

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 099 486**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **19 08729**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 95/00 (2019.12), C 08 L 53/02, 23/08, 91/00,
C 08 J 3/00**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 31.07.19.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.02.21 Bulletin 21/05.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : **TOTAL MARKETING SERVICES
Société Anonyme — FR.**

⑦② Inventeur(s) : **PREVOST JULIE et DORENGE JUS-
TINE.**

⑦③ Titulaire(s) : **TOTAL MARKETING SERVICES Société
Anonyme.**

⑦④ Mandataire(s) : **PACT-IP.**

⑫④ Composition bitume/polymère fluxable et son procédé de préparation.

⑫⑤ Composition bitume/polymère fluxable comprenant au
moins un premier élastomère thermoréticulable de formule
S-B, au moins un second élastomère thermoréticulable de
formule S-B-S, avec S un bloc polymère styrénique ou autre
vinylaromatique, et B un bloc polybutadiène, la composition
comprenant un adjuvant de type polymère oléfinique. Utili-
sation de ces compositions comme liant routier, pour la fa-
brication d'enduits superficiels ou encore pour des
applications industrielles, par exemple dans la fabrication
de revêtements intérieurs et extérieurs.

FR 3 099 486 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition bitume/polymère fluxable et son procédé de préparation

Domaine technique

- [0001] La présente invention appartient au domaine des bitumes et divulgue des compositions bitume/polymère thermoréticulable et des compositions bitume/polymère thermoréticulées pouvant être fluxées. L'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition bitume/polymère thermoréticulée, éventuellement fluxée.
- [0002] L'invention a également pour objet l'utilisation de ces compositions comme liants routiers notamment pour la fabrication d'enduits superficiels ou pour la préparation d'enrobés tels que des enrobés à chaud, des enrobés tièdes, des enrobés à froid comme par exemple les enrobés coulés à froid ou encore les graves émulsions. L'invention concerne enfin l'utilisation de ces compositions pour la préparation d'un revêtement intérieur ou extérieur, d'une membrane ou d'une couche d'imprégnation.

Etat de la technique antérieure

- [0003] Le bitume est un matériau utilisé en très grandes quantités comme matériau de construction. Associé à des granulats, des fines ou des armatures, le bitume sert par exemple à la fabrication des chaussées routières et des chapes d'étanchéité sur les toitures ou dans des bassins de rétention. Le bitume se présente généralement sous la forme d'un matériau noir ayant une forte viscosité, voire solide à température ambiante.
- [0004] Du fait de la viscosité élevée du bitume à température ambiante, sa mise en œuvre est problématique. Plusieurs techniques visant à diminuer la viscosité du bitume ont été développées, soit par chauffage, soit en le mettant sous forme d'émulsion, soit encore en le mélangeant avec des agents fluxant, également appelés fluxants.
- [0005] Les bitumes fluxés sont des compositions de bitume(s) dont on a abaissé la viscosité par addition de solvants volatils, les fluxants. L'addition de fluxant à un bitume permet d'atteindre des températures de mise en œuvre plus basses que celle du même bitume non fluxé.
- [0006] Selon la terminologie adoptée dans le cadre du présent exposé, les liants bitumineux fluidifiés et les bitumineux fluxés sont regroupés dans une seule et même catégorie, les termes « fluxés » et « fluidifiés » étant ainsi considérés comme synonymes.
- [0007] Traditionnellement, les bitumes fluxés sont obtenus par mélange, à chaud, du liant bitumineux et du fluxant. De manière générale, on connaît les fluxants d'origine pétrolière, les fluxants d'origine synthétiques et les fluxants d'origine végétale.

- [0008] De nombreux travaux ont porté sur l'amélioration des propriétés mécaniques, élastiques et/ou rhéologiques de compositions bitumineuses, notamment par l'ajout de différents polymères.
- [0009] Parmi les polymères ajoutés aux bitumes, les copolymères de styrène et d'un diène conjugué et, notamment, de styrène et de butadiène ou de styrène et d'isoprène sont connus pour être particulièrement efficaces car ils se mélangent très facilement dans les bitumes et leur confèrent d'excellentes propriétés mécaniques et notamment de très bonnes propriétés élastiques.
- [0010] Ces compositions bitume/polymère sont utilisées pour la préparation de liants pour des revêtements de surfaces diverses et, en particulier, comme revêtements superficiels routiers, à condition que ces compositions présentent en combinaison un certain nombre de caractéristiques mécaniques. Des caractéristiques mécaniques optimisées telles que les propriétés élastiques sont notamment cruciales pour les applications dans les revêtements routiers.
- [0011] La demande FR 3 050 210 décrit un procédé de préparation d'une composition bitume/polymère présentant une ductilité améliorée avant et après vieillissement, ce procédé comprenant la mise en contact d'une base bitume, d'un élastomère de type SBS et d'un agent réticulant soufré.
- [0012] La demande WO97/43341 décrit des compositions bitume/polymère contenant un bitume, de 0,3% à 20% en poids d'au moins un polymère primaire choisi parmi certains élastomères et plastomères et de 0,01% à 12% en poids d'au moins un adjuvant de type polymère oléfinique portant des groupements époxy ou COOH. Les polymères mis en œuvre dans ce document sont différents de ceux de l'invention. Le rôle de l'adjuvant est d'éviter la démixtion entre la phase bitumineuse et la phase polymère, ce qui améliore la stabilité au stockage de la composition.
- [0013] La demande WO2015/071370 décrit des compositions bitume/polymère présentant des propriétés mécaniques à froid améliorées et comprenant :
- une première base bitume ayant une stabilité intrinsèque S supérieure à 2,5 et/ou un taux de peptisation Sa supérieur à 0,60,
 - une deuxième base bitume ayant une stabilité intrinsèque S inférieure ou égale à 2,50 et/ou un taux de peptisation Sa inférieur ou égal à 0,60,
 - un élastomère et,
 - un adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins des groupements fonctionnels glycidyle.
- [0014] Les compositions illustrées sont réticulées au soufre et mettent en œuvre un ter-polymère séquencé SBS.
- [0015] Le fluxage de ces compositions est bien connu et ne pose pas de problème particulier.

- [0016] Plus récemment, des compositions bitume/polymère préparées à partir de polymères thermoréticulables ont été proposées, ces copolymères présentant l'avantage de ne pas nécessiter l'ajout d'agents soufrés pour leur réticulation.
- [0017] La demande WO2008/137394 décrit un procédé pour préparer une composition de liant bitumineux modifié par un élastomère en l'absence d'agents de réticulation par chauffage d'un bitume à une température de 160°C à 221°C, ajout d'une composition de copolymère à blocs et agitation pour former un mélange homogène. Les compositions de copolymère à blocs mises en œuvre comprennent un ou plusieurs copolymères à blocs ayant au moins un bloc monovinylaromatique, au moins une séquence polybutadiène ayant une teneur en vinyle inférieure à 15 pour cent en moles et au moins une séquence polybutadiène ayant une teneur en vinyle de plus de 25 pour cent en moles.
- [0018] La demande WO2017/046523 divulgue des compositions bitume/polymère thermoréticulables comprenant un élastomère de type S-B1-B2 et un adjuvant de type polymère oléfinique, S représentant un bloc polymérique styrénique ou autre vinylaromatique, B1 et B2 représentant des blocs polymériques polybutadiènes.
- [0019] Toutefois on a observé que le fluxage de ces compositions bitume/polymère thermoréticulable conduit à l'obtention de compositions fluxées qui ne sont pas stables au stockage : leur viscosité augmente significativement au cours de leur stockage. Ainsi, après stockage, les compositions fluxées présentent une viscosité trop élevée qui est incompatible avec une application routière ou pour la fabrication de revêtements industriels.
- [0020] La Demanderesse a découvert de manière inattendue qu'il était possible de formuler des compositions bitume/polymère thermoréticulable et des compositions bitume/polymère thermoréticulées qui lorsqu'elles sont fluxées présentent une gamme de viscosité satisfaisante, même après un stockage prolongé.
- [0021] En particulier, la Demanderesse a cherché un système qui soit efficace dans toutes sortes de bitumes et qui ne soit pas limité à une application à des bitumes très spécifiques. Elle a cherché par ailleurs à mettre au point des compositions qui présentent de bonnes propriétés mécaniques, et notamment de bonnes propriétés élastiques.

Résumé de l'invention

- [0022] L'invention concerne tout d'abord une composition bitume/polymère comprenant au moins :
- du bitume,
 - un adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde,
 - un premier élastomère choisi parmi les copolymères à blocs thermoréticulables de

formule **S-B**, et

- éventuellement un second élastomère choisi parmi les copolymères à blocs thermoréticulables de formule **S-B-S**,

dans lesquels chaque **S** représente indépendamment un bloc à base de monomères hydrocarbonés monovinyl aromatiques et chaque **B** représente indépendamment un bloc à base de monomères butadiène,

dans laquelle le copolymère thermoréticulable de formule **S-B** et le copolymère thermoréticulable de formule **S-B-S** sont présents selon un ratio massique supérieur à 3:2 et pouvant aller jusqu'à 1:0.

[0023] De préférence, chaque **S** représente un bloc polystyrène.

[0024] Avantageusement, le copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S** présente une teneur en groupements vinyliques supérieure ou égale à 25% en moles, par rapport au nombre total de moles du premier et du second élastomère, de préférence supérieure ou égale à 28% en moles.

[0025] De préférence, les blocs **S** du copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S** représentent, ensemble, de 15% à 50% en moles du nombre total de moles du premier et du second élastomère, de préférence de 15% à 30% en moles, plus préférentiellement de 15% à 25% en moles, et encore plus préférentiellement de 15% à 20% en moles.

[0026] Avantageusement, le copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B** présente une teneur en groupements vinyliques allant de 9% à 35% en moles, par rapport au nombre total de moles de copolymère **S-B**, de préférence allant de 10% à 30% en moles.

[0027] De préférence, la composition selon l'invention comprend de 0,5% à 20% en masse d'élastomère par rapport à la masse totale de la composition, de préférence de 1 à 15% en masse, plus préférentiellement de 2% à 10% en masse, et encore plus préférentiellement de 3% à 6% en masse.

[0028] Avantageusement, la composition selon l'invention comprend de 0,05% à 2,5% en masse d'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde, par rapport à la masse totale de la composition, de préférence de 0,15 à 2% en masse.

[0029] De préférence, l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde est choisi dans le groupe consistant en :

(a) les copolymères, de préférence statistiques, d'éthylène et d'un monomère choisi parmi l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, comprenant de 50% à 99,7% en masse d'éthylène ;

(b) les terpolymères, de préférence statistiques, d'éthylène, d'un monomère **A** choisi parmi l'acétate de vinyle et les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C_1 à C_6 et d'un

monomère B choisi parmi l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, comprenant de 0,5% à 40% en masse de motifs issus du monomère A et, de 0,5% à 15% en masse de motifs issus du monomère B, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène ; et

(c) les mélanges d'au moins deux composés (a) et (b).

[0030] Plus préférentiellement, l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde est choisi parmi les terpolymères statistiques d'éthylène, d'un monomère A choisi parmi les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C₁ à C₄ et d'un monomère B choisi parmi l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, comprenant de 0,5% à 40% en masse de motifs issus du monomère A et, de 0,5% à 15% en masse de motifs issus du monomère B, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène.

[0031] Encore plus préférentiellement, l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde est choisi parmi les terpolymères statistiques d'éthylène, d'un monomère A choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle et l'acrylate de butyle et d'un monomère B choisi parmi l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, comprenant de 0,5% à 40% en masse de motifs issus du monomère A et, de 0,5% à 15% en masse de motifs issus du monomère B, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène.

[0032] Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend en outre au moins un agent fluxant, de préférence choisi parmi les agents fluxant d'origine végétale, les agents fluxant hydrocarbonés et leurs mélanges.

[0033] L'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition bitume/polymère thermoréticulée, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on chauffe à une température allant de 100°C à 200°C au moins :

- une composition bitume/polymère telle que définie ci-dessus et de manière détaillée ci-dessous, et
- éventuellement des additifs.

[0034] De préférence, on opère à une température allant de 160°C à 195°C, de préférence allant de 160° à 180°C.

[0035] L'invention a également pour objet une composition bitume/polymère thermo-réticulée susceptible d'être obtenue par la mise en œuvre du procédé défini ci-dessus et de manière détaillée ci-dessous.

[0036] L'invention concerne en outre un procédé de préparation d'une composition bitume/polymère thermoréticulée et fluxée, ce procédé comprenant :

- 1) la fourniture d'une composition bitumineuse telle que définie et de manière détaillée ci-dessous, éventuellement thermoréticulée,
- 2) le mélange de la composition bitumineuse avec au moins un agent fluxant.

- [0037] L'invention a encore pour objet une composition bitume/polymère thermoréticulée et fluxée susceptible d'être obtenue par le procédé défini ci-dessus et de manière détaillée ci-dessous.
- [0038] L'invention concerne également un asphalte caractérisé en ce qu'il comprend au moins une composition bitume/polymère thermoréticulée telle que définie ci-dessus et de manière détaillée ci-dessous ou une composition bitume/polymère thermoréticulée et fluxée telle que définie ci-dessus et de manière détaillée ci-dessous, et des charges minérales et/ou synthétiques.
- [0039] L'invention a également pour objet un enrobé bitumineux caractérisé en ce qu'il comprend au moins une composition bitume/polymère thermoréticulée telle que définie ci-dessus et de manière détaillée ci-dessous ou une composition bitume/polymère thermoréticulée et fluxée telle que définie ci-dessus et de manière détaillée ci-dessous, des granulats, et éventuellement des charges minérales et/ou synthétiques.
- [0040] L'invention concerne de plus l'utilisation d'au moins une composition bitume/polymère thermoréticulée telle que définie ci-dessus et de manière détaillée ci-dessous ou d'au moins une composition bitume/polymère thermoréticulée et fluxée telle que définie ci-dessus et de manière détaillée ci-dessous pour préparer un enduit superficiel, un enrobé à chaud, un enrobé tiède, un enrobé à froid, un enrobé coulé à froid, une grave émulsion, ladite composition bitume/polymère thermoréticulée étant associée à des granulats et/ou des fraisats de recyclage.
- [0041] L'invention concerne par ailleurs l'utilisation d'au moins une composition bitume/polymère thermoréticulée telle que définie ci-dessus et de manière détaillée ci-dessous ou d'au moins une composition bitume/polymère thermoréticulée et fluxée telle que définie ci-dessus et de manière détaillée ci-dessous, pour préparer un revêtement d'étanchéité, une membrane ou une couche d'imprégnation.
- [0042] L'invention porte également sur un procédé de fabrication d'enrobés bitumineux comprenant au moins un liant routier et des granulats ou des agrégats d'enrobés bitumineux recyclés, le liant routier étant sous la forme d'une composition bitume/polymère thermoréticulée telle que définie ci-dessus et de manière détaillée ci-dessous ou d'une composition bitume/polymère thermoréticulée et fluxée telle que définie ci-dessus et de manière détaillée ci-dessous.
- [0043] De préférence, ce procédé comprend au moins les étapes de :
- chauffage des granulats ou des agrégats à une température allant de 100°C à 180°C, de préférence de 120°C à 180°C,
 - mélange des granulats ou des agrégats avec le liant routier dans une cuve telle qu'un malaxeur ou un tambour malaxeur,
 - obtention d'enrobés bitumineux.
- [0044] L'invention concerne encore un procédé de préparation d'un enduit superficiel, d'un

enrobé à chaud, d'un enrobé tiède, d'un enrobé à froid, d'un enrobé coulé à froid ou d'une grave émulsion, ledit procédé comprenant la mise en œuvre d'une composition une composition bitume/polymère thermoréticulée telle que définie ci-dessus et de manière détaillée ci-dessous ou une composition bitume/polymère thermoréticulée et fluxée telle que définie ci-dessus et de manière détaillée ci-dessous.

- [0045] L'invention concerne enfin un procédé de fabrication d'une membrane d'étanchéité, d'une membrane d'amortissement des vibrations, d'une membrane d'isolation thermique et/ou phonique, d'un revêtement de surface, de dalles de moquette, d'une couche d'imprégnation, ce procédé comprenant la mise en œuvre d'une composition bitume/polymère thermoréticulée telle que définie ci-dessus et de manière détaillée ci-dessous ou une composition bitume/polymère thermoréticulée et fluxée telle que définie ci-dessus et de manière détaillée ci-dessous.

Description détaillée

- [0046] La demanderesse a découvert que l'utilisation d'une association spécifique d'élastomères, pris en combinaison avec un adjuvant polymère particulier permet la préparation de compositions bitume/polymère thermoréticulable et de compositions bitume/polymère thermoréticulées pouvant être fluxées par l'ajout d'un agent fluxant classique. En particulier, la demanderesse a découvert que la combinaison de polymères selon l'invention permet l'obtention de compositions bitume/polymère qui lorsqu'elles sont fluxées sont stables au stockage.
- [0047] Les compositions selon l'invention présentent par ailleurs de bonnes propriétés mécaniques et notamment de bonnes propriétés élastiques. Cette observation n'est pas limitée à une classe de bitumes particuliers.
- [0048] En outre, la composition bitume/polymère de l'invention présente l'avantage d'être économique par rapport à une composition bitume/polymère à base des mêmes copolymères à blocs **S-B** et **S-B-S** et sans adjuvant, en particulier sans adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde. En effet, l'ajout de l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde, en faible quantité, permet de réduire significativement la quantité de copolymère à blocs mis en œuvre, à propriétés mécaniques équivalentes.
- [0049] Dans la présente invention, les expressions « composition bitume/polymère » et « liant bitume/polymère » représentent un même type de composition et sont employées indifféremment.
- [0050] L'expression « composition bitume/polymère thermoréticulable » désigne la composition directement obtenue par le mélange à température ambiante du bitume avec les différents polymères. Une composition bitume/polymère thermoréticulable n'a en particulier pas subi de traitement de thermique.

- [0051] L'expression « composition bitume/polymère thermoréticulée » désigne la composition issue du traitement thermique de réticulation du mélange comprenant au moins le bitume et les polymères.
- [0052] Par « composition fluxée » ou « composition fluidifiée », on entend au sens de l'invention une composition bitumineuse dont la viscosité a été réduite par mélange avec une huile d'origine végétale, synthétique ou pétrolière, éventuellement sous la forme d'un mélange. L'huile utilisée pour le fluxage d'une composition bitumineuse est désignée ci-après par l'expression « agent fluxant » ou encore « agent fluidifiant ».
- [0053] L'expression « consiste essentiellement en » suivie d'une ou plusieurs caractéristiques, signifie que peuvent être inclus dans le procédé ou le matériau de l'invention, outre les composants ou étapes explicitement énumérés, des composants ou des étapes qui ne modifient pas significativement les propriétés et caractéristiques de l'invention.
- [0054] Les bitumes :
- [0055] L'invention concerne les bitumes. Ceux-ci peuvent être formés par une ou plusieurs bases bitume.
- [0056] Par « bitume », on entend toutes compositions bitumineuses constituées d'une ou de plusieurs bases bitumes et comprenant éventuellement un ou plusieurs additifs chimiques, lesdites compositions étant destinées à une application routière ou une application industrielle.
- [0057] Parmi les bases bitumes utilisables selon l'invention, on peut citer tout d'abord les bitumes d'origine naturelle, ceux contenus dans des gisements de bitume naturel, d'asphalte naturel ou les sables bitumineux et les bitumes provenant du raffinage du pétrole brut. Les bases bitumes selon l'invention sont avantageusement choisies parmi les bases bitumes provenant du raffinage du pétrole brut. Les bases bitumes peuvent être choisies parmi les bases bitumes ou mélanges de bases bitumes provenant du raffinage du pétrole brut, en particulier des bases bitumes contenant des asphaltènes ou des brais. Les bases bitumes peuvent être obtenues par des procédés conventionnels de fabrication des bases bitumes en raffinerie, en particulier par distillation directe et/ou distillation sous vide du pétrole. Ces bases bitumes peuvent être éventuellement visco-réduites et/ou désasphaltées et/ou rectifiées à l'air. Il est courant de procéder à la distillation sous vide des résidus atmosphériques provenant de la distillation atmosphérique de pétrole brut. Ce procédé de fabrication correspond, par conséquent, à la succession d'une distillation atmosphérique et d'une distillation sous vide, la charge alimentant la distillation sous vide correspondant aux résidus atmosphériques. Ces résidus sous vide issus de la tour de distillation sous vide peuvent être également utilisés comme bitumes. Il est également courant d'injecter de l'air dans une charge composée habituellement de distillats et de produits lourds provenant de la distillation sous vide de résidus atmosphériques provenant de la distillation du pétrole. Ce procédé

permet d'obtenir une base soufflée, ou semi-soufflée ou oxydée ou rectifiée à l'air ou rectifiée partiellement à l'air.

- [0058] Les différentes bases bitumes obtenues par les procédés de raffinage peuvent être combinées entre elles pour obtenir le meilleur compromis technique. La base bitume peut aussi être une base bitume de recyclage. Les bases bitumes peuvent être des bases bitumes de grade dur ou de grade mou.
- [0059] Selon l'invention, pour les procédés conventionnels de fabrication des bases bitumes, on opère à des températures de fabrication comprises entre 100°C et 200°C, de préférence entre 140°C et 200°C, et sous agitation pendant une durée d'au moins 10 minutes, de préférence comprise entre 30 minutes et 10 heures, plus préférentiellement entre 1 heure et 6 heures. On entend par température de fabrication, la température de chauffage de la ou des bases bitumes avant mélange ainsi que la température de mélange. La température et la durée du chauffage varient selon la quantité de bitume utilisée et sont définies par la norme NF EN 12594.
- [0060] Selon l'invention, les bitumes soufflés peuvent être fabriqués dans une unité de soufflage, en faisant passer un flux d'air et/ou d'oxygène à travers une base bitumineuse de départ. Cette opération peut être menée en présence d'un catalyseur d'oxydation, par exemple de l'acide phosphorique. Généralement, le soufflage est réalisé à des températures élevées, de l'ordre de 200 à 300°C, pendant des durées relativement longues typiquement comprises entre 30 minutes et 2 heures, en continu ou par lots. La durée et la température de soufflage sont ajustées en fonction des propriétés visées pour le bitume soufflé et en fonction de la qualité du bitume de départ.
- [0061] Le bitume peut aussi être un bitume de recyclage.
- [0062] Les bitumes peuvent être des bitumes de grade dur ou de grade mou. Les bitumes utilisables selon l'invention ont une pénétrabilité, mesurée à 25°C selon la norme EN 1426, de 5 à 330 1/10 mm, de préférence entre 10 à 220 1/10 mm, plus préférentiellement de 10 à 120 1/10 mm.
- [0063] De manière bien connue, la mesure dite de « pénétrabilité à l'aiguille » est réalisée au moyen d'un test normalisé NF EN 1426 à 25°C (P₂₅). Cette caractéristique de pénétrabilité est exprimée en dixièmes de millimètre (dmm ou 1/10 mm). La pénétrabilité à l'aiguille, mesurée à 25°C, selon le test normalisé NF EN 1426, représente la mesure de la pénétration dans un échantillon de bitume, au bout d'un temps de 5 secondes, d'une aiguille dont le poids avec son support est de 100 g. La norme NF EN 1426 remplace la norme homologuée NF T 66-004 de décembre 1986 avec effet au 20 décembre 1999 (décision du Directeur Général d'AFNOR en date du 20 novembre 1999).
- [0064] Avantagusement, la composition selon l'invention comprend, avant fluxage, de 70 à

99,5% en masse de bitume, de préférence de 75 à 99% en masse, plus préférentiellement de 80% à 98% en masse, encore plus préférentiellement de 85 à 98% en masse, et avantageusement de 90 à 98% en masse, par rapport à la masse totale de la composition bitume/polymère.

- [0065] De préférence, la composition bitume/polymère fluxée selon l'invention comprend de 35 à 99% en masse de bitume, de préférence de 45% à 98% en masse, plus préférentiellement de 65% à 97% en masse, encore plus préférentiellement de 75% à 90% en masse, par rapport à la masse totale de la composition bitume/polymère fluxée.
- [0066] L'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde
- [0067] L'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde est choisi, de préférence, dans le groupe consistant en (a) les copolymères éthylène/(méth)acrylate de glycidyle ; (b) les terpolymères éthylène/monomère A/monomère B et (c) les mélanges de ces copolymères.
- [0068] (a) Les copolymères éthylène/(méth)acrylate de glycidyle sont, avantageusement, choisis parmi les copolymères, de préférence statistiques, d'éthylène et d'un monomère choisi parmi l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, comprenant de 50% à 99,7% en masse, de préférence de 60% à 95% en masse, plus préférentiellement 60% à 90% en masse d'éthylène.
- [0069] (b) Les terpolymères sont, avantageusement, choisis parmi les terpolymères, de préférence statistiques, d'éthylène, d'un monomère A et d'un monomère B.
- [0070] Le monomère A est choisi parmi l'acétate de vinyle et les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C₁ à C₆, de préférence choisi parmi les acrylates ou les méthacrylates d'alkyle en C₁ à C₆, plus préférentiellement parmi les acrylates ou les méthacrylates d'alkyle en C₁-C₄, encore plus préférentiellement parmi les acrylates d'alkyle en C₁-C₄.
- [0071] Avantageusement, le monomère A est choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle et l'acrylate de butyle.
- [0072] Selon une première variante, le monomère A est l'acrylate d'éthyle.
- [0073] Selon une seconde variante, le monomère A est choisi parmi l'acrylate de méthyle et l'acrylate de butyle.
- [0074] Le monomère B est choisi parmi l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle.
- [0075] Avantageusement, le monomère B est le méthacrylate de glycidyle.
- [0076] Les terpolymères éthylène/monomère A/monomère B comprennent de 0,5% à 40% en masse, de préférence de 5 à 35% en masse, plus préférentiellement de 10% à 30% en masse de motifs issus du monomère A et, de 0,5% à 15% en masse, de préférence de 2,5% à 15% en masse de motifs issus du monomère B, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène ;
- [0077] (c) L'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement

époxyde peut consister en un mélange de deux ou plus de copolymères choisis dans les catégories (a) et (b).

[0078] L'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde est, de préférence, choisi parmi les terpolymères (b) éthylène/monomère A/monomère B décrits ci-dessus et parmi les mélanges (c) les comprenant.

[0079] L'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde est, avantageusement, choisi parmi les terpolymères (b) éthylène/monomère A/monomère B décrits ci-dessus et parmi les mélanges (c) dans lesquels les terpolymères (b) représentent au moins 50% en masse par rapport à la masse totale du mélange, préférentiellement au moins 75% en masse, encore mieux au moins 90% en masse.

[0080] Avantageusement, l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde est choisi parmi les terpolymères statistiques d'éthylène, d'un monomère A choisi parmi les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C₁ à C₆ et d'un monomère B choisi parmi l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, comprenant de 0,5% à 40% en masse, de préférence de 5 à 35% masse, plus préférentiellement de 10% à 30% en masse de motifs issus du monomère A et, de 0,5% à 15% en masse, de préférence de 2,5% à 15% en masse de motifs issus du monomère B, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène.

[0081] En ce qui concerne les polymères de la présente invention, notamment les élastomères et l'adjuvant polymère oléfinique, les termes « poids moléculaire » ou « masse moléculaire » ou « masse molaire moyenne » s'expriment en g.mol⁻¹. Les masses moléculaires mentionnées dans la description et les revendications peuvent être mesurées par chromatographie de perméation sur gel (CPG) (ou SEC pour « *Size Exclusion Chromatography* » en anglais). La CPG est une méthode de chromatographie liquide dans laquelle les polymères sont séparés selon leur volume hydrodynamique, qui est ensuite converti en masse moléculaire moyenne en poids (M_w) et/ou en masse moléculaire moyenne en nombre (M_n). Il existe trois types de CPG :

- la CPG à détection conventionnelle, dans laquelle une courbe d'étalonnage est établie grâce à l'utilisation d'étalons de masses molaires connues de polystyrène PS, de polyméthacrylate de méthyle (PMMA en anglais pour « poly(methyl methacrylate) »), ou encore de polyéthylène glycol PEG, et d'un détecteur sensible à la concentration, de type UV (ultraviolet) ou dRI (Indice de réfraction différentiel). La masse molaire d'un polymère de masse inconnue est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage. La masse molaire obtenue est une masse molaire relative,

- la CPG à étalonnage universel utilise 2 détecteurs : un détecteur de type dRI (Indice de réfraction différentiel) et un détecteur de type dP (Viscosimètre différentiel, sensible à la masse molaire). La masse molaire obtenue est également une masse molaire relative, et

- la CPG triple détection comporte 3 détecteurs : un détecteur RI (indice de réfraction), un détecteur de diffusion de lumière et un détecteur de viscosité (dP). Les valeurs de masses moléculaires sont obtenues directement (sans nécessiter de courbe d'étalonnage) par traitement des résultats obtenus à partir de chacun des détecteurs. Les masses molaires obtenues par CPG triple détection sont des masses molaires absolues.

- [0082] Dans le cas des copolymères à blocs de la présente invention, les masses moléculaires, déterminées par CPG à détection conventionnelle, sont mesurées selon un étalonnage polystyrène. La masse moléculaire des polymères mesurée par CPG à détection conventionnelle est ainsi une masse moléculaire en équivalents de styrène. Le détecteur utilisé est un détecteur dRI (différence d'indices de réfraction).
- [0083] De préférence, la masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) de l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde, déterminée par chromatographie par perméation de gel à détection conventionnelle avec un étalon de polystyrène, va de 5 000 à 50 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, plus préférentiellement de 10 000 à 40 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et encore plus préférentiellement de 25 000 à 40 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- [0084] De préférence, la masse moléculaire moyenne en poids (M_w) de l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde, déterminée par chromatographie par perméation de gel à détection conventionnelle avec un étalon de polystyrène, va de 10 000 à 250 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, plus préférentiellement de 50 000 à 200 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 150 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- [0085] Avantagement, la masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) de l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde, déterminée par chromatographie par perméation de gel à triple détection, est supérieure ou égale à 20 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, de préférence supérieure ou égale à 30 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 40 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et avantagement supérieure ou égale à 45 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- [0086] Plus avantagement, la masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) de l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde, déterminée par chromatographie par perméation de gel à triple détection, va de 20 000 à 200 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, de préférence de 30 000 à 180 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, encore plus préférentiellement de 40 000 à 150 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et avantagement de 45 000 à 120 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- [0087] Avantagement, la masse moléculaire moyenne en masse (M_w) de l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde, déterminée par chromatographie par perméation de gel à triple détection, est supérieure ou égale à 60 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, de préférence supérieure ou égale à 65 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 70 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et avantagement supérieure ou égale à 75 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- [0088] Plus avantageusement, la masse moléculaire moyenne en masse (M_w) de l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde, déterminée par chromatographie par perméation de gel à triple détection, va de 60 000 à 200 000 g.mol⁻¹, de préférence de 65 000 à 190 000 g.mol⁻¹, encore plus préférentiellement de 70 000 à 180 000 g.mol⁻¹, et avantageusement de 75 000 à 170 000 g.mol⁻¹.
- [0089] Avantageusement, l'indice de polydispersité de l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement glycidyle, déterminé par chromatographie par perméation de gel à triple détection, est inférieur ou égal à 3, de préférence inférieur ou égal à 2,5, plus préférentiellement inférieur ou égal à 2,0, et avantageusement inférieur ou égal à 1,8.
- [0090] Plus avantageusement, l'indice de polydispersité de l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement glycidyle, déterminé par chromatographie par perméation de gel à triple détection, va de 0,5 à 3,0, de préférence de 0,8 à 2,5, plus préférentiellement de 1,0 à 2,0, et avantageusement de 1,2 à 1,8.
- [0091] Par « unité monomère », on entend au sens de l'invention la plus grande unité constitutive générée par la (co)polymérisation d'une seule molécule dudit monomère.
- [0092] Avantageusement, l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement glycidyle comprend, en moyenne, au moins 500 unités éthylène par macromolécule, de préférence au moins 800 unités éthylène, plus préférentiellement au moins 1 000 unités éthylène, encore plus préférentiellement au moins 1200 unités éthylène, et avantageusement au moins 1250 unités éthylène.
- [0093] Plus avantageusement, l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement glycidyle comprend, en moyenne, de 500 à 10 000 unités éthylène par macromolécule, de préférence de 800 à 5 000 unités éthylène, plus préférentiellement de 1 000 à 4 000 unités éthylène, encore plus préférentiellement de 1200 à 3 500 unités éthylène, et avantageusement de 1250 à 3 400 unités éthylène.
- [0094] Avantageusement, l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement glycidyle comprend, en moyenne, au moins 30 unités (méth)acrylate d'alkyle par macromolécule, de préférence au moins 50 unités (méth)acrylate d'alkyle, plus préférentiellement au moins 70 unités (méth)acrylate d'alkyle, encore plus préférentiellement au moins 90 unités (méth)acrylate d'alkyle, et avantageusement au moins 95 unités (méth)acrylate d'alkyle.
- [0095] Plus avantageusement, l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement glycidyle comprend, en moyenne, de 30 à 500 unités (méth)acrylate d'alkyle par macromolécule, de préférence de 50 à 400 unités (méth)acrylate d'alkyle, plus préférentiellement de 70 à 300 unités (méth)acrylate d'alkyle, encore plus préférentiellement de 90 à 250 unités (méth)acrylate d'alkyle, et avantageusement de 95 à 200 unités (méth)acrylate d'alkyle.

- [0096] Avantageusement, l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement glycidyle comprend, en moyenne, au moins 15 unités (méth)acrylate de glycidyle par macromolécule, de préférence au moins 20 unités (méth)acrylate de glycidyle.
- [0097] Plus avantageusement, l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement glycidyle comprend, en moyenne, de 15 à 200 unités (méth)acrylate de glycidyle par macromolécule, de préférence de 15 à 150 unités (méth)acrylate de glycidyle, plus préférentiellement de 20 à 125 unités (méth)acrylate de glycidyle, encore plus préférentiellement de 20 à 100 unités (méth)acrylate de glycidyle, et avantageusement de 20 à 90 unités (méth)acrylate de glycidyle.
- [0098] De préférence, la masse moyenne des unités éthylène présentes dans une mole d'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement glycidyle est supérieure ou égale à 15 000 g, plus préférentiellement supérieure ou égale à 20 000 g, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 25 000g, avantageusement supérieure ou égale à 30 000g, et plus avantageusement supérieure ou égale à 35 000 g.
- [0099] Plus préférentiellement, la masse moyenne des unités éthylène présentes dans une mole d'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement glycidyle va de 15 000 à 200 000g, plus préférentiellement de 20 000 à 150 000g, encore plus préférentiellement de 25 000 à 100 000 g, avantageusement de 30 000 à 90 000 g, et plus avantageusement de 35 000 à 88 000 g.
- [0100] De préférence, la masse moyenne des unités (méth)acrylate d'alkyle présentes dans une mole d'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement glycidyle est supérieure ou égale à 3 500 g, plus préférentiellement supérieure ou égale à 5 000 g, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 7 500 g, et avantageusement supérieure ou égale à 9 500 g.
- [0101] Plus préférentiellement, la masse moyenne des unités (méth)acrylate d'alkyle présentes dans une mole d'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement glycidyle va de 3 500 à 50 000 g, plus préférentiellement de 5 000 à 25 000 g, encore plus préférentiellement de 7 500 à 20 000 g, et avantageusement de 9 500 à 19 000 g.
- [0102] De préférence, la masse moyenne des unités (méth)acrylate de glycidyle présentes dans une mole d'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement glycidyle est supérieure ou égale à 1 500 g, plus préférentiellement supérieure ou égale à 2 000 g, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 2 500 g, avantageusement supérieure ou égale à 2 750 g, et plus avantageusement supérieure ou égale à 2 900 g.
- [0103] Plus préférentiellement, la masse moyenne des unités (méth)acrylate de glycidyle présentes dans une mole d'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins

un groupement glycidyle va de 1 500 à 20 000g, plus préférentiellement de 2 000 à 17 500 g, encore plus préférentiellement de 2 500 à 15 000 g, avantageusement de 2750 à 12 500 g, et plus avantageusement de 2 900 à 12 000 g.

[0104] La teneur en adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde dans la composition bitume/polymère selon l'invention, avant fluxage, est, de préférence, de 0,05 à 2,5% en masse par rapport à la masse totale de la composition bitume/polymère, plus préférentiellement de 0,15 à 2% en masse, encore plus préférentiellement de 0,2 à 1% en masse, encore plus préférentiellement de 0,4 à 1% en masse, encore plus préférentiellement de 0,4 à 0,8% en masse.

[0105] De préférence, la composition bitume/polymère fluxée comprend de 0,025 à 2,5% en masse en adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde, plus préférentiellement de 0,1 à 2% en masse, encore plus préférentiellement de 0,15 à 1% en masse, et avantageusement de 0,3 à 0,8% en masse, par rapport à la masse totale de la composition bitume/polymère fluxée.

[0106] Les élastomères :

[0107] La composition bitumineuse selon l'invention comprend au moins :

- un premier élastomère choisi parmi les copolymères à blocs thermoréticulables de formule **S-B**, et

- éventuellement un second élastomère choisi parmi les copolymères à blocs thermo-réticulables de formule **S-B-S**,

dans lesquels chaque **S** représente indépendamment un bloc à base de monomères hydrocarbonés monovinyl aromatiques et chaque **B** représente un bloc à base de monomères butadiène.

[0108] De préférence, le copolymère de formule **S-B** et le copolymère de formule **S-B-S** sont présents dans la composition selon l'invention selon un ratio massique supérieur à 3:2 et pouvant aller jusqu'à 1:0.

[0109] Par « bloc », on entend au sens de l'invention une chaîne polymérique obtenue par la polymérisation d'un ou plusieurs monomères de même nature chimique.

[0110] Les monomères hydrocarbonés monovinylaromatiques dont dérivent les blocs **S** des copolymères à blocs thermoréticulables définis ci-dessus peuvent être indépendamment tout composé hydrocarboné monovinylaromatique connu pour une utilisation dans la préparation de copolymères à blocs tels que : le styrène, l'o-méthylstyrène, le p-méthylstyrène, le p-tert-butylstyrène, le 2,4-diméthylstyrène, l'alpha-méthylstyrène, le vinylnaphtalène, le vinyltoluène et le vinylxylène ou leurs mélanges.

[0111] Les blocs à base de monomères butadiène **B** entrant dans la composition des copolymères à blocs mentionnés ci-dessus sont à base de monomères butadiène pratiquement purs ou comprenant des proportions mineures, jusqu'à 10% en poids, de

diènes conjugués structurellement apparentés. De préférence, les polybutadiènes sont purement constitués de motifs obtenus à partir de monomères butadiène.

- [0112] *Le copolymère thermoréticulable de formule **S - B** (le premier élastomère)*
- [0113] La composition bitumineuse selon l'invention comprend au moins un premier élastomère choisi parmi les copolymères à blocs thermoréticulables de formule **S-B**.
- [0114] Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention comprend plusieurs élastomères choisis parmi les copolymères à blocs thermoréticulables de formule **S-B**.
- [0115] Ainsi, selon ce mode de réalisation, les caractéristiques préférentielles définies ci-dessous caractérisent chacun des copolymères à blocs thermoréticulables de formule **S-B** présents dans la composition selon l'invention.
- [0116] De préférence, le composé hydrocarboné monovinyl aromatique dont dérive le bloc **S** du copolymère à bloc de formule **S-B** est le styrène qui peut être utilisé en tant que monomère sensiblement pur ou en tant que composant majoritaire dans des mélanges avec des proportions mineures d'un ou plusieurs autres monomère vinyle aromatique de structure apparentée, tels que l'o-méthylstyrène, le p-méthylstyrène, le p-tert-butylstyrène, le 2,4- diméthylstyrène, l'alpha méthylstyrène, le vinylnaphtalène, le vinyltoluène et le vinylxylène. Avantageusement, le styrène est utilisé seul ou en mélange avec au plus 10% en poids d'un ou plusieurs autres monomères vinyl aromatique, par rapport au poids total des monomères du bloc **S**. L'utilisation de styrène sensiblement pur est particulièrement préférée.
- [0117] Avantageusement, le copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B** utilisé dans la présente invention présente une masse moléculaire moyenne en poids M_w , mesurée par chromatographie par perméation de gel à détection conventionnelle avec étalon de polystyrène, allant de 40 000 à 500 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- [0118] De préférence, le copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B** présente une masse moléculaire moyenne en poids M_w , mesurée par chromatographie par perméation de gel à détection conventionnelle avec étalon de polystyrène, inférieure ou égale à 400 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, plus préférentiellement inférieure ou égale à 250 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 200 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et avantageusement inférieure ou égale à 150 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- [0119] De préférence, le copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B** présente une masse moléculaire moyenne en poids (M_w), mesurée par chromatographie par perméation de gel à détection conventionnelle avec étalon de polystyrène, supérieure ou égale à 50 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, plus préférentiellement supérieure ou égale à 65 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 75 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et avantageusement supérieure ou égale à 100 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- [0120] De préférence, le copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B** présente une

masse moléculaire moyenne en masse (M_w), mesurée par chromatographie par perméation de gel à triple détection, allant de 40 000 à 200 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, plus préférentiellement de 50 000 à 100 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, encore plus préférentiellement de 60 000 à 90 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, avantageusement de 65 000 à 80 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- [0121] Lorsque le 1,3-butadiène est polymérisé par l'intermédiaire d'un mécanisme de 1,2-addition, le résultat est un groupe vinyle pendant par rapport au squelette du polymère. La teneur en vinyle des copolymères à blocs, déterminée par couplage des techniques de spectroscopie RMN ^{13}C (résonance magnétique nucléaire du carbone) et RMN ^1H (résonance magnétique nucléaire du proton), permet de caractériser les différents élastomères.
- [0122] Les teneurs en groupements vinylique décrites ci-après se réfèrent aux copolymères finaux (copolymère de formule **S-B**, de formule **S-B-S** ou leurs mélanges) et non pas aux monomères utilisés pour leur synthèse. Ainsi, les teneurs en groupements vinyliques définies ci-après ne tiennent pas compte des groupements vinyliques pouvant être présents dans les monomères précurseurs mais qui ont réagi au cours de la réaction de polymérisation. En particulier, elles ne tiennent pas compte des groupements vinyliques présents dans les monomères monovinyl aromatique qui ont réagi pour former les différents blocs **S**. La teneur en groupements vinyliques caractérise uniquement les groupements vinyliques présents dans les blocs **B** du fait de la polymérisation du 1,3-butadiène selon un mécanisme de 1,2-addition.
- [0123] De préférence, le copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B** présente une teneur en groupements vinyliques supérieure ou égale à 9% en moles, par rapport au nombre total de moles de copolymère **S-B**, de préférence supérieure ou égale à 10% en moles.
- [0124] De préférence, le copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B** présente une teneur en groupements vinyliques inférieure ou égale à 35% en moles, par rapport au nombre total de moles de copolymère **S-B**, plus préférentiellement inférieure ou égale à 30% en moles.
- [0125] De préférence, le bloc **B** du copolymère à blocs de formule **S-B** présente une teneur en groupements vinyliques allant de 5 % à 50 % en masse, par rapport à la masse totale de motifs polybutadiènes condensés présents dans le bloc **B**, de préférence de 10 % à 40% en masse, plus préférentiellement de 15% à 30% en masse.
- [0126] Les motifs obtenus par la polymérisation du 1,3 butadiène selon un mécanisme de 1,2-addition ou selon un mécanisme de 1,4-addition présentent la même masse molaire. Ainsi, les teneurs en groupements vinyliques présents dans le bloc **B** exprimées en masse ou en moles sont équivalentes.
- [0127] De préférence, le bloc **B** du copolymère à blocs de formule **S-B** présente une teneur en groupements vinyliques allant de 5 % à 50 % en moles, par rapport à la quantité

totale de motifs polybutadiènes condensés présents dans le bloc **B**, de préférence de 10 % à 40% en moles, plus préférentiellement de 15% à 30% en moles.

- [0128] Avantageusement, le bloc **B** du copolymère à blocs de formule **S-B** présente une température de transition vitreuse T_v (en anglais T_g pour « *glass transition* »), déterminée par calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC en anglais pour « *Differential Scanning Calorimetry* »), inférieure ou égale à -70°C , de préférence inférieure ou égale à -75°C .
- [0129] Plus avantageusement, le copolymère à blocs de formule **S-B** présente une température de transition vitreuse T_v (en anglais T_g pour « *glass transition* »), déterminée par calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC en anglais pour « *Differential Scanning Calorimetry* »), allant de -100°C à -70°C , de préférence de -90 à -75°C .
- [0130] Avantageusement, le bloc **S** du copolymère à blocs de formule **S-B** représente de 5% à 50% en moles, par rapport à la quantité totale de moles de copolymère formule **S-B**, de préférence de 10% à 30% en moles, encore plus préférentiellement de 12% à 25% en moles, et avantageusement de 14% à 20% en moles.
- [0131] De préférence, la teneur en hydrocarbure monovinyl aromatique (avantageusement en styrène) dans le copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B**, déterminée par spectroscopie RMN ^{13}C (Résonance Magnétique Nucléaire du carbone), va de 5% à 40% en masse, de préférence de 10% à 35% en masse, plus préférentiellement de 20 % à 30 % en masse, par rapport à la masse totale du copolymère de formule **S-B**.
- [0132] Avantageusement, le copolymère à blocs de formule **S-B** est sous une forme essentiellement non hydrogénée.
- [0133] De tels copolymères sont connus de l'homme du métier. On peut citer à titre d'exemple les copolymères à blocs thermoréticulable commercialisés par la société Dynasol sous la référence Solprene® 1205.
- [0134] Avantageusement, le copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B** représente, au moins 60 % en masse des élastomères présents dans la composition, plus préférentiellement au moins 70 % en masse, encore plus préférentiellement au moins 90% en masse, et avantageusement au moins 95% en masse.
- [0135] De préférence, la composition bitume/polymère selon l'invention, avant fluxage, comprend de 0,5 à 20% en masse de copolymère à blocs thermoréticulables de formule **S-B** par rapport à la masse totale de la composition bitume/polymère, plus préférentiellement de 1% à 15% en masse, encore plus préférentiellement de 2% à 10% en masse, encore plus préférentiellement de 3% à 6% en masse.
- [0136] De préférence, la composition bitume/polymère fluxée selon l'invention comprend de 0,25% à 20% en masse de copolymère à blocs thermoréticulables de formule **S-B** par rapport à la masse totale de la composition bitume/polymère fluxée, plus préférentiellement de 0,5% à 15% en masse, encore plus préférentiellement de 1% à 10% en

masse, encore plus préférentiellement de 2% à 5,5% en masse.

[0137] *L'élastomère thermoréticulable S - B - S (le second élastomère)*

[0138] La composition bitumineuse selon l'invention peut également comprendre au moins un second élastomère choisi parmi les copolymères à blocs thermoréticulables de formule **S-B-S**.

[0139] Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention comprend plusieurs élastomères choisis parmi les copolymères à blocs thermoréticulables de formule **S-B-S**.

[0140] Ainsi, selon ce mode de réalisation, les caractéristiques préférentielles définies ci-dessous caractérisent chacun des copolymères à blocs thermoréticulables de formule **S-B-S** présents dans la composition selon l'invention.

[0141] De préférence, le composé hydrocarboné monovinyl aromatique dont dérivent les blocs **S** du copolymère à bloc de formule **S-B-S** est le styrène qui peut être utilisé en tant que monomère sensiblement pur ou en tant que composant majoritaire dans des mélanges avec des proportions mineures d'un autre monomère vinyle aromatique de structure apparentée, tels que l'*o*-méthylstyrène, le *p*-méthylstyrène, le *p*-tert-butylstyrène, le 2,4- diméthylstyrène, l' α méthylstyrène, le vinylnaphthalène, le vinyltoluène et le vinylxylène. Avantageusement, le styrène est utilisé seul ou en mélange avec au plus 10% en poids d'un ou plusieurs autres monomères vinyl aromatique, par rapport au poids total des monomères du bloc **S**. L'utilisation de styrène sensiblement pur est particulièrement préférée.

[0142] De préférence, le copolymère thermoréticulable de formule **S-B-S** est choisi parmi les copolymères dans lesquels les blocs **S** représentent, ensemble, au moins 15% en moles du nombre total de moles du copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S**, lesdits copolymères à blocs thermoréticulables de formule **S-B-S** ont une masse moléculaire moyenne en poids allant de 40 000 à 500 000 g.mol⁻¹ et présentent une teneur en groupements vinyliques supérieure ou égale à 20% en moles, par rapport au nombre total de moles du copolymère à blocs thermoréticulable.

[0143] De préférence, le copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S** présente une masse moléculaire moyenne en poids (M_w), mesurée par chromatographie par perméation de gel à détection conventionnelle avec étalon de polystyrène, inférieure ou égale à 400 000 g.mol⁻¹, plus préférentiellement inférieure ou égale à 300 000 g.mol⁻¹, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 250 000 g.mol⁻¹.

[0144] De préférence, le copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S** présente une masse moléculaire moyenne en poids (M_w), mesurée par chromatographie par perméation de gel à détection conventionnelle avec étalon de polystyrène, supérieure ou égale à 50 000 g.mol⁻¹, plus préférentiellement supérieure ou égale à 65 000 g.mol⁻¹, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 75 000 g.mol⁻¹, et avanta-

geusement supérieure ou égale à 100 000 g.mol⁻¹.

- [0145] De préférence, le copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S** présente une masse moléculaire moyenne en masse (M_w), mesurée par chromatographie par perméation de gel à triple détection, allant de 40 000 à 200 000 g.mol⁻¹, plus préférentiellement de 50 000 à 175 000 g.mol⁻¹, encore plus préférentiellement de 60 000 à 150 000 g.mol⁻¹, avantageusement de 80 000 à 130 000 g.mol⁻¹.
- [0146] De préférence, le copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S** présente une teneur en groupements vinyliques supérieure ou égale à 20% en moles, par rapport au nombre total de moles du copolymère **S-B-S**, de préférence supérieure ou égale à 25% en moles, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 28% en moles.
- [0147] De préférence, le copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S** présente une teneur en groupements vinyliques inférieure ou égale à 50% en moles, par rapport au nombre total de moles de copolymère **S-B-S**, plus préférentiellement inférieure ou égale à 40% en moles, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 35% en moles.
- [0148] De préférence, le bloc **B** du copolymère à blocs de formule **S-B-S** présente une teneur en groupements vinyliques supérieure ou égale 25 % en masse, par rapport à la masse totale de motifs polybutadiènes condensés présents dans le bloc **B**, de préférence supérieure ou égale à 30% en masse, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 35% en masse.
- [0149] De préférence, le bloc **B** du copolymère à blocs de formule **S-B-S** présente une teneur en groupements vinyliques inférieure ou égale 50 % en masse, par rapport à la masse totale de motifs polybutadiènes condensés présents dans le bloc **B**, de préférence inférieure ou égale à 45% en masse, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 40% en masse.
- [0150] De préférence, le bloc **B** du copolymère à blocs de formule **S-B-S** présente une teneur en groupements vinyliques supérieure ou égale 25 % en moles, par rapport à la quantité totale de motifs polybutadiènes condensés présents dans le bloc **B**, de préférence supérieure ou égale à 30% en moles, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 35% en moles.
- [0151] Avantageusement, le bloc **B** copolymère à blocs de formule **S-B-S** présente une température de transition vitreuse T_v (en anglais T_g pour « *glass transition* »), déterminée par calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC en anglais pour « *Differential Scanning Calorimetry* »), allant de -100°C à -50°C, de préférence de -90 à -60°C, plus préférentiellement de -80°C à -70°C.
- [0152] Les blocs **S** présents dans le copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S** représentent, ensemble, au moins 15% en moles, par rapport au nombre total de moles de copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S**, de préférence au moins

16% en moles.

- [0153] De préférence, les blocs **S** du copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S** représentent, ensemble, de 15% à 50% en moles, par rapport à la quantité totale de moles de copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S**, plus préférentiellement de 15% à 30% en moles, encore plus préférentiellement de 15% à 25% en moles, et avantageusement de 15% à 20% en moles.
- [0154] De préférence, la teneur en hydrocarbure monovinyl aromatique (avantageusement en styrène) dans le copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S**, déterminée par spectroscopie RMN ¹³C (Résonance Magnétique Nucléaire du carbone), est supérieure ou égale à 25% en masse, plus préférentiellement supérieure ou égale à 28% en masse, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 30% en masse, par rapport à la masse totale du copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S**.
- [0155] De préférence, la teneur en hydrocarbure monovinyl aromatique (avantageusement le styrène) du copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S**, déterminée par spectroscopie RMN ¹³C (Résonance Magnétique Nucléaire du carbone), va de 25% à 40% en masse, plus préférentiellement de 28% à 35% en masse, par rapport à la masse totale du copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S**.
- [0156] Avantageusement, les copolymères à blocs de l'invention sont sous une forme essentiellement non hydrogénée.
- [0157] Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S** est obtenu par couplage de deux copolymères à blocs de formule **S-B** dans lesquels les blocs **S** et **B** sont tels que décrits ci-dessus dans la définition du copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S**.
- [0158] Des exemples de copolymères à blocs thermoréticulables de formule **S-B-S** utilisables dans les compositions selon l'invention ainsi que leurs procédés de préparation sont notamment décrits dans US 5,798,401.
- [0159] De préférence, la composition bitume/polymère selon l'invention, avant fluxage, comprend de 0 à 8% en masse de copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S** par rapport à la masse totale de la composition bitume/polymère, plus préférentiellement de 0% à 6% en masse, encore plus préférentiellement de 0% à 4% en masse, encore plus préférentiellement de 0% à 2% en masse.
- [0160] De préférence, la composition bitume/polymère selon l'invention, après fluxage, comprend de 0 à 8% en masse de copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S** par rapport à la masse totale de la composition bitume/polymère, plus préférentiellement de 0% à 6% en masse, encore plus préférentiellement de 0% à 4% en masse, encore plus préférentiellement de 0% à 2% en masse.
- [0161] *Polymères additionnels*
- [0162] La composition bitume/polymère selon l'invention peut comprendre d'autres

élastomères que les copolymères de formule **S-B-S** et les copolymères à blocs de formule **S-B** définis ci-dessus.

- [0163] Notamment, la composition selon l'invention peut contenir d'autres élastomères pour bitume connus tels que les copolymères S-B1-B2 (copolymère à blocs styrène-butadiène-butadiène dans lequel les deux blocs butadiène B1 et B2 présentent une teneur en vinyle différente), SIS (styrène-isoprène-styrène), SBS* (copolymère à blocs styrène-butadiène-styrène en étoile), SBR (styrène butadiène rubber), EPDM (éthylène propylène diène modifié), polychloroprène, polynorbornène, caoutchouc naturel, caoutchouc recyclé, polybutène, polyisobutylène, SEBS (copolymère du styrène, de l'éthylène, du butylène et du styrène). On peut également citer les élastomères réalisés à partir de monomères styrène et de monomères butadiène permettant une réticulation sans agent réticulant tels que décrits dans les documents WO2007/058994 et par la demanderesse dans la demande de brevet WO2011/013073.
- [0164] Avantagement, les copolymères à blocs thermoréticulables de formule **S-B-S** et les copolymères à blocs de formule **S-B** qui ont été définis ci-dessus représentent, ensemble, au moins 50 % en masse des élastomères présents dans la composition, plus préférentiellement au moins 70 % en masse, et encore plus préférentiellement au moins 90% en masse.
- [0165] Plus avantagement, les élastomères présents composition selon l'invention l'élastomère sont essentiellement constitués des copolymères à blocs thermoréticulables de formule **S-B-S** et des copolymères à blocs de formule **S-B** définis ci-dessus.
- [0166] De préférence, avant fluxage, la teneur totale en élastomères dans la composition bitume/polymère selon l'invention, est de 0,5% à 20% en masse par rapport à la masse totale de la composition bitume/polymère, plus préférentiellement de 1% à 15% en masse, encore plus préférentiellement de 2% à 10% en masse, encore plus préférentiellement de 3% à 6% en masse.
- [0167] De préférence, la teneur en élastomères dans la composition bitume/polymère fluxée selon l'invention est, de préférence, de 0,25% à 20% en masse par rapport à la masse totale de la composition bitume/polymère fluxée, plus préférentiellement de 0,5% à 15% en masse, encore plus préférentiellement de 1% à 10% en masse, encore plus préférentiellement de 2% à 5,5% en masse.
- [0168] La composition peut également comprendre en outre d'autres plastomères distincts de l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde.
- [0169] Notamment, la composition selon l'invention peut également contenir en outre un ou plusieurs composants polymériques choisis dans la catégorie des thermoplastiques et plastomères pour bitume connus.

- [0170] A titre d'exemple de thermoplastiques, on peut notamment citer les polyéthylènes tel que le PE (polyéthylène), le PEHD (polyéthylène haute densité) et le polypropylène PP.
- [0171] A titre d'exemple de plastomères, on peut citer l'EVA (copolymère polyéthylène-acétate de vinyle), l'EMA (copolymère polyéthylène-acrylate de méthyle), les copolymères d'oléfinés et d'esters carboxyliques insaturés, l'EBA (copolymère polyéthylène-acrylate de butyle), les copolymères de l'éthylène et d'esters de l'acide acrylique, méthacrylique ou de l'anhydride maléique, les copolymères éthylène-propylène, et les ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène).
- [0172] Avantageusement, lorsque la composition selon l'invention comprend au moins un plastomère et/ou au moins un thermoplastique tels que définis ci-dessus, les copolymères à blocs de formule **S-B-S** et les copolymères à blocs de formule **S-B** définis ci-dessus représentent, ensemble, au moins 50 % en masse par rapport à la masse totale de l'ensemble des copolymères à blocs de formule **S-B-S**, des copolymères à blocs de formule **S-B**, des thermoplastiques et des plastomères distincts de l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde présents dans la composition, encore plus préférentiellement au moins 70 % en masse.
- [0173] Selon une variante de l'invention, la composition peut comprendre en plus des copolymères à blocs de formule **S-B-S** et des copolymères de formule **S-B**, au moins un autre élastomère tel que défini ci-dessus et au moins un plastomère tel que défini ci-dessus.
- [0174] Avantageusement, selon cette variante, les copolymères à blocs de formule **S-B-S** et les copolymères de formule **S-B** représentent au moins 50 % en masse par rapport à la masse totale de l'ensemble des copolymères à blocs de formule **S-B-S**, des copolymères de formule **S-B**, des autres élastomères et des plastomères distincts de l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde présents dans la composition, encore plus préférentiellement au moins 70 % en masse.
- [0175] Les agents fluxants :
- [0176] La composition selon l'invention peut en outre comprendre au moins un agent fluxant.
- [0177] Par « agent fluxant » ou « fluxant » ou encore « agent fluidifiant », on entend au sens de l'invention une substance huileuse qui, lorsqu'elle est introduite dans une composition bitumineuse, permet d'en abaisser significativement la viscosité.
- [0178] La composition bitume/polymère telle que définie ci-dessus, et de manière détaillée ci-dessous, est avantageuse en ce qu'elle peut être fluxée par mélange avec un agent fluxant classique.
- [0179] L'agent fluxant utilisé dans le contexte de la présente invention peut ainsi être choisi parmi l'ensemble des agents fluxants pour bitume connus de l'art antérieur.

- [0180] De préférence, l'agent fluxant est choisi parmi les agents fluxants d'origine animale ; les agents fluxants d'origine végétale ; les agents fluxants hydrocarbonés, notamment d'origine pétrolière ; et leurs mélanges.
- [0181] Plus préférentiellement, l'agent fluxant est choisi parmi les agents fluxants d'origine végétale, les agents fluxants hydrocarbonés et leurs mélanges.
- [0182] *Les agents fluxant hydrocarbonés*
- [0183] L'agent fluxant peut tout d'abord être choisi parmi les fluxants hydrocarbonés.
- [0184] De préférence, l'agent fluxant hydrocarboné est choisi parmi les agents fluxants d'origine pétrolière ou les agents fluxants hydrocarbonés synthétiques.
- [0185] Les agents fluxants d'origine pétrolière sont obtenus par raffinage du pétrole et sont généralement constitués d'un mélange/assemblage de plusieurs fractions.
- [0186] En pratique, les agents fluxants d'origine pétrolière sont généralement constitués d'un mélange d'une fraction lourde et d'une fraction légère.
- [0187] A titre d'exemples d'agents fluxants d'origine pétrolière, on peut citer les agents fluxants décrits dans WO 2005/021655. De tels agents fluxants comprennent :
- (a) au moins une coupe pétrolière lourde **A** dont :
 - la teneur en composés aromatiques est inférieure à 5,0 % en masse, par rapport à la masse totale de la coupe pétrolière lourde A, et
 - la température initiale de distillation est supérieure ou égale à 200°C et dont la température finale de distillation est inférieure ou égale à 400°C,
 - (b) au moins une coupe pétrolière aromatique légère **B** essentiellement constituée de composés aromatiques dont le nombre d'atomes de carbone est inférieur ou égal à 20.
- [0188] De tels agents fluxants sont disponibles commercialement auprès de la société TOTAL sous le nom GREENFLUX® SD.
- [0189] Les fluxants hydrocarbonés synthétiques sont obtenus par conversion de la biomasse.
- [0190] Les fluxants synthétiques sont généralement obtenus en soumettant une charge biologique brute à un procédé comprenant des étapes d'hydrodésoxygénation (HDO) et d'isomérisation (ISO). L'étape d'hydrodésoxygénation (HDO) conduit à la décomposition des structures des esters biologiques ou des constituants triglycérides, à l'élimination des composés oxygénés, phosphorés et soufrés et à l'hydrogénation des liaisons oléfiniques. Le produit issu de la réaction d'hydrodésoxygénation est ensuite isomérisé. Une étape de fractionnement peut de préférence suivre les étapes d'hydrodésoxygénation et d'isomérisation. Les fractions d'intérêt peuvent enfin être soumises à des étapes d'hydrotraitement puis de distillation.
- [0191] La charge biologique brute, encore appelée biomasse ou matière première d'origine biologique, utilisée pour fabriquer les fluxants synthétiques est généralement choisie parmi les huiles végétales, les graisses animales, les huiles de poisson et leurs mélanges.

- [0192] Comme charge biologique brute, on peut citer à titre d'exemple : l'huile de colza, l'huile de canola, l'huile de tall (en anglais tall oil), l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile de chanvre, l'huile d'olive, l'huile de lin, l'huile de moutarde, l'huile de palme, l'huile d'arachide, l'huile de ricin, l'huile de noix de coco, les graisses animales telles que le suif, les graisses alimentaires recyclées, les matières premières issues du génie génétique et les matières premières biologiques produites à partir de microorganismes tels que les algues et les bactéries.
- [0193] *Les agents fluxants d'origine animale et/ou végétale*
- [0194] L'agent fluxant peut également être choisi parmi les agents fluxants d'origine animale ou végétale.
- [0195] Les fluxants d'origine végétale ou animale sont constitués d'huiles d'origine végétale ou animale. Ces huiles se trouvent sous la forme d'acides gras libres ; de triglycérides ; de diglycérides ; de monoglycérides, sous forme estérifiée, par exemple sous forme d'ester méthylique ; ou encore sous la forme de mélanges.
- [0196] De préférence, l'agent fluxant est choisi les agents fluxants d'origine végétale.
- [0197] A titre d'exemples d'agents fluxants d'origine végétale, on peut citer ceux décrits dans FR2894587 et FR2894588 sous la forme d'un mélange d'huile de ricin et de l'un au moins de ses dérivés, notamment choisi parmi les dérivés esters.
- [0198] *Les mélanges d'agents fluxants hydrocarbonés et d'agents fluxants d'origine animale et/ou végétale*
- [0199] L'agent fluxant peut enfin être choisi parmi les mélanges d'au moins une huile d'origine végétale ou animale et d'au moins une huile hydrocarbonée.
- [0200] L'huile hydrocarbonée peut être choisie parmi les huiles d'origine pétrolière et les huiles synthétiques décrites ci-dessus.
- [0201] Des exemples d'agents fluxants sous la forme d'un mélange d'une huile d'origine végétale ou animale et d'une huile d'origine pétrolière sont notamment décrits dans FR2910477. Le fluxant décrit dans FR2910477 comprend :
- au moins un composé d'origine végétale ou animale choisi parmi les acides gras en C₆ à C₂₄ sous forme acide, ester ou amide, et
 - au moins une coupe hydrocarbonée issue du raffinage du pétrole brut dont la température minimale de distillation est supérieure ou égale à 150°C et la température maximale de distillation est inférieure ou égale à 450°C.
- [0202] Des exemples d'agents fluxants sous la forme d'un mélange d'une huile d'origine végétale ou animale et d'une huile hydrocarbonée synthétique sont notamment décrits dans FR3065961. Le fluxant décrit dans FR3065961 comprend :
- de 50% à 99% d'au moins une huile hydrocarbonée qui comprend une teneur en masse d'isoparaffines allant de 90 à 100%, une teneur en masse de paraffines normales allant de 0 à 10% et une teneur en carbone d'origine biologique supérieure ou égale à

90%, par rapport à la masse totale de l'huile hydrocarbonée, et
- de 1% à 50% en masse d'au moins un composé d'origine végétale ou animale choisi parmi les acides gras en C₆ à C₂₄ sous forme acide, ester ou amide,

[0203] par rapport au poids total du fluxant.

[0204] De préférence, la composition selon l'invention comprend de 0,5% à 50% en masse d'agent(s) fluxant, par rapport à la masse totale de la composition bitume/polymère, plus préférentiellement de 1 à 40% en masse, encore plus préférentiellement de 1 à 20% en masse.

[0205] Autres additifs :

[0206] On peut également ajouter à la composition bitume/polymère de l'invention, de façon connue :

[0207] a) des dopes d'adhésivité et/ou des agents tensioactifs. Ils sont généralement choisis parmi les dérivés d'alkylamines, les dérivés d'alkyl-polyamines, les dérivés d'alkyl amidopolyamines et les dérivés de sels d'ammonium quaternaire, pris seuls ou en mélange. La quantité de dopes d'adhésivité et/ou des agents tensioactifs dans la composition bitume/polymère est, par exemple, comprise entre 0,2% et 2% en masse, de préférence entre 0,5% et 1% en masse par rapport à la masse totale de la composition bitume/polymère.

[0208] b) des cires d'origine animale, végétale ou d'hydrocarbures, en particulier des cires hydrocarbonées à chaîne longue, par exemple des cires de polyéthylène ou des paraffines, éventuellement oxydées. Les cires amides telles que l'éthylène bis-stéaramide pourront aussi être ajoutées.

[0209] c) des paraffines présentant des longueurs de chaînes de 30 à 120 atomes de carbone (C₃₀ à C₁₂₀). Les paraffines sont choisies parmi les polyalkylènes. De préférence, les paraffines sont des paraffines de polyméthylène et des paraffines de polyéthylène. Ces paraffines pourront être d'origine pétrolière ou provenir de l'industrie chimique. De préférence, les paraffines sont des paraffines synthétiques issues de la conversion de la biomasse et/ou du gaz naturel.

Ces paraffines peuvent également contenir une grande proportion de paraffines dites « normales » c'est-à-dire de paraffines linéaires à chaîne droite, non ramifiées (hydrocarbures saturés). Ainsi, les paraffines peuvent comprendre de 50 à 100% de paraffines normales et de 0 à 50% d'isoparaffines et/ou de paraffines ramifiées. Préférentiellement, les paraffines comprennent de 85 à 95% de paraffines normales et de 5 à 15% d'isoparaffines et/ou de paraffines ramifiées. Plus préférentiellement, les paraffines comprennent de 50 à 100% de paraffines normales et de 0 à 50% d'isoparaffines. Préférentiellement, les paraffines comprennent de 85 à 95% de paraffines normales et de 5 à 15% d'isoparaffines.

Avantageusement, les paraffines sont des paraffines de polyméthylène. Plus particu-

lièrement, les paraffines sont des paraffines synthétiques de polyméthylène, notamment des paraffines issues de la conversion de gaz de synthèse par le procédé Fischer-Tropsch. Dans le procédé Fischer-Tropsch, les paraffines sont obtenues par réaction de l'hydrogène avec de l'oxyde de carbone sur un catalyseur métallique. Des procédés de synthèse Fischer-Tropsch sont décrits par exemple dans les publications EP 1 432 778, EP 1 328 607 ou EP 0 199 475.

De préférence, les paraffines sont des paraffines de polyméthylène Fischer-Tropsch commercialisées par Sasol, en particulier sous la marque Sasobit®.

- [0210] d) des résines d'origine végétale telles que les colophanes.
- [0211] e) des additifs anti-mousse, notamment (mais non limitativement) choisis parmi les polysiloxanes, les polysiloxanes oxyalkylés, et les amides d'acides gras issus d'huiles végétales ou animales.
- [0212] f) des additifs détergents et/ou anti-corrosion, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les amines, les succinimides, les alkénylsuccinimides, les polyalkylamines, les polyalkyles polyamines et les polyétheramines; les imidazolines.
- [0213] g) des additifs de lubrification ou agent anti-usure, notamment (mais non limitativement) choisi dans le groupe constitué par les acides gras et leurs dérivés ester ou amide, notamment le monooléate de glycérol, et les dérivés d'acides carboxyliques mono- et polycycliques.
- [0214] h) des additifs modificateurs de la cristallisation, des additifs inhibiteurs de dépôts de paraffines, des additifs permettant d'abaisser le point d'écoulement ; des modificateurs de la rhéologie à basse température tels que les copolymères éthylène/vinyl acétate (EVA) et/ou éthylène/vinyl propionate (EVP), les terpolymères éthylène/ acétate de vinyle/ versatate de vinyle (EA/AA/EOVA) ; les terpolymères éthylène/ acétate de vinyle/ acrylate d'alkyle ; les copolymères EVA modifiés par greffage ; les polyacrylates ; les terpolymères acrylates/acétate de vinyle/anhydride maléique ; les copolymères anhydride maléique/alkyl(méth)acrylate amidifiés susceptibles d'être obtenus par réaction d'un copolymère anhydride maléique/alkyl(méth)acrylate et d'une alkylamine ou polyalkylamine ayant une chaîne hydrocarbonée de 4 et 30 atomes de carbone, de préférence, de 12 à 24 atomes de carbone ; les copolymères d'alpha-oléfine/anhydride maléique amidifiés susceptibles d'être obtenus par réaction d'un copolymère d'alpha-oléfine/anhydride maléique et d'une alkylamine ou polyalkylamine, l'alpha-oléfine pouvant être choisi parmi les alpha-oléfine en C10-C50, de préférence, en C16-C20 et l'alkylamine ou la polyalkylamine ayant, avantageusement, une chaîne hydrocarbonée de 4 à 30 atomes de carbone, de préférence de 12 à 24 atomes de carbone.
- [0215] i) des antioxydants, par exemple de type phénoliques encombrés ou aminés de type

paraphénylène diamine alkylés.

[0216] j) des passivateurs de métaux.

[0217] k) des neutralisateurs d'acidité.

[0218] l) des additifs permettant d'abaisser la température de mélange des asphaltes et des enrobés, ceux permettant d'améliorer l'adhésion des liants bitumineux sur les charges et les granulats, comme par exemple les polyisobutylène succinimides.

[0219] m) des acides tels que l'acide polyphosphorique ou les diacides, en particuliers des diacides gras.

[0220] Les additifs sont mis en œuvre suivant les quantités bien connues de l'homme du métier, en fonction de la nature de l'additif, en fonction de la base bitume et des propriétés attendues.

[0221] Lorsqu'elle comprend un ou plusieurs additifs, la base bitume comprend de 0,1% à 10% en masse, de préférence de 0,5% à 5% en masse, plus préférentiellement de 0,5% à 2,5% en masse d'additif chimique par rapport à la masse totale de la base bitume.

[0222] La composition :

[0223] L'invention concerne la composition issue du simple mélange des composants décrits ci-dessus mais aussi la composition thermoréticulée issue du traitement thermique de cette composition. Le traitement thermique est décrit ci-dessous dans la section intitulée « Le procédé de préparation ». Les pourcentages décrits ci-dessous concernent le mélange des composants de la composition thermoréticulable et se retrouvent dans la composition thermoréticulée.

[0224] Avantagement, la composition bitume/polymère est exempte d'agent réticulant soufré. En particulier, la composition bitume/polymère comprend moins de 6 ppm d'agent réticulant soufré.

[0225] De préférence, la composition bitume/polymère est essentiellement constituée :

- de bitume,
- d'un ou de plusieurs élastomère(s) choisi(s) parmi les copolymères thermoréticulables de formule **S-B** tel(s) que défini(s) ci-dessus,
- éventuellement d'un ou de plusieurs élastomère(s) choisi(s) parmi les copolymères thermoréticulables de formule **S-B-S** tel(s) que défini(s) ci-dessus,
- d'un ou de plusieurs adjuvant(s) polymère oléfinique tels que définis ci-dessus,
- éventuellement d'un ou plusieurs agent(s) fluxants tels que définis ci-dessus, et
- éventuellement, d'un ou de plusieurs additifs tels que définis ci-dessus.

[0226] Plus préférentiellement, la composition bitume/polymère comprend, de préférence est essentiellement constituée :

- de bitume,
- de 0,5% à 20% en masse d'au moins un élastomère choisi parmi les copolymères thermoréticulables de formule **S-B** tel(s) que défini(s) ci-dessus,

- de 0 à 8% en masse d'au moins un élastomère choisi parmi les copolymères thermoréticulables de formule **S-B-S** tel(s) que défini(s) ci-dessus,
- de 0,05% à 2,5% en masse d'au moins un adjuvant polymère oléfinique tel que défini ci-dessus,
- de 0 à 50% en masse d'au moins un agent fluxant tel que défini ci-dessus, et
- de 0 à 10% en masse d'additifs tels que définis ci-dessus.

[0227] Encore plus préférentiellement, la composition bitume/polymère comprend, de préférence est essentiellement constituée :

- de bitume,
- de 1% à 15% en masse d'au moins un élastomère choisi parmi les copolymères thermoréticulables de formule **S-B** tel(s) que défini(s) ci-dessus,
- de 0 à 6% en masse d'au moins un élastomère choisi parmi les copolymères thermoréticulables de formule **S-B-S** tel(s) que défini(s) ci-dessus,
- de 0,15 à 2% en masse d'au moins un adjuvant polymère oléfinique tel que défini ci-dessus,
- de 0 à 40% d'au moins un agent fluxant tel que défini ci-dessus, et
- de 0 à 5% d'additifs.

[0228] De façon avantageuse, la composition bitume/polymère comprend, de préférence est essentiellement constituée :

- de bitume,
- de 2% à 10% en masse d'au moins un élastomère choisi parmi les copolymères thermoréticulables de formule **S-B** tel(s) que défini(s) ci-dessus,
- de 0 à 4% en masse d'au moins un élastomère choisi parmi les copolymères thermoréticulables de formule **S-B-S** tel(s) que défini(s) ci-dessus,
- de 0,2 à 1% en masse d'au moins un adjuvant polymère oléfinique tel que défini ci-dessus,
- de 0 à 20% d'au moins un agent fluxant tel que défini ci-dessus, et
- de 0 à 2,5% d'additifs.

[0229] De façon plus avantageuse, la composition bitume/polymère comprend, de préférence est essentiellement constituée :

- de 75% à 99,2% en masse de bitume,
- de 2% à 10% en masse d'au moins un élastomère choisi parmi les copolymères thermoréticulables de formule **S-B** tel(s) que défini(s) ci-dessus,
- de 0 à 4% en masse d'au moins un élastomère choisi parmi les copolymères thermoréticulables de formule **S-B-S** tel(s) que défini(s) ci-dessus,
- de 0,2 à 1% en masse d'au moins un adjuvant polymère oléfinique tel que défini ci-dessus,
- de 0 à 20% d'au moins un agent fluxant tel que défini ci-dessus, et

- de 0 à 2,5% d'additifs.
- [0230] De façon toujours plus avantageuse, la composition bitume/polymère comprend, de préférence est essentiellement constituée :
- de bitume,
 - de 3% à 6% en masse d'au moins un élastomère choisi parmi les copolymères thermoréticulables de formule **S-B** tel(s) que défini(s) ci-dessus,
 - de 0 à 2% en masse d'au moins un élastomère choisi parmi les copolymères thermoréticulables de formule **S-B-S** tel(s) que défini(s) ci-dessus,
 - de 0,4 à 0,8% en masse d'au moins un adjuvant polymère oléfinique tel que défini ci-dessus,
 - de 0 à 20% d'au moins un agent fluxant tel que défini ci-dessus, et
 - de 0 à 2,5% d'additifs.
- [0231] De façon encore plus avantageuse, la composition bitume/polymère comprend, de préférence est essentiellement constituée :
- de 80% à 98,4% de bitume,
 - de 3% à 6% en masse d'au moins un élastomère choisi parmi les copolymères thermoréticulables de formule **S-B** tel(s) que défini(s) ci-dessus,
 - de 0 à 2% en masse d'au moins un élastomère choisi parmi les copolymères thermoréticulables de formule **S-B-S** tel(s) que défini(s) ci-dessus,
 - de 0,4 à 0,8% en masse d'au moins un adjuvant polymère oléfinique tel que défini ci-dessus,
 - de 0 à 20% d'au moins un agent fluxant tel que défini ci-dessus, et
 - de 0 à 2,5% d'additifs.
- [0232] Les pourcentages massiques sont calculés par rapport à la masse totale de ladite composition.
- [0233] Selon l'invention, le ratio massique élastomère/ adjuvant polymère oléfinique est avantageusement de 2/1 à 15/1, de préférence de 5/2 à 12/1.
- [0234] De préférence, la composition thermoréticulée est obtenue directement par traitement thermique de la composition bitume/polymère définie ci-dessus, le traitement thermique induisant la réticulation de la composition bitume/polymère.
- [0235] De préférence, la réticulation est essentiellement thermique.
- [0236] Par « réticulation essentiellement thermique », on entend au sens de l'invention une réticulation créée par traitement thermique. Une composition obtenue par un tel procédé se distingue ainsi des compositions obtenues au moyen d'une réticulation chimique, notamment à l'aide d'agents réticulants choisis parmi les agents réticulants soufrés.
- [0237] Le procédé de fabrication :
- [0238] Les compositions bitume/polymère de l'invention peuvent être préparées par tout

procédé connu de l'homme du métier. En règle générale ces procédés comprennent le mélange des composants et le chauffage du mélange. Le bitume peut être chauffé avant mélange. Habituellement, le bitume est chauffé avant mélange, et les autres composants sont additionnés au bitume sans avoir été préalablement chauffés.

- [0239] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on prépare une composition bitume/polymère en mettant en contact :
- du bitume,
 - de 0,5% à 20% en masse, de préférence de 1% à 15% en masse d'au moins un premier élastomère choisi parmi les copolymères à blocs thermoréticulables de formule **S-B** tels que de définis ci-dessus,
 - de 0 à 8% en masse, de préférence de 0 à 6% en masse d'au moins un second élastomère choisi parmi les copolymères à blocs thermoréticulables de formule **S-B-S** tels que de définis ci-dessus,
 - de 0,05% à 2,5% en masse, de préférence de 0,15 à 2% en masse d'au moins un adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde, et
 - éventuellement des additifs.
- [0240] Les pourcentages massiques sont calculés par rapport à la masse totale de ladite composition.
- [0241] Selon un mode de réalisation de l'invention, on opère à des températures allant de 100°C à 200°C, de préférence de 150°C à 200°C, préférentiellement de 160°C à 200°C, de manière plus préférée de 160°C à 195°C, de manière encore plus préférée de 160°C à 190°C. Ce mode de réalisation permet la préparation d'une composition bitume/polymère thermoréticulée.
- [0242] On opère de préférence sous agitation, avantageusement pendant une durée d'au moins 10 minutes, de préférence comprise de 1 heure à 24 heures, plus préférentiellement de 1 heure à 10 heures.
- [0243] Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre au moyen d'une agitation produisant un fort cisaillement ou d'une agitation produisant un faible cisaillement. Le procédé de l'invention peut comporter des séquences successives avec des modes d'agitation différents, par exemple le procédé de l'invention peut comporter au moins deux séquences successives d'agitation, une première séquence produisant une agitation à fort cisaillement suivie d'une seconde séquence produisant une agitation à faible cisaillement, de préférence allant de 400 tours/min 1000 tours/min.
- [0244] Selon un mode de réalisation préféré, le procédé de fabrication de la composition bitume/polymère thermoréticulée comprend, par exemple, les étapes successives suivantes :
- i) on introduit dans un réacteur le bitume, les élastomères thermoréticulables et l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde,

éventuellement les additifs,

ii) le mélange est agité jusqu'à obtention d'un mélange homogène et chauffé à une température allant de 100°C à 200°C, de préférence de 150°C à 200°C, préférentiellement de 160°C à 200°C, de manière plus préférée de 160°C à 195°C, de manière encore plus préférée de 160°C à 190°C.

[0245] Le mélange de l'étape ii) est de préférence réalisé pendant une durée d'au moins 10 minutes, de préférence de 1 heure à 24 heures, plus préférentiellement de 1 heure à 10 heures.

[0246] Dans la mise en œuvre décrite ci-dessus, l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde peut être incorporé au bitume avant ou après l'élastomère thermoréticulable, une incorporation simultanée pouvant être également envisagée.

[0247] En particulier, l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde est incorporé au bitume avant ou après les élastomères.

[0248] En particulier également, l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde et les élastomères sont incorporés en même temps au bitume.

[0249] Selon un autre mode de réalisation préféré, le procédé de fabrication de la composition bitume/polymère thermoréticulée comprend, par exemple, les étapes successives suivantes :

i) on introduit dans un réacteur le bitume préalablement chauffé à une température allant de 100°C à 200°C, les élastomères thermoréticulables et l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde, éventuellement les additifs,

ii) le mélange est homogénéisé par passage dans un moulin à fort cisaillement, de préférence entre 1000 et 6000 tours/min, de préférence pendant une durée d'au moins 1 minute, plus préférentiellement allant de 1 min à 2 heures, encore plus préférentiellement de 1 min à 30 min,

iii) le mélange obtenu à l'étape ii) est ensuite transféré dans un bac de maturation, de préférence pendant une durée d'au moins 30 min, plus préférentiellement de 30 min à 24 heures, encore plus préférentiellement de 1 heure à 10 heures avant son stockage ou son emploi.

[0250] L'étape de maturation iii) décrite ci-dessus est, de préférence, mise en œuvre à une température allant de 100°C à 200°C, plus préférentiellement allant de 150°C à 200°C, encore plus préférentiellement allant de 160°C à 200°C, avantageusement de 160°C à 195°C et encore plus avantageusement de 160°C à 190°C.

[0251] De manière préférée, l'agitation à un fort cisaillement, et notamment l'agitation réalisée par passage dans un moulin à fort cisaillement, permet de faciliter la bonne dispersion et la bonne distribution du polymère et de l'adjuvant polymère oléfinique.

- [0252] L'invention a également pour objet une composition bitume/polymère thermoréticulée susceptible d'être obtenue par la mise en œuvre du procédé défini ci-dessus.
- [0253] Selon un mode de réalisation, le procédé décrit ci-dessus comprend en outre, après l'étape ii) ou iii), une étape supplémentaire d'introduction d'un ou plusieurs agent(s) fluxant(s) tels que définis ci-dessus.
- [0254] Optionnellement, le procédé selon l'invention peut en outre comprendre, avant l'étape d'introduction du ou des agent(s) fluxant(s), une étape préliminaire de dilution de la composition bitume/polymère par l'ajout d'une ou de plusieurs bases bitume.
- [0255] Cette étape optionnelle de dilution permet d'ajuster les teneurs en additifs dans la composition bitume/polymère fluxée. La mise en œuvre de cette étape appartient à l'homme du métier qui sait, en fonction de l'application visée et notamment des propriétés recherchées, adapter la teneur en additifs dans la composition finale.
- [0256] Ainsi, et selon ce mode de réalisation, le procédé selon l'invention permet la préparation d'une composition bitume/polymère thermoréticulée et fluxée.
- [0257] De préférence, l'introduction de l'agent fluxant est réalisée dans la composition bitume/polymère préalablement chauffée à une température allant de 100°C à 200°C et sous agitation.
- [0258] De préférence, la composition bitumineuse est chauffée à une température allant de 150°C à 200°C, de préférence de 160°C à 200°C, plus préférentiellement de 160°C à 195°C, de manière encore plus préférée de 160°C à 190°C.
- [0259] L'invention a également pour objet une composition bitume/polymère thermoréticulée et fluxée susceptible d'être obtenue par la mise en œuvre du procédé ci-dessus.
- [0260] Mise en œuvre des compositions bitume/polymère selon l'invention :
- [0261] Diverses utilisations des compositions bitume/polymère thermoréticulable et/ou des compositions bitume/polymère thermoréticulées, éventuellement fluxées, obtenues selon l'invention sont envisagées. En particulier, les compositions bitume/polymère peuvent être utilisées pour la préparation d'un liant bitume/polymère. Le liant bitume/polymère selon l'invention peut être employé en association avec des granulats, notamment routiers.
- [0262] De préférence, la composition bitumineuse selon l'invention est utilisée, éventuellement en mélange avec des granulats ou des agrégats d'enrobés bitumineux recyclés, pour fabriquer un enduit superficiel, un enrobé à chaud, un enrobé à froid, un enrobé coulé à froid, une grave émulsion, une couche de base, une couche de liaison, une couche d'accrochage ou une couche de roulement. Ces applications visent notamment des enrobés bitumineux comme matériaux pour la construction et l'entretien des corps de chaussée et de leur revêtement, ainsi que pour la réalisation de tous travaux de voiries. On peut citer d'autres associations de la composition bi-

tumineuse et du granulats possédant des propriétés particulières, telles que les couches anti-ornières, les enrobés drainants, ou les asphaltes (mélange entre un liant bitumineux et des granulats du type du sable).

- [0263] S'agissant des applications routières, l'invention vise notamment des enrobés bitumineux comme matériaux pour la construction et l'entretien des corps de chaussée et de leur revêtement, ainsi que pour la réalisation de tous travaux de voiries.
- [0264] Par enrobé bitumineux, on entend un mélange d'un liant bitumineux avec des granulats et éventuellement des charges minérales et/ou synthétiques.
- [0265] L'enrobé bitumineux comprend un liant bitume/polymère selon l'invention, et éventuellement des charges minérales et/ou synthétiques, de préférence choisies parmi des fines, du sable, des gravillons et des fraisats de recyclage. Les granulats sont des granulats minéraux et/ou synthétiques, notamment, des fraisats de recyclage, de dimensions supérieures à 2 mm, de préférence comprises entre 2 mm et 20 mm.
- [0266] Le liant bitume/polymère selon l'invention peut, avantageusement, être utilisé pour préparer un enduit superficiel, un enrobé à chaud, un enrobé tiède, un enrobé à froid, un enrobé coulé à froid ou une grave émulsion.
- [0267] S'agissant des applications routières, l'invention vise également des asphaltes comme matériaux pour fabriquer et recouvrir des trottoirs.
- [0268] Par asphalte, on entend un mélange de liant bitumineux avec des charges minérales et/ou synthétiques.
- [0269] Un asphalte comprend un liant bitume/polymère selon l'invention et des charges minérales telles que des fines, du sable ou des gravillons et/ou des charges synthétiques. Les charges minérales sont constituées de fines (particules de dimensions inférieures à 0,063 mm), de sable (particules de dimensions comprises entre 0,063 mm et 2 mm) et éventuellement de gravillons (particules de dimensions supérieures à 2 mm, de préférence comprises entre 2 mm et 4 mm).
- [0270] Les asphaltes présentent 100% de compacité et sont principalement utilisés pour fabriquer et recouvrir des trottoirs, alors que les enrobés possèdent une compacité inférieure à 100% et sont utilisés pour fabriquer des routes. Contrairement aux enrobés, les asphaltes ne sont pas compactés au rouleau lors de leur mise en place.
- [0271] Un autre aspect de l'invention est l'utilisation d'une composition bitume/polymère selon l'invention dans diverses applications industrielles, notamment pour préparer un revêtement intérieur ou extérieur, une membrane ou une couche d'imprégnation.
- [0272] S'agissant des applications industrielles des compositions bitumineuses selon l'invention, on peut citer la fabrication de membranes d'étanchéité, de membranes d'amortissement des vibrations, de membranes d'isolation thermique et/ou phonique, des revêtements de surface, des dalles de moquette, des couches d'imprégnation.
- [0273] L'invention a aussi pour objet l'utilisation de liants bitume/polymère, d'enrobés et

d'asphaltes coulés selon l'invention pour la fabrication de revêtements de routes, de chaussées, de trottoirs, de voiries, d'aménagements urbains, de sols, d'étanchéité de bâtiments ou d'ouvrages, en particulier pour la fabrication en application routière, de couches de fondation, de couches de base, de couches d'assise, de couches de surface telles que les couches de liaison et/ou les couches de roulement.

[0274] L'invention est illustrée par les exemples ci-après, donnés à titre non limitatif.

Exemples

[0275] Dans les exemples suivants, et sauf indication contraire, les pourcentages sont exprimés en masse.

[0276] A - Matériel et méthodes

[0277] Méthodes :

[0278] Les propriétés des bitumes sont mesurées au moyen des méthodes décrites ci-dessous :

- Pénétrabilité à l'aiguille à 25°C (P25) : unité = 1/10mm, norme EN 1426,
- Température de ramollissement bille et anneaux (TBA) : unité = °C, norme EN1427,
- Essai de traction à 5°C, 100mm/min, norme EN 13587,
- Energie à 400%, unité : J/cm²,
- Energie totale, unité : J,
- ϵ max : élongation maximale à la rupture, unité : %, et
- $\sigma \epsilon$ max : contrainte à l'élongation maximale, unité : MPa.

Les essais d'élongation sur les compositions bitume/polymère décrites ci-dessous ont été réalisés jusqu'à une élongation maximale égale à 700%, que la rupture de l'échantillon se soit produite ou non. Une valeur de l'élongation maximale à la rupture supérieure à 700% indique ainsi que l'essai a été interrompu avant la rupture de l'échantillon.

- la pseudo-viscosité STV : mesurée à 40°C, selon la norme NF EN 12846-2.

La mesure de pseudo-viscosité STV est réalisée au moyen d'un viscosimètre à écoulement et représente le temps d'écoulement (exprimé en secondes) de 50 cm³ de la composition bitumineuse fluxée à travers un orifice de 10 mm de diamètre. Pour être utilisée comme liant routier ou pour la préparation de revêtements industriels, la composition bitumineuse fluxée doit présenter une valeur de pseudo-viscosité STV inférieure ou égale à 500 s. Une mesure de la pseudo-viscosité STV de la composition bitumineuse après stockage prolongé permet de caractériser la stabilité au stockage des compositions fluxées. Ci-après, la pseudo-viscosité STV des compositions est mesurée avant stockage, après 3 jours de stockage à 160°C et après 10 jours de stockage à 160°C.

[0279] Matières premières :

[0280] - Les bases Bitumes (B) :

[0281] **Base bitume B1** : base bitume de grade 35/50 ayant une pénétrabilité P_{25} de 47 1/10 mm et une TBA de 51,8°C et disponible commercialement auprès du groupe TOTAL sous la marque AZALT®, et

[0282] **Base bitume B2** : base bitume de grade 70/100 ayant une pénétrabilité P_{25} de 84 1/10 mm et une TBA de 47,2 °C et disponible commercialement auprès du groupe TOTAL sous la marque AZALT®.

[0283] - Les Adjuvants Polymère Oléfinique :

[0284] **Adjuvant A1** : Terpolymère éthylène/acrylate de butyle/méthacrylate de glycidyle dans des proportions massiques, déterminées par spectroscopie RMN ^1H (résonance magnétique nucléaire du proton), respectivement de 70/21/9 et possédant un indice de fusion MFR (acronyme anglais pour « Melt Flow Rate ») (190°C/2,16 kg) de 8g/10min, calculé selon la norme ASTM D1238- ISO1133. Ce polymère est disponible commercialement sous le nom Elvaloy® 4170P auprès de la société Dupont et présente :

- une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn), mesurée par chromatographie perméation de gel à triple détection, égale à 16 220 g.mol⁻¹,
- une masse moléculaire moyenne en masse (Mw), mesurée par chromatographie perméation de gel à triple détection, égale à 56 890 g.mol⁻¹,
- un indice de polydispersité, déterminé par chromatographie perméation de gel à triple détection, égal à 3,5,
- un nombre moyen d'unités éthylène par macromolécule égal à 406,
- un nombre moyen d'unités acrylate de butyle par macromolécule égal à 27,
- un nombre moyen d'unités méthacrylate de glycidyle par macromolécule égal à 10,
- une masse moyenne d'unités éthylène égale à 11 354 g par mole de polymère,
- une masse moyenne d'unités acrylate de butyle égale à 3 406 g par mole de polymère, et
- une masse moyenne d'unités méthacrylate de glycidyle égale à 1460 g par mole de polymère.

[0285] **Adjuvant A2** : Terpolymère éthylène/acrylate d'éthyle/méthacrylate de glycidyle dans des proportions massiques, respectivement de 74/16/10 et possédant un indice de fusion MFR (acronyme anglais pour « Melt Flow Rate ») (190°C/2,16 kg) de 8g/10min, calculé selon la norme ASTM D1238- ISO1133. Ce polymère est disponible commercialement sous le nom Elvaloy® 5170 auprès de la société Dupont et présente :

- une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn), mesurée par chromatographie perméation de gel à triple détection, égale à 116 700 g.mol⁻¹,
- une masse moléculaire moyenne en masse (Mw), mesurée par chromatographie

perméation de gel à triple détection, égale à 166 900 g.mol⁻¹,

- un indice de polydispersité, déterminé par chromatographie perméation de gel à triple détection, égal à 1,4,

- un nombre moyen d'unités éthylène par macromolécule égal à 3084,

- un nombre moyen d'unités acrylate d'éthyle par macromolécule égal à 187,

- un nombre moyen d'unités méthacrylate de glycidyle par macromolécule égal à 82,

- une masse moyenne d'unités éthylènes égale à 86 358 g par mole de polymère,

- une masse moyenne d'unités acrylate de butyle égale à 18 672 g par mole de polymère, et

- une masse moyenne d'unités méthacrylate de glycidyle égale à 11670 g par mole de polymère.

[0286] - Les élastomères :

[0287] **Elastomère E1** : mélange à base de copolymère à blocs **S-B1-B2** comprenant également du copolymère (S-B1-B2)_nX avec S représente un bloc hydrocarboné monovinyl aromatique ayant un poids moléculaire de pic de 10 000 à 25 000, B1 est un bloc polybutadiène ayant une teneur en vinyle inférieure ou égale à 15 pour cent en mole, B2 est un bloc polybutadiène ayant une teneur en vinyle supérieure ou égale à 25 pour cent en moles, le rapport de B1/B2 est supérieur ou égal à 1: 1, le copolymère à blocs S-B1-B2 a un poids moléculaire de pic de 40 000 à 200 000, n est un nombre entier allant de 2 à 6, X est le résidu d'un agent de couplage, le copolymère bloc (S-B1-B2)_nX a un poids moléculaire de pic qui est de 1,5 à 6,0 fois le poids moléculaire de pic du copolymère bloc S-B1-B2, dans lequel le rapport en masse S-B1-B2 / (S-B1-B2)_nX est supérieur ou égal à 1: 1. La teneur en groupement vinyliques du mélange est de 24,1% en moles par rapport au nombre total de moles de polymères. La teneur en monomères hydrocarbonés monovinyl aromatiques est de 15,8% en moles par rapport au nombre total de moles de polymères. La masse moléculaire moyenne en masse du mélange est de 285 000 g.mol⁻¹. Cet élastomère est disponible auprès de la société Kraton sous le nom MD246.

[0288] **Elastomère E2** : copolymère à blocs styrène/butadiène/styrène (**SBS**), à 18,8% en moles de styrène et à 81,2% en moles de butadiène, par rapport au nombre total de moles de copolymère. La teneur en groupements vinyliques est de 29,4% en moles par rapport au nombre total de moles de copolymère. Le copolymère a une masse moléculaire en masse (M_w), déterminée par chromatographie par perméation de gel avec étalon de polystyrène, égale à 144 000 g.mol⁻¹. Ce copolymère est disponible commercialement auprès de la société KRATON sous le nom D1192.

[0289] **Elastomère E3** : copolymère à blocs styrène/butadiène (**SB**), à 14,6% en moles de styrène et à 85,4% en moles de butadiène, par rapport au nombre total de moles de copolymère. La teneur en groupements vinyliques est de 10,1% en moles par rapport au

nombre total de moles de copolymère. Le copolymère a une masse moléculaire en masse (M_w), déterminée par chromatographie par perméation de gel à triple détection, égale à $66\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ce copolymère est disponible commercialement auprès de la société DYNASOL sous la référence Solprène 1205.

[0290] - L'agent fluxant : on a utilisé un agent fluxant d'origine pétrolière disponible commercialement auprès de la société TOTAL sous le nom GREENFLUX® SD.

[0291] B- Compositions bitume/polymère

[0292] *1) Préparation des compositions bitume/polymère concentrées*

[0293] Les compositions concentrées **C1** à **C5** correspondant aux mélanges détaillés dans le tableau 1 ci-dessous ont été préparées selon le protocole suivant :

- les bases bitumes **B1** et **B2** sont chauffées à une température de 160°C et mélangées dans un réacteur selon un ratio massique égal à 1 :1. Le mélange est ensuite placée à l'étuve pendant 45 minutes à une température égale à 190°C ,

- le ou les élastomères et l'adjuvant polymère oléfinique sont ensuite ajoutés au mélange des bases bitumes à l'aide d'un mélangeur Silverson ® à un cisaillement de 6 000 tours/min pendant 30 minutes à une température de 190°C pour obtenir un mélange homogène,

- le mélange est ensuite transféré dans un réacteur équipé d'une agitation mécanique et placé dans un bol chauffant. Le mélange est agité pendant 5,5h à 400 tr/min puis 18h à 200 tr/min, à 190°C .

Les pourcentages donnés dans le Tableau 1 sont exprimés en masse par rapport à la masse totale de la composition bitume/polymère. Les compositions **C3** et **C4** sont selon l'invention et les compositions **C1**, **C2** et **C5** sont comparatives.

[0294] [Tableaux 1]

Composition	C1*	C2*	C3	C4	C5*
Adjuvant A1	0,7%	-	-	-	-
Adjuvant A2	-	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%
Elastomère E1	5%	-	-	-	-
Elastomère E2	-	5%	-	1%	2%
Elastomère E3	-	-	5%	4%	3%

[0295] * composition comparative

[0296] *2) Evaluation des propriétés mécaniques des compositions concentrées*

Les propriétés mécaniques des compositions diluées **C1** à **C5** préparées ci-dessus sont évaluées suivant les méthodes explicitées ci-dessus. Les résultats sont rapportés dans le tableau 2 suivant :

[0297]

[Tableaux2]

Composition	C1*	C2*	C3	C4	C5*
Pénétrabilité (dmm)	41,0	42,1	48,0	41,0	46,0
TBA (°C)	86,4	83,5	64,8	70,2	73,8
<i>Propriétés élastiques</i>					
Energie à 400% (J/cm ²)	20,08	18,34	14,45	16,99	16,67
Energie totale (J)	4,93	4,62	2,64	3,73	3,86
ϵ max (%)	697	>700	>700	696	>700
$\sigma \epsilon$ max (MPa)	1,55	1,49	0,42	0,93	1,08

[0298] * exemple comparatif

[0299] L'ensemble des compositions **C1** à **C5** présente des valeurs de pénétrabilité et de de température de ramollissement bille et anneau (TBA) satisfaisantes.

[0300] L'ensemble des compositions **C1** à **C5** présente par ailleurs une élongation maximale élevée adaptée aux utilisations visées par la présente demande.

[0301] Les compositions **C3** et **C4** selon l'invention présentent une énergie à 400%, une énergie totale et une contrainte à la déformation maximale plus faibles que celles des compositions **C1**, **C2** et **C5**. Les compositions selon l'invention présentent toutefois des propriétés élastiques satisfaisantes pour être utilisées comme liant routier ou pour la préparation de revêtements industriels.

[0302] C- Compositions bitume/polymère fluxées

[0303] 1) *Préparation des compositions bitume/polymère fluxées*

[0304] Les compositions **C1_F** à **C5_F** sont ensuite obtenues, de manière respective, par fluxage des compositions **C1** à **C5** préparées ci-dessus.

[0305] Le fluxage des compositions **C1** à **C5** est réalisé selon le protocole suivant :

[0306] A) les compositions bitume/polymère **C1** à **C5** obtenues ci-dessus sont diluées par mélange avec la base bitume **B2** comme suit :

- les compositions **C1** à **C5** et la base bitume **B2** sont chauffées à une température de 160°C pendant 2 heures, et

- chacune des compositions **C1** à **C5** est mélangée, sous agitation au moyen d'une turbine disponible commercialement auprès de la société VMI sous la marque RAYNERI®, avec la base bitume **B2**. L'agitation est maintenue pendant 5 à 10 minutes jusqu'à obtenir un mélange homogène.

2) l'agent fluxant est ensuite introduit, sous agitation, dans les compositions diluées. L'agitation est maintenue pendant 2 min pour obtenir des compositions homogènes.

[0307] Les compositions fluxées **C1_F** à **C5_F** sont ainsi obtenues en mélangeant :

- 53% en masse de la composition bitume /polymère de départ (**C1, C2, C3, C4** ou **C5**),
- 15% en masse de base bitume **B2**, et
- 32% en masse d'agent fluxant,

[0308] par rapport à la masse totale des compositions fluxées.

[0309] 2) *Evolution de la pseudo-viscosité STV des compositions au cours de leur stockage*

[0310] La pseudo-viscosité STV des compositions fluxées **C1_F** à **C5_F** préparées ci-dessus est évaluée :

- avant stockage,
- après 3 jours de stockage à 160°C, et
- après 10 jours de stockage à 160°C.

[0311] Ce test permet de prédire le comportement des compositions fluxées au cours de leur stockage. Il permet en particulier de prévoir l'évolution de la viscosité des compositions fluxées au cours de leur stockage.

[0312] La pseudo-viscosité des compositions est mesurée selon la méthode décrite ci-dessus.

[0313] Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 3 :

[0314] [Tableaux3]

Pseudo-viscosité STV (en s)	C1_F *	C2_F *	C3_F	C4_F	C5_F *
AVANT STOCKAGE	>1200	464	206	472	590
APRES 3 JOURS DE STOCKAGE A 160°C	>1200	>600	200	267	>620
APRES 10 JOURS DE STOCKAGE A 160°C	>1200	>1200	218	445	>1200

[0315] * composition comparative

[0316] Les composition **C1_F** et **C5_F** présentent une valeur de pseudo-viscosité STV, avant et après un stockage prolongé à 160°C, trop importante pour être utilisées comme liant routier ou pour la préparation de revêtements industriels (viscosité > 500 s).

[0317] La composition **C2_F** présente une valeur de pseudo-viscosité STV avant stockage égale à 464 s adaptée aux applications visées par la présente demande. Toutefois, et suite à un stockage prolongé à 160°C, la viscosité de la composition **C2_F** augmente de manière significative : après 3 jours de stockage, la composition **C2_F** présente une valeur de pseudo-viscosité STV supérieure à 600 s ; après 10 jours de stockage, la composition **C2_F** présente une valeur de pseudo-viscosité STV supérieure à 1 200 s. En particulier, et après un stockage prolongé à 160°C, la composition **C2_F** présente une valeur de pseudo-viscosité STV incompatible avec les applications visées par la

présente demande.

[0318] Les compositions **C3_F** et **C4_F** selon l'invention présentent une valeur de pseudo-viscosité, avant et après stockage, inférieure à 500 s. Les compositions **C3_F** et **C4_F** selon l'invention peuvent ainsi être utilisées comme liant routier ou pour la préparation de revêtements industriels. En particulier, les compositions **C3_F** et **C4_F** selon l'invention peuvent être utilisées de manière équivalente directement après leur préparation, après 3 jours de stockage à 160°C ou encore après 10 jours de stockage à 160°C.

[0319] Les compositions fluxées selon l'invention sont ainsi avantageuses en ce qu'elles peuvent être stockées pendant plusieurs jours à une température de 160°C sans que leur viscosité ne soit détériorée.

Revendications

- [Revendication 1] Composition bitume/polymère comprenant au moins :
- du bitume,
 - un adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde,
 - un premier élastomère choisi parmi les copolymères à blocs thermoréticulable de formule **S-B**, et
 - éventuellement un second élastomère choisi parmi les copolymères à blocs thermoréticulable de formule **S-B-S**, dans lesquels chaque **S** représente indépendamment un bloc à base de monomères hydrocarbonés monovinyl aromatiques et chaque **B** représente indépendamment un bloc à base de monomères butadiène, le copolymère thermoréticulable de formule **S-B** et le copolymère thermoréticulable de formule **S-B-S** étant présents selon un ratio massique supérieur à 3:2 et pouvant aller jusqu'à 1:0.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, dans laquelle le copolymère à blocs thermoréticulable de formule **S-B** présente une teneur en groupements vinyliques allant de 9% à 35% en moles, par rapport au nombre total de moles de copolymère **S-B**, de préférence allant de 10% à 30 % en moles.
- [Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, qui comprend de 0,5% à 20% en masse d'élastomère par rapport à la masse totale de la composition, de préférence de 1 à 15% en masse, plus préférentiellement de 2% à 10% en masse, et encore plus préférentiellement de 3% à 6% en masse.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend de 0,05% à 2,5% en masse d'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde, par rapport à la masse totale de la composition, de préférence de 0,15 à 2% en masse.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'adjuvant polymère oléfinique fonctionnalisé par au moins un groupement époxyde est choisi dans le groupe consistant en :
- (a) les copolymères, de préférence statistiques, d'éthylène et d'un monomère choisi parmi l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, comprenant de 50% à 99,7% en masse d'éthylène ;
 - (b) les terpolymères, de préférence statistiques, d'éthylène, d'un monomère A choisi parmi l'acétate de vinyle et les acrylates ou méthacrylates.

crylates d'alkyle en C₁ à C₆ et d'un monomère B choisi parmi l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, comprenant de 0,5% à 40% en masse de motifs issus du monomère A et, de 0,5% à 15% en masse de motifs issus du monomère B, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène ; et

(c) les mélanges d'au moins deux composés (a) et (b).

[Revendication 6]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant en outre au moins un agent fluxant, de préférence choisi parmi les agents fluxant d'origine végétale, les agents fluxant hydrocarbonés et leurs mélanges.

[Revendication 7]

Procédé de préparation d'une composition bitume/polymère thermoréticulée, caractérisé en ce que l'on chauffe à une température allant de 100°C à 200°C au moins :

- une composition bitume/polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, et

- éventuellement des additifs.

[Revendication 8]

Procédé selon la revendication 7, dans lequel on opère à une température allant de 160°C à 195°C, de préférence allant de 160° à 180°C.

[Revendication 9]

Composition bitume/polymère thermoréticulée obtenue par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 7 et 8.

[Revendication 10]

Procédé de préparation d'une composition bitume/polymère thermoréticulée et fluxée, ce procédé comprenant :

1) la fourniture d'une composition bitumineuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, éventuellement thermoréticulée,

2) le mélange de la composition bitumineuse avec au moins un agent fluxant.

[Revendication 11]

Composition bitume/polymère thermoréticulée et fluxée obtenue par le procédé selon la revendication 10.

[Revendication 12]

Asphalte caractérisé en ce qu'il comprend au moins une composition bitume/polymère thermoréticulée selon la revendication 9 ou une composition bitume/polymère thermoréticulée et fluxée selon la revendication 11, et des charges minérales et/ou synthétiques.

[Revendication 13]

Enrobé bitumineux caractérisé en ce qu'il comprend au moins une composition bitume/polymère thermoréticulée selon la revendication 9 ou une composition bitume/polymère thermoréticulée et fluxée selon la revendication 11, des granulats, et éventuellement des charges minérales et/ou synthétiques.

[Revendication 14]

Utilisation d'au moins une composition bitume/polymère thermo-

réticulée selon la revendication 9 ou une composition bitume/polymère thermoréticulée et fluxée selon la revendication 11 pour préparer un enduit superficiel, un enrobé à chaud, un enrobé tiède, un enrobé à froid, un enrobé coulé à froid, une grave émulsion, ladite composition bitume/polymère thermoréticulée étant associée à des granulats et/ou des fraisats de recyclage.

[Revendication 15] Utilisation d'au moins une composition bitume/polymère thermoréticulée selon la revendication 9 ou une composition bitume/polymère thermoréticulée et fluxée selon la revendication 11, pour préparer un revêtement d'étanchéité, une membrane ou une couche d'imprégnation.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 873222
FR 1908729

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 97/43342 A1 (ELF ANTAR FRANCE [FR]; PLANCHE JEAN PASCAL [FR] ET AL.) 20 novembre 1997 (1997-11-20) * page 20, ligne 13 - ligne 21; revendications 29,31; exemples 8,9 * * page 23, ligne 4 - ligne 14 * -----	1-15	C08L95/00 C08L53/02 C08L23/08 C08L91/00 C08J3/00
X	WO 96/15193 A1 (ELF AQUITAINE [FR]; PLANCHE JEAN-PASCAL [FR]; LACOUR CLAUDE [FR]) 23 mai 1996 (1996-05-23) * page 15, ligne 26 - ligne 34; revendications 21,25,31; exemples 3,4,6 * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 février 2020		Rouault, Yannick	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1908729 FA 873222**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **07-02-2020**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9743342	A1	20-11-1997	AT 259861 T	15-03-2004
			AU 2902697 A	05-12-1997
			BR 9702211 A	20-07-1999
			CA 2224418 A1	20-11-1997
			CN 1195361 A	07-10-1998
			DE 69727638 D1	25-03-2004
			DE 69727638 T2	18-11-2004
			DK 0837910 T3	21-06-2004
			EP 0837910 A1	29-04-1998
			ES 2216149 T3	16-10-2004
			FR 2748488 A1	14-11-1997
			ID 19544 A	23-07-1998
			JP 4095117 B2	04-06-2008
			JP H11510553 A	14-09-1999
			KR 19990028874 A	15-04-1999
			MY 128318 A	31-01-2007
			NO 311526 B1	03-12-2001
			PT 837910 E	30-07-2004
			US 6011095 A	04-01-2000
			WO 9743342 A1	20-11-1997

WO 9615193	A1	23-05-1996	AT 183220 T	15-08-1999
			AU 686488 B2	05-02-1998
			BR 9506477 A	07-10-1997
			CA 2180757 A1	23-05-1996
			CN 1138869 A	25-12-1996
			CN 1392200 A	22-01-2003
			DE 69511375 D1	16-09-1999
			DE 69511375 T2	02-03-2000
			DK 0739386 T3	20-03-2000
			EP 0739386 A1	30-10-1996
			ES 2137552 T3	16-12-1999
			FI 962792 A	09-09-1996
			FR 2726830 A1	15-05-1996
			JP H08143779 A	04-06-1996
			KR 970700234 A	08-01-1997
			NO 309195 B1	27-12-2000
			US 6011094 A	04-01-2000
WO 9615193 A1	23-05-1996			
