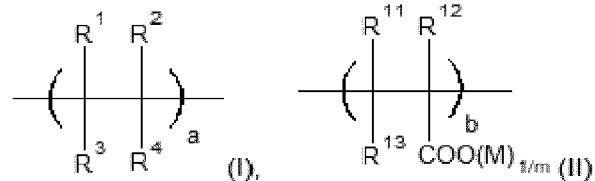
dans lesquelles :

- R^1 et R^2 représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
- R^3 représente un hydrogène ou un groupe de formule $-\text{COO}(M)_{1/m}$,
- R^4 représente un groupe de formule $-(\text{CH}_2)_p-(\text{OAlk})_q-R^5$ dans lequel :
 - p représente 1 ou 2,
 - q représente un nombre entier de 3 à 300,
 - le Alk de chaque unité OAlk du groupe $-(\text{OAlk})_q$ représente indépendamment un alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 2 à 4 atomes de carbone,
- R^5 représente -OH ou un alkoxy linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,
- R^{11} et R^{12} représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
- R^{13} représente un hydrogène ou un groupe de formule $-\text{COO}(M)_{1/m}$,
- M représente H ou un cation de valence m,
- lorsque M représente H, m représente 1 et lorsque M représente un cation, m est la valence du cation M,
- a est un nombre de 0,05 à 0,25, tel que $(100 \times a)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (I) au sein du polymère, et
- b est un nombre de 0,75 à 0,95, tel que $(100 \times b)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (II) au sein du polymère.

2. Composition hydraulique (CH) comprenant :

31

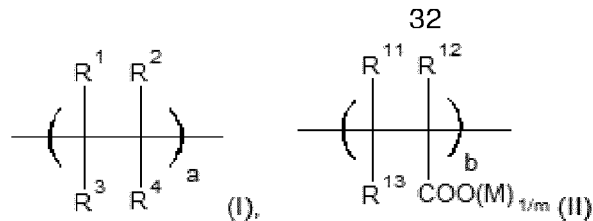
- un liant hydraulique comprenant au moins un composé alumino-siliceux, par exemple laitiers de hauts fourneaux, et un activateur alcalin ou sulfate et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence entre 0 et 10% en poids de clinker, et éventuellement des additions minérales ;
- de l'eau ;
- éventuellement au moins un granulat ;
- un sel de guanidine et/ou un sel de zinc ; et
- un polymère (P) comprenant des unités de formules (I) et (II) suivantes :



dans lesquelles :

- R¹ et R² représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
- R³ représente un hydrogène ou un groupe de formule $\text{---COO}(\text{M})_{1/m}$
- R⁴ représente un groupe de formule $\text{---}(\text{CH}_2)_p\text{---}(\text{OAlk})_q\text{---R}_5$ dans lequel :
 - p représente 1 ou 2,
 - q représente un nombre entier de 3 à 300,
 - le Alk de chaque unité OAlk du groupe $\text{---}(\text{OAlk})_q\text{---}$ représente indépendamment un alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 2 à 4 atomes de carbone,
 - R⁵ représente ---OH ou un alkoxylinéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,
- R¹¹ et R¹² représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
- R¹³ représente un hydrogène ou un groupe de formule $\text{---COO}(\text{M})_{1/m}$,
- M représente H ou un cation de valence m,
- lorsque M représente H, m représente 1 et lorsque M représente un cation, m est la valence du cation M,
- a est un nombre de 0,05 à 0,25, tel que $(100 \times a)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (I) au sein du polymère, et
- b est un nombre de 0,75 à 0,95, tel que $(100 \times b)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (II) au sein du polymère.

3. Utilisation de sels de guanidine et/ou sels de zinc et un polymère comprenant des unités de formules (I) et (II) suivantes :



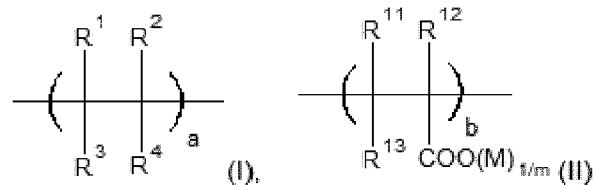
dans lesquelles :

- R^1 et R^2 représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
 - R^3 représente un hydrogène ou un groupe de formule $-COO(M)_{1/m}$
 - R^4 représente un groupe de formule $-(CH_2)_p-(OAlk)_q-R_5$ dans lequel :
 - p représente 1 ou 2,
 - q représente un nombre entier de 3 à 300,
 - le Alk de chaque unité OAlk du groupe $-(OAlk)_q-$ représente indépendamment un alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 2 à 4 atomes de carbone,
 - R^5 représente -OH ou un alkoxy linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,
 - R^{11} et R^{12} représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
 - R^{13} représente un hydrogène ou un groupe de formule $-COO(M)_{1/m}$,
 - M représente H ou un cation de valence m ,
 - lorsque M représente H, m représente 1 et lorsque M représente un cation, m est la valence du cation M,
 - a est un nombre de 0,05 à 0,25, tel que $(100 \times a)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (I) au sein du polymère, et
 - b est un nombre de 0,75 à 0,95, tel que $(100 \times b)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (II) au sein du polymère,
- pour améliorer la fluidité, notamment le maintien d'ouvrabilité, d'une composition hydraulique comprenant un liant hydraulique comprenant au moins un composé aluminosiliceux, par exemple laitiers de hauts fourneaux, et un activateur alcalin ou sulfate et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence entre 0 et 10,0% en poids de clinker, et éventuellement des additions minérales, de l'eau, éventuellement au moins un granulats.

4. Procédé d'amélioration du maintien de fluidité dans le temps d'une composition hydraulique comprenant un liant hydraulique comprenant au moins un composé aluminosiliceux, par exemple laitiers de hauts fourneaux, et un activateur alcalin ou sulfate, et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence entre 0 et 10% en poids de clinker, de l'eau, éventuellement au moins un granulats, comprenant l'ajout d'un sel

33

de guanidine et/ou d'un sel de zinc et d'un polymère un polymère (P) comprenant des unités de formules (I) et (II) suivantes :



dans lesquelles :

- 5 - R^1 et R^2 représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
- R^3 représente un hydrogène ou un groupe de formule $-\text{COO}(\text{M})_{1/m}$
- R^4 représente un groupe de formule $-(\text{CH}_2)_p-(\text{OAlk})_q-\text{R}_5$ dans lequel :
 - p représente 1 ou 2,
 - q représente un nombre entier de 3 à 300,
- 10 - le Alk de chaque unité OAlk du groupe $-(\text{OAlk})_q-$ représente indépendamment un alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 2 à 4 atomes de carbone,
- R_5 représente -OH ou un alkoxylinéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,
- R^{11} et R^{12} représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
- 15 - R^{13} représente un hydrogène ou un groupe de formule $-\text{COO}(\text{M})_{1/m}$,
- M représente H ou un cation de valence m,
- lorsque M représente H, m représente 1 et lorsque M représente un cation, m est la valence du cation M,
- a est un nombre de 0,05 à 0,25, tel que $(100 \times a)$ représente le pourcentage molaire
- 20 d'unités de formule (I) au sein du polymère, et
- b est un nombre de 0,75 à 0,95, tel que $(100 \times b)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (II) au sein du polymère.

5. Composition de liant hydraulique selon la revendication 1, composition hydraulique selon la revendication 2, utilisation selon la revendication 3 ou procédé selon la revendication 4, dans lequel le sel de guanidine est choisi parmi le thiocyanate de guanidine, l'acétate de guanidine et le nitrate de guanidine.

6. Composition de liant hydraulique selon la revendication 1 ou 5, composition hydraulique selon la revendication 2 ou 5, utilisation selon la revendication 3 ou 5 ou procédé selon la revendication 4 ou 5, dans lequel l'activateur est choisi parmi un activateur

34

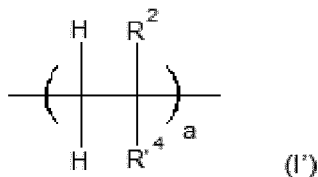
calcique ou sulfo-calcique ou un sel alcalin, de préférence carbonate, hydroxyde, silicate de sodium, ou de potassium, sulfate de calcium.

7. Composition de liant hydraulique selon la revendication 1, 5 ou 6, composition hydraulique selon la revendication 2, 5 ou 6, utilisation selon la revendication 3, 5 ou 6 ou procédé selon la revendication 4, 5 ou 6, dans lequel la composition de liant hydraulique comprend de 75 à 99% en poids de laitier de haut-fourneaux, de préférence de 80 à 90% en poids, par rapport au poids total de liant hydraulique.

8. Composition de liant hydraulique selon la revendication 1, 5, 6 ou 7, composition hydraulique selon la revendication 2, 5, 6 ou 7, utilisation selon la revendication 3, 5, 6 ou 7, ou procédé selon la revendication 4, 5, 6 ou 7 dans laquelle le sel de zinc est choisi parmi le chlorure de zinc et le nitrate de zinc.

9. Composition de liant hydraulique selon la revendication 1, 5, 6, 7 ou 8, composition hydraulique selon la revendication 2, 5, 6, 7 ou 8, utilisation selon la revendication 3, 5, 6, 7 ou 8, ou procédé selon la revendication 4, 5, 6, 7 ou 8, dans lequel :

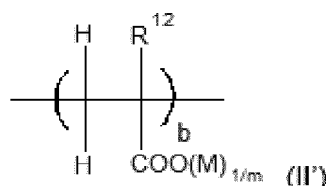
les unités de formule (I) du polymère ont la formule (I') suivante :



dans laquelle :

- R^2 représente indépendamment un hydrogène ou un méthyle, de préférence un méthyle,
- R^4 représente un groupe de formule $-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_q-\text{R}_5$ dans lequel :
 - q représente un nombre entier de 3 à 500,
 - R^5 représente $-\text{OH}$ ou $-\text{OMe}$, de préférence $-\text{OH}$,
- a est un nombre de 0,05 à 0,25, tel que $(100 \times a)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (I') au sein du polymère ;

les unités de formule (II) du polymère ont la formule (II') suivante :



dans laquelle :

- R^{12} représente un hydrogène ou un méthyle, de préférence un hydrogène,
- M représente H ou un cation de valence m,
- lorsque M représente H, m représente 1 et lorsque M représente un cation, m est la
- 5 valence du cation M,
- b est un nombre de 0,75 à 0,95, tel que $(100 \times b)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (II') au sein du polymère.

10 **10.** Composition de liant hydraulique selon la revendication 1, 5 à 9, composition hydraulique selon la revendication 2, 5 à 9, utilisation selon la revendication 3, 5 à 9, ou procédé selon la revendication 4, 5 à 9, dans lequel la quantité de sel de guanidine et/ou sel de zinc est comprise entre 0,1 et 5% en poids sec, de préférence entre 1,0 et 2,5% en poids sec, par rapport au poids total de liant hydraulique.

15 **11.** Composition de liant hydraulique selon la revendication 1, 5 à 10, composition hydraulique selon la revendication 2, 5 à 10, utilisation selon la revendication 3, 5 à 10, ou procédé selon la revendication 4, 5 à 10, dans lequel la quantité de polymère est comprise entre 0,1 et 3% en poids sec, de préférence entre 0,3 et 1% en poids sec, par rapport au poids total de liant hydraulique.

20 **12.** Composition de liant hydraulique selon la revendication 1, 5 à 11, composition hydraulique selon la revendication 2, 5 à 11, utilisation selon la revendication 3, 5 à 11, ou procédé selon la revendication 4, 5 à 11, comprenant en outre au moins un polymère à base de polyphosphonate polyalkoxylé.

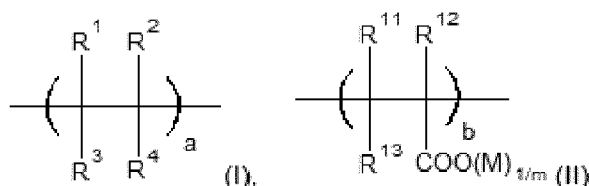
25 **13.** Composition de liant hydraulique selon la revendication 1, 5 à 12, composition hydraulique selon la revendication 2, 5 à 12, utilisation selon la revendication 3, 5 à 12, ou procédé selon la revendication 4, 5 à 12, dans lequel le composé aluminosiliceux est choisi parmi les cendres volantes (telles que définies dans la norme Ciment NF
30 EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.4), , les métakaolins, tels que les métakaolins de type A conformes à la norme NF P 18-513 (août 2012) ou des argiles calcinées, des aluminosilicates notamment de type géopolymères inorganiques.

35 **14.** Composition de liant hydraulique selon la revendication 1, 5 à 12, composition hydraulique selon la revendication 2, 5 à 12, utilisation selon la revendication 3, 5 à 12, ou procédé selon la revendication 4, 5 à 12, dans lequel le composé aluminosiliceux est un laitier de hauts fourneaux.

15. Procédé de préparation d'une composition hydraulique selon l'une des revendications 4 à 12, dans lequel le sel de guanidine et/ou le sel de zinc est ajouté au liant hydraulique et le polymère et l'éventuel polymère à base de polyphosphonate polyalcoxylé est ajouté à l'eau ou dans lequel le sel de guanidine et/ou le sel de zinc le polymère et l'éventuel polymère à base de polyphosphonate polyalcoxylé sont ajoutés au liant hydraulique.

16. Composition d'adjuvant comprenant :

- un sel de guanidine et/ou un sel de zinc ;
- un polymère comprenant des unités de formules (I) et (II) suivantes :



dans lesquelles :

- R¹ et R² représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
- R³ représente un hydrogène ou un groupe de formule -COO(M)_{1/m}
- R⁴ représente un groupe de formule -(CH₂)_p-(OAlk)_q-R₅ dans lequel :
 - p représente 1 ou 2,
 - q représente un nombre entier de 3 à 300,
 - le Alk de chaque unité OAlk du groupe -(OAlk)_q- représente indépendamment un alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 2 à 4 atomes de carbone,
 - R₅ représente -OH ou un alkoxylinéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,
- R¹¹ et R¹² représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,
- R¹³ représente un hydrogène ou un groupe de formule -COO(M)_{1/m},
- M représente H ou un cation de valence m,
- lorsque M représente H, m représente 1 et lorsque M représente un cation, m est la valence du cation M,
- a est un nombre de 0,05 à 0,25, tel que (100 x a) représente le pourcentage molaire d'unités de formule (I) au sein du polymère, et
- b est un nombre de 0,75 à 0,95, tel que (100 x b) représente le pourcentage molaire d'unités de formule (II) au sein du polymère.

