

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 748 487

②1 N° d'enregistrement national : **96 05827**

⑤1 Int Cl⁶ : C 08 L 95/00, E 01 C 7/18, E 04 B 1/66 // (C 08 L 95/00, 23:00, 63:00, 95:00, 33:00)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 10.05.96.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 14.11.97 Bulletin 97/46.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : ELF ANTAR FRANCE SOCIETE ANONYME — FR.

⑦2 Inventeur(s) : PLANCHE JEAN PASCAL, LACOUR CLAUDE et TURELLO PATRICK.

⑦3 Titulaire(s) : .

⑦4 Mandataire : ELF AQUITAINE PRODUCTION.

⑤4 COMPOSITIONS BITUME/POLYMERE A STABILITE AMELIOREE ET LEUR APPLICATION A LA REALISATION DE REVETEMENTS.

⑤7 Ces compositions bitume/polymère renferment un bitume ou mélange de bitumes et, comptés en poids du bitume, 0,3% à 20% d'au moins un polymère primaire choisi parmi certains élastomères et plastomères et 0,01% à 12% d'au moins un polymère oléfinique porteur de groupements époxy ou COOH. Lesdites compositions sont utilisables, directement ou après dilution, pour former des liants bitume/polymère pour la réalisation de revêtements superficiels routiers, d'enrobés ou de revêtements d'étanchéité.

FR 2 748 487 - A1



L'invention a trait à des compositions bitume/polymère ayant une stabilité améliorée se traduisant, notamment, par une très bonne aptitude au stockage à chaud et par d'excellentes propriétés mécaniques. Elle se rapporte encore à l'application desdites compositions à la réalisation de revêtements et en particulier de revêtements superficiels routiers, d'enrobés ou encore de revêtements d'étanchéité.

Il est connu d'utiliser des compositions bitumineuses comme revêtements de surfaces diverses et en particulier comme enduits superficiels routiers à condition que ces compositions possèdent un certain nombre de qualités mécaniques essentielles.

Ces qualités mécaniques sont appréciées, en pratique, en déterminant, par des essais normalisés, une série de caractéristiques mécaniques, dont les plus utilisées sont les suivantes :

- température de ramollissement (en abrégé TBA), exprimée en °C et déterminée par l'essai Bille et Anneau défini par la norme NF T 66008,

- point de fragilité ou point de Fraass, exprimé en °C et déterminé selon la norme IP 80/53,

- pénétrabilité, exprimée en 1/10 de mm et déterminée selon la norme NF T 66004,

- caractéristiques rhéologiques en traction déterminées selon la norme NF T 46002 et comportant les grandeurs :

- . contrainte au seuil σ_s en bars,
- . allongement au seuil ε_s en %,
- . contrainte à la rupture σ_r en bars,
- . allongement à la rupture ε_r en %.

En général, les bitumes conventionnels ne présentent pas simultanément l'ensemble des qualités requises et l'on sait depuis longtemps que l'addition de polymères variés à ces bitumes conventionnels permet de modifier favorablement les propriétés mécaniques desdits bitumes et de former des compositions bitume/polymère ayant des qualités mécaniques améliorées par rapport à celles des bitumes seuls.

Les polymères susceptibles d'être ajoutés aux bitumes peuvent être des élastomères tels que polyisobutylène, polyisoprène, polybutadiène, polychloroprène, caoutchouc butyle, copolymères statistiques éthylène/propylène (EP), terpolymères statistiques éthylène/propylène/diène (EPDM), polynorbornène ou encore des plastomères tels que polypropylène, polyéthylènes, copolymères éthylène/acétate de vinyle, copolymères éthylène/acrylate de méthyle, copolymères éthylène/acrylate de butyle.

Les compositions bitume/polymère à base d'un bitume ou mélange de bitumes et d'un ou plusieurs polymères du type précité ont une stabilité limitée au stockage. Il se produit assez rapidement une démixtion entre la phase bitumineuse et la phase polymère, avec comme conséquence une dégradation des propriétés physicomécaniques desdites compositions au bout d'un temps relativement réduit de stockage.

On a trouvé que l'incorporation de polymères oléfiniques porteurs de groupements fonctionnels époxy ou COOH à des compositions bitume/polymère, constituées d'un bitume ou mélange de bitumes et d'un ou plusieurs polymères tels que précités, améliorerait notablement la stabilité desdites compositions au stockage et par la même assurait le maintien voire même une amélioration de leurs caractéristiques physicomécaniques.

L'invention a pour objet des compositions bitume/polymère, à stabilité améliorée, comportant un bitume ou mélange de bitumes et, comptés en poids du bitume ou mélange de bitumes, 0,3 % à 20 % et plus particulièrement 0,5 % à 10 % d'au moins un polymère primaire choisi dans le groupe formé par les homopolymères de diènes conjugués, les copolymères de diènes conjugués entre eux, les polynorbornènes, les polyisobutylènes, le caoutchouc butyle, les homopolymères d'oléfinés en C₂ à C₄, les copolymères d'éthylène et de propylène, les terpolymères d'éthylène, de propylène et d'un diène ou d'une alpha-oléfine en C₄ à C₁₂ et les copolymères d'éthylène et d'au moins un monomère A de formule $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{matrix} / \text{R}_1 \\ \backslash \text{R}_2 \end{matrix}$, où R₁ désigne H, CH₃ ou C₂H₅ et R₂

représente un radical $-\text{COOR}_5$, $-\text{OR}_5$, $-\text{OOCR}_6$ ou phényle avec R_5 désignant un alkyle en C_1 à C_{10} et de préférence en C_1 à C_6 et R_6 représentant H ou un alkyle en C_1 à C_3 , lesdites compositions se caractérisant en ce qu'elles renferment en

5 outre, comptés en poids du bitume ou mélange de bitumes, 0,01 % à 12 % et de préférence 0,1 % à 5 % d'au moins un polymère oléfinique à groupements fonctionnels époxy ou COOH choisis parmi les copolymères renfermant, en poids, x % de motifs issus de l'éthylène ou du propylène, y % de motifs

10 issus d'un ou plusieurs monomères A précités, z % de motifs issus d'au moins un monomère B de formule $R_3 - \text{CH} = \text{C} \begin{matrix} /R_1 \\ \backslash R_4 \end{matrix}$ et

v % de motifs issus d'un ou plusieurs monomères C différents des monomères A et B, avec R_1 désignant H, CH_3 ou C_2H_5 , R_3 désignant H, COOH ou COOR_5 , R_4 représentant un radical $-\text{COOH}$,

15 $-\text{COO}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2$ ou $-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2$, R_5 étant un radical alkyle en

C_1 à C_{10} et de préférence en C_1 à C_6 et x, y, z et v représentant des nombres tels que $40 \leq x \leq 99,9$, $0 \leq y \leq 50$, $0,1 \leq z \leq 20$ et $0 \leq v \leq 15$ avec $x+y+z+v = 100$.

De préférence, dans les copolymères précités x, y, z

20 et v sont tels que $50 \leq x \leq 99,5$, $0 \leq y \leq 40$, $0,5 \leq z \leq 15$ et $0 \leq v \leq 10$ avec $x+y+z+v = 100$.

Les monomères A de formule $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{matrix} /R_1 \\ \backslash R_2 \end{matrix}$, qui fournissent, dans le copolymère les contenant, des motifs

$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{C}}} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ | \end{matrix} \right]$, sont en particulier choisis parmi le formiate de

25 vinyle, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, les éthers de vinyle $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\text{R}_5$ où R_5 est un radical alkyle en C_1 à C_{10} et de préférence en C_1 à C_6 tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, les acrylates et méthacrylates d'alkyle respectivement de formule

30 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_5$ et $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{COOR}_5$ où R_5 a la signification donnée ci-dessus.

Les monomères B de formule $R_3 - \text{CH} = \text{C} \begin{matrix} /R_1 \\ \backslash R_4 \end{matrix}$, qui fournissent dans le copolymère oléfinique fonctionnalisé des

motifs $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{R}_1 \\ | \quad | \\ \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \\ \text{R}_3 \quad \text{R}_4 \end{array} \right]$, sont en particulier choisis parmi l'acide

maléique et son anhydride, l'acide acrylique, l'acide
méthacrylique, les maléates acides d'alkyle de formule
HOOC-CH = CH-COOR₇ où R₇ est un radical alkyle en C₁ à C₆ tel
5 que méthyle, éthyle, propyle, butyle, les acrylates et

méthacrylates de glycidyle de formule $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2$,

et $\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2$ respectivement, l'alcool vinylique

et le vinyléther de glycidyle de formule $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2$

Les monomères C dont la présence dans le copolymère
10 oléfinique est facultative, sont des monomères
polymérisables par voie radicalaire différents des monomères
A et B, comme, par exemple, CO, SO₂ et acrylonitrile.

En particulier, les copolymères oléfiniques porteurs
de groupements fonctionnels époxy ou COOH sont choisis
15 parmi :

(a) les copolymères statistiques d'éthylène et d'un
monomère B choisi parmi l'acide acrylique, l'acide
méthacrylique, l'acide maléique ou son anhydride, l'acrylate
de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, qui
20 renferment, en poids, 80 % à 99,7 % et de préférence 85 % à
99,5 % d'éthylène ;

(b) les terpolymères statistiques d'éthylène, d'un
monomère A choisi parmi l'acétate de vinyle et les acrylates
ou méthacrylates d'alkyle à reste alkyle en C₁ à C₆ tel que
25 méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle, et d'un monomère B
choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique,
l'acide maléique ou son anhydride, l'acrylate de glycidyle
et le méthacrylate de glycidyle, qui renferment, en poids,
0,5 % à 40 % de motifs issus du monomère A et 0,5 % à 15 %
30 de motifs issus du monomère B, le reste étant formé de
motifs issus de l'éthylène ; et

(c) les copolymères résultant du greffage d'un
monomère B choisi parmi l'acide acrylique, l'acide

méthacrylique, l'acide maléique ou son anhydride, l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, sur un substrat consistant en un polymère choisi parmi les polyéthylènes, notamment polyéthylènes basse densité, les polypropylènes et les copolymères statistiques d'éthylène et d'acétate de vinyle ou d'éthylène et d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle à reste alkyle en C₁ à C₆ tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle, qui renferment, en poids, 40 % à 99,7 % et de préférence 50 % à 99 % d'éthylène, lesdits copolymères greffés renfermant, en poids 0,5 % à 15 % de motifs greffés issus du monomère B.

Sont particulièrement préférés, les copolymères oléfiniques choisis parmi :

(i) les terpolymères statistiques d'éthylène, d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle à reste alkyle en C₁ à C₆ tel que méthyle, éthyle, butyle, et d'anhydride maléique, qui renferment, en poids, 0,5 % à 40 % de motifs issus d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle et 0,5 % à 15 % de motifs issus de l'anhydride maléique, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène ;

(ii) les terpolymères statistiques d'éthylène, d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle à reste alkyle en C₁ à C₆ tel que méthyle, éthyle, butyle, et d'acrylate ou méthacrylate de glycidyle, qui renferment, en poids, 0,5 % à 40 % de motifs issus d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle et 0,5 % à 15 % de motifs issus d'acrylate ou méthacrylate de glycidyle, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène ;

(iii) les polyéthylènes basse densité greffés anhydride maléique et les polypropylènes greffés anhydride maléique, qui renferment, en poids, 0,5 % à 15 % de motifs greffés issus de l'anhydride maléique ;

(iv) les polyéthylènes basse densité greffés acrylate ou méthacrylate de glycidyle et les polypropylènes greffés acrylate ou méthacrylate de glycidyle, qui renferment, en poids, 0,5 % à 15 % de motifs greffés issus du dérivé glycidyle.

Avantageusement, les copolymères oléfiniques porteurs de groupements fonctionnels époxy ou COOH, utilisés pour produire la composition bitume/polymère, ont des masses moléculaires telles que l'indice de fluidité desdits copolymères, déterminé selon la norme ASTM D 1238 (essai 5 réalisé à 190°C sous une charge de 2,16 kg), a une valeur, exprimée en grammes par 10 minutes, comprise entre 0,3 et 3000 et de préférence entre 0,5 et 900.

Le bitume ou mélange de bitumes, que l'on utilise 10 pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, est choisi avantageusement parmi les divers bitumes qui possèdent une viscosité cinématique à 100°C comprise entre $0,5 \times 10^{-4}$ m²/s et 3×10^{-2} m²/s et de préférence entre 1×10^{-4} m²/s et 2×10^{-2} m²/s. Ces bitumes peuvent être des 15 bitumes de distillation directe ou de distillation sous pression réduite ou encore des bitumes soufflés ou semi-soufflés, des résidus de désasphaltage au propane ou au pentane, des résidus de viscoréduction, voire même certaines coupes pétrolières ou des mélanges de bitumes et de 20 distillats sous vide ou encore des mélanges d'au moins deux des produits venant d'être énumérés. Avantageusement, le bitume ou mélange de bitumes utilisé dans le procédé selon l'invention, outre une viscosité cinématique comprise dans les intervalles précités, présente une pénétrabilité à 25°C, 25 définie suivant la norme NF T 66004, comprise entre 5 et 800 et de préférence entre 10 et 400.

Le polymère primaire peut être en particulier tel que polybutadiène, polyisoprène, polychloroprène, polybutadiène carboxylé ou hydroxylé, polyisoprène carboxylé 30 ou hydroxylé, copolymères butadiène/isoprène, polynorbornène, polyisobutylène, caoutchouc butyle, polyéthylène haute densité, polyéthylène basse densité, polypropylène, polybutène, copolymères statistiques éthylène/propylène (EP), terpolymères statistiques 35 éthylène/propylène/diène (EPDM), copolymères éthylène/acétate de vinyle, copolymères éthylène/acrylate d'un alkyle en C₁ à C₆, notamment copolymères éthylène/acrylate de méthyle et copolymères

éthylène/acrylate de butyle, et copolymères éthylène/méthacrylate d'un alkyle en C₁ à C₆, notamment copolymères éthylène/méthacrylate d'éthyle et copolymères éthylène/méthacrylate de butyle, copolymères éthylène/styrène, copolymères éthylène/butène/styrène.

Le cas échéant, au moins une partie du polymère primaire peut être constituée de déchets broyés dudit polymère.

La composition bitume/polymère est préparée en mettant en contact le ou les polymères primaires et le ou les polymères oléfiniques fonctionnalisés à groupements époxy ou COOH avec le bitume ou mélange de bitumes, dans des proportions choisies dans les intervalles définis précédemment, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et 190°C, et sous agitation, pendant une durée d'au moins 10 minutes, généralement de l'ordre de quelques dizaines de minutes à plus particulièrement de 10 minutes à 5 heures pour former une masse homogène constituant la composition bitume/polymère. Le polymère primaire peut être incorporé au bitume ou mélange de bitumes avant ou après le polymère oléfinique à groupements époxy ou COOH, une incorporation simultanée pouvant être également envisagée.

Au cours de sa constitution, la composition bitume/polymère peut être encore additionnée de 1 % à 40 % et plus particulièrement de 2 % à 30 %, en poids du bitume, d'un agent fluxant, qui peut consister, notamment, en une huile hydrocarbonée présentant un intervalle de distillation à pression atmosphérique déterminé selon la norme ASTM D 86-67, compris entre 100°C et 600°C et situé plus spécialement entre 150°C et 400°C. Cette huile hydrocarbonée, qui peut être notamment une coupe pétrolière de caractère aromatique, une coupe pétrolière de caractère naphténo-aromatique, une coupe pétrolière de caractère naphténo-paraffinique, une coupe pétrolière de caractère paraffinique, une huile de houille ou encore une huile d'origine végétale, est suffisamment "lourde" pour limiter

l'évaporation au moment de son addition au bitume et en même temps suffisamment "légère" pour être éliminée au maximum après répandage de la composition bitume/polymère la contenant, de manière à retrouver les mêmes propriétés
5 mécaniques qu'aurait présentées, après répandage à chaud, la composition bitume/polymère préparée sans utiliser d'agent fluxant. L'agent fluxant peut être ajouté au milieu réactionnel que l'on forme à partir du bitume, de l'élastomère réticulable au soufre et de l'agent de couplage
10 donneur de soufre, à un moment quelconque de la constitution dudit milieu réactionnel, la quantité d'agent fluxant étant choisie, dans les intervalles définis plus haut, pour être compatible avec l'usage final désiré sur le chantier.

Le milieu à base de bitume ou mélange de bitumes, de
15 polymère ou polymères primaires, de polymère(s) oléfinique(s) porteur(s) de groupements époxy ou COOH et éventuellement d'agent fluxant, qui donne naissance à la composition bitume/polymère, peut encore renfermer un ou plusieurs additifs susceptibles de réagir avec les
20 groupements époxy ou COOH du polymère oléfinique fonctionnalisé. Ces additifs réactifs peuvent être en particulier des amines, notamment polyamines, primaires ou secondaires, des alcools, notamment polyols, des acides, notamment polyacides, ou encore des sels métalliques.

25 Des additifs réactifs du type amine sont, par exemple, des diamines aromatiques telles que diamino-1, 4 benzène, diamino-2, 4 toluène, diaminonaphtalène, bis(amino-4 phényle) sulfone, bis (amino-4 phényle) éther, bis (amino-4 phényle) méthane, des diamines aliphatiques ou
30 cycloaliphatiques telles que celles de formule $H_2N - R_{13} - NH_2$ où R_{13} désigne un radical alkylène en C_2 à C_{12} ou cycloalkylène en C_6 à C_{12} , par exemple éthylènediamine, diaminopropane, diaminobutane, diaminohexane, diaminoctane, diaminodécane, diaminododécane, diaminocyclohexane,
35 diaminocyclooctane, diaminocyclododécane, des polyéthylènepolyamines ou polypropylènepolyamines telles que diéthylènetriamine, triéthylènetétramine, tétraéthylènepentamine, dipropylènetriamine, ou encore des

amines ou polyamines grasses, c'est-à-dire des amines ou polyamines renfermant un radical alkyl ou alkényl en C₁₂ à C₁₈ relié à l'atome d'azote d'un groupement amine.

Des additifs réactifs du type alcool sont, en particulier, des polyols tels que diols ou triols et notamment des diols de formule HO - R₁₄ - OH, où R₁₄ désigne un radical hydrocarboné, notamment un radical alkylène en C₂ à C₁₈, arylène en C₆ à C₈ et cycloalkylène en C₆ à C₈, et des polyétherdiols de formule HO [C_q H_{2q} O]_rH où q est un nombre allant de 2 à 6 et notamment égal à 2 ou 3 et r est un nombre au moins égal à 2 et par exemple allant de 2 à 20. Des exemples de tels polyols sont tels que éthylène glycol, propylène glycol, butylène glycol, diéthylène glycol, triéthylène glycol, tétraéthylène glycol, hexanediol, octane diol, polybutadiène polyhydroxylé.

Des additifs réactifs du type acide sont, en particulier, des polyacides de formule HOOC - R₁₄ -COOH, où R₁₄ a la signification donnée plus haut. Des exemples de tels polyacides sont tels que acide phtalique, acide téréphtalique, acide malonique, acide succinique, acide adipique, acide glutarique, polybutadiène polycarboxylé.

Des additifs réactifs du type sel métallique sont, en particulier, des composés tels que hydroxydes, oxydes, alcoolates, carboxylates comme formiates et acétates, méthoxydes, éthoxydes, nitrites, carbonates et bicarbonates de métaux des groupes I, II, III et VIII du Tableau Périodique des Éléments, notamment Na, K, Li, Mg, Ca, Cd, Zn, Ba, Al, Fe.

La quantité de l'additif réactif ou des additifs réactifs, que l'on incorpore au milieu réactionnel donnant naissance aux compositions bitume/polymère, peut aller de 0,01 % à 10 % et plus particulièrement de 0,05 % à 5 % du poids de bitume présent dans ledit milieu réactionnel.

Outre les additifs réactifs et l'agent de fluxage, on peut encore incorporer aux compositions bitume/polymère, à un moment quelconque de leur constitution, des additifs conventionnellement utilisés dans les compositions bitume/polymère tels que promoteurs d'adhésion de la

composition bitume/polymère aux surfaces minérales ou encore des charges comme le talc, le noir de carbone, les pneus usagés réduits en poudre.

Lorsque la composition bitume/polymère renferme un agent fluxant consistant en une huile hydrocarbonée telle que définie plus haut, on peut produire ladite composition bitume/polymère en incorporant le polymère oléfinique porteur de groupements époxy ou COOH et le polymère primaire au bitume ou mélange de bitumes sous la forme d'une solution mère de ces polymères dans l'huile hydrocarbonée constituant l'agent fluxant.

La solution mère est préparée par mise en contact des ingrédients la composant, à savoir huile hydrocarbonée servant de solvant, polymère oléfinique à groupements époxy ou COOH ou/et polymère primaire et, le cas échéant additif réactif, à des températures comprises entre 10°C et 170°C et plus particulièrement entre 40°C et 120°C et sous agitation, pendant une durée suffisante, par exemple comprise entre 10 minutes et 2 heures, pour obtenir une dissolution complète des ingrédients dans l'huile hydrocarbonée.

Les concentrations respectives des divers ingrédients, notamment polymère oléfinique à groupements époxy ou COOH, polymère primaire et, le cas échéant, additif réactif dans la solution mère peuvent varier assez largement en fonction, notamment, de la nature de l'huile hydrocarbonée utilisée pour dissoudre lesdits ingrédients. Ainsi, les quantités respectives de polymère oléfinique fonctionnalisé et de polymère primaire peuvent représenter avantageusement 1 % à 20 % et 5 % à 30 % en poids de l'huile hydrocarbonée.

Pour préparer les compositions bitume/polymère en faisant appel à la technique de la solution mère, on mélange la solution mère renfermant le polymère oléfinique fonctionnalisé et le polymère primaire et, le cas échéant les additifs réactifs avec le bitume ou mélange de bitumes, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et 190°C, et sous agitation, ceci étant réalisé, par exemple, en incorporant

la solution mère au bitume ou mélange de bitumes maintenu sous agitation aux températures entre 100°C et 230°C et plus particulièrement entre 120°C et 190°C, puis on maintient le mélange résultant sous agitation à des températures comprises entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 100°C et 190°C, par exemple aux températures utilisées pour réaliser le mélange de la solution mère avec le bitume, pendant une durée au moins égale à 10 minutes, et généralement allant de 10 minutes à 2 heures, pour former un produit de réaction constituant la composition bitume/polymère.

La quantité de solution mère mélangée au bitume ou mélange de bitumes est choisie pour fournir les quantités désirées, par rapport au bitume, de polymère oléfinique à groupements époxy ou COOH et de polymère primaire, lesdites quantités étant dans les fourchettes définies précédemment.

Les compositions bitume/polymère à stabilité améliorée selon l'invention peuvent être utilisées telles quelles ou bien diluées avec des proportions variables d'un bitume ou mélange de bitumes ou d'une composition selon l'invention ayant des caractéristiques différentes pour constituer des liants bitume/polymère ayant une teneur choisie en polymères, qui peut être soit égale (composition non diluée) ou bien inférieure (composition diluée) à la teneur en polymères des compositions bitume/polymère initiales correspondantes. La dilution des compositions bitume/polymère selon l'invention avec le bitume ou mélange de bitumes ou avec une composition selon l'invention de caractéristiques différentes peut être réalisée soit directement à la suite de l'obtention desdites compositions, lorsqu'une utilisation quasi immédiate des liants bitume/polymère résultants est requise, ou bien encore après une durée de stockage plus ou moins prolongée des compositions bitume/polymère, lorsqu'une utilisation différée des liants bitume/polymère résultants est envisagée. Le bitume ou mélange de bitumes utilisé pour la dilution d'une composition bitume/polymère selon l'invention peut être choisi parmi les bitumes définis précédemment,

comme convenant à la préparation des compositions bitume/polymère.

La dilution d'une composition bitume/polymère par un bitume ou mélange de bitumes ou par une seconde composition
5 selon l'invention à teneur plus faible en polymères, pour former un liant bitume/polymère à teneur choisie en polymères inférieure à celle de la composition bitume/polymère à diluer, est généralement réalisée en mettant en contact, sous agitation et à des températures
10 comprises entre 100°C et 230°C et plus particulièrement entre 120°C et 190°C, des proportions convenables de la composition bitume/polymère à diluer et de bitume ou mélange de bitumes ou de seconde composition bitume/polymère selon l'invention.

15 Les liants bitume/polymère consistant en les compositions bitume/polymère selon l'invention ou résultant de la dilution desdites compositions par un bitume ou mélange de bitumes ou par une autre composition bitume/polymère selon l'invention, jusqu'à la teneur désirée
20 en polymère(s) dans lesdits liants, sont applicables, directement ou après mise en émulsion aqueuse, à la réalisation de revêtements routiers du type enduit superficiel, à la production d'enrobés mis en place à chaud ou à froid, ou encore à la réalisation de revêtements
25 d'étanchéité.

L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

Dans ces exemples, les quantités et pourcentages sont exprimés en poids sauf indication contraire.

30 En outre, les caractéristiques rhéologiques et mécaniques des bitumes ou des compositions bitume/polymère auxquelles on fait référence dans lesdits exemples, à savoir pénétrabilité et point de ramollissement Bille et Anneau, sont celles définies précédemment.

35 EXEMPLES 1 A 6 :

On préparait des compositions bitume/polymère témoins (exemples 1, 2 et 3), ainsi que des compositions bitume/polymère selon l'invention (exemples 4, 5 et 6), pour

en évaluer et comparer les caractéristiques physicomécaniques.

On opérait dans les conditions suivantes :

Exemple 1 (témoin) :

5 Dans un réacteur maintenu à 175°C et sous agitation, on introduisait 965 parties d'un bitume ayant une pénétrabilité, déterminée selon les modalités de la norme NF T 66004, dans l'intervalle 50/70, ainsi que 35 parties d'un copolymère statistique éthylène/acétate de vinyle
10 renfermant 18 % d'acétate de vinyle et possédant un indice de fluidité, déterminé selon la norme ASTM D 1238, ayant une valeur égale à 150 g par 10 minutes. Le contenu du réacteur était ensuite maintenu à 175°C, sous agitation, pendant une durée de 2,5 heures pour produire la composition
15 bitume/polymère.

Exemple 2 (témoin) :

On opérait comme décrit dans l'exemple 1, en remplaçant toutefois le copolymère éthylène/acétate de vinyle par un copolymère statistique éthylène/acrylate de
20 butyle renfermant 35 % d'acrylate de butyle et possédant un indice de fluidité, déterminé selon la norme ASTM D 1238, ayant une valeur égale à 40 g par 10 minutes.

Exemple 3 (témoin) :

On opérait comme décrit dans l'exemple 1, en remplaçant toutefois le copolymère éthylène/acétate de vinyle par un polyéthylène basse densité possédant un indice de fluidité, déterminé comme indiqué dans l'exemple 1, ayant une valeur égale à 1,2 g par 10 minutes.
25

Exemple 4 (selon l'invention) :

30 Dans un réacteur maintenu à 175°C et sous agitation, on introduisait 950 parties du bitume utilisé dans l'exemple 1, ainsi que 35 parties du copolymère éthylène/acétate de vinyle utilisé dans l'exemple 1 et 15 parties d'un terpolymère éthylène/acrylate de
35 méthyle/méthacrylate de glycidyle renfermant 24 % d'acrylate de méthyle et 8 % de méthacrylate de glycidyle et possédant un indice de fluidité (norme ASTM D 1238) ayant une valeur égale à 6 g par 10 minutes. Le contenu du réacteur était

ensuite maintenu à 175°C, sous agitation, pendant une durée de 2,5 heures pour former la composition bitume/polymère selon l'invention.

Exemple 5 (selon l'invention) :

5 On opérait comme décrit dans l'exemple 4, en remplaçant toutefois le copolymère éthylène/acétate de vinyle par le copolymère éthylène/acrylate de butyle utilisé dans l'exemple 2.

Exemple 6 (selon l'invention) :

10 On opérait comme décrit dans l'exemple 4, en remplaçant toutefois le copolymère éthylène/acétate de vinyle par le polyéthylène basse densité utilisé dans l'exemple 3.

15 Pour chacune des compositions obtenues comme indiqué dans les exemples 1 à 6, on a déterminé la pénétrabilité à 25°C (Pen) et la température de ramollissement Bille et Anneau (TBA).

20 En outre, un essai de stabilité au stockage à 180°C pendant 3 jours a été réalisé sur chacune des compositions bitume/polymère obtenue. Cet essai consiste à remplir un tube en aluminium, type "tube dentifrice", au moyen de la composition à étudier et à maintenir le tube renfermant la composition à la température de 180°C pendant la durée choisie pour le stockage, à savoir 3 jours. A la fin de ladite durée, le tube est refroidi, puis il est coupé en trois parties ayant sensiblement même longueur. On détermine alors la pénétration à 25°C et la température de ramollissement de la composition dans chacune des parties haute (tiers supérieur) et basse (tiers inférieur) du tube.

30 La différence (Delta X) entre les valeurs de la caractéristique X dans la partie haute et la partie basse du tube donne une indication de la stabilité de la composition bitume/polymère. La composition est d'autant plus stable que la différence "Delta X" est plus faible.

35 Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Dans ce tableau, les sigles BT, EVA, EAB, PEBD et TPO ont les significations suivantes :

- BT : bitume non modifié de pénétrabilité dans l'intervalle 50/70 utilisé dans les divers exemples ;

- EVA : copolymère statistique éthylène/acétate de vinyle utilisé dans les exemples 1 et 4 ;

5 - EAB : copolymère statistique éthylène/acrylate de butyle utilisé dans les exemples 2 et 5 ;

- PEBD : polyéthylène basse densité utilisé dans les exemples 3 et 6 ;

10 - TPO : terpolymère éthylène/acrylate de méthyle/méthacrylate de glycidyle utilisé dans les exemples 4, 5 et 6.

Les teneurs des compositions en EVA, EAB, PEBD et TPO sont exprimées en pourcentages pondéraux des quantités globales de bitume et polymère(s).

15

Tableau

Exemples	BT	1	2	3	4	5	6
EVA (%)		3,5			3,5		
EAB (%)			3,5			3,5	
PEBD (%)				3,5			3,5
TPO (%)					1,5	1,5	1,5
Pen (1/10 mm)	68	48	51	50	54	55	53
TBA (°C)	49	56	57	59	59	60	63
STOCKAGE A 180°C PENDANT 3 JOURS							
Pen Haut (1/10 mm)	68	83	98	100	54	56	52
Pen Bas (1/10 mm)	68	42	39	30	53	55	50
Delta Pen (1/10 mm)	0	41	59	70	1	1	2
TBA Haut (°C)	49	59	59	62	57	58	63
TBA Bas (°C)	49	55	56	50	58	57	61
Delta TBA (°C)	0	4	3	12	-1	1	2

Au vu des résultats présentés dans le tableau, il apparaît que :

20

- le bitume de base est stable comme attendu ;

- les compositions bitume/polymère à base d'un bitume et d'un polymère primaire sont toutes instables au stockage (exemples 1 à 3), la composition bitume/polymère

renfermant du polyéthylène (exemple 3) étant la plus instable.

5 - les compositions bitume/polymère selon l'invention à base d'un bitume, d'un polymère primaire et d'un polymère oléfinique fonctionnalisé, ici par des groupements époxy (exemples 4 à 6) sont notablement plus stables que les compositions bitume/polymère témoins (exemples 1 à 3).

REVENDEICATIONS

- 1 - Compositions bitume/polymère, à stabilité améliorée, comportant un bitume ou mélange de bitumes et, comptés en poids du bitume ou mélange de bitumes, 0,3 % à 20 %
- 5 d'au moins un polymère primaire choisi dans le groupe formé par les homopolymères de diènes conjugués, les copolymères de diènes conjugués entre eux, les polynorbornènes, les polyisobutylènes, le caoutchouc butyle, les homopolymères d'oléfines en C₂ à C₄, les
- 10 copolymères d'éthylène et de propylène, les terpolymères d'éthylène, de propylène et d'un diène ou d'une alpha-oléfine en C₄ à C₁₂ et les copolymères d'éthylène et d'au moins un monomère A de formule $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$, où R₁ désigne H, CH₃ ou C₂H₅ et R₂ représente
- 15 un radical -COOR₅, -OR₅, -OOCR₆ ou phényle avec R₅ désignant un alkyle en C₁ à C₁₀ et R₆ représentant H ou un alkyle en C₁ à C₃, lesdites compositions se caractérisant en ce qu'elles renferment en outre, comptés en poids du bitume ou mélange de bitumes,
- 20 0,01 % à 12 % d'au moins un polymère oléfinique à groupements fonctionnels époxy ou COOH choisis parmi les copolymères renfermant, en poids, x % de motifs issus de l'éthylène ou du propylène, y % de motifs issus d'un ou plusieurs monomères A précités, z % de motifs issus d'au moins un monomère B de formule
- 25 $\text{R}_3 - \text{CH} = \text{C} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_4 \end{matrix}$ et v % de motifs issus d'un ou plusieurs monomères C différents des monomères A et B, avec R₁ ayant la signification précitée, R₃ représentant H, -COOH ou -COOR₅, R₄ étant un radical -COOH, -COO-CH₂-CH-CH₂ ou -O-CH₂-CH-CH₂, R₅ étant un radical
- 30 $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ ou $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$
- alkyle en C₁ à C₁₀ et x, y, z et v représentant des nombres tels que $40 \leq x \leq 99,9$, $0 \leq y \leq 50$, $0,1 \leq z \leq 20$, $0 \leq v \leq 15$ avec $x+y+z+v = 100$.
- 2 - Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que leur teneur en polymère primaire représente
- 35 0,5 % à 10 % du poids de bitume ou mélange de bitumes.

- 3 - Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que leur teneur en polymère oléfinique à groupements fonctionnels époxy ou COOH représente 0,1 % à 5 % du poids de bitume ou mélange de bitumes.
- 5
- 4 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que, dans le polymère oléfinique à groupements époxy ou COOH, les teneurs x, y, z et v sont telles que $50 \leq x \leq 99,5$, $0 \leq y \leq 40$, $0,5 \leq z \leq 15$ et $0 \leq v \leq 10$ avec $x+y+z+v = 100$.
- 10
- 5 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que les monomères A sont choisis parmi le formiate de vinyle, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, les éthers de vinyle $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\text{R}_5$, les acrylates d'alkyle de formule $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_5$ et les méthacrylates d'alkyle de formule $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{COOR}_5$, R_5 étant un radical alkyle en
- 15
- C_1 à C_{10} et de préférence en C_1 à C_6 , notamment méthyle, éthyle, propyle, butyle.
- 20
- 6 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que les monomères B sont choisis parmi l'acide maléique et son anhydride, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les maléates acides d'alkyle de formule $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}_7$ où R_7 est un radical alkyle en C_1 à C_6 , l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle et le vinyléther de glycidyle.
- 25
- 7 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisées en ce que les monomères C sont choisis parmi CO , SO_2 et acrylonitrile.
- 30
- 8 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisées en ce que les polymères oléfiniques à groupements époxy ou COOH sont choisis dans le groupe consistant en :
- 35
- (a) les copolymères statistiques d'éthylène et d'un monomère B choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique ou son anhydride,

l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, qui renferment, en poids, 80 % à 99,7 % et de préférence 85 % à 99,5 % d'éthylène ;

5 (b) les terpolymères statistiques d'éthylène, d'un monomère A choisi parmi l'acétate de vinyle et les acrylates ou méthacrylates d'alkyle à reste alkyle en C₁ à C₆ tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle, et d'un monomère B choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique ou son anhydride, l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, qui renferment, 10 en poids, 0,5 % à 40 % de motifs issus du monomère A et 0,5 % à 15 % de motifs issus du monomère B, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène ; et

15 (c) les copolymères résultant du greffage d'un monomère B choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique ou son anhydride, l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, sur un substrat consistant en un 20 polymère choisi parmi les polyéthylènes, notamment polyéthylènes basse densité, les polypropylènes et les copolymères statistiques d'éthylène et d'acétate de vinyle ou d'éthylène et d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle à reste alkyle en C₁ à C₆ tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle, qui renferment, en poids, 40 % à 99,7 % et de 25 préférence 50 % à 99 % d'éthylène, lesdits copolymères greffés renfermant, en poids, 0,5 % à 30 15 % de motifs greffés issus du monomère B.

9 - Compositions selon la revendication 8, caractérisées en ce que les polymères oléfiniques à groupements époxy ou COOH sont choisis parmi :

35 (i) les terpolymères statistiques d'éthylène, d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle à reste alkyle en C₁ à C₆ tel que méthyle, éthyle, butyle, et d'anhydride maléique, qui renferment, en poids, 0,5 % à 40 % de motifs issus d'acrylate ou

méthacrylate d'alkyle et 0,5 % à 15 % de motifs issus de l'anhydride maléique, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène ;

5 (ii) les terpolymères statistiques d'éthylène, d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle à reste alkyle en C₁ à C₆ tel que méthyle, éthyle, butyle, et d'acrylate ou méthacrylate de glycidyle, qui renferment, en poids, 0,5 % à 40 % de motifs issus d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle et 0,5 à 15 %
10 de motifs issus d'acrylate ou méthacrylate de glycidyle, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène ;

(iii) les polyéthylènes basse densité greffés anhydride maléique et les polypropylènes greffés anhydride maléique, qui renferment, en poids, 0,5 % à 15 % de motifs greffés issus de l'anhydride maléique ;
15 et

(iv) les polyéthylènes basse densité greffés acrylate ou méthacrylate de glycidyle et les polypropylènes greffés acrylate ou méthacrylate de glycidyle, qui renferment, en poids, 0,5 % à 15 % de motifs greffés issus du dérivé glycidyle.
20

10 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisées en ce que les polymères oléfiniques à groupements époxy ou COOH possèdent un indice de fluidité, déterminé selon la norme ASTM D 1238, ayant une valeur, exprimée en grammes par 10 minutes, comprise entre 0,3 et 3000 et de préférence entre 0,5 et 900.
25

30 11 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisées en ce que le bitume ou mélange de bitumes est choisi parmi les bitumes ayant une viscosité cinématique à 100°C comprise entre $0,5 \times 10^{-4}$ m²/s et 3×10^{-2} m²/s et de préférence entre 1×10^{-4} m²/s et 2×10^{-2} m²/s.
35

12 - Compositions selon la revendication 11, caractérisées en ce que le bitume ou mélange de bitumes présente une pénétrabilité à 25°C, définie selon la norme

NF T 66004, comprise entre 5 et 800 et de préférence entre 10 et 400.

- 13 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisées en ce que le polymère primaire est choisi
5 parmi polybutadiène, polyisoprène, polychloroprène, polybutadiène carboxylé ou hydroxylé, polyisoprène carboxylé ou hydroxylé, copolymères butadiène/isoprène, polynorbornène, polyisobutylène, caoutchouc butyle, polyéthylène haute densité, polyéthylène basse densité,
10 polypropylène, polybutène, copolymères statistiques éthylène/propylène (EP), terpolymères statistiques éthylène/propylène/diène (EPDM), copolymères éthylène/acétate de vinyle, copolymères éthylène/acrylate d'un alkyle en C₁ à C₆, notamment copolymères éthylène/
15 acrylate de méthyle et copolymères éthylène/acrylate de butyle, et copolymères éthylène/méthacrylate d'un alkyle en C₁ à C₆, notamment copolymères éthylène/méthacrylate d'éthyle et copolymères éthylène/méthacrylate de butyle, copolymères éthylène/styrène et
20 copolymères éthylène/butène/styrène.
- 14 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisées en ce qu'elles sont obtenues en mettant en contact le ou les polymères primaires et le ou les polymères oléfiniques à groupements époxy ou COOH avec
25 le bitume ou mélange de bitumes, dans les proportions choisies, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et 190°C, et sous agitation, pendant une durée d'au moins 10 minutes, en particulier de 10 minutes à 8 heures et
30 plus particulièrement de 10 minutes à 5 heures, pour former une masse homogène constituant la composition bitume/polymère.
- 15 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisées en ce qu'elles renferment, en outre, 1 %
35 à 40 % et plus particulièrement 2 % à 30 %, en poids du bitume ou mélange de bitumes, d'un agent fluxant.
- 16 - Compositions selon la revendication 15, caractérisées en ce que l'agent fluxant consiste en une huile

hydrocarbonée présentant un intervalle de distillation à pression atmosphérique, déterminé selon la norme ASTM D 86-67, compris entre 100°C et 600°C et situé plus spécialement entre 150°C et 400°C.

- 5 17 - Compositions selon la revendication 16, caractérisées en ce que l'huile hydrocarboné est choisie parmi les coupes pétrolières de caractère aromatique, les coupes pétrolières de caractère naphténo-aromatique, les coupes pétrolières de caractère naphténo-paraffinique, 10 les coupes pétrolières de caractère paraffinique, les huiles de houille et les huiles d'origine végétale.
- 15 18 - Compositions selon la revendication 16 ou 17, caractérisées en ce qu'elles sont obtenues en incorporant le polymère oléfinique à groupements époxy ou COOH et le polymère primaire au bitume ou mélange de bitumes sous la forme d'une solution mère de ces polymères dans l'huile hydrocarbonée constituant l'agent fluxant.
- 20 19 - Compositions selon la revendication 18, caractérisées en ce que la solution mère renferme, en poids de l'huile hydrocarbonée, 1 % à 20 % de polymère oléfinique à groupements époxy ou COOH et 5 % à 30 % de polymère primaire.
- 25 20 - Compositions selon la revendication 18 ou 19, caractérisées en ce qu'elles sont obtenues en mélangeant la solution mère avec le bitume ou mélange de bitumes, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et 190°C, et sous agitation, puis en maintenant le 30 mélange résultant sous agitation à des températures comprises entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et 190°C, pendant une durée au moins égale à 10 minutes, en particulier allant de 10 minutes à 2 heures, pour former un produit de réaction 35 constituant la composition bitume/polymère.
- 21 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisées en ce qu'elles renferment un ou plusieurs additifs susceptibles de réagir avec les groupements

5 époxy ou COOH du polymère oléfinique portant lesdits groupements, lesdits additifs réactifs étant en particulier des amines, notamment polyamines, primaires ou secondaires, des alcools, notamment polyols, des acides, notamment polyacides, ou encore des sels métalliques, notamment composés de métaux des groupes I, II, III et VIII du Tableau Périodique des Eléments.

10 22 - Compositions selon la revendication 21, caractérisées en ce que la quantité d'additif réactif ou d'additifs réactifs qu'elles renferment, représente 0,01 % à 10 % et de préférence 0,05 % à 5 % du poids du bitume.

15 23 - Application des compositions bitume/polymère selon l'une des revendications 1 à 22, à la production de liants bitume/polymère, lesdits liants consistant en lesdites compositions utilisées telles quelles ou bien étant formés par dilution desdites compositions bitume/polymère par un bitume ou mélange de bitumes ou par une composition bitume/polymère selon l'une des revendications 1 à 22 à teneurs plus faibles en polymère primaire et en polymère oléfinique à groupements époxy ou COOH, lesquels liants bitume/polymère sont notamment utilisables, directement ou après mise en émulsion aqueuse, à la réalisation de revêtements, notamment revêtements routiers du type enduit superficiel, à la production d'enrobés mis en place à chaud ou à froid, ou encore à la réalisation de revêtements d'étanchéité.

30

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2748487
N° d'enregistrement
national

FA 528376
FR 9605827

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP 0 384 254 A (BASF AG) 29 Août 1990 ---	1
A	WO 87 06253 A (J H DIAMOND COMPANY) 22 Octobre 1987 * le document en entier * ---	
A	FR 1 511 604 A (RAFFESTIN) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
6 Février 1997		Leroy, A
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 1503 03.82 (F04C13)