



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C04B 24/32, 24/28, 24/26</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 00/66511 (43) Date de publication internationale: 9 novembre 2000 (09.11.00)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/01081 (22) Date de dépôt international: 25 avril 2000 (25.04.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/05665 30 avril 1999 (30.04.99) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): COATEX S.A. [FR/FR]; 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): KENSICHER, Yves [FR/FR]; 693, route de Chazay, F-69380 Lozanne (FR). SUAU, Jean-Marc [FR/FR]; Le Perrault, F-69480 Lucenay (FR). (74) Mandataire: HESSANT, Eric; COATEX S.A., 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AU, BA, BG, BR, CA, CN, CZ, HR, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, TR, US, YU, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: NOVEL ACRYLIC COPOLYMER AGENTS BASED ON URETHANE FOR IMPROVING THE WORKABILITY OF HYDRAULIC BINDERS, PREPARATION METHOD, BINDERS CONTAINING SAME AND USES THEREOF</p>		
<p>(54) Titre: NOUVEAUX AGENTS DE TYPE COPOLYMERES ACRYLIQUES A BASE D'URETHANNE POUR AMELIORER LA MANIABILITE DES LIANTS HYDRAULIQUES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION, LES LIANTS LES CONTENANT ET LEURS APPLICATIONS</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>The invention concerns the technical field of mortars, concrete and other cement-based compositions, and in particular agents capable of modifying their rheological characteristics, in particular workability. Workability may be defined as the property of a hydraulic binder to remain workable for as long as possible. The invention concerns novel agents of the acrylic copolymer type with urethane functions to improve the workability of hydraulic binders, their preparation method, binders containing them and their use. Said agents have the interesting property of not delaying setting time.</p>		
<p>(57) Abrégé</p>		
<p>L'invention concerne le secteur technique des mortiers, bétons et autres compositions à base de ciment, et en particulier les agents capables de modifier leurs caractéristiques rhéologiques, notamment la maniabilité. La maniabilité peut être définie comme la propriété d'un liant hydraulique à rester maniable durant un temps aussi long que possible. L'invention concerne de nouveaux agents de type copolymères acryliques à fonction uréthanes pour améliorer la maniabilité des liants hydrauliques, leur procédé de préparation, les liants les contenant et leurs applications. Ces agents ont la propriété intéressante de ne pas retarder le temps de prise.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**NOUVEAUX AGENTS DE TYPE COPOLYMERES ACRYLIQUES A BASE
D'URETHANNE POUR AMELIORER LA MANIABILITE DES LIANTS
HYDRAULIQUES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION, LES LIANTS LES
CONTENANT ET LEURS APPLICATIONS**

5

La présente invention concerne le secteur technique des mortiers, bétons, et autres compositions à base de ciment et/ou de plâtre, c'est-à-dire de manière générale des composés ou liants hydrauliques, et en particulier les agents capables de modifier leurs caractéristiques rhéologiques, notamment la maniabilité.

10 La maniabilité peut être définie comme la propriété d'un laitier ou coulis de ciment ou mortier ou, de manière générale, de liant hydraulique, à rester maniable durant un temps aussi long que possible, c'est-à-dire capable d'être déplacé d'un réservoir vers un autre, d'être stocké, d'être pompé avec facilité ou avec une relative facilité, et d'être transporté sur un site d'utilisation, et caractéristiques analogues, et donc de présenter une caractéristique prolongée d'utilisation. On
15 peut évaluer cette propriété par le temps de fluidité du liant hydraulique. L'influence essentielle de ces agents réside dans le fait que la viscosité du laitier ou coulis reste stable durant une période prolongée. La viscosité est stable sur une longue période, mais n'est pas obligatoirement plus faible qu'avec d'autres produits.

20 Ces agents sont à distinguer des retardateurs de prise, dont la fonction est de retarder la prise en masse du liant hydraulique.

Depuis longtemps l'homme du métier étudie des additifs destinés à être utilisés comme agent fluidifiant des ciments sans un effet significatif quelconque sur le retard de prise.

25 Il en est ainsi du brevet EP 0 303 747 qui décrit des copolymères de l'acide (méth)acrylique (20 à 40 % molaire) et d'esters (méth)acryliques hydroxyalkylés (80 à 60 % molaire) de poids moléculaire élevé (minimum 70 000 g.mole) ou encore du brevet EP 0 556 061.

Ce document décrit des copolymères de l'anhydride maléique et de monomères tensio-actifs allylés, oxyalkylés et fonctionnalisés par des groupes alkyles courts (1 à 4 carbones).

Il est indiqué que le mélange de tels copolymères est capable de remplacer avec profit les formulations décrites dans le brevet EP 0 490 681.

Ce dit brevet décrit, quant à lui, un additif destiné à améliorer la maniabilité des ciments et des mortiers ainsi qu'à augmenter le temps de maniabilité. Cet additif est constitué d'un mélange à trois composants :

- un sel de lignosulfonate,
- 5 - un copolymère de l'anhydride maléique et d'un allyl oxyalkylène d'alkyle (pour des ratios molaires respectifs variant de 1 à 3 et des masses moléculaires revendiquées entre 1 000 et 200 000),
- un tensio-actif anionique.

10 L'homme du métier connaît encore le brevet WO 94/05606 qui concerne un dispersant spécifique permettant de diminuer la quantité de bulles dans les ciments. Il s'agit d'un polymère hydrosoluble dispersant qui peut être un polyacrylate greffé avec un méthoxy-polyéthylèneglycol (méthoxy-PEG), un copolymère de l'anhydride maléique fonctionnalisé avec un méthoxy-PEG, ou un copolymère de l'anhydride maléique et de l'allyl méthoxy-PEG.

15 Ce document décrit en outre une fonction d'agent réducteur de viscosité qui peut être un agent alcalin, alcalinoterreux, une amine de bas poids moléculaire, un sel de thiocyanate ou de l'urée.

Il connaît encore le brevet WO 95/09821 qui décrit un additif pour ciment hydraulique destiné à améliorer la rhéologie et défini comme dérivé des polymères acryliques. Il s'agit exclusivement d'acrylates imidisés obtenus par condensation thermique d'amines primaires avec des acides polyacryliques (180°C - 2 heures de réaction) ou par réaction catalysée avec de la dicyclohexylcarbodiimide (70°C - 4 heures de réaction). Les taux de substitution revendiqués
20 varient de 10 à 50 %.

De même le brevet WO 95/16643 décrit un additif fluidifiant destiné aux ciments hydrauliques. Il s'agit de terpolymères de (méth)acrylates d'alkyl-PEG, de l'acide (méth)acrylique et d'un monomère (méth)allyl sulfoné. Les polymères sont obtenus par voie radicalaire et en milieu
25 aqueux.

Il existe aussi le brevet EP 0 725 043 qui est un brevet extrêmement général, revendiquant un grand nombre de molécules obtenues selon des procédés chimiques très différents, et dont l'enseignement pratique ne peut pas être discerné.

Ce document décrit semble-t-il un agent dispersant pour ciment et mortier qui limite le phénomène de retrait lors du séchage, évitant ainsi l'apparition de craquelures. La macromolécule est définie comme un acide polycarboxylique (ainsi que ses sels) greffé ou modifié par des oligoalkylènes glycols et des polyalkylènes glycols.

- 5 La définition extrêmement globale des polyacides inclut les copolymères styrène-maléiques, allyléther-maléiques, diisobutylène-maléique, acryliques et méthacryliques.

Les oligomères sont les éthers de bas poids moléculaire très utilisés en peinture comme solvants de coalescence.

- 10 Les synthèses des copolymères styrène-anhydride maléique et allyl-maléique sont effectuées dans le solvant puis le polyanhydride obtenu est greffé à l'aide des alcools.

Dans le cas des acryliques, des monomères oxyalkylés sont réalisés avec du chlorure d'acryloyle puis copolymérisés dans l'isopropanol en présence d'acide (méth)acrylique.

- 15 Il y a aussi le brevet EP 0 753 488 qui est à nouveau un brevet revendiquant extrêmement largement des structures chimiques. Ces dernières sont décrites comme des agents dispersants extrêmement efficaces pour réduire les problèmes de maniabilité, même pour des ciments très pauvres en eau.

Les polymères décrits sont tous obtenus par voie radicalaire directe. Il s'agit de terpolymères de l'acide acrylique ou méthacrylique (6 à 60 %), d'un acrylate ou méthacrylate d'alkoxy (C_1 à C_5 brevet) PEG (polyéthylène glycol) (40 à 94 %) et d'un tiers monomère (0 à 10 %).

- 20 Les molécules dont chaque synthèse est détaillée sont comparées à des molécules identiques mais de polydispersité différente.

L'homme du métier peut encore citer le brevet EP 0 271 435 qui concerne la synthèse d'un additif pour composé ou liant hydraulique. Le produit défini comme un polymère greffé s'obtient en faisant polymériser par voie radicalaire un monomère acrylique dans un milieu constitué seulement de tensio-actifs (polyéthylène glycol : PEG, polypropylène glycol : PPG). Le mélange est alors dilué à l'eau puis neutralisé. Il n'y a aucune information sur les rendements de greffages, par contre l'efficacité des produits est testée en maniabilité.

Les produits actuellement connus sur le marché correspondent à la chimie des agents décrits dans les brevets EP 0 612 702, EP 0 792 850, EP 0 816 298, US 5,362,829, US 5,633,298 ou

encore le brevet US 5,668, 195. Dans la même chimie des acides polyacryliques ou polyacrylates greffés comportant des chaînes oligoalkylèneglycol et/ou polyalcool et des polyalkylènes glycols, il est également connu le brevet US 5,660,626 qui décrit des agents dispersants pour réduire le retrait de compositions de ciments, mortiers et bétons, et actifs à faible dosage.

Cependant tous ces agents donnent des caractéristiques de maniabilité qui ne satisfont pas entièrement l'homme du métier.

On mentionnera encore la demande de brevet français n° 9808484 non publiée à la date de priorité de la présente demande, et qui décrit l'utilisation, avec les ciments, de polycondensats obtenus par réaction de polyéthylènes glycols et leurs dérivés avec des isocyanates et des alcools de bas poids moléculaire aboutissant à la synthèse de polymères hydrosolubles ou partiellement hydrosolubles, ce qui permet d'augmenter notablement la maniabilité des mortiers, bétons et autres compositions à base de ciment et/ou de plâtre, définies comme composés ou liants hydrauliques. Cette maniabilité se traduit par une augmentation du temps de fluidité du composé hydraulique résultant, permettant une utilisation prolongée dudit composé. Les produits décrits consistent en polycondensats obtenus par réaction de polyéthylènes glycols (PEG) et de leurs dérivés tels que par exemple les copolymères de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène avec des mono-, di- ou triisocyanates et éventuellement des alcools de bas poids moléculaire.

L'état général de la technique montre, en dehors de la demande non publiée ci-dessus, que tous les nouveaux fluidifiants destinés à la maniabilité du ciment sont des polymères hydrosolubles, acryliques ou maléïques et/ou allyliques (contrairement à l'art antérieur où il s'agissait comme montré ci-dessus de lignosulfonates, de résines phénol-formol sulfonées, de tensio-actifs faiblement anioniques et fortement fonctionnalisés par des esters de groupes alkoxy (alkoxy courts de 1 à 4 carbones) polyéthylène glycols. Dans la suite de la description on utilisera les lettres PEG comme abréviation de polyéthylène glycol.

L'art antérieur le plus proche, outre la demande non publiée ci-dessus, semble être le brevet Sandoz EP 0 725 043 mais ce document ne décrit que des polyacides greffés, des oligoalkylèneglycols et des polyalkylèneglycols, dans un rapport de 50/50 en % en poids.

Par ailleurs, un inconvénient majeur de l'art antérieur, autre que la demande non publiée précitée, réside dans la présence d'une chaîne carboxylique, car une telle chaîne confère une

propriété importante de retard de prise. Or, si l'industrie souhaite d'une part augmenter la maniabilité, c'est-à-dire la durée d'utilisation d'un liant, elle ne souhaite d'autre part absolument pas que, au moment choisi pour l'utilisation, la prise soit retardée.

5 La demande non publiée ci-dessus, au nom du Demandeur, a apporté un progrès significatif en proposant un agent de maniabilité qui ne retarderait pas ou pratiquement pas le temps de prise du liant hydraulique.

10 Il subsiste cependant encore un besoin important dans l'industrie considérée pour un agent de maniabilité des mortiers, bétons et autres liants hydrauliques qui présenterait des propriétés encore accrues de maniabilité. On a vu en effet dans la revue de l'art antérieur que les propriétés en cause sont extrêmement sensibles et souvent antagonistes, ce qui rend les progrès difficiles.

15 Il a été découvert selon l'invention que la copolymérisation radicalaire d'au moins un monomère éthylénique à fonction uréthane alkoxy-polyalkylène glycol et plus particulièrement uréthane alkoxy-PEG avec au moins un monomère anionique et au moins un monomère non ionique en présence éventuelle de (méth)acrylate d'alkoxy-PEG et de réticulants apportait de manière surprenante une amélioration sensible de la maniabilité alors que l'art antérieur ne mentionnait nullement la présence de monomères à fonction uréthane alkoxy-polyalkylène glycol et plus particulièrement uréthane alkoxy-PEG.

20 Il a donc été découvert que l'utilisation, avec les mortiers, bétons et autres liants hydrauliques, de copolymères acryliques contenant au moins un monomère à fonction uréthane alkoxy-polyalkylène glycol, aboutissant à la synthèse de polymères hydrosolubles, permet d'augmenter notablement la maniabilité des mortiers, bétons et autres compositions à base de ciment et/ou de plâtre, ces compositions à base de ciment et/ou de plâtre étant plus généralement définies comme composés ou liants hydrauliques. Cette maniabilité se traduit par une augmentation du temps de fluidité du composé hydraulique résultant, permettant une utilisation prolongée dudit
25 composé.

L'invention concerne de nouveaux agents de maniabilité pour les mortiers, bétons et autres liants hydrauliques, caractérisés en ce qu'ils consistent en copolymères obtenus par copolymérisation radicalaire d'au moins un monomère éthylénique uréthane alkoxy-polyalkylène glycol et plus particulièrement uréthane alkoxy-PEG avec au moins un
30 monomère anionique et au moins un monomère non ionique en présence éventuelle de (méth)acrylate d'alkoxy-PEG, ledit PEG (polyéthylène glycol) étant défini par un poids

moléculaire supérieur à 300, ainsi qu'en présence éventuelle de monomères éthyléniques possédant au moins deux doubles liaisons polymérisables, encore appelés réticulants.

L'invention concerne également les liants hydrauliques comme les mortiers, bétons et autres compositions à base de ciment et/ou de plâtre contenant le nouvel agent de maniabilité selon
5 l'invention.

L'invention concerne de plus l'utilisation des liants hydrauliques contenant le nouvel agent de maniabilité dans la construction, le bâtiment, les travaux publics ou encore les ciments pétroliers et les services parapétroliers.

Le copolymère, nouvel agent de maniabilité pour les mortiers, bétons et autres liants
10 hydrauliques selon l'invention est préparé par les procédés connus de la copolymérisation radicalaire en solution, en émulsion ou en suspension, du mélange des monomères précités, en présence d'un système catalytique et d'agents de transfert connus, mis en œuvre selon des quantités appropriées, le poids moléculaire dudit copolymère étant ajusté à l'aide des moyens connus tels que par exemple la température, le taux de catalyseur, la présence ou non d'agents
15 de transfert ou encore tout autre moyen ou combinaison de moyens connus de l'homme de l'art.

Le système catalytique de polymérisation, qui peut varier en quantité en poids entre 0,1 % et 10 % par rapport à la masse totale des monomères, est souhaitablement choisi parmi ceux qui sont hydrosolubles tels que, par exemple, les persulfates de sodium, de potassium, d'ammonium ou encore les peroxydes ou les hydroperoxydes tels que, notamment l'eau oxygénée, et
20 éventuellement mis en œuvre avec un composé réducteur connu tel que notamment le métabisulfite de sodium ou encore les sels métalliques.

L'agent de transfert de chaîne, dont la quantité pondérale peut varier entre 0 % et 5 % en poids par rapport à la masse totale des monomères utilisés est souhaitablement choisi parmi les alkyl-mercaptans tels que, par exemple, l'octanethiol, le décanethiol, le n-dodécane-thiol, le
25 t-dodécane-thiol ou encore parmi l'acide mercapto-propionique, l'acide mercapto-succinique, l'acide thioglycolique ou encore le mercaptoéthanol ou encore les alcools secondaires, certains halogénures d'alkyle ou les sels des acides du phosphore de degré d'oxydation inférieur à 5, ainsi que divers autres additifs connus de l'homme du métier, en tant que limitateur de chaînes.

Dans toute la présente demande, les abréviations utilisées ont la signification suivante :

30 PO₄MAEG = phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol

MAEG = méthacrylate d'éthylène glycol

PEG 350 = polyéthylène glycol de poids moléculaire 350

PEG 750 = polyéthylène glycol de poids moléculaire 750

et par analogie, tout nombre suivant les lettres PEG indique le poids moléculaire dudit PEG

5 AE = acrylate d'éthyle

Acryl = acrylamide

AMA = acide méthacrylique

AA = acide acrylique

TEA = triéthanolamine

10 TDI = toluène diisocyanate

IPDI = isophorone diisocyanate

On polymérise selon la présente invention les monomères suivants :

a) au moins un monomère anionique,

b) au moins un monomère non ionique,

15 c) au moins un monomère éthylénique uréthane alkoxy-polyalkylène glycol appelé parfois monomère spécial uréthane,

d) éventuellement un (méth)acrylate d'alkoxy-PEG,

e) éventuellement un ou des monomères éthyléniques possédant au moins deux doubles liaisons polymérisables et appelés réticulants,

20 le total des monomères a), b), c), d) et e) étant égal à 100 %.

Le ou les monomères anioniques sont choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le phosphate ou phosphonate ou sulfate ou sulfonate d'acrylate ou méthacrylate d'alkylène glycol, l'acide itaconique, l'anhydride maléique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide styrène sulfonique et plus particulièrement choisis

parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol ou encore le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol.

5 Le ou les monomères non ioniques sont choisis parmi l'acrylamide ou le méthacrylamide ou leurs dérivés, les alkyl-esters en C₁ à C₅ des acides acryliques ou méthacryliques, les alkoxy acrylate ou méthacrylate oxyalkylé (le nombre d'oxyde d'alkylène étant compris entre 1 et 5), l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène ou encore l'alphaméthyl-styrène et plus particulièrement parmi l'acrylamide ou l'acrylate d'éthyle.

10 Le ou les monomères uréthane alkoxy-polyalkylène glycol sont choisis parmi les produits de réaction de méthoxy-polyalkylène glycol avec un isocyanate insaturé polymérisable et plus particulièrement parmi les produits de réaction de méthoxy-PEG avec un isocyanate acrylique, méthacrylique, vinylique ou encore allylique.

15 Les nouveaux agents selon l'invention sont donc des produits que l'on peut qualifier de partiellement PUR (polyuréthane) tandis que les composés de la demande de brevet français n° 9808484 non publiée étaient des composés dits « 100 % PUR (polyuréthane) » qui en outre sont non ioniques et obtenus par polycondensation alors que ceux de la présente invention sont obtenus par voie radicalaire et sont partiellement anioniques.

Selon la présente invention, on utilisera au moins 3 % de monomère spécial uréthane.

20 Selon l'invention, les monomères seront utilisés dans les proportions suivantes dans le copolymère :

- pour le monomère a) entre 1 % et 50 % en poids, de préférence entre 5 % et 40 % en poids,
- pour le monomère b) entre 2 % et 65 % en poids, de préférence entre 5 % et 60 % en poids,
- pour le monomère c) entre 3 % et 65 % en poids, de préférence entre 10 % et 50 % en poids,
- pour le monomère d) entre 0 % et 90 % en poids, de préférence entre 0 % et 70 % en poids,
- 25 - pour le monomère e) entre 0 % et 5 % en poids, de préférence entre 0 % et 3 % en poids,

le total des monomères a), b), c), d) et e) étant égal à 100 %.

La présente invention utilise donc le remplacement d'une fonction ester destinée à accrocher le

groupe alkoxy-PEG par un pontage uréthane qui améliore notablement les propriétés de maniabilité, dans les limites ci-dessus des fonctions uréthane dans les copolymères selon l'invention.

Les copolymères selon l'invention peuvent être ou non réticulés.

- 5 S'ils sont réticulés, on pourra utiliser jusqu'à environ 5 % en poids, par rapport à la masse du total des monomères, d'agents réticulants bien connus de l'homme du métier, comme le méthylène-bis-acrylamide ou MBA, le méthylène-bis-méthacrylamide, l'acrylate d'allyle, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates ou TAC, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que notamment le sorbitol, le sucrose ou autre comme le pentaérythritol triallylé, le
- 10 triacrylates de pentaérythritol, le diméthacrylate d'éthylène glycol ou EDMA, le triméthylolpropane triacrylate, les di- ou tri-vinylbenzènes, et composés analogues.

Les copolymères selon l'invention pourront être utilisés soit sous forme salifiée soit sous forme partiellement neutralisée, notamment par les ions sodium, mais aussi valablement par les ions potassium, magnésium, calcium, lithium, ammonium ou triéthanolamine et autres amines.

- 15 L'invention concerne donc aussi ces agents et leurs utilisations.

Pour la fabrication des monomères uréthane alkoxy- polyalkylène glycol, produits de réaction d'alkoxy-polyalkylène glycol avec un isocyanate insaturé polymérisable, on utilisera de préférence comme isocyanate insaturé polymérisable, mais de manière non limitative, le diméthyl isopropényl benzyl isocyanate, le méthacryloyl isocyanate ou encore l'allyl-isocyanate

20 ou encore le produit de réaction d'un diisocyanate tel que, par exemple, le toluène diisocyanate (TDI) ou l'isophorone diisocyanate (IPDI), avec un alcool insaturé polymérisable choisi préférentiellement parmi l'acrylate d'éthylène glycol, le méthacrylate d'éthylène glycol ou l'alcool allylique.

Pour la fabrication des monomères uréthane alkoxy-polyalkylène glycol, on utilisera de

25 préférence, mais de manière non limitative, un alkoxy-polyéthylène glycol, la chaîne alkyle étant choisie parmi les chaînes possédant de 1 à 5 atomes de carbone bien que le groupe méthyle soit préférable, la longueur de la chaîne oxyéthylée est choisie dans la gamme de poids moléculaire compris entre 350 et 5 000 et plus préférentiellement entre 500 et 1 500.

Les copolymères selon l'invention ont un poids moléculaire correspondant à une viscosité

spécifique inférieure à sensiblement 2, de préférence de l'ordre de 0,3 à 1,6, les valeurs supérieures à sensiblement 2 correspondent à des maniabilités médiocres.

La viscosité spécifique du copolymère est symbolisée par la lettre η et est déterminée de la manière suivante :

- 5 On prend une solution de copolymère de façon à obtenir une solution correspondant à 2,5 g de polymère sec neutralisé à la soude et à 50 ml d'une solution d'eau bipermutée. Puis, on mesure, avec un viscosimètre capillaire de constante de Baumé égale à 0,000105 placé dans un bain thermostaté à 25°C, le temps d'écoulement d'un volume donné de la solution précitée contenant le copolymère, ainsi que le temps d'écoulement du même volume de la solution d'eau bipermutée dépourvue du dit copolymère. Il est alors possible de définir la viscosité spécifique η grâce à la relation suivante :
- 10

$$\eta = \frac{\text{(temps d'écoulement de la solution de copolymère)}}{\text{(temps d'écoulement de la solution d'eau bipermutée)}}$$

15

Le tube capillaire est généralement choisi de telle manière que le temps d'écoulement de la solution d'eau bipermutée dépourvue de copolymère soit d'environ 90 à 100 secondes, donnant ainsi des mesures de viscosité spécifique d'une très bonne précision.

- 20 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui va suivre, et en se référant au dessin annexé en figure 1/1. Cette figure 1/1 représente le schéma d'un « maniabilimètre ».

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE 1 :

- 25 Cet exemple concerne la synthèse de différents monomères spéciaux uréthane.

Essai n° 1 :

Dans un réacteur d'un litre muni d'une agitation mécanique, d'un système de chauffage, d'un système de mesure de température, l'ensemble du réacteur étant isolé de l'humidité ambiante, on charge 300 g de méthoxy-PEG 350 contenant moins de 2 000 ppm d'eau.

- 5 Dans un autre réacteur similaire du point de vue de l'équipement, on charge les composés suivants :

Toluène diisocyanate 149,1 g

Alloocimène 0,28 g

Di laurate de dibutyl étain 1,61 g

10 Acétate d'éthyle 258 g

sur lesquels on coule, progressivement en 45 minutes, 111,8 g de méthacrylate d'éthylène glycol.

- 15 On démarre la réaction à 25°C puis la température atteint rapidement 45°C, valeur à laquelle on la stabilise. On effectue alors une cuisson de 45 minutes à cette température puis l'ensemble est coulé, en 20 minutes, sur le méthoxy-PEG préalablement chauffé à 65°C. La coulée terminée, on laisse réagir l'ensemble une heure à 65°C.

On distille ensuite sous vide afin d'éliminer le solvant résiduel.

Le produit obtenu est une pâte jaune pâle dont la teneur en monomère est de 100 %.

Essai n° 2 :

- 20 Dans un réacteur d'un litre muni d'une agitation mécanique, d'un système de chauffage, d'un système de mesure de température, l'ensemble du réacteur étant isolé de l'humidité ambiante, on charge 300 g de méthoxy-PEG 500 contenant moins de 2 000 ppm d'eau.

Dans un autre réacteur similaire du point de vue de l'équipement, mais d'un volume de 500 ml, on charge les composés suivants :

25 Toluène diisocyanate 104,4 g

Alloocimène	0,2 g
Di laurate de dibutyl étain	1,13 g
Acétate d'éthyle	180 g

sur lesquels on coule, progressivement en 45 minutes, 78 g de méthacrylate d'éthylène glycol.

- 5 On démarre la réaction à 25°C puis la température atteint rapidement 45°C, valeur à laquelle on la stabilise. On effectue alors une cuisson de 45 minutes à cette température puis l'ensemble est coulé, en 20 minutes, sur le méthoxy-PEG préalablement chauffé à 65°C. La coulée terminée, on laisse réagir l'ensemble une heure à 65°C.

On distille ensuite sous vide afin d'éliminer le solvant résiduel.

- 10 Le produit obtenu est une pâte jaune pâle dont la teneur en monomère est de 100 %.

Essai n° 3 :

Dans un réacteur d'un litre muni d'une agitation mécanique, d'un système de chauffage, d'un système de mesure de température, l'ensemble du réacteur étant isolé de l'humidité ambiante, on charge 300 g de méthoxy-PEG 750 contenant moins de 2 000 ppm d'eau.

- 15 Dans un autre réacteur similaire du point de vue de l'équipement, mais d'un volume de 500 ml, on charge les composés suivants :

Toluène diisocyanate	69,4 g
Alloocimène	0,13 g
Di laurate de dibutyl étain	0,75 g
Acétate d'éthyle	120 g

sur lesquels on coule, progressivement en 45 minutes, 52,0 g de méthacrylate d'éthylène glycol.

On démarre la réaction à 25°C puis la température atteint rapidement 45°C, valeur à laquelle on la stabilise. On effectue alors une cuisson de 45 minutes à cette température puis l'ensemble est coulé, en 20 minutes, sur le méthoxy-PEG préalablement chauffé à 65°C. La coulée terminée on

25 laisse réagir l'ensemble une heure à 65°C.

On distille ensuite sous vide afin d'éliminer le solvant résiduel.

Le produit obtenu est une pâte jaune pâle dont la teneur en monomère est de 100 %.

Essai n° 4 :

5 Dans un réacteur d'un litre muni d'une agitation mécanique, d'un système de chauffage, d'un système de mesure de température, l'ensemble du réacteur étant isolé de l'humidité ambiante, on charge 300 g de méthoxy-PEG 1100 contenant moins de 2 000 ppm d'eau.

Dans un autre réacteur similaire du point de vue de l'équipement, mais d'un volume de 250 ml, on charge les composés suivants :

	Toluène diisocyanate	47,45 g
10	Alloocimène	0,09 g
	Di laurate de dibutyl étain	0,51 g
	Acétate d'éthyle	81,60 g

sur lesquels on coule, progressivement en 45 minutes, 35,36 g de méthacrylate d'éthylène glycol.

15 On démarre la réaction à 25°C puis la température atteint rapidement 45°C, valeur à laquelle on la stabilise. On effectue alors une cuisson de 45 minutes à cette température puis l'ensemble est coulé, en 20 minutes, sur le méthoxy-PEG préalablement chauffé à 65°C. La coulée terminée, on laisse réagir l'ensemble une heure à 65°C.

On distille ensuite sous vide afin d'éliminer le solvant résiduel.

20 Le produit obtenu est une pâte jaune pâle dont la teneur en monomère est de 100 %.

Essai n° 5 :

Dans un réacteur d'un litre muni d'une agitation mécanique, d'un système de chauffage, d'un système de mesure de température, l'ensemble du réacteur étant isolé de l'humidité ambiante, on charge 300 g de méthoxy-PEG 1800 contenant moins de 2 000 ppm d'eau.

25 Dans un autre réacteur similaire du point de vue de l'équipement, mais d'un volume de 250 ml,

on charge les composés suivants :

	Toluène diisocyanate	29,00 g
	Alloocimène	0,06 g
	Di laurate de dibutyl étain	0,32 g
5	Acétate d'éthyle	50,40 g

sur lesquels on coule, progressivement en 45 minutes, 21,84 g de méthacrylate d'éthylène glycol.

On démarre la réaction à 25° C puis la température atteint rapidement 45°C, valeur à laquelle on la stabilise. On effectue alors une cuisson de 45 minutes à cette température puis l'ensemble est coulé, en 20 minutes, sur le méthoxy-PEG préalablement chauffé à 65°C. La coulée terminée, on laisse réagir l'ensemble une heure à 65°C.

On distille ensuite sous vide afin d'éliminer le solvant résiduel.

Le produit obtenu est une pâte jaune pâle, solide à température ambiante, dont la teneur en monomère est de 100 %.

15 Essai n° 6 :

Dans un réacteur d'un litre muni d'une agitation mécanique, d'un système de chauffage, d'un système de mesure de température, l'ensemble du réacteur étant isolé de l'humidité ambiante, on charge 600 g de méthoxy-PEG 5000 contenant moins de 2 000 ppm d'eau.

20 Dans un autre réacteur similaire du point de vue de l'équipement, mais d'un volume de 250 ml, on charge les composés suivants :

	Toluène diisocyanate	20,90 g
	Alloocimène	0,04 g
	Di laurate de dibutyl étain	0,23 g
	Acétate d'éthyle	36,00 g

25 sur lesquels on coule, progressivement en 45 minutes, 15,6 g de méthacrylate d'éthylène glycol.

On démarre la réaction à 25°C puis la température atteint rapidement 45°C, valeur à laquelle on la stabilise. On effectue alors une cuisson de 45 minutes à cette température puis l'ensemble est coulé, en 20 minutes, sur le méthoxy-PEG préalablement chauffé à 75°C. La coulée terminée, on laisse réagir l'ensemble une heure à 75°C.

5 On distille ensuite sous vide afin d'éliminer le solvant résiduel.

Le produit obtenu est une pâte jaune pâle, solide à température ambiante, dont la teneur en monomère est de 100 %.

Essai n° 7 :

10 Dans un réacteur d'un litre muni d'une agitation mécanique, d'un système de chauffage, d'un système de mesure de température, l'ensemble du réacteur étant isolé de l'humidité ambiante, on charge 300 g de méthoxy-PEG 750 contenant moins de 2 000 ppm d'eau.

Dans un autre réacteur similaire du point de vue de l'équipement, mais d'un volume de 500 ml, on charge les composés suivants :

	Toluène diisocyanate	69,4 g
15	Alloocimène	0,13 g
	Di laurate de dibutyl étain	0,75 g
	Acétate d'éthyle	120 g

sur lesquels on coule, progressivement en 45 minutes, 23,2 g d'alcool allylique.

20 On démarre la réaction à 25°C puis la température atteint rapidement 45°C, valeur à laquelle on la stabilise. On effectue alors une cuisson de 45 minutes à cette température puis l'ensemble est coulé, en 20 minutes, sur le méthoxy-PEG préalablement chauffé à 65°C. La coulée terminée, on laisse réagir l'ensemble une heure à 65°C.

On distille ensuite sous vide afin d'éliminer le solvant résiduel.

Le produit obtenu est une pâte jaune pâle dont la teneur en monomère est de 100 %.

25 Essai n° 8 :

Dans un réacteur d'un litre muni d'une agitation mécanique, d'un système de chauffage, d'un système de mesure de température, l'ensemble du réacteur étant isolé de l'humidité ambiante, on charge 300 g de méthoxy-PEG 750 contenant moins de 2 000 ppm d'eau.

5 Dans un autre réacteur similaire du point de vue de l'équipement, mais d'un volume de 500 ml, on charge les composés suivants :

IPDI	88,66 g
Alloocimène	0,13 g
Di laurate de dibutyl étain	0,75 g
Acétate d'éthyle	120 g

10 sur lesquels on coule, progressivement en 45 minutes, 52,0 g de méthacrylate d'éthylène glycol.

On démarre la réaction à 25°C puis la température atteint rapidement 45°C, valeur à laquelle on la stabilise. On effectue alors une cuisson de 45 minutes à cette température puis l'ensemble est coulé, en 20 minutes, sur le méthoxy-PEG préalablement chauffé à 65°C. La coulée terminée, on laisse réagir l'ensemble une heure à 65°C.

15 On distille ensuite sous vide afin d'éliminer le solvant résiduel.

Le produit obtenu est une pâte jaune pâle dont la teneur en monomère est de 100 %.

Essai n° 9 :

20 Dans un réacteur d'un litre muni d'une agitation mécanique, d'un système de chauffage, d'un système de mesure de température, l'ensemble du réacteur étant isolé de l'humidité ambiante, on charge 300 g de méthoxy-PEG 750 contenant moins de 2 000 ppm d'eau.

Dans un autre réacteur similaire du point de vue de l'équipement, mais d'un volume de 500 ml, on charge les composés suivants :

Toluène diisocyanate	69,4 g
Alloocimène	0,13 g
25 Di laurate de dibutyl étain	0,75 g

Acétate d'éthyle 120 g

sur lesquels on coule, progressivement en 45 minutes, 46,4 g d'acrylate d'éthylène glycol.

On démarre la réaction à 25°C puis la température atteint rapidement 45°C, valeur à laquelle on la stabilise. On effectue alors une cuisson de 45 minutes à cette température puis l'ensemble est
5 coulé, en 20 minutes, sur le méthoxy-PEG préalablement chauffé à 65°C. La coulée terminée, on laisse réagir l'ensemble une heure à 65°C.

On distille ensuite sous vide afin d'éliminer le solvant résiduel.

Le produit obtenu est une pâte jaune pâle dont la teneur en monomère est de 100 %.

EXEMPLE 2 :

10 Cet exemple concerne la fabrication d'un mortier avec différents agents et la détermination de l'efficacité de chacun des polymères de l'exemple 2 testés comme agent de maniabilité.

Pour ce faire, pour tous les essais (essais n° 10 à n° 47) on fabrique le mortier selon le mode opératoire suivant :

15 On pèse 1890 g de sable CEN EN 196-1 conforme à la norme ISO 679 dans le bol inox d'un mélangeur planétaire et on introduit, en pluie sous agitation à 45 tours par minute (T/min) et en 30 secondes 630 g de ciment CEM 1 52,5 R. L'agitation est alors poursuivie pendant 30 secondes supplémentaires.

20 Puis le mélange, constitué de 315 g d'eau ordinaire (Rapport Eau/Ciment = 0,5) et de 0,16 % en poids sec d'agent de maniabilité à tester par rapport au ciment sec, est ensuite coulé en 30 secondes sous la même agitation.

Le mortier alors obtenu est ensuite agité pendant 2 minutes à 85 T/min.

Sur le mortier ainsi réalisé, on procède pour chacun des essais, à la mesure de maniabilité.

25 Pour cette mesure, le test est démarré à la fin des 2 minutes d'agitation en remplissant le vibreur V (SINEX Type VS 130) avec le mortier (1) précédemment réalisé (Figure 1/1 (a)) et en mesurant la durée d'écoulement, après enlèvement de la cloison A, sous vibration, au temps T (voir Figure 1/1 (b)) jusqu'au repère en encoche placé dans la paroi verticale B (voir Figure 1/1 (b)).

Cette mesure est répétée toutes les 15 minutes ou plus jusqu'à ce que la durée d'écoulement atteigne 30 secondes. La valeur de maniabilité obtenue et dite maniabilité à 30 secondes correspond au temps écoulé depuis la fabrication du mortier jusqu'au moment où la durée d'écoulement du mortier dans le vibreur atteint 30 secondes. Le produit est d'autant meilleur qu'il s'écoule rapidement et qu'il conserve cette aptitude à l'écoulement le plus longtemps possible, c'est-à-dire qu'il est d'autant meilleur que la valeur de maniabilité est la plus élevée.

Comme on le sait, une action de fluidification est possible avec de la mousse. Pour les essais, on cherchera donc à ne pas produire de mousse afin de ne pas fausser les résultats de maniabilité.

Dans certains cas, un ajout d'antimousse permettra d'éliminer l'effet fluidifiant de la mousse.

Quand aucune mousse ne se forme, aucun antimousse n'a été utilisé.

Essai n° 10 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre l'agent de maniabilité commercialisé par la société Mapei sous le nom Mapefluid X404.

Essai n° 11 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre l'agent de maniabilité commercialisé par la société MBT sous le nom Glenium 51.

Essai n° 12 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de composition pondérale en monomère égale à 24,1 % d'acrylamide, 24,1 % d'acide acrylique, 4,9 % d'acide méthacrylique et 46,9 % de méthacrylate de méthoxy-PEG 750.

Essai n° 13 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,37 et de composition pondérale en monomère égale à 43,2 % d'acrylamide, 13,5 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, 9,7 % d'acrylate d'éthyle et 33,6 % de monomère de l'essai n° 3.

Essai n° 14 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,39 et de composition pondérale en monomère égale à 34,6 % d'acrylamide, 13,5 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, 11,6 % d'acrylate d'éthyle et 40,3 % de monomère de l'essai n° 3.

5 Essai n° 15 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,36 et de composition pondérale en monomère égale à 51,9 % d'acrylamide, 13,5 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, 7,7 % d'acrylate d'éthyle et 26,9 % de monomère de l'essai n° 3.

10 Essai n° 16 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,52 et de composition pondérale en monomère égale à 34,6 % d'acrylamide, 13,5 % d'acide méthacrylique, 11,6 % d'acrylate d'éthyle et 40,3 % de monomère de l'essai n° 3.

15 Essai n° 17 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,68 et de composition pondérale en monomère égale à 24,1 % d'acrylamide, 24,0 % d'acide méthacrylique, 11,6 % d'acrylate d'éthyle et 40,3 % de monomère de l'essai n° 3.

20 Essai n° 18 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,705 et de composition pondérale en monomère égale à 12,0 % d'acrylamide, 36,1 % d'acide méthacrylique, 11,6 % d'acrylate d'éthyle et 40,3 % de monomère de l'essai n° 3.

25 Essai n° 19 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,55 et de composition pondérale en monomère égale à 24,1 % d'acrylamide, 24,0 % d'acide méthacrylique, 11,6 % d'acrylate d'éthyle et 40,3 % de monomère

de l'essai n° 3.

Essai n° 20 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,61 et de composition pondérale en monomère égale à 24,1 %
5 d'acrylamide, 24,0 % d'acide méthacrylique, 11,6 % d'acrylate d'éthyle et 40,3 % de monomère de l'essai n° 3.

Essai n° 21 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère de même composition
10 monomérique que le précédent et de même poids moléculaire, mais neutralisé à 100 % par de la potasse.

Essai n° 22 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère de même composition
monomérique que le précédent et de même poids moléculaire, mais neutralisé à 100 % par de
l'hydroxyde de magnésium.

15 Essai n° 23 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère de même composition
monomérique que le précédent et de même poids moléculaire, mais neutralisé à 100 % par de
l'ammoniaque.

Essai n° 24 :

20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère de même composition
monomérique que le précédent et de même poids moléculaire, mais neutralisé à 100 % par de la
chaux.

Essai n° 25 :

25 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère de même composition
monomérique que le précédent et de même poids moléculaire, mais neutralisé à 100 % par de
l'hydroxyde de lithium.

Essai n° 26 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 1,93 et de composition pondérale en monomère égale à 18,6 % d'acide méthacrylique, 62,6 % de méthacrylate de méthoxy-PEG 750, 4,2 % d'acrylate d'éthyle
5 et 14,6 % de monomère de l'essai n° 3.

Essai n° 27 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,52 et de composition pondérale en monomère égale à 24,1 % d'acrylamide, 24,0 % d'acide acrylique, 28,5 % de monomère de l'essai n° 4, 6,1 % d'acrylate
10 d'éthyle et 17,3 % de méthoxy- 2 moles d'oxyde d'éthylène acrylate encore appelé acrylate de diéthylène glycol méthoxy.

Essai n° 28 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,50 et de composition pondérale en monomère égale à 24,1 % d'acrylamide, 24,0 % d'acide acrylique, 21,4 % de monomère de l'essai n° 4, 4,6 % d'acrylate
15 d'éthyle et 25,9 % de méthoxy- 2 moles d'oxyde d'éthylène acrylate.

Essai n° 29 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,53 et de composition pondérale en monomère égale à 24,1 % d'acrylamide, 24,0 % d'acide acrylique, 36,4 % de monomère de l'essai n° 4, 7,7 % d'acrylate
20 d'éthyle et 7,8 % de méthoxy- 2 moles d'oxyde d'éthylène acrylate.

Essai n° 30 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,73 et de composition pondérale en monomère égale à 48,1 % d'acide méthacrylique, 40,3 % de monomère de l'essai n° 3 et 11,6 % d'acrylate d'éthyle.
25

Essai n° 31 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude,

de viscosité spécifique égale à 0,59 et de composition pondérale en monomère égale à 48,1 % d'acide méthacrylique, 40,3 % de monomère de l'essai n° 3 et 11,6 % d'acrylate d'éthyle.

Essai n° 32 :

5 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,40 et de composition pondérale en monomère égale à 24,1 % d'acrylamide, 24,0 % d'acide acrylique, 40,3 % de monomère de l'essai n° 3 et 11,6 % d'acrylate d'éthyle.

Essai n° 33 :

10 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,54 et de composition pondérale en monomère égale à 24,1 % d'acrylamide, 24,0 % d'acide acrylique, 40,3 % de monomère de l'essai n° 3 et 11,6 % d'acrylate d'éthyle.

Essai n° 34 :

15 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,59 et de composition pondérale en monomère égale à 24,1 % d'acrylamide, 24,0 % d'acide acrylique, 40,3 % de monomère de l'essai n° 3 et 11,6 % d'acrylate d'éthyle.

Essai n° 35:

20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,65 et de composition pondérale en monomère égale à 24,1 % d'acrylamide, 24,0 % d'acide acrylique, 51,9 % de monomère de l'essai n° 5.

Essai n° 36 :

25 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,57 et de composition pondérale en monomère égale à 24,1 % d'acrylamide, 24,0 % d'acide acrylique, 42,8 % de monomère de l'essai n° 4 et 9,1 % d'acrylate d'éthyle.

Essai n° 37 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,96 et de composition pondérale en monomère égale à 24,1 % d'acrylamide, 24,0 % d'acide acrylique, 49,0 % de monomère de l'essai n° 6 et 2,9 % d'acrylate d'éthyle.

5 Essai n° 38 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,63 et de composition pondérale en monomère égale à 24,1 % d'acrylamide, 12,1 % d'acrylate d'éthyle, 24,0 % d'acide méthacrylique et 39,8 % de monomère de l'essai n° 8.

10 Essai n° 39 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,60 et de composition pondérale en monomère égale à 24,1 % d'acrylamide, 12,1 % d'acrylate d'éthyle, 24,0 % d'acide méthacrylique et 39,8 % de monomère de l'essai n° 7.

15 Essai n° 40 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,605 et de composition pondérale en monomère égale à 24,1 % d'acrylamide, 11,6 % d'acrylate d'éthyle, 24,0 % d'acide méthacrylique et 40,3 % de monomère de l'essai n° 9.

20 Essai n° 41 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,80 et de composition pondérale en monomère égale à 13,5 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, 26,0 % d'acrylate d'éthyle et 60,5 % de monomère de l'essai n° 2.

25 Essai n° 42 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,70 et de composition pondérale en monomère égale à 51,9 %

d'acrylamide, 13,5 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, 6,7 % d'acrylate d'éthyle, 26,9 % de monomère de l'essai n° 3 et 1 % de réticulant EDMA.

Essai n° 43 :

5 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 1,6 et de composition pondérale en monomère égale à 15,0 % d'acide méthacrylique, 70,0 % de méthacrylate de méthoxy-PEG 750, 3,3 % d'acrylate d'éthyle et 11,7 % de monomère de l'essai n° 3.

Essai n° 44 :

10 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 1,5 et de composition pondérale en monomère égale à 15,0 % d'acide méthacrylique, 75,0 % de méthacrylate de méthoxy-PEG 750, 2,2 % d'acrylate d'éthyle et 7,8 % de monomère de l'essai n° 3.

Essai n° 45 :

15 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 1,74 et de composition pondérale en monomère égale à 40 % d'acide méthacrylique, 40,0 % de méthacrylate de méthoxy-PEG 750, 4,4 % d'acrylate d'éthyle et 15,6 % de monomère de l'essai n° 3.

Essai n° 46 :

20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 1,14 et de composition pondérale en monomère égale à 12 % d'acide méthacrylique, 80,0 % de méthacrylate de méthoxy-PEG 750, 2,0 % d'acrylate d'éthyle et 6,0 % de monomère de l'essai n° 3.

Essai n° 47 :

25 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,41 et de composition pondérale en monomère égale à 13,0 % d'acide méthacrylique, 61,7 % de méthacrylate de méthoxy-PEG 750, 5,0 % d'acrylate d'éthyle et 20,3 % de monomère de l'essai n° 1.

Les résultats des valeurs de maniabilité à 30 secondes des différents essais obtenus par la mise du mode opératoire précédemment décrit sont rassemblés dans les tableaux I, I.bis et I.ter suivants :

TABLEAU I

	Essai n°	Maniabilité à 30 sec. en min.
Art antérieur	10	182
Art antérieur	11	200
Art antérieur	12	177
Invention	13	258
Invention	14	238
Invention	15	225
Invention	16	233
Invention	17	241
Invention	18	207
Invention	19	228
Invention	20	240
Invention	21	202
Invention	22	220
Invention	23	200
Invention	24	210
Invention	25	215

TABLEAU I.bis

	Essai n°	Maniabilité à 30 sec. en min.
Invention	26	208
Invention	27	200
Invention	28	226
Invention	29	250
Invention	30	200
Invention	31	215
Invention	32	215
Invention	33	231
Invention	34	215
Invention	35	210
Invention	36	215
Invention	37	*200
Invention	38	269
Invention	39	210
Invention	40	210
Invention	41	200
Invention	42	225

TABLEAU I.ter

	Essai n°	Maniabilité à 30 sec. en min.
Invention	43	230
Invention	44	225
Invention	45	210
Invention	46	230
Invention	47	220

Les résultats obtenus dans les essais n° 13 à n° 47 selon l'invention montrent l'augmentation notable des propriétés de maniabilité, et notamment qu'une caractéristique apportée par l'invention est une mesure de maniabilité supérieure ou égale à 200 minutes.

EXEMPLE 3 :

Cet exemple illustre la variation de la quantité d'agent de maniabilité.

Essai n° 48 :

10 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre l'agent de maniabilité de l'essai n° 13 à raison de 0,1 % en poids sec de l'agent de maniabilité par rapport au poids sec de ciment.

La valeur de maniabilité, mesurée avec le même mode opératoire que celui décrit dans les essais précédents, est égale à 200 minutes.

Essai n° 49 :

15 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre l'agent de maniabilité de l'essai n° 13 à raison de 0,25 % en poids sec de l'agent de maniabilité par rapport au poids sec de ciment.

La valeur de maniabilité, mesurée avec le même mode opératoire que celui décrit dans les essais précédents, est égale à 250 minutes.

Ces deux essais permettent de constater que l'agent de maniabilité selon l'invention peut être mis en œuvre en quantité allant de 0,1 % à 0,3 % en poids sec par rapport au poids sec de ciment.

5

EXEMPLE 4 :

Cet exemple concerne la fabrication d'un mortier dans le domaine des ciments pétroliers et la détermination de l'efficacité d'un polymère de l'exemple 2 testé comme agent de maniabilité.

10 Pour ce faire, pour les deux essais (essais n° 50 et 51) on fabrique le mortier selon le mode opératoire suivant :

On pèse 1 890 g de sable CEN EN 196-1 conforme à la norme ISO 679 dans le bol inox d'un mélangeur planétaire et on introduit, en pluie sous agitation à 45 tours par minute (T/min) et en 30 secondes 630 g de ciment CEM 1 52,5 R. L'agitation est alors poursuivie pendant 30 secondes supplémentaires.

15

Puis le mélange, constitué de 315 g d'eau de mer (Rapport Eau/Ciment = 0,5) et de 0,16 % en poids sec d'agent de maniabilité à tester par rapport au ciment sec, est ensuite coulé en 30 secondes sous la même agitation.

L'eau de mer utilisée a pour composition en poids pour 1 litre d'eau de mer :

20	NaCl	= 44,05 g
	KCl	= 0,67 g
	MgCl ₂ , 6H ₂ O	= 4,66 g
	MgSO ₄ , 7H ₂ O	= 6,29 g
	CaCl ₂ , 2H ₂ O	= 1,36 g
25	NaHCO ₃	= 0,18 g
	H ₂ O bipermutée	= q.s.p. 1 l

Le mortier obtenu est ensuite agité pendant 2 minutes à 85 T/min.

Sur le mortier ainsi réalisé, on procède pour chacun des essais, à la mesure de maniabilité.

Pour cette mesure, le test est mis en œuvre dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que ceux de l'exemple 2.

5 Essai n° 50 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un lignosulfonate commercialisé par la société AVBN. La valeur de la maniabilité à 30 secondes est égale à 85 minutes.

Essai n° 51 :

10 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le même copolymère que celui utilisé dans l'essai n° 20. La valeur de la maniabilité à 30 secondes est égale à 210 minutes.

Le résultat obtenu dans l'essai n° 51 selon l'invention montre l'augmentation notable des propriétés de maniabilité dans le domaine des ciments pétroliers.

REVENDICATIONS

- 1- Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, caractérisés en ce qu'ils consistent en copolymères obtenus par copolymérisation radicalaire d'au moins un monomère éthylénique uréthane alkoxy-polyalkylène glycol avec au moins un monomère anionique et au moins un monomère non ionique en présence éventuelle de méthacrylate ou acrylate d'alkoxy-PEG et d'un ou plusieurs monomères éthyléniques possédant au moins deux doubles liaisons polymérisables.
- 2- Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent :
- a) entre 1 % et 50 % en poids, d'un ou plusieurs monomères anioniques,
 - b) entre 2 % et 65 % en poids, d'un ou plusieurs monomères non ioniques,
 - c) entre 3 % et 65 % en poids, d'un monomère éthylénique uréthane alkoxy-polyalkylène glycol,
 - d) entre 0 % et 90 % en poids, d'un acrylate ou méthacrylate d'alkoxy-PEG,
 - e) entre 0 % et 5 % en poids, d'un réticulant,
- le total des monomères a), b), c), d) et e) étant égal à 100 %.
- 3- Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon la revendication 2, caractérisés en ce qu'ils contiennent :
- a) entre 5 % et 40 % en poids, d'un ou plusieurs monomères anioniques,
 - b) entre 5 % et 60 % en poids, d'un ou plusieurs monomères non ioniques,
 - c) entre 10 % et 50 % en poids, d'un monomère éthylénique uréthane alkoxy-polyalkylène glycol,
 - d) entre 0 % et 70 % en poids, d'un acrylate ou méthacrylate d'alkoxy-PEG,
 - e) entre 0 % et 3 % en poids, d'un réticulant,

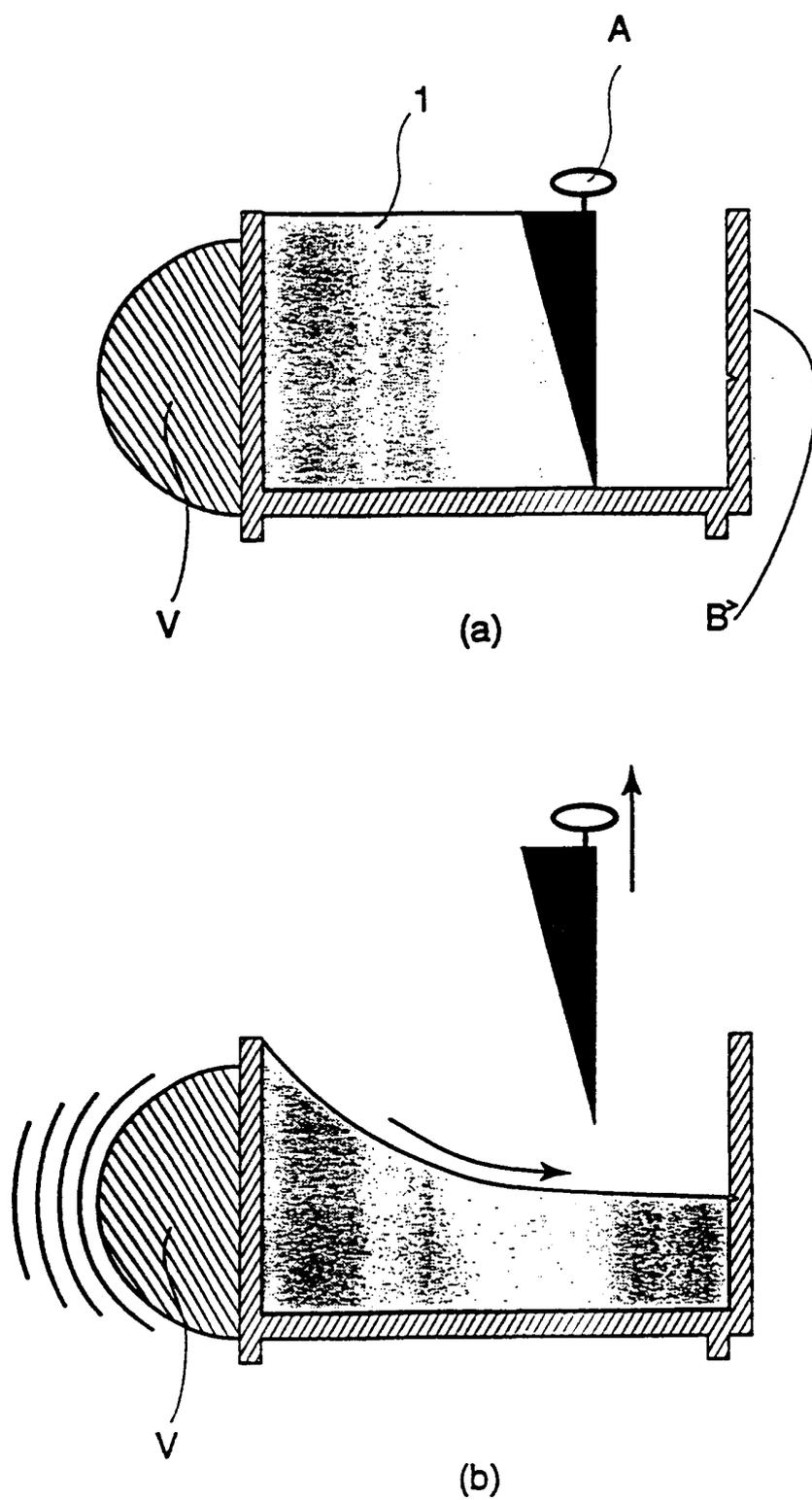
le total des monomères a), b), c), d) et e) étant égal à 100 %.

- 4- Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que le ou les monomères anioniques sont choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le phosphate ou phosphonate ou sulfate ou sulfonate d'acrylate ou méthacrylate d'alkylène glycol, l'acide itaconique, l'anhydride maléique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide styrène sulfonique et plus particulièrement choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol ou encore le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol.
- 5- Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que le ou les monomères non ioniques sont choisis parmi l'acrylamide ou le méthacrylamide ou leurs dérivés, les alkyl-esters en C₁ à C₅ des acides acryliques ou méthacryliques, les alkoxy acrylate ou méthacrylate oxyalkylé (le nombre d'oxyde d'alkylène étant compris entre 1 et 5), l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène ou encore l'alphaméthyl-styrène et plus particulièrement parmi l'acrylamide ou l'acrylate d'éthyle.
- 6- Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que le ou les monomères uréthane alkoxy-polyalkylène glycol sont choisis parmi les produits de réaction d'alkoxy-polyalkylène glycol et plus particulièrement de méthoxy-polyéthylène glycol avec un isocyanate insaturé polymérisable.
- 7- Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon la revendication 6, caractérisés en ce que l'isocyanate insaturé polymérisable est choisi parmi un isocyanate acrylique ou un isocyanate méthacrylique ou un isocyanate vinylique ou allylique.
- 8- Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon la revendication 7, caractérisés en ce que l'isocyanate insaturé polymérisable est choisi parmi le diméthyl isopropenyl benzyl isocyanate, le méthacryloyl isocyanate ou encore l'allylisocyanate.
- 9- Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon la revendication 7, caractérisés en ce que l'isocyanate insaturé polymérisable est le produit de la réaction d'un alcool insaturé polymérisable avec un diisocyanate.

- 10- Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon la revendication 9, caractérisés en ce que le diisocyanate est choisi parmi le toluène diisocyanate ou l'isophorone diisocyanate.
- 5 11- Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon la revendication 9, caractérisés en ce que l'alcool insaturé polymérisable est choisi parmi l'acrylate d'éthylène glycol, le méthacrylate d'éthylène glycol ou encore l'alcool allylique.
- 10 12- Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, caractérisés en ce que le ou les monomères uréthane alkoxy-polyalkylène glycol sont choisis parmi le ou les monomères uréthane alkoxy-polyéthylène glycol et plus particulièrement parmi le ou les monomères uréthane méthoxy-polyéthylène glycol.
- 15 13- Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon la revendication 12, caractérisés en ce que le méthoxy-polyéthylène glycol a un poids moléculaire compris entre 350 et 5 000.
- 15 14- Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon la revendication 13, caractérisés en ce que le méthoxy-polyéthylène glycol a un poids moléculaire compris entre 500 et 1 500.
- 20 15- Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisés en ce que le ou les monomères éthyléniques possédant au moins deux doubles liaisons polymérisables sont choisis parmi le méthylène-bis-acrylamide ou MBA, le méthylène-bis-méthacrylamide, l'acrylate d'allyle, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates ou TAC, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le sorbitol, le sucrose ou encore parmi le pentaérythritol triallylé, les triacrylates de pentaérythritol, le diméthacrylate d'éthylène glycol ou EDMA, le 25 triméthylolpropane triacrylate, les di- ou tri-vinylbenzènes.
- 16- Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisés en ce qu'ils possèdent une viscosité spécifique inférieure à 2 et préférentiellement comprise entre 0,3 et 1,6.
- 30 17- Utilisation de copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 comme agent de maniabilité pour les liants hydrauliques.

- 18- Liants hydrauliques comme les bétons, mortiers, mélanges à base de ciment et/ou de plâtre, caractérisés en ce qu'ils contiennent un agent de maniabilité selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.
- 5 19- Liants hydrauliques comme les bétons, mortiers, mélanges à base de ciment et/ou de plâtre, caractérisés en ce qu'ils contiennent entre 0,1 % et 0,3 % en poids sec par rapport au poids sec de ciment et/ou de plâtre, d'un agent de maniabilité selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.
- 20- Application des liants hydrauliques selon la revendication 18 ou 19 dans la construction, le bâtiment, les travaux publics ou encore les ciments pétroliers et les services parapétroliers.

FIGURE 1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. onal Application No

PCT/FR 00/01081

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C04B24/32 C04B24/28 C04B24/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 870 784 A (CEMENT INTELLECTUAL PROPERTY L) 14 October 1998 (1998-10-14) page 2, line 5 - line 9; examples 2,6-9,11,12,14 claims 1,2	1,4,17,18,20
A	US 5 725 654 A (ZHOU XINHAU ET AL) 10 March 1998 (1998-03-10) the whole document	1,4,6-8,17-20
A	EP 0 725 043 A (SANDOZ LTD ;SANDOZ AG (DE)) 7 August 1996 (1996-08-07) cited in the application the whole document	1,4,5,17,18,20
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

7 August 2000

14/08/2000

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 00/01081

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 753 488 A (SANDOZ LTD ;NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)) 15 January 1997 (1997-01-15) cited in the application the whole document -----	1,4, 17-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int. lonal Application No PCT/FR 00/01081
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0870784 A	14-10-1998	AT 404730 B	25-02-1999
		AT 57997 A	15-06-1998
		AU 6068998 A	08-10-1998
		CA 2234210 A	07-10-1998
		CZ 9800738 A	14-10-1998
		SK 40598 A	14-02-2000
		US 6043329 A	28-03-2000
US 5725654 A	10-03-1998	AU 7766698 A	21-12-1998
		WO 9855421 A	10-12-1998
		EP 0986522 A	22-03-2000
EP 0725043 A	07-08-1996	JP 8268741 A	15-10-1996
		US 5660626 A	26-08-1997
EP 0753488 A	15-01-1997	AU 701940 B	11-02-1999
		AU 6051696 A	23-01-1997
		CA 2180989 A	14-01-1997
		JP 9086990 A	31-03-1997
		SG 50742 A	20-07-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den. e Internationale No

PCT/FR 00/01081

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 7 C04B24/32 C04B24/28 C04B24/26

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 870 784 A (CEMENT INTELLECTUAL PROPERTY L) 14 octobre 1998 (1998-10-14) page 2, ligne 5 - ligne 9; exemples 2,6-9,11,12,14 revendications 1,2 ---	1,4,17, 18,20
A	US 5 725 654 A (ZHOU XINHAU ET AL) 10 mars 1998 (1998-03-10) le document en entier ---	1,4,6-8, 17-20
A	EP 0 725 043 A (SANDOZ LTD ;SANDOZ AG (DE)) 7 août 1996 (1996-08-07) cité dans la demande le document en entier ---	1,4,5, 17,18,20
	-/--	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 août 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/08/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Puetz, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den e Internationale No
PCT/FR 00/01081

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP 0 753 488 A (SANDOZ LTD ;NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)) 15 janvier 1997 (1997-01-15) cité dans la demande le document en entier -----</p>	<p>1,4, 17-20</p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den . e Internationale No
PCT/FR 00/01081

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0870784 A	14-10-1998	AT 404730 B	25-02-1999
		AT 57997 A	15-06-1998
		AU 6068998 A	08-10-1998
		CA 2234210 A	07-10-1998
		CZ 9800738 A	14-10-1998
		SK 40598 A	14-02-2000
		US 6043329 A	28-03-2000
US 5725654 A	10-03-1998	AU 7766698 A	21-12-1998
		WO 9855421 A	10-12-1998
		EP 0986522 A	22-03-2000
EP 0725043 A	07-08-1996	JP 8268741 A	15-10-1996
		US 5660626 A	26-08-1997
EP 0753488 A	15-01-1997	AU 701940 B	11-02-1999
		AU 6051696 A	23-01-1997
		CA 2180989 A	14-01-1997
		JP 9086990 A	31-03-1997
		SG 50742 A	20-07-1998