

Señor

SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. _____ S. _____

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00030380 00000001

Folios: 53

Fecha (AMD): 2000-06-08 16:38:42

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 329 COMPLETEN

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Re: P1.-COATEX S.A.-Solicitud de Patente de Invención para
"AGENTES NOVEDOSOS DEL TIPO COPOLIMERO
ACRILICO BASADO EN URETANO PARA MEJORAR LA
TRABAJABILIDAD DE LIGANTES HIDRAULICOS, UN
METODO PARA PREPARAR DICHOS AGENTES, LOS
LIGANTES QUE LOS CONTIENEN, Y SUS USOS".- Clase
C.04.- Expediente número 00-030.380.-

1. Me refiero a mi solicitud arriba nombrada de fecha 27 de Abril de 2000.

2. Anexos me permito presentar a usted:

(1) Nuevas páginas 4, 5, 6, 7, 9, 10, 26, 43, 45, 46, 47, 48 y 49 de la descripción y las reivindicaciones en las cuales se han corregido algunos errores de traducción, como a continuación se explica:

(a) En la página 4, párrafo 2, se ha reemplazado la expresión "alcalino-tierra" por la expresión correcta "alcalino-térreo".

(b) En la página 4, párrafo 3, se ha reemplazado la expresión "un aditivo hidráulico para cemento" por la expresión correcta "un aditivo para cemento hidráulico".

(c) En la página 6, párrafo 1, línea 3, se ha reemplazado la expresión "polidispersidad diferentes" por la expresión correcta "polidispersidad diferente".

- (d) En la página 6, párrafo 2, línea 6, se ha reemplazado la expresión "un ligante hidráulico o compuesto" por la expresión correcta "un compuesto o ligante hidráulico".
- (e) En la página 6, párrafo 2, línea 11, se ha reemplazado la expresión "productos de grafado" por la expresión correcta "rendimientos de injerto".
- (f) En la página 6, párrafo 3, línea 17, se ha reemplazado la expresión "incluyendo oligoalquilenglicol y/o cadenas de polialcohol" por la expresión correcta "incluyendo cadenas oligoalquilenglicol y/o polialcohol".
- (g) En las páginas 5, 6 y 7 se han reemplazado las expresiones "grafado" y "grafados" por las expresiones correctas "injertado" e "injertados", respectivamente.
- (h) En la página 7, al final del párrafo 2, se ha reemplazado la expresión "olietilen" por la expresión correcta "polietilen".
- (i) En la página 9, párrafo 1, línea 5, se ha reemplazado la expresión "definidas como compuestos hidráulicos o ligantes" por la expresión correcta "definidas como compuestos o ligantes hidráulicos".
- (j) En la página 10, párrafo 2, línea 4, se ha reemplazado la expresión "amonio, potasio, o persulfatos de sodio" por la expresión correcta "los persulfatos de sodio, potasio, amonio".
- (k) En la página 26, párrafo 4, se ha reemplazado la expresión "gilcol" por la expresión correcta "glicol".

- (I) En la página 43, Prueba No. 51, línea 1, se ha reemplazado la expresión "el mismo polímero" por la expresión correcta "el mismo copolímero".
 - (II) En la página 45, reivindicación 4, línea 5, se ha reemplazado la expresión "acrilato de alquilen glicol o metacrilato" por la expresión correcta "acrilato o metacrilato de alquilen glicol".
 - (m) En la página 45, reivindicación 4, se ha reemplazado la expresión "etielen" por la expresión correcta "etilen".
 - (n) En la página 46, reivindicación 8, línea 4, se ha reemplazado la expresión "iscocianato" por la expresión correcta "isocianato".
 - (o) En la página 47, reivindicación 13, línea 3, y en la página 48, línea 1, se ha reemplazado la expresión "mlecular" por la expresión correcta "molecular".
 - (p) En la página 48, reivindicación 15, última línea, se ha reemplazado la expresión "trimetilo+lpropano" por la expresión correcta "trimetilolpropano".
 - (q) En la página 7, párrafo 1, línea 4; página 9, párrafo 1, líneas 3 y 4; página 9, párrafo 3, línea 2; página 48, reivindicación 18, línea 2; y en la página 49, reivindicación 19, líneas 2 y 4 se ha reemplazado la expresión "cementos y/o mezclas" por la expresión correcta "cementos y/o yeso".
- (2) Copia autentica, debidamente certificada de la solicitud de patente presentada para el invento arriba nombrado **respecto de la cual reclamo prioridad**, a saber la solicitud francesa número 99 05 665 de 30 de Abril de 1999,

junto con su traducción oficial correspondiente a las legalizaciones y reivindicaciones de dicho documento;

- (3) Copia debidamente autenticada por el Notario Sexto del Circulo de Bogotá, de los documentos que acreditan la calidad de Traductor Oficial del señor Jean Jacques Turpin quien elaboró la traducción de la legalizaciones de la solicitud francesa número 99 05 665 de 30 de Abril de 1999;
- (4) Documento que acredita el traspaso que los autores del invento de la referencia hacen a favor de mi poderdante, debidamente legalizados hasta por el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el número 256883 de 3 de Mayo de 2000; y
- (5) Traducción Oficial No. 090/00 debidamente legalizada hasta por el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el número 160942 de 9 de Mayo de 2000, correspondiente a las legalizaciones de dicho documento de traspaso.

3. También me permito rectificar a usted que la clasificación de la presente solicitud es C.04 y no A61.

4. Anexo también me permito acompañar comprobante de pago número 32,476 expedido por la Superintendencia de industria y Comercio, que acredita el pago de la tasa de tramitación correspondiente a las modificaciones en la presente solicitud.

5. Ruego a usted tomar atenta nota de lo anterior y proceder de conformidad.

Señor Superintendente,



JOSE ANTONIO LLOREDA

T.P. 10.784

Código 231

00-030.380



66.68

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00030380 00000001

Folios: 53

Fecha (AMD): 2000-06-08 16:38:42

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 329 COMPLETEN

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 00017.000 0

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 32,476
FECHA : MAYO 24 DE 2000

***** DONACIONARIO *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CORRENTA	CUENTA	Nº. PAGO	Vr. PAGO
LOPEZ Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	000001	050 00110 0	0000005	2,577,000.00

***** CONCEPTOS *****

CANT. DENTISTICO

CONCEPTO

TOTAL CONCEPTO

1 51005-01-03 CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA

12 MARCAS Y LEYAS COMERCIALES

19,000.00

CANT. SESENTA Y CINCO MIL PESOS

TOTAL :

19,000.00



RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE N°.

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

que puede ser un poliacrilato injertado con un metoxi-polietilenglicol (metoxi-PEG), un copolímero de anhídrido maléico funcionalizado con un metoxi-PEG, o un copolímero de anhídrido maléico y un metoxi-PEG alil.

Ese documento también describe una función de agente reductor de viscosidad que puede ser una agente alcalino, un agente alcalino-terreo, una amina de bajo peso molecular, o una sal de úrea o de tiocianato.

La persona hábil en el arte también conoce la Patente WO 95/09821 que describe un aditivo para cemento hidráulico diseñado para mejorar la reología, y definido como un derivado de polímeros acrílicos. Dichos polímeros son exclusivamente acrilatos imidizados obtenidos por condensación térmica de aminas primarias con ácidos poliacrílicos (180° C - 2 horas de reacción) o por reacción catalizada de dicitohexilcarbodiimida (70° C - 4 horas de reacción). Las tasas de sustitución reivindicadas varían en el rango entre 10% a 50%.

De igual manera, la Patente WO 95/16643 describe un aditivo adelgazante diseñado para cementos hidráulicos. Ese aditivo se escoge de terpolímeros de alquil-PEG(met)acrilato, de ácido (met)acrílico y de un monómero de (met)alilo sulfonatado. Esos polímeros se obtienen mediante polimerización radical y en un medio acuoso.

La Patente EP 0 725 043 es extremadamente general, reivindicando un gran número de moléculas obtenidas mediante la implementación de métodos químicos ampliamente diferentes, y no se puede discernir ninguna enseñanza práctica de esa patente.

Perecería que ese documento describe un agente dispersante para cemento y mortero que limita el encogimiento durante el secado, así

previniendo que aparezcan grietas. La macromolécula se define como un ácido policarboxílico (y sus sales) grafado o modificado con oligoalquilen glicoles y polealquilen glicoles.

La definición extremadamente general de los poliácidos incluye los siguientes copolímeros: estireno-maléico, alileter-maléico, diisobutileno-maléico, acrílico y metacrílico.

Los oligómeros son éteres de bajo peso molecular que son ampliamente usados en pinturas como solventes coalescentes.

El anhídrido estireno-maléico y los compolímeros alilo-maléico son sintetizados en el solvente y luego el polianhídrido resultante es injertado por medio de alcoholes.

En el caso de los acrílicos, los monómeros oxialquilatados se forman con cloruro acrilolil, y luego son copolimerizados en isopropanol en la presencia de ácidos (met) acrílico.

La Patente EP 0 753 488 es también una patente que reivindica estructuras químicas muy ampliamente. Esas estructuras se describen como agentes dispersantes que son extremadamente efectivos en reducir los problemas de trabajabilidad, aún en cementos que tienen muy bajo contenido de agua.

Los polímeros descritos son todos obtenidos por polimerización radical directa. Son terpolímeros de ácido metacrílico o acrílico (6% a 60%), de un metacrilato o acrilato de alcoxi (C_1 a C_5) PEG (polietilen glicol (40% a 94%) y de un tercer monómero (0% a 10%).

8

La síntesis de cada una de las moléculas se da en detalle, y son comparadas con moléculas que son idénticas pero de polidispersidad diferente.

Una persona hábil en el arte también puede hacer referencia a la Patente EP 0 271 435 que tiene que ver con la síntesis de un aditivo para un compuesto o ligante hidráulico . El producto se define como un polímero injertado y se obtiene mediante la polimerización radical de un monómero acrílico en un medio constituido solamente por surfactantes (polietilen glicol: PEG, polipropilen glicol:PPG). La mezcla es diluida con agua y luego neutralizada. No se da información acerca de los rendimientos de injerto, pero la efectividad de los productos fue probada para trabajabilidad.

Los productos que están actualmente en el mercado corresponden a la química de los agentes descritos en las Patentes EP 0 612 702, EP 0 792 850, EP 0 816 298, US 5,362,829, US 5,633,298 o en la Patente US5,668,195. En la misma química de ácidos poliacrílicos o poliacrilatos injertados incluyendo cadenas oligoalquilenglicol y/o polialcohol y polialquilenglicol, la Patente US 5,660,626 describe los agentes dispersantes para reducir el encogimiento de las composiciones de cemento, morteros y concretos, cuyos agentes son activos a bajas concentraciones.

Desafortunadamente, todos esos agentes generan unas características de trabajabilidad que no son del todo satisfactorias para la persona hábil en el arte.

También se debe mencionar la Solicitud de Patente Francesa No. 9808484 que no se ha publicado a la fecha de la presente solicitud, y que describe el uso, con cementos, de policondensados obtenidos al causar que polietilen glicol y sus derivados reaccionen con isocianatos

✓

y alcoholes de bajo peso molecular para sintetizar polímeros que sean solubles en agua, o parcialmente soluble en agua lo que hace posible mejorar significativamente la trabajabilidad de morteros, concretos y otras composiciones basadas en cementos y/o yesos, y definidos como ligantes hidráulicos o compuestos. Dicha trabajabilidad lleva a un incremento en el tiempo de fluidez del compuesto hidráulico resultante, haciendo posible usar el compuesto por períodos prolongados. Los productos descritos consisten en policondensados obtenidos al causar los polietilen glicoles (PEGs) y sus derivados tales como, por ejemplo, copolímeros óxido de etileno y de óxido de propileno, reaccionen con mono-, di- o tri-isocianatos y opcionalmente alcoholes de bajo peso molecular.

El estado general de el arte muestra que, fuera de la solicitud no publicada arriba mencionada, todos los nuevos adelgazantes diseñados para impartir trabajabilidad al cemento son polímeros acrílicos o maléicos, y/o de alil, solubles en agua (diferente a la técnica anterior en la cual, como se indica arriba, se usan lignosulfonatos, resinas sulfonatadas de fenol-formol y surfactantes). Y tales polímeros son debilmente aniónicos y fuertemente funcionalizados por ésteres de grupos alcoxi (alcoxis cortos que tienen de 1 a 4 carbonos) de polietilen glicol. En el recordatorio de la descripción de abajo, las letras PEG se usan como una abreviación de polietilen glicol.

La técnica anterior mas cercana, fuera de la solicitud no publicada arriba mencionada, parecería ser la Patente Sandoz EP 0 725 043, pero ese documento describe solamente poliácidos injertados, oligoalquilenglicoles y polialquilenglicoles, en una tasa de 50/50 en % en peso.

Adicionalmente, un problema mayor en la técnica anterior, fuera de la solicitud no publicada arriba mencionada, radica en la presencia de una cadena carboxílica, debido a que dicha cadena imparte una propiedad retardante mayor. Desafortunadamente, aunque la industria desea incrementar la trabajabilidad, p.e. la duración del uso de un ligante,

8

síntesis de polímeros solubles en agua, hace posible incrementar significativamente la trabajabilidad de morteros, concretos y otras composiciones basadas en cemento y/o yeso, dichas composiciones basadas en cemento y/o yeso son más generalmente definidas como compuestos o ligantes hidráulicos. Esta trabajabilidad resulta en un incremento en el tiempo de fluidez del compuesto hidráulico resultante, haciendo así posible para que dicho compuesto sea usado por un período prolongado.

La invención suministra agentes de trabajabilidad para morteros, concretos y otros ligantes hidráulicos, dichos agentes que son caracterizados por que consisten de copolímeros obtenidos por copolimerización radical de al menos un monómero de alcoxi-polialquilen glicol uretano etileno y más particularmente un alcoxi-PEG uretano con al menos un monómero aniónico y al menos un monómero no iónico opcionalmente en la presencia de un alcoxi-PEG acrilato o metacrilato, dicho PEG (polietilen glicol) definido por un peso molecular mayor que 300, y opcionalmente en la presencia de uno o más monómeros de etileno que tienen al menos dos enlaces dobles polimerizables, también referidos como "agentes de enlace cruzado".

La invención también suministra ligantes hidráulicos tales como concretos, morteros y las mezclas basadas en cemento y/o en yeso, cada una de ellas contienen un agente de trabajabilidad de la invención.

La invención también suministra el uso de ligantes hidráulicos que contiene el agente de trabajabilidad novedoso en construcción, edificación, trabajos públicos o en cementos de petróleo e industrias de servicio de petróleo y de suministro.

El co-polímero que constituye el agente de trabajabilidad novedoso de la invención para morteros, concretos y otros ligantes hidráulicos se

prepara usando métodos conocidos para realizar copolimerización radical en solución, en emulsión, o en suspensión en la mezcla de los monómeros arriba mencionados, en la presencia de un sistema catalítico y agentes de transferencia que son conocidos, implementados en las cantidades apropiadas, el peso molecular de dicho copolímero se ajusta por medios conocidos tales como, por ejemplo, temperatura, contenido catalítico, presencia o ausencia de los agentes de transferencia, o por cualquier otro medio o combinación de medios conocidos para la persona hábil en el arte.

El sistema de copolimerización catalítico, que puede variar en cantidad en peso en el rango entre 0.1% a 10% relativo a la masa total de los monómeros, es deseablemente escogido por aquellos que son solubles en agua tales como, por ejemplo, los persulfatos de sodio, potasio, amonio, o peróxidos o hidroperóxidos tales como, en particular, peróxido de hidrógeno, y opcionalmente implementado con un compuesto de reductor conocido tal como, en particular metabisulfito de sodio o sales metálicas.

El agente de transferencia de cadena, cuya cantidad en peso puede variar en el rango entre 0% a 5% en peso relativo a la masa total de los monómeros usados es deseablemente escogida de alquil-mercaptanos, tales como, por ejemplo, octanetiol, decanetiol, n-dodecanetiol, t-dodecanetiol o de ácido mercaptopropiónico, ácido mercaptosuccínico, ácido tioglicólico o mercaptoetanol u otros alcoholes secundarios, ciertas haluros de alquilo o sales de ácidos de fósforos de número de oxidación menor que 5, así como otros varios aditivos conocidos por la persona hábil en el arte, tal como limitadores de cadena.

En la presente solicitud completa, las designaciones de las siguientes abreviaciones usadas son las que siguen:

Prueba No. 9:

300 g de metoxi-PEG 750 que contenía menos de 2,000 ppm de agua fue cargado en un reactor de un litro equipado con un agitador mecánico, con un sistema de calentamiento, y con un sistema de medida de temperatura, estando el reactor entero, aislado de la humedad ambiental.

Los siguientes componentes fueron cargados en otro reactor que era similar desde el punto de vista de su equipo pero tenía un volumen de 500 ml:

Diisocianato de tolueno	69.4 g
Alocimena	0.13 g
Dibutil tin dilaurato	0.75 g
Etil acetato	120 g

y 46.4 g de etilen glicol acrilato fueron vertidos gradualmente sobre estos componentes durante 45 minutos.

La reacción se comenzó en 25° C, y la temperatura rápidamente alcanzó los 45° C, en la cual fue estabilizado. Se realizó un cocción por 45 minutos a esta temperatura, y luego el conjunto resultante fue vertido durante 20 minutos sobre el metoxi-PEG, precalentado a 65° C. Una vez finalizó el vertimiento, el conjunto resultante se dejó reaccionar por una hora a 65° C.

Se realizó una destilación bajo vacío para poder remover el solvente residual.

El producto resultante fue una pasta amarilla pálida cuyo contenido de monómero era del 100%.

76
74

43

El mortero resultante fue entonces agitado durante 2 minutos a 85 r.p.m.

La medición de la trabajabilidad se realiza en el mortero resultante y para cada una de las pruebas.

Para esta medición, la prueba se implementó usando el mismo procedimiento operativo y con el mismo equipo que aquellos mencionados en el Ejemplo 2.

Prueba No. 50:

Esta prueba ilustra la técnica anterior e implementa un lignosulfato vendido por AVBN. El valor de trabajabilidad obtenido en 30 segundos es igual a 85 minutos.

Prueba No. 51:

Esta prueba ilustra la invención e implementa el mismo copolímero que en la prueba No. 20. El valor de trabajabilidad obtenido en 30 segundos es igual a 210 minutos.

El resultado obtenido en la prueba No. 51 según la invención indica un incremento significativo de las propiedades de trabajabilidad en el campo de los cementos de petróleo.

3. Agentes de trabajabilidad novedosos para ligantes hidráulicos de acuerdo a la reivindicación 2, caracterizados por que cada uno de ellos contiene:

- a) en el rango entre 5% a 40% en peso de uno o mas monómeros aniónicos;
- b) en el rango entre 5 a 60% en peso de uno o mas monómeros no iónicos;
- c) en el rango entre 10% hasta 50% en peso de un monómero de alcoxi-poilalquilen glicol uretano etileno;
- d) en el rango entre 0% hasta 70% en peso de un alcoxi PEG acrilato o metacrilato; y
- e) en el rango entre 0% hasta 3% en peso de un agente de enlace cruzado.

la suma de las cantidades de los monómeros a) b), c), d) y e) es igual a 100%.

4. Agentes de trabajabilidad novedosos para ligantes hidráulicos de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizados por que el monómero(s) aniónico(s) es/son escogidos entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, acrilato o metacrilato de alquilen glicol sulfonato o sulfato o fosfonato, o fosfato, ácido itacónico, anhídrido maléico, metalilsulfonato de sodio, ácido estireno sulfónico y mas particularmente escogido entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acrilamido-metil-propano sulfónico, etilen glicol metacrilato fosfato, o etilen glicol acrilato fosfato.

5. Agentes de trabajabilidad novedosos para ligantes hidráulicos de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 3,

caracterizados por que el monómero(s) no iónico(s) es/son escogidos entre acrilamida o metacrilamida o sus derivados, ésteres-alquilo $C_1 - C_5$ de ácidos acrílicos o metacrílicos, alcoxi acrilatos o metacrilatos oxialquilatados (el número de óxidos de alquilenos en el rango entre 1 a 5), acetato de vinilo, vinilpirrolidona, estireno o alfa metil estireno, o mas particularmente escogidas de etil acrilato o acrilamida.

6. Agentes de trabajabilidad novedosos para ligantes hidráulicos de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizados por que el monómero(s) alcoxi-polialquilen glicol uretano es/son escogidos entre productos de reacción de alcoxi-polialquilen glicol y mas particularmente de metoxi-polietilen glicol reaccionando con un isocianato polimerizable no saturado.

7. Agentes de trabajabilidad novedosos para ligantes hidráulicos de acuerdo a la reivindicación 6, caracterizados por que el isocianato polimerizable no saturado se escoge entre isocianato acrílico o isocianato metacrílico o un isocianato de vinil o alil.

8. Agentes de trabajabilidad novedosos para ligantes hidráulicos de acuerdo a la reivindicación 7, caracterizados por que el isocianato polimerizable no saturado se escoge entre isocianato dimetil isopropenil bencilo, isocianato metacrililoil o alilisocianato.

9. Agentes de trabajabilidad novedosos para ligantes hidráulicos de acuerdo a la reivindicación 7, caracterizados por que el isocianato

polimerizable no saturado es el producto de reacción de un alcohol no saturado polimerizable reaccionando con un diisocianato.

10. Agentes de trabajabilidad novedosos para ligantes hidráulicos de acuerdo a la reivindicación 9, caracterizados por que el diisocianato se escogen entre diisocianato de tolueno y diisocianato isoforona.
11. Agentes de trabajabilidad novedosos para ligantes hidráulicos de acuerdo a la reivindicación 9, caracterizados por que el alcohol polimerizable no saturado se escoge entre acrilato de etilen glicol, etilen glicol metacrilato u alcohol alil.
12. Agentes de trabajabilidad novedosos para ligantes hidráulicos de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 6 hasta 11, caracterizados por que el monómero(s) uretano alcoxi-polialquilen glicol es/son escogidos entre monómeros de alcoxi-poli(etilen glicol) uretano y mas particularmente entre monómeros de metoxi-poli(etilen glicol) uretano.
13. Agentes de trabajabilidad novedosos para ligantes hidráulicos de acuerdo a la reivindicación 12, caracterizados por que el metoxi polietilen glicol tiene un peso molecular en el rango entre 350 hasta 5,000
14. Agentes de trabajabilidad novedosos para ligantes hidráulicos de acuerdo a la reivindicación 13, caracterizados por que el metoxi

polietilen glicol tiene un peso molecular en el rango entre 500 hasta 1,500.

15. Agentes de trabajabilidad novedosos para ligantes hidráulicos de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 14, caracterizados por que uno o mas monómeros de etileno que tienen al menos dos enlaces dobles polimerizables son escogidos entre metilen-bis-acrilamida o MBA, metilen-bis-metacrilamida, alil acrilato, tetralioxietano, trialilcianuratos o TACs, alil éteres obtenidos de polioles tales como sorbitol, sacarosa o de pentaeritritol trialilado, triacrilatos de pentaeritritol, etilen glicol dimetacrilato o EDMA, triacrilato de trimetilolpropano y di- o tri- vinilbencenos.

16. Agentes de trabajabilidad novedosos para ligantes hidráulicos de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 15, caracterizados por que tienen una viscosidad específica menor que 2 y preferiblemente en el rango entre 0.3 a 1.6.

17. El uso de copolímeros de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 como agentes de trabajabilidad para ligantes hidráulicos.

18. Ligantes hidráulicos tales como concretos, morteros y mezclas basadas en cemento y/o yeso, caracterizados por que cada uno de ellos contiene un agente de trabajabilidad de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.

19. Ligantes hidráulicos tales como concretos, morteros y mezclas basadas en cemento y/o yeso, caracterizados por que cada uno de ellos contiene, en el rango entre 0.1% a 0.3% de peso seco relativo al peso seco de; cemento y/o yeso, un agente de trabajabilidad de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.

20. El uso de ligantes hidráulicos de acuerdo a la reivindicación 18 o 19 en construcción, edificación, trabajos públicos o en cementos de petróleo o en industrias de servicio de petróleo o de suministros.

82
80

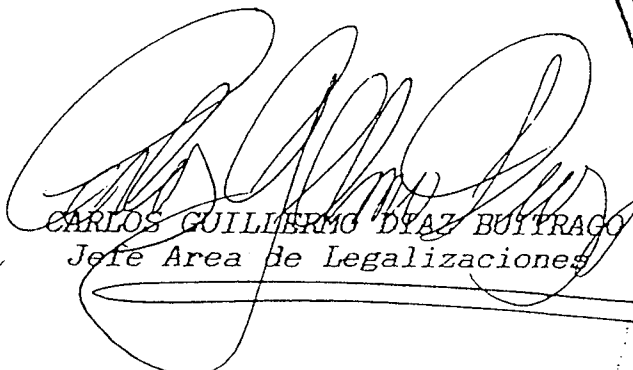
**EL SUSCRITO JEFE DEL AREA DE
LEGALIZACIONES DEL MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES**

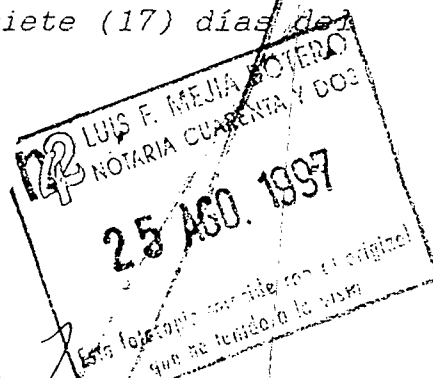
CERTIFICA

Que revisados los registros que se llevan en la oficina de Legalizaciones aparece la firma del señor JEAN JACQUES TURPIN como traductor e intérprete oficial para los idiomas FRANCES - ESPANOL- ESPANOL- FRANCES, según resolución 2680 del 19 de diciembre de 1991.

La anterior certificación se expide a solicitud del interesado quien se identificó con cédula de extranjería 193.849 expedida en Bogotá.

Dada en Santafé de Bogotá, D.C., a los diecisiete (17) días del mes de junio de 1997.


CARLOS GUILLERMO DIAZ BUITRAGO
Jefe Area de Legalizaciones



COMO RELACIONADO
SANTAFE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR
QUE LA FOTOCOPIA CONCUEDE
AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA
SANTAFE DE BOGOTA
02 SET. 1997

JUAN MANUEL BOTERO MEDINA

COMO RELACIONADO
SANTAFE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR
QUE LA FOTOCOPIA CONCUEDE CON LA FOTOCOPIA
AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA
SANTAFE DE BOGOTA
25 ABR. 2000
F. 1300 VENEZUELA RAJAS

83
81

TRADUCCION OFICIAL No.086/00 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN FRANCES, EL CUAL PARA SU IDENTIFICACION SE SELLA CON EL SELLO DEL TRADUCTOR. ESTA ES UNA TRADUCCION OFICIAL EFECTUADA EL DIA 11 DE ABRIL DEL AÑO 2000 POR JEAN-JACQUES TURPIN, C.E.: 193849 DE BOGOTA, TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL SEGUN RESOLUCION No.2680/91 DEL 19 DE DICIEMBRE DE 1991, EXPEDIDA POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA DE COLOMBIA.

REPUBLICA FRANCESA

INPI - INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION

CERTIFICADO DE UTILIDAD - CERTIFICADO DE ADICION

COPIA OFICIAL

El Director General del Instituto Nacional de la Propiedad Industrial certifica que el documento anexo es la copia certificada auténtica de una solicitud de título de propiedad industrial depositado en dicho Instituto.

Dado en Paris, el 06 de Marzo del año 2000.

Por el Director General del Instituto Nacional de la Propiedad Industrial.

El Jefe de División. Firma ilegible de Martine Planche.

Instituto Nacional de la Propiedad Industrial
Establecimiento Público Nacional creado por la ley No.51-444 del 19 de abril de 1951.
Sede: 26 bis, rue de Saint-Petersbourg, 75800 Paris Cedex 08
Tel: (1) 53 04 53 04 - Fax: (1) 42 93 59 30

Traducción Oficial No. 086/00
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor e Intérprete Oficial
FRANCES - ESPAÑOL
Res. Minjusticia No. 2680/91

84
82

I.N.P.I

INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

26 bis, rue de Saint-Petersbourg 75800 Paris Cedex 08

Tel: (1) 53 04 53 04 - Fax: 42 93 59 30

PATENTE DE INVENCION, CERTIFICADO DE UTILIDAD

Código de la propiedad intelectual - Libro VI

SOLICITUD DE CONCESION

Confirmación de la inscripción por fax _____

Reservado para el INPI

Fecha de remisión de los documentos : 30 de Abril de 1999

Número de registro nacional : 99 05665

Departamento de la solicitud : LYON

Fecha de presentación de la solicitud : 30 de Abril de 1999

1. **Nombre y domicilio del mandatario a quien toda la correspondencia debe ser enviada:**

COATEX S.A.

Département des Brevets

Éric HESSANT – 35, rue Ampère, 69730 GENAY

No. del poder permanente: 05676

Referencia del corresponsal: BR0082 - Teléfono: 04.72.08.20.00

086/00

85
83

2. Solicitud - Naturaleza del título de propiedad industrial

- ☒ Patente de invención
☐ Certificado de utilidad
☐ Solicitud divisionaria
☐ Transformación de una solicitud de patente europea

Solicitud inicial

Patente de invención _____ Certificado de utilidad No. _____

Fecha _____

Establecimiento del informe de investigación:

Diferido _____ Inmediato ☒

El solicitante, persona natural, solicita el establecimiento diferido del impuesto:

SI _____ NO ☒

Título de la invención (Máximo 200 caracteres)

"Nuevos agentes de tipo copolímeros acrílicos a base de uretano para mejorar la manejabilidad de los aglutinantes hidráulicos, su procedimiento de preparación, los aglutinantes que los contienen y sus aplicaciones."

3. Solicitante(s): No. SIREN: 971509070 Código APE-NAF (en blanco)

COATEX

Forma jurídica: Sociedad anónima

Nacionalidad: Francesa

Dirección completa: COATEX S.A., 35, rue Ampère, 69730 GENAY

País: Francia

086/00

B6
84

4. Inventores:

Los inventores son los solicitantes: _____ SI _____ X NO

Si la respuesta es NO, suministrar una designación por separado.

5. Reducción de la tasa de impuestos

_____ Solicitada por primera vez

_____ Solicitada antes de la solicitud: adjuntar copia de la declaración de admisión

6. Declaración de prioridad o solicitud de fecha de inscripción de una solicitud anterior

País de origen : (en blanco) Número : (en blanco)

Fecha de inscripción: (en blanco) Naturaleza de la solicitud : (en blanco)

7. Divisiones anteriores a la presente solicitud No. _____ fecha _____.

8. Firma del solicitante o de su apoderado. (Apellido y calidad de la persona quien

firma la inscripción - No. de inscripción)

Firma ilegible de Eric HESSANT (PG No. 05676)

Apoderado COATEX S.A.

Firma del encargado de recibir: Firma ilegible D. Giraud.

Firma después del registro de la solicitud en el INPI: (ilegible).

086/00

87
85

INPI - Instituto de la Propiedad Industrial
División Administrativa de Patentes.
26 bis, rue de Saint-Petersbourg 75800 Paris Cedex 08
Tel: (1) 53 04 53 04 - Fax: 42 93 59 30

PATENTE DE INVENCION, CERTIFICADO DE UTILIDAD

DESIGNACION DEL INVENTOR

(si el solicitante no es el inventor o el único inventor)

No. de Registro nacional: 99 05665

Título de la invención:

"Nuevos agentes de tipo copolímeros acrílicos a base de uretano para mejorar la manejabilidad de los aglutinantes hidráulicos, su procedimiento de preparación, los aglutinantes que los contienen y sus aplicaciones."

El suscrito: Eric HESSANT (P.G. No. 05676 – Apoderado COATEX S.A.

Señala como inventores (indicar apellido, nombres, dirección y subrayar el apellido Patronímico):

- KENSICHER Yves, 693 Route de Chazay, 69380 LOZANNE (FRANCIA)
- SUAU Jean-Marc, Le Perrault, 69480 LUCENAY (FRANCIA)

NOTA: Excepcionalmente, después del nombre del inventor puede figurar el nombre de la sociedad a la cual él pertenece (sociedad de pertenencia), cuando aquella es diferente de la sociedad solicitante o titular:

Fecha y firma del solicitante o del apoderado: Dado el 30 de Abril de 1999. Firma de Eric HESSANT, Apoderado COATEX S.A.

086/00

Traducción Oficial No.
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor e Intérprete Oficial
FRANCES - ESPAÑOL
Res. Minjusticia No. 2680/91

88
86

REIVINDICACIONES

1- Nuevos agentes de manejabilidad para los aglutinantes hidráulicos, que se caracterizan en que consisten en copolímeros obtenidos mediante copolimerización radicalar de al menos un monómero etilénico uretano alcoxi-polialquileno glicol con al menos un monómero aniónico y al menos un monómero no iónico en presencia eventual de metacrilato o acrilato de alcoxi-PEG y de uno o varios monómeros etilénicos que poseen al menos dos dobles uniones polimerisables.

2- Nuevos agentes de manejabilidad para los aglutinantes hidráulicos, según la reivindicación 1, que se caracterizan en que contienen:

- a) entre el 1% y el 50% en peso, de uno o varios monómeros aniónicos,
- b) entre el 2% y el 65% en peso, de uno o varios monómeros no iónicos,
- c) entre el 3% y el 65% en peso, de un monómero etilénico uretano alcoxi-polialquileno glicol,
- d) entre el 0% y el 90% en peso, de un acrilato o metacrilato de alcoxi-PEG,
- e) entre el 0% y el 5% en peso, de un reticulante,

89
87

siendo el total de los monómeros a), b), c), d) y e) igual al 100%.

3- Nuevos agentes de manejabilidad para los aglutinantes hidráulicos, según la reivindicación 2, que se caracterizan en que contienen:

a) entre el 5% y el 40% en peso, de uno o varios monómeros aniónicos,

b) entre el 5% y el 60% en peso, de uno o varios monómeros no iónicos,

c) entre el 10% y el 50% en peso, de un monómero etilénico uretano alcoxi-polialquileno glicol,

d) entre el 0% y el 70% en peso, de un acrilato o metacrilato de alcoxi-PEG,

e) entre el 0% y el 3% en peso, de un reticulante,

siendo el total de los monómeros a), b), c), d) y e) igual al 100%.

4- Nuevos agentes de manejabilidad para los aglutinantes hidráulicos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracterizan en que el o los monómeros aniónicos se eligen entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, el fosfato o fosfonato o sulfato o sulfonato de acrilato o metacrilato de alquileno glicol, el ácido itacónico, el anhídrido maléico,

086/00

90
88

metalilsulfonato de sodio, el ácido estireno sulfónico y más especialmente elegidos entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, el fosfato de metacrilato de etileno glicol o también el fosfato acrilato de etileno glicol.

5- Nuevos agentes de manejabilidad para los aglutinantes hidráulicos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracterizan en que el o los monómeros no iónicos se eligen entre el acrilamida o metacrilamida o sus derivados, los alquil-ésteres en C_1 a C_5 de los ácidos acrílicos o metacrílicos, los alcoxi acrilato o metacrilato oxialquilado (siendo comprendido el número de óxido de alquileo entre 1 y 5), el acetato de vinilo, la vinilpirolidona, el estireno o también el alfametil-estireno y más especialmente entre el acrilamida o el acrilato de etilo.

6- Nuevos agentes de manejabilidad para los aglutinantes hidráulicos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracterizan en que el o los monómeros uretano alcoxi-polialquileo glicol se eligen entre los productos de reacción de alcoxi-polialquileo glicol y más especialmente de metoxi-polietileno glicol con un isocianato no saturado polimerizable.

7- Nuevos agentes de manejabilidad para los aglutinantes hidráulicos, según la reivindicación 6, que se caracterizan en que el isocianato no saturado polimerizable se elige entre un isocianato acrílico o un isocianato metacrílico o un isocianato vinílico o alílico.

086/00

91
89

8- Nuevos agentes de manejabilidad para los aglutinantes hidráulicos, según la reivindicación 7, que se caracterizan en que el isocianato no saturado polimerizable se elige entre el dimetil isopropenil benzil isocianato, el metacrililo isocianato o también el alilisocianato.

9- Nuevos agentes de manejabilidad para los aglutinantes hidráulicos, según la reivindicación 7, que se caracterizan en que el isocianato no saturado polimerizable es el producto de la reacción de un alcohol no saturado polimerizable con un diisocianato.

10- Nuevos agentes de manejabilidad para los aglutinantes hidráulicos, según la reivindicación 9, que se caracterizan en que el diisocianato se elige entre el tolueno diisocianato o la isoforona diisocianato.

11- Nuevos agentes de manejabilidad para los aglutinantes hidráulicos, según la reivindicación 9, que se caracterizan en que el alcohol no saturado polimerizable se elige entre el acrilato de etileno glicol, el metacrilato de etileno glicol o también el alcohol alílico.

12- Nuevos agentes de manejabilidad para los aglutinantes hidráulicos, según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, que se caracterizan en que el o los monómeros uretano alcoxi-polialquilenoglicol se eligen entre el o los monómeros uretano alcoxi-poli(etileno)glicol y más especialmente entre el o los monómeros uretano metoxi-poli(etileno)glicol.

92
90

13- Nuevos agentes de manejabilidad para los aglutinantes hidráulicos, según la reivindicación 12, que se caracterizan en que el metoxi-polietinelo glicol tiene un peso molecular comprendido entre 350 y 5000.

14- Nuevos agentes de manejabilidad para los aglutinantes hidráulicos, según la reivindicación 13, que se caracterizan en que el metoxi-polietinelo glicol tiene un peso molecular comprendido entre 500 y 1500.

15- Nuevos agentes de manejabilidad para los aglutinantes hidráulicos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que se caracterizan en que el o los monómeros etilénicos que poseen al menos dos dobles uniones polimerisables se eligen entre el metileno-bis-acrilamida ou MBA, el metileno-bis-metacrilamida, el acrilato de alilo, el tetralioxietano, los trialilcianuratos ou TAC, los ésteres alílicos obtenidos a partir de poliolos tales como el sorbitol, la sucrosa o también entre el pentaeritritol trialilado, los triacrilatos de pentaeritritol, el dimetacrilato de etileno glicol o EDMA, el trimetilolpropano triacrilato, los di- o tri- vinilbenzenos.

16- Nuevos agentes de manejabilidad para los aglutinantes hidráulicos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que se caracterizan en que poseen una viscosidad específica inferior a 2 y preferiblemente comprendida entre 0.3 y 1.6.

17- Utilización de copolímeros según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 como agente de manejabilidad para los aglutinantes hidráulicos.

93
91

18- Aglutinantes hidráulicos como los concretos, los morteros, las mezclas a base de cemento y/o yeso, que se caracterizan en que contienen un agente de manejabilidad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.

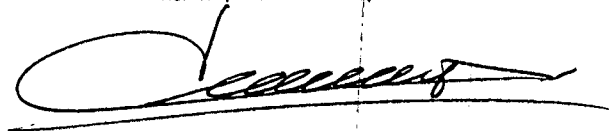
19- Aglutinantes hidráulicos como los concretos, los morteros, las mezclas a base de cemento y/o yeso, que se caracterizan en que contienen entre el 0.1% y 0.3% en peso seco con respecto al peso seco de cemento y/o yeso, de un agente de manejabilidad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.

20- Aplicación de los aglutinantes hidráulicos según la reivindicación 18 o 19 en la construcción y las obras públicas o también los cementos petroleros y los servicios parapetroleros.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para confrontación y a la cual me remito.

Traducción oficial No. 086/00.
Traductor: Jean-Jacques Turpin.
Santa Fé de Bogotá, D.C., 26 de Abril del año 2000.

Traducción Oficial No. 086/00
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor e Intérprete Oficial
FRANCOIS - ESPANOL
Res. Minjusticia No. 2680/91





BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **06 MARS 2000**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

95
93

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

30 AVR. 1999
99 05665

30 AVR. 1999

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

COATEX S.A.
Département Propriété Industrielle
Eric HESSANT
35 rue Ampère
69730 GENAY

n° du pouvoir permanent 05676 références du correspondant BR0082 téléphone 04.72.08.20.00

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande de brevet européen

☒ demande initiale

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

"Nouveaux agents de type copolymères acryliques à base d'uréthane pour améliorer la maniabilité des liants hydrauliques, leur procédé de préparation, les liants les contenant et leurs applications."

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN 9 7 1 5 0 9 0 7 0

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

COATEX

Forme juridique

Société Anonyme

Nationalité (s) française

Adresse (s) complète (s)

COATEX S.A.
35 rue Ampère
69730 GENAY

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande

n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

Eric HESSANT (PG n° 05676)
Mandataire COATEX S.A.

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

D. GIRAUD



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

0 990 5665

TITRE DE L'INVENTION :

"Nouveaux agents de type copolymères acryliques à base d'uréthane pour améliorer la maniabilité des liants hydrauliques, leur procédé de préparation, les liants les contenant et leurs applications."

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

Eric HESSANT (P.G. n° 05676)
Mandataire COATEX S.A.

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

KENSICHER Yves
693 Route de Chazay
69380 LOZANNE (FRANCE)

SUAU Jean-Marc
Le Perrault
69480 LUCENAY (FRANCE)

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Le 30 avril 1999

Eric HESSANT (P.G. n° 05676)
Mandataire COATEX S.A.

Nouveaux agents de type copolymères acryliques à base d'uréthane pour améliorer la maniabilité des liants hydrauliques, leur procédé de préparation, 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 peut évaluer cette propriété par le temps
15 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.

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

20 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.

Il en est ainsi du 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)
25 de poids moléculaire élevé (minimum 70000 g.mole) ou encore du 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
30 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 1000 et 200.000),
- un tensio-actif anionique.

10 L'homme du métier connaît encore le 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-polyévinylèneglycol (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 WO 95/09821 qui décrit un additif pour ciment hydraulique destiné à améliorer la rhéologie et défini comme dérivé des polymères acryliques. Il
20 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 varient de 10 à 50 %.

De même le WO 95/16643 décrit un additif fluidifiant destiné aux ciments
25 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 aqueux.

Il existe aussi le EP 0 725 043 qui est un brevet extrêmement général, revendiquant un
30 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 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.

- 20 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 (C1 à C5) PEG (polyéthylène glycol) (40 à 94 %) et d'un tiers monomère (0 à 10 %).

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 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 US 5,668, 195. Dans la même chimie des acides polyacryliques ou polyacrylates greffés comportant des chaînes oligoalkylèneglycol et/ou polyalcool
5 et des polyalkylènes glycols, il est également connu le 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.

10 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
15 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
20 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 maléiques et/ou allyliques (contrairement à
25 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
30 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.

- 5 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
- 10 prise soit retardée.

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.

- 15 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.

- 20 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
- 25 monomères à fonction uréthane alkoxy-polyalkylène glycol et plus particulièrement uréthane alkoxy-PEG.

- 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
- 30 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 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
 5 par copolymérisation radicalaire d'au moins un monomère éthylénique 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, ledit PEG (polyéthylène glycol) étant défini par un poids moléculaire supérieur à 300, ainsi qu'en présence éventuelle de
 10 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 l'invention.

15 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 hydrauliques selon l'invention est préparé par les procédés connus de la
 20 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 de transfert ou encore
 25 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,
 30 notamment l'eau oxygénée, et 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 décane-
 5 le n-dodécane-
 thiol, le 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.
- 10 Dans toute la présente demande, les abréviations utilisées ont la signification suivante :
- 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
- 15 et par analogie, tout nombre suivant les lettres PEG indique le poids moléculaire dudit PEG
- AE = acrylate d'éthyle
- Acryl = acrylamide
- AMA = acide méthacrylique
- 20 AA = acide acrylique
- TEA = triéthanolamine
- TDI = toluène diisocyanate
- IPDI = isophorone diisocyanate

On polymérise selon la présente invention les monomères suivants :

- 25 a) au moins un monomère anionique,

- b) au moins un monomère non ionique,
- c) au moins un monomère éthylénique uréthane alkoxy-polyalkylène glycol appelé parfois monomère spécial uréthane,
- d) éventuellement un (méth)acrylate d'alkoxy-PEG,
- 5 e) éventuellement un ou des monomères éthyléniques possédant au moins deux doubles liaisons polymérisables et appelés réticulants,

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
 10 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.

15 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
 20 l'acrylate d'éthyle.

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.

25 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
 30 partiellement anioniques.

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

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

- 5 - 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,
- 10 - pour le monomère d) entre 0 % et 90 % en poids, de préférence entre 0 % et 70 % en poids,
- 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 %.

- 15 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.

- 20 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, les triacrylates de pentaérythritol, 25 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. 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 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 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 5000 et plus préférentiellement entre 500 et 1500.

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 :

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 :

(temps d'écoulement de la solution de copolymère) — (temps d'écoulement de la solution d'eau bipermutée)

5 $\eta = \frac{\text{temps d'écoulement de la solution d'eau bipermutée}}{\text{temps d'écoulement de la solution de copolymère}}$

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.

- 10 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. Cette figure 1 représente le schéma d'un « maniabilimètre »

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

EXEMPLE 1 :

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

Essai n° 1 :

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 350 contenant moins de 2000 ppm d'eau.

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

Acétate d'éthyle 258 g

sur lesquels on coule, progressivement en 45 minutes, 111,8 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.
- 10 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 :

- 15 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 2000 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 :

- 20 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.

- 25 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.

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

Essai n° 3 :

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 2000 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
15	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.

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.

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

Essai n° 4 :

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 2000 ppm d'eau.

- 5 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
Alloocimène.....	0,09 g
Di laurate de dibutyl étain	0,51 g
10 Acétate d'éthyle	81,60 g

sur lesquels on coule, progressivement en 45 minutes, 35,36 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
15 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 %.

20 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 2000 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
Acétate d'éthyle	50,40 g

5 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
10 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 %.

Essai n° 6 :

15 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 2000 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

5 heure à 75°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 %.

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 2000 ppm d'eau.

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

15 500 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

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

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

25 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° 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 2000 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 :

	IPDI	88,66 g
	Alloocimène.....	0,13 g
10	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 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° 9 :

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 2000 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
Di laurate de dibutyl étain	0,75 g
Acétate d'éthyle	120 g

- 5 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 coulé, en 20 minutes, sur le méthoxy-PEG
10 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 :

- 15 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° 44) on fabrique le mortier selon le mode opératoire suivant :

- 20 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.

- 25 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.

- 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 précédemment réalisé et en mesurant la durée d'écoulement, après enlèvement de la cloison A, sous vibration, au temps T (voir Figure 1) jusqu'au repère en encoche placé dans la paroi verticale B (voir Figure 1).

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.

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.

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.

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.

Essai n° 18 :

5 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,705 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.

Essai n° 19 :

10 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,55 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 :

15 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,61 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° 21 :

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 potasse.

Essai n° 22 :

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 magnésium.

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.

5 Essai n° 24 :

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 :

- 10 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 :

- 15 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 1,93 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 et 14,6 % de monomère de l'essai n° 3.

Essai n° 27 :

- 20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,52 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 d'éthyle et 17,3 % de méthoxy- 2 moles d'oxyde d'éthylène acrylate encore appelé acrylate de diéthylène glycol méthoxy.

Essai n° 28 :

- 25 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,50 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 d'éthyle et 25,9 % de méthoxy- 2 moles d'oxyde d'éthylène acrylate.

Essai n° 29 :

- 5 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,53 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 d'éthyle et 7,8 % de méthoxy- 2 moles d'oxyde d'éthylène acrylate.

Essai n° 30 :

- 10 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,73 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.

Essai n° 31 :

- 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 48,1 % d'acide méthacrylique, 40,3 % de monomère de l'essai n° 3 et 11,6 % d'acrylate d'éthyle.

Essai n° 32 :

- 20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,40 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 :

- 25 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,54 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 :

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:

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 :

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.

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.

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.

Essai n° 40 :

5 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,605 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.

Essai n° 41 :

10 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,80 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.

Essai n° 42 :

15 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,70 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 :

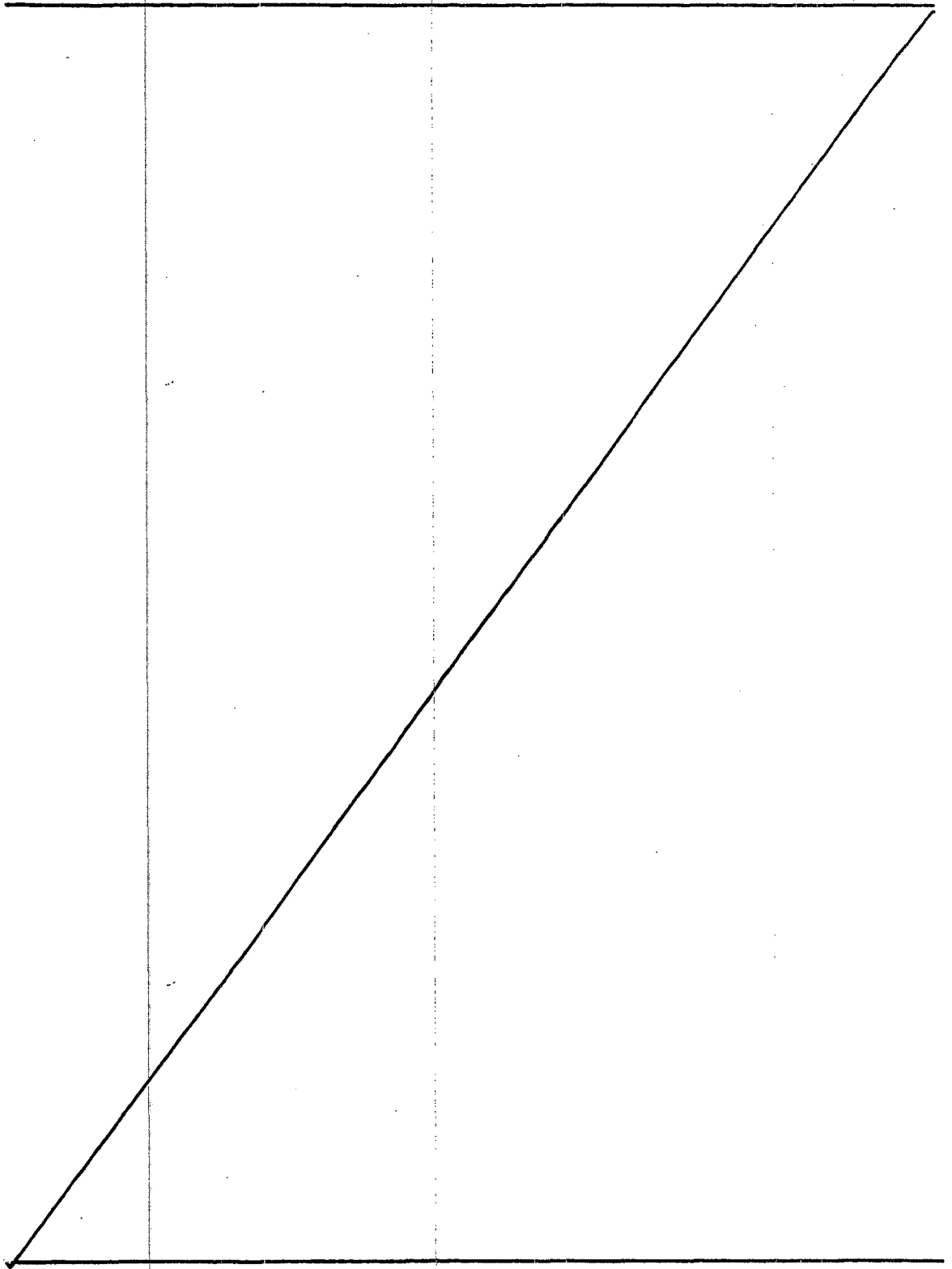
20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 1,6 et de composition pondérale en monomère égale à 15,0 % d'acide méthacrylique, 70,0 % de méthacrylate de méthoxy-PEG 750, 3,3 % d'acrylate d'éthyle et 11,7 % de monomère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

Essai n° 44 :

25 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.

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 :

5



109
107

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

Les résultats obtenus dans les essais n° 13 à n° 44 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° 45 :

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° 46 :

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

10

15

REVENDECATIONS

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 isopropényl 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.
- 5 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.
- 10 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.
- 15 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.
- 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 5000.
- 20 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 1500.
- 25 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 triméthylolpropane triacrylate, les di- ou tri-vinylbenzènes.

- 49 . .
- 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.
- 5 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'il contiennent un agent de maniabilité selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.
- 10 19- Liants hydrauliques comme les bétons, mortiers, mélanges à base de ciment et/ou de plâtre, caractérisés en ce qu'il 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.
- 15 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.

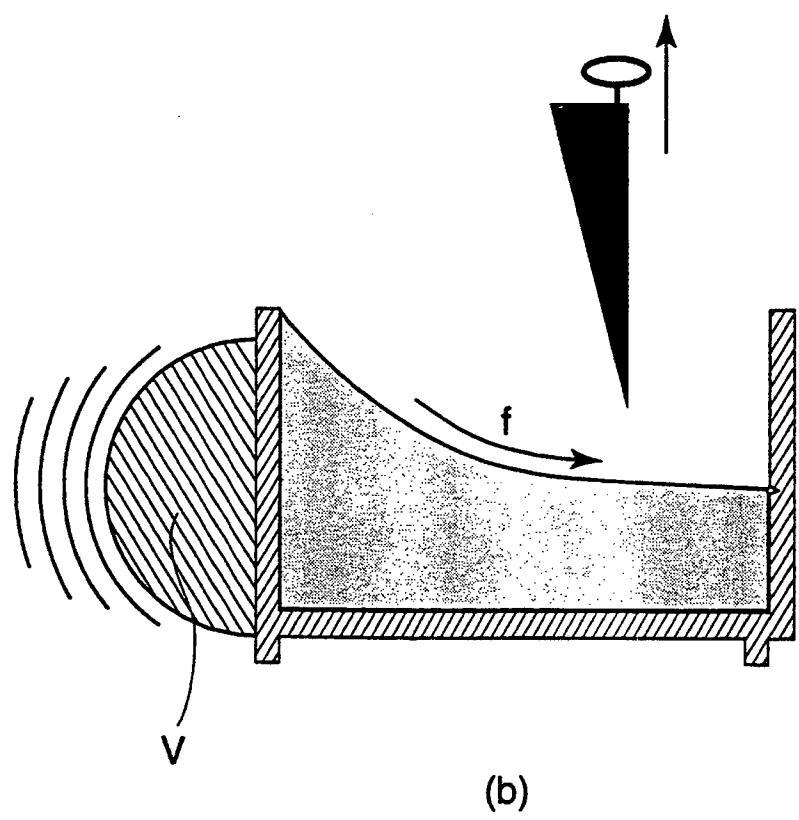
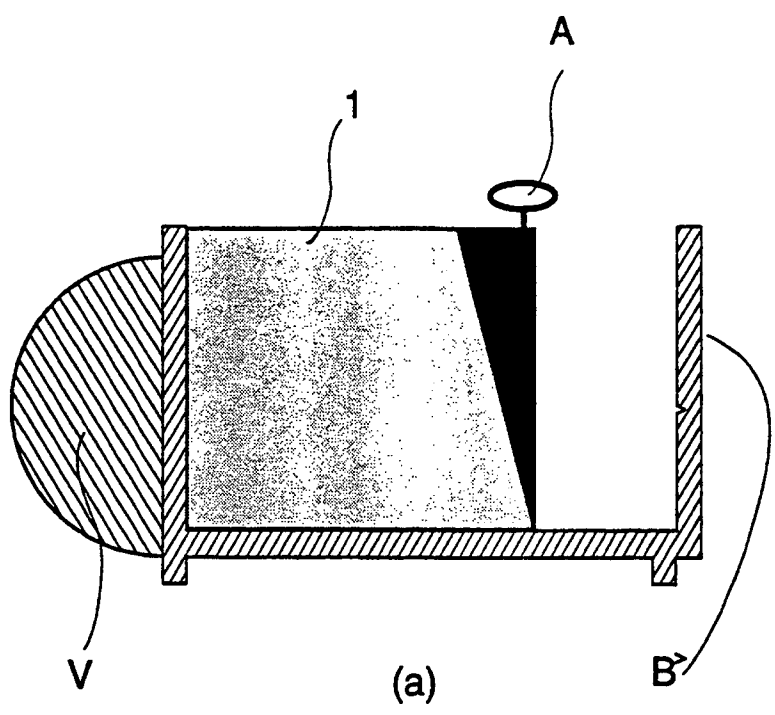


FIG. 1

114
112

TRADUCCION OFICIAL No. 090/00 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN FRANCES, EL CUAL PARA SU IDENTIFICACION SE SELLA CON EL SELLO DEL TRADUCTOR. ESTA ES UNA TRADUCCION OFICIAL EFECTUADA EL DIA 06 DE MAYO DEL AÑO 2000 POR JEAN-JACQUES TURPIN, C.E.: 193849 DE BOGOTA, TRADUCTOR OFICIAL SEGUN RESOLUCION No. 2680/91 DEL 19 DE DICIEMBRE DE 1991, EXPEDIDA POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA DE COLOMBIA.

Autenticaciones que se hallan a continuación de un documento de traspaso conferido en inglés y en español por **Yves Kensicher y Jean-Marc Suau**, domiciliado respectivamente en 693, route de Chazay, 69380, Lozanne, Francia y Le Perrault, 69480 Lucenay, Francia quienes declaran ser los únicos y verdaderos inventores de "Nuevos agentes de tipo copolímeros acrílicos a base de uretano para mejorar la manejabilidad de los aglutinantes hidráulicos, su proceso de preparación, los aglutinantes que los contienen y sus aplicaciones". Declaran asimismo ceder y transferir sin reserva ni limitación a la sociedad **COATEX S.A.**, una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de Francia, domiciliada en 35, rue Ampère, Z.I. Lyon-Nord, 69730 Genay, Francia, todos los derechos inherentes a dicha invención, y que la sociedad queda facultada para solicitar en su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia.

Firmas ilegibles de Yves Kensicher y Jean-Marc Suau.

Legalización de las firmas de Yves Kensicher y Jean-Marc Suau por Daniel Mollard, Notario asociado en Neuville-sur-Saône (Rhône). Dado en Neuville-sur-Saône, el 27 de Marzo del año 2000. Firma ilegible del Notario.

Sello: Daniel Mollard - Notario asociado en Neuville-sur-Saône (Rhône) - República francesa.

Traducción Oficial No. 090/00
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor e Intérprete Oficial
FRANCES - ESPAÑOL
Res. Minjusticia No. 2680/91

115
113

Sello en tinta del Ministerio de Relaciones Exteriores. Hace constar que la presente certificación de firma se ha efectuado de conformidad con la ley francesa. Por el Ministro y por delegación. Firmado (ilegible): Dominique Lefay.

Otro sello del Ministerio de Relaciones Exteriores del 17 de Abril del año 2000, bajo el No.(en parte ilegible) - República Francesa 010.

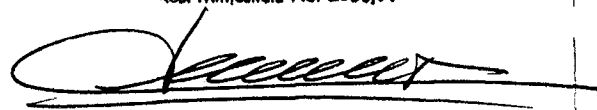
EN ESPAÑOL. Legalización de la firma de Dominique Lefay por el Consulado General de Colombia en Paris, el 26 de Abril del año 2000 bajo el No. 1586. Pagado el impuesto de timbre por valor de veintidós dólares (U.S.\$22.00). Sello del Consulado General de Colombia en Paris. Sello y firma del Cónsul General de Colombia, Alejandro Borda Rojas.

Legalización de la firma de Alejandro Borda Rojas por el Ministerio de Relaciones Exteriores en Bogotá No. 256883 del 03 de Mayo del año 2000. Firma y sello del Jefe de legalizaciones.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para confrontación y a la cual me remito.

Traducción oficial No. 090/00.
Traductor: Jean-Jacques Turpin.
Santafé de Bogotá, D.C., 06 de Mayo del año 2000.

Traducción Oficial No. 090/00
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor e Intérprete Oficial
FRANCOIS - ESPANOL
Res. Minjusticia No. 2680/91

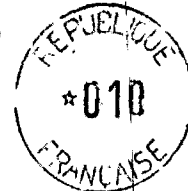


ASSIGNMENT

TRASPASO

The undersigned,
Yves Kensicher and
Jean-Marc Suau

abajo firmado
Yves Kensicher
Jean-Marc Suau



domiciled in
693 Route de Chazay,
69380 LOZANNE (France); and

Le Perrault,
69480 LUCENAY (France)

domiciliados en
693 Route de Chazay,
69380 LOZANNE (Francia); y

Le Perrault,
69480 LUCENAY (Francia)

hereby state under oath to be the sole and true inventor

of "NOUVEAUX AGENTS DE TYPE COPOLYMERES
ACRYLIQUES A BASE D'URETHANNE POUR
AMELIORER LA MANIABILITE DES LIANTS
HYDRAULIQUES, LEUR PROCÉDÉ DE PREPARA-
TION, LES LIANTS LES CONTENANT ET LEURS
APPLICATIONS"

declaramos bajo juramento ser únicos y verda-
deros inventores de

LE MINISTRE DES AFFAIRES ÉTRANGÈRES
Constate que la présente certification de signature
a été effectuée conformément à la loi française
Pour le Ministre et par délégation



Dominique LEFAY

state as well that assign, without reservations

OR limitation, in favor of COATEX S.A.

a corporation organized and existing under the laws of
FRANCE

domiciled in
35, rue Ampere,
Z.I. Lyon-Nord,
69730 GENAY, FRANCE

Declaramos asimismo que cedemos y

transferimos sin reserva ni limitación, a favor de la
sociedad COATEX S.A.

organizada y existente de conformidad con las leyes de
FRANCIA

domiciliada en
35, rue Ampere,
Z.I. Lyon-Nord,
69730 GENAY, FRANCIA

all rights inherent to said invention, and that the above
mentioned corporation hereby is enabled to apply, in its
name, for the corresponding patent in the Republic of
Colombia.

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la
citada sociedad queda facultada para solicitar en su nombre
la patente correspondiente en la República de Colombia

Yves KENSICHER

Jean-Marc SUAU

NOUS SOUSSIGNES, Me Daniel MOLLARD
Notaires associés à NEUVILLE-SUR-SAONE (Rhône)
certifions sincère et véritable la signature
apposée ci-dessus de Mr Yves Kensicher et Suau
A NEUVILLE-S/SAONE le 27 Mars 2000



26 AVR. 2000

CONSULADO DE COLOMBIA
CERTIFICADO NOTARIAL 26 AVR. (INDIVIDUO)

NOTARIAL CERTIFICATE

(INDIVIDUAL)

El suscrito Consul de Co

Dominique LEFAY

A los señor días del mes de

quien autoriza el presente documento, personalmente ante mí,
de 19 en la fecha allí expresada, las funciones de Delegado del
Ministerio Relaciones Exteriores y que la firma y sello que
Notario Público, en el documento aparecen como suyos son los que uno
acostumbra en sus actos oficiales.

El Consul no asume responsabilidad por el
contenido del documento.

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE
VALOR US\$ 22

a quien doy fé de conocer y me consta que
la persona descrita y firmante
del documento que precede, declarando ante mí que otor-
ga el mismo para los fines y propósitos que en él se
expresan.

ALEJANDRO BORDA ROJAS
Consul General de Colombia

NOTARY PUBLIC (Notario Público)

On this 27 day of March 2000

18 personally appeared before me, a Notary Public,

Traducción Oficial No.
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor e Intérprete Oficial
FRANCOIS - ESPANOL
Res. Minjusticia No. 2680/91

090/00

to me known and known to me to be the person
described in and who executed the foregoing document,
and duly acknowledged to me that
executed the same for the uses and purposes
therein expressed.



CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

A los días del mes de

de 19 comparecí personalmente ante mí,

Notario Público,

a quien doy fé de conocer y me consta que

la persona descrita y firmante

del documento que precede, declarando ante mí que otor-
ga el mismo para los fines y propósitos que en él se

NOTARY PUBLIC (Notario Público)

On this day of

19 personally appeared before me, a Notary Public,

to me known, and known to me to be the person
described in and who executed the foregoing document,
and duly acknowledged to me that
executed the same for the uses and purposes
therein expressed.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES
11/04/00
256883
1300009
BUVA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS