

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
3 novembre 2011 (03.11.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/135549 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08L 95/00 (2006.01) *C08K 5/06* (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) *C08K 5/21* (2006.01)
C08K 5/25 (2006.01) *C08K 5/20* (2006.01)
C08K 5/092 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/IB2011/051908

(22) Date de dépôt international :

29 avril 2011 (29.04.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

10161698.5 30 avril 2010 (30.04.2010) EP

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR/—]; 24,
Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
DRESSEN, Sylvia [DE/FR]; 76 rue de la Charrière,
F-69360 Solaize (FR). **LAPALU, Laurence** [FR/FR]; 3
rue Georges Courteline, F-69100 Villeurbanne (FR).
CHAMINAND, Julien [FR/FR]; 167 A avenue Roger
Salengro, F-69120 Vaulx En Velin (FR). **VINCENT,
Régis** [FR/FR]; 25 Lotissement les Gruizards, F-69520
Grygny (FR).

(74) Mandataires : **VIEILLEFOSSE Jean Claude,**
KHAIRALLAH Murielle, REINHARDT Yves,

HUGODOT Yannick, RENARD Franklin, et al.;
HIRSCH & PARTNERS, 58 avenue Marceau, F-75008
Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : USE OF ORGANOGELATOR DERIVATIVES IN BITUMINOUS COMPOSITIONS TO IMPROVE THE RESISTANCE OF SAME TO CHEMICAL STRESS

(54) Titre : UTILISATION DE DERIVES ORGANOGÉLATEURS DANS DES COMPOSITIONS BITUMINEUSES POUR AMÉLIORER LEUR RESISTANCE AUX AGRESSIONS CHIMIQUES

(57) Abstract : The invention relates to the use in a bituminous composition of an organogelator derivative which has a molar mass no higher than 2000 g/mol and includes at least one hydrogen bond donor D, at least one hydrogen bond acceptor A and at least one compatibilising agent C in the bitumen, said compatibilising agent C including a group selected among: at least one straight hydrocarbon chain including at least 4 carbon atoms; or at least one aliphatic cycle of 3 to 8 atoms; or at least one aromatic cycle; or at least one aliphatic, partially aromatic or even entirely aromatic condensed polycyclic system, each cycle including 5 or 6 atoms, taken alone or as a mixture, to improve the resistance thereof to aggressive chemical agents, in particular to hydrocarbons such as gasolines, diesels and/or kerosenes, excluding N,N'-ethylene bis(stearamide) and excluding fatty-chain polyamines obtained by reacting polyalkylene fatty-chain polyamines of the general formula (I) R-NH-(CH 2 -CH 2 -CH 2 -NH) n -H, where R is a linear hydrocarbon chain, saturated and/or unsaturated, of 8 to 22 carbon atoms, n being an integer from 1 to 5, with formic acid.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation dans une composition bitumineuse d'un dérivé organogélateur ayant une masse molaire inférieure ou égale à 2000 g.mol - et comprenant au moins un donneur de liaisons hydrogène D, au moins un accepteur de liaisons hydrogène A et au moins un compatibilisant C dans le bitume, le dit compatibilisant C comprenant un groupe choisi parmi: -au moins une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant au moins 4 atomes de carbone, ou -au moins un cycle aliphatique de 3 à 8 atomes, ou -au moins un cycle aromatique, ou -au moins un système polycyclique condensé aliphatique, ou en partie aromatique ou encore entièrement aromatique, chaque cycle comprenant 5 ou 6 atomes, pris seuls ou en mélange, pour améliorer sa résistance aux agents chimiques agressifs, et en particulier aux hydrocarbures, tels que les essences, les gazoles et/ou les kérosènes, à l'exclusion de la N,N'-éthylène bis(stéaramide) et à l'exclusion des polyamines à chaînes grasses obtenues en faisant réagir des polyalkylène polyamines à chaînes grasses de formule générale (I) R-NH-(CH 2 -CH 2 -CH 2 -NH) n -H où R représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée et/ou insaturée, de 8 à 22 atomes de carbone, n un nombre entier de 1 à 5 avec de l'acide formique.

WO 2011/135549 A1

**UTILISATION DE DERIVES ORGANOGELATEURS DANS DES COMPOSITIONS
BITUMINEUSES POUR AMELIORER LEUR RESISTANCE AUX AGRESSIONS
CHIMIQUES**

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention appartient au domaine des bitumes. Plus spécifiquement, elle concerne l'utilisation de dérivés de type organogélateur dans des compositions bitumineuses pour améliorer leur résistance aux agressions chimiques.

ART ANTERIEUR

10 Il est connu d'utiliser des compositions bitumineuses, notamment des compositions bitume/polymère réticulées, comme revêtements de surfaces diverses et, en particulier, comme revêtements routiers, à condition que ces compositions présentent en combinaison un certain nombre de caractéristiques, notamment mécaniques.

15 Pour maintenir et/ou améliorer les caractéristiques et notamment les propriétés mécaniques d'un bitume conventionnel, on utilise depuis longtemps des compositions bitumineuses dans lesquelles le bitume (formé d'un ou plusieurs types de bitumes) est mélangé avec un ou plusieurs polymères fonctionnels, notamment des élastomères de styrène et de butadiène, ces élastomères étant éventuellement réticulées chimiquement in situ, éventuellement à l'aide d'un agent de couplage ou de réticulation, par exemple le soufre ou
20 l'un au moins de ses précurseurs.

Des caractéristiques mécaniques optimisées sont notamment cruciales pour les applications revêtements routiers.

Au-delà des propriétés mécaniques, il convient de tenir compte pour les bitumes, de leur sensibilité à certains agents chimiques. Ces agents chimiques agressifs peuvent être, par
25 exemple des solvants hydrocarbonés, en particulier des solvants pétroliers tels que les kérosènes, les gazoles et/ou les essences ou bien encore des produits, en particulier des fluides, utilisés pour le déverglaçage et/ou le dégivrage et/ou le déneigement des avions et des zones de roulage. Ces fluides sont par exemple des solutions aqueuses salines de potassium, sodium, magnésium et/ou calcium, et/ou des compositions à base d'éthylène glycol et/ou à
30 base de propylène glycol.

L'effet agressif de tels agents chimiques se cumule avec les contraintes de trafic intense, notamment des lourds véhicules et des intempéries, ce qui a pour effet néfaste d'accroître la dégradation rapide des chaussées, en particulier des chaussées aéronautiques.

35 Cette sensibilité des bitumes à ces agents chimiques agressifs, aux agressions chimiques est plus spécialement gênante pour les bitumes constituant par exemple les tarmacs et les revêtements de pistes d'aéroport, qui sont réalisés en enrobés bitumineux (conglomérat bitume/granulats). En effet, ces tarmacs et revêtements d'aéroport sont fréquemment souillés par des égouttures de kérosène, lors du remplissage des réservoirs des avions, par des fuites

ou autres déversements accidentels de produits pétroliers. En outre, ils sont également exposés aux différents fluides utilisés par temps froids pour éliminer la glace, le givre et/ou la neige sur les avions et sur les pistes.

Les revêtements des stations services ainsi que des locaux industriels de dépôts
5 d'hydrocarbures peuvent être également sujets à ce même problème de résistance des revêtements bitumineux aux agents chimiques agressifs que sont les solvants hydrocarbonés et/ou les fluides de déverglacement/dégivrage/déneigement.

Les chaussées routières conventionnelles sont naturellement elles aussi exposées à ce type d'agressions chimiques.

10 Pour tenter de remédier à cela, il a été proposé d'incorporer divers additifs dans des bitumes.

Ainsi le brevet EP1311619 décrit l'utilisation de cires dans des bitumes pour augmenter leur résistance aux hydrocarbures. Les cires sont en particulier des cires synthétiques issues du procédé de synthèse Fischer Tropsch.

La société demanderesse a proposé dans la demande de brevet EP1756228
15 d'incorporer au bitume des polyamines à chaînes grasses, de préférence des polyamines à chaînes grasses obtenues en faisant réagir des polyalkylène polyamines à chaînes grasses de formule générale $R-NH-(CH_2-CH_2-CH_2-NH)_n-H$ où R représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée et/ou insaturée, de 8 à 22 atomes de carbone, n un nombre entier de 1 à 5 avec de l'acide formique, pour améliorer leur résistance aux agressions chimiques et en
20 particulier aux hydrocarbures. Ces compositions sont exclues de la présente invention.

La société demanderesse a aussi proposé dans le brevet EP1572807 d'incorporer au bitume des polymères oléfiniques fonctionnalisés choisis parmi les terpolymères statistiques d'éthylène, d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle et d'acrylate ou de méthacrylate de glycidyle, pour améliorer la résistance aux solvants pétroliers.

25 Le brevet EP0900253 décrit l'utilisation de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle dans un bitume pour améliorer la résistance au kérosène.

RESUME DE L'INVENTION

Dans la continuité de ses travaux, la société demanderesse a découvert de manière
surprenante qu'un autre type d'additif, habituellement utilisé pour d'autres applications,
30 permettait d'augmenter la résistance des compositions bitumineuses aux agents chimiques agressifs, en particulier aux hydrocarbures, tels que les essences, les kérosènes et/ou les gazoles.

Ainsi la société demanderesse s'est aperçue que l'utilisation dans une composition bitumineuse d'un dérivé organogélateur ayant une masse molaire inférieure ou égale à 2000
35 $g\cdot mol^{-1}$ et comprenant au moins un donneur de liaisons hydrogène **D**, au moins un accepteur de liaisons hydrogène **A** et au moins un compatibilisant **C** dans le bitume, le dit compatibilisant **C** comprenant un groupe choisi parmi:

- au moins une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant au moins 4 atomes de carbone, ou

- au moins un cycle aliphatique de 3 à 8 atomes, ou
 - au moins un cycle aromatique, ou
 - au moins un système polycyclique condensé aliphatique, ou en partie aromatique ou encore entièrement aromatique, chaque cycle comprenant 5 ou 6 atomes, pris seuls ou en mélange,
- 5 permettant d'accroître la résistance des compositions bitumineuses aux agressions chimiques telles que celles causées par les hydrocarbures tels que les essences, les kérosènes et/ou les gazoles ou par les produits de déverglaçage/dégivrage/déneigement.

Les compositions bitumineuses comprenant de tels additifs sont connues en tant que telles dans la demande de la société demanderesse WO2008107551. La société demanderesse

10 a maintenant découvert une nouvelle utilisation desdites compositions.

BREVE DESCRIPTION

L'invention concerne l'utilisation d'au moins un dérivé organogélateur dans une composition bitumineuse pour améliorer la résistance aux agents chimiques agressifs de ladite composition bitumineuse, ledit dérivé ayant une masse molaire inférieure ou égale à 2000

15 g.mol^{-1} et comprenant au moins un donneur de liaisons hydrogène **D**, au moins un accepteur de liaisons hydrogène **A** et au moins un compatibilisant **C** dans le bitume, le dit compatibilisant **C** comprenant un groupe choisi parmi:

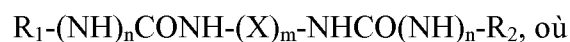
- au moins une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant au moins 4 atomes de carbone, ou
 - au moins un cycle aliphatique de 3 à 8 atomes, ou
 - au moins un cycle aromatique, ou
 - au moins un système polycyclique condensé aliphatique, ou en partie aromatique ou encore entièrement aromatique, chaque cycle comprenant 5 ou 6 atomes, pris seuls ou en mélange, à l'exclusion de la N, N'-éthylène bis(stéaramide) et à l'exclusion des polyamines à chaînes grasses obtenues en faisant réagir des polyalkylène polyamines à chaînes grasses de
- 25 formule générale $\text{R-NH-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH)}_n\text{-H}$ où R représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée et/ou insaturée, de 8 à 22 atomes de carbone, n un nombre entier de 1 à 5 avec de l'acide formique.

De préférence, le donneur **D** comprend un hétéroatome porteur d'un atome

30 d'hydrogène, choisi parmi l'azote N, l'oxygène O et/ou le soufre S.

De préférence, l'accepteur **A** comprend un hétéroatome porteur de doublets électroniques choisi parmi l'oxygène O, le soufre S, l'azote N et/ou le phosphore P.

Dans un premier mode de réalisation, le dérivé organogélateur a pour formule générale (**I**) :



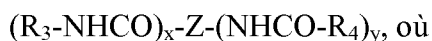
- au moins un des groupes R_1 , R_2 et/ou X représente indépendamment l'un de l'autre le compatibilisant **C**,
 - n et m sont des entiers ayant une valeur de 0 ou 1 indépendamment l'un de l'autre.
- 35

De préférence, n et m ont une valeur de 0 et R_1 et/ou R_2 représente indépendamment l'un de l'autre au moins une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 4 à 22 atomes de carbone.

De préférence, n et m ont une valeur de 0 et R_1 et/ou R_2 représente indépendamment l'un de l'autre au moins un cycle aromatique, de préférence un noyau benzène ou un noyau benzène substitué.

De préférence, le dérivé organogélateur est le 2',3-bis[[3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyl]]propionohydrazide.

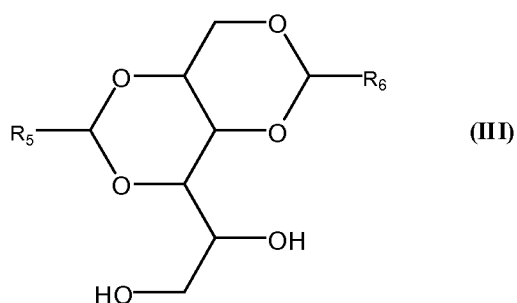
Dans un second mode de réalisation, le dérivé organogélateur a pour formule générale (II) :



- au moins un des groupes R_3 , R_4 et/ou Z représente indépendamment l'un de l'autre le compatibilisant C,

- x et y sont des entiers différents de valeur variant de 0 à 3 et tels que $x+y=3$.

Dans un troisième mode de réalisation, le dérivé organogélateur a pour formule générale (III) où au moins un des groupes R_5 et/ou R_6 représente indépendamment l'un de l'autre le compatibilisant C :



De préférence, R_5 et/ou R_6 représente indépendamment l'un de l'autre un cycle aromatique, de préférence un noyau benzène ou un noyau benzène substitué.

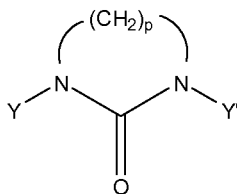
De préférence, le dérivé organogélateur est le 1,3:2,4-Di-O-benzylidène-D-sorbitol.

Dans un quatrième mode de réalisation, le dérivé organogélateur a pour formule générale (IV) $R_7-(COOH)_z$ avec R_7 qui représente le compatibilisant C et z un entier variant de 2 à 4.

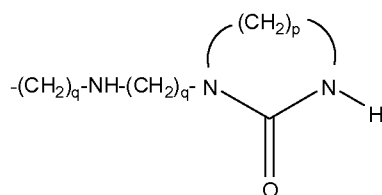
De préférence, z est égal à 2 et R_7 représente une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 4 à 22 atomes de carbone.

De préférence, le dérivé organogélateur est choisi parmi les diacides suivants : acide adipique, acide pimélique, acide subérique, acide azélaïque, acide sébacique, acide undécanedioïque, acide 1,2-dodécanedioïque ou acide tétradécanedioïque, pris seuls ou en mélange.

Dans un cinquième mode de réalisation, le dérivé organogélateur a pour formule générale (V) :



où les groupes Y et/ou Y' représente indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène
ou groupe choisi parmi : $-(CH_2)_q-CH_3$, $-(CH_2)_q-NH_2$, $-(CH_2)_q-OH$, $-(CH_2)_q-COOH$ ou



avec q un entier variant de 2 à 18, de préférence de 2 à 10, de préférence de 2 à 4 et p un
entier supérieur ou égal à 2, de préférence ayant une valeur de 2 ou 3, de préférence étant
entendu que Y et Y' ne peuvent représenter simultanément le groupe $-(CH_2)_q-CH_3$.

Dans un sixième mode de réalisation, le dérivé organogélateur a pour formule générale
(VI) : $R_8-NH-CO-CO-NH-R_9$ avec R_8 et/ou R_9 qui représente indépendamment l'un de l'autre
le compatibilisant C.

De préférence, le dérivé organogélateur a une masse molaire inférieure ou égale à
1000 g.mol⁻¹.

De préférence, la composition bitumineuse comprend de 0,1 à 20% en masse de dérivé
organogélateur, de préférence de 0,2 à 15%, plus préférentiellement de 0,5 à 10%, encore plus
préférentiellement de 1 à 5%.

De préférence, la composition bitumineuse comprend en outre au moins un polymère.

De préférence, le polymère est un copolymère d'un hydrocarbure monovinyl
aromatique et d'un diène conjugué, de préférence de styrène et de butadiène.

De préférence, le copolymère d'un hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un diène
conjugué possède une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué
comprise entre 5% et 50% en masse, par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué,
de préférence entre 10% et 40%, plus préférentiellement entre 15% et 30%, encore plus
préférentiellement entre 20% et 25%, encore plus préférentiellement entre 18% et 23%.

De préférence, la composition bitumineuse comprend un agent réticulant.

De préférence, les agents chimiques agressifs sont des hydrocarbures, en particulier
des hydrocarbures pétroliers, tels que les kérosènes, les essences et/ou les gazoles.

De préférence, les agents chimiques agressifs sont des produits utilisés pour le
déverglage, le dégivrage et/ou le déneigement, tels que des solutions salines et/ou des
compositions à base d'éthylène glycol et/ou à base de propylène glycol.

De préférence, il s'agit d'améliorer la résistance aux agents chimiques agressifs de la
composition bitumineuse lorsque celle-ci est utilisée en application routière comme couche de
surface.

De préférence, il s'agit d'améliorer la résistance aux agents chimiques agressifs de la composition bitumineuse lorsque celle-ci est en mélange avec des granulats dans un enrobé bitumineux.

DESCRIPTION DETAILLÉE

Par dérivé organogélateur au sens de l'invention, on entend une association de plusieurs dérivés organogélateurs de structure chimique identique ou différente. Dans le bitume, ces dérivés organogélateurs sont capables d'établir entre eux des interactions physiques conduisant à une auto-agrégation avec formation d'un réseau supra-moléculaire 3D qui est responsable de la gélification du bitume. L'empilement des dérivés organogélateurs résulte dans la formation d'un réseau de fibrilles, immobilisant les molécules du bitume.

Aux températures d'usage, allant de 10 à 60°C, les dérivés organogélateurs se lient entre eux de manière non-covalente, notamment par des liaisons hydrogène. Ces liaisons hydrogène disparaissent lorsque le bitume est chauffé à haute température. Ainsi aux températures d'usage, l'organogélateur constitué d'un grand nombre de molécules organogélatrices peut être assimilé à un polymère « supramoléculaire » et confère au bitume ainsi modifié les propriétés d'une composition bitume/polymère classique, notamment au niveau de la dureté. Aux températures d'usage, la gélification due à l'agrégation des dérivés organogélateurs, provoque un épaississement du milieu bitumineux, conduisant à une augmentation de la dureté. Le bitume ne s'écoule plus sous son propre poids, sa dureté aux températures d'usage est accrue par rapport au bitume de départ seul sans additif organogélateur. Lorsque la composition bitumineuse est chauffée, les interactions stabilisant le dérivé organogélateur, disparaissent, et le bitume retrouve les propriétés d'un bitume non additivé, la viscosité de la composition bitumineuse à chaud redevient celle du bitume de départ.

Il a été trouvé de façon tout à fait surprenante que ces dérivés de type organogélateur conféraient également aux compositions bitumineuses une résistance accrue aux agressions chimiques telles que celles causées par les hydrocarbures tels que les essences, les kérosènes et/ou les gazoles ou par les produits de déverglage/dégivrage/déneigement.

Dans le cadre de l'invention, le dérivé organogélateur, comprend plusieurs groupements capables d'établir des liaisons hydrogène. Pour établir ces liaisons hydrogène, le dérivé organogélateur comprend au moins un accepteur de liaisons hydrogène **A**, au moins un donneur de liaisons hydrogène **D**.

Pour pouvoir gélifier et prendre en masse le bitume, le dérivé organogélateur doit être soluble à chaud dans le bitume. Les constituants chimiques principaux du bitume sont les asphaltènes et les maltènes. Les asphaltènes sont des composés notamment hétérocycliques constitués de nombreux noyaux aromatiques et de cycles naphthéniques pluricondensés. Les maltènes quant à eux sont principalement constitués de longues chaînes paraffiniques.

Par conséquent, le dérivé organogélateur selon l'invention comprend au moins un groupement chimique **C** compatibilisant le dérivé organogélateur avec les composés

chimiques du bitume. Ce compatibilisant **C** peut comprendre, pris seul ou en mélange, un groupe choisi parmi :

- au moins une longue chaîne hydrocarbonée compatible avec la fraction maltène du bitume c'est-à-dire une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant au moins 4 atomes de carbone, ou

5 - au moins un cycle aliphatique c'est-à-dire non aromatique de 3 à 8 atomes compatible avec la fraction maltène du bitume, ou

- au moins un cycle aromatique compatible avec la fraction asphaltène du bitume, ou

- au moins un système polycyclique condensé aliphatique, partiellement aromatique ou entièrement aromatique, compatible avec la fraction asphaltène du bitume, chaque cycle
10 comprenant 5 ou 6 atomes.

Le dérivé organogélateur comprend par conséquent au moins un donneur de liaisons hydrogène **D**, au moins un accepteur de liaisons hydrogène **A** pour pouvoir former des liaisons hydrogène entre dérivés organogélateurs et au moins un compatibilisant **C** comprenant un groupe choisi parmi:

15 - au moins une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant au moins 4 atomes de carbone, ou

- au moins un cycle aliphatique de 3 à 8 atomes, ou

- au moins un cycle aromatique, ou

- au moins un système polycyclique condensé aliphatique, ou en partie aromatique ou encore entièrement aromatique, chaque cycle comprenant 5 ou 6 atomes,

20 De préférence, le donneur de liaisons hydrogène **D** comprend un hétéroatome porteur d'un atome d'hydrogène choisi parmi l'azote N, l'oxygène O et/ou le soufre S.

De préférence, l'accepteur de liaisons hydrogène **A** comprend un hétéroatome porteur de doublets électroniques choisi parmi l'oxygène O, le soufre S, l'azote N et/ou le phosphore P.

De préférence, le donneur **D** peut être choisi parmi les groupements alcool, thiol,
25 phénol, amines primaires, amines secondaires, ammoniums quaternaires, amides, urées, hydrazides, acides carboxyliques, oximes, hydrazones, imines et leurs combinaisons.

De préférence, l'accepteur **A** peut être choisi parmi les groupements C=O, S=O, P=O ou N=O et les groupements hydrocarbonés linéaires ou cycliques contenant dans leur chaîne hydrocarbonée un hétéroatome d'oxygène O, de soufre S, d'azote N ou de phosphore P.

30 De préférence, l'accepteur **A** est choisi parmi les groupements alcools, phénols, amides, esters, urées, hydrazides, acides carboxyliques, cétones, aldéhydes, lactones, lactames, anhydrides, imides, sulfoxydes, sulfones, sulfonates, sulfates, sulfites, acides sulfoniques, sulfures, éthers, phosphines, phosphites, phosphonates, phosphates, nitrates ou nitrites et leurs combinaisons.

35 De préférence, les trois motifs **A**, **D** et **C** sont présents dans chaque dérivé organogélateur pour qu'un gel puisse se former dans la phase bitume.

De préférence, lorsque le compatibilisant **C** est une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant au moins 4 atomes, cette chaîne hydrocarbonée linéaire comprend de 4 à 22

atomes de carbone, de préférence de 5 à 21, plus préférentiellement de 9 à 18, encore plus préférentiellement de 11 à 17. De préférence, cette chaîne hydrocarbonée linéaire est saturée et est choisie parmi les chaînes hydrocarbonées linéaires, saturées suivantes : C₄H₉, C₅H₁₁, C₉H₁₉, C₁₁H₂₃, C₁₂H₂₅, C₁₇H₃₅, C₁₈H₃₇, C₂₁H₄₃, C₂₂H₄₅ ou C₄H₈, C₅H₁₀, C₉H₁₈, C₁₁H₂₂, C₁₂H₂₄,
 5 C₁₇H₃₄, C₁₈H₃₆, C₂₁H₄₂, C₂₂H₄₄.

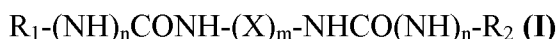
De préférence, lorsque le compatibilisant **C** est un cycle aromatique, ce cycle aromatique est un noyau benzène ou un noyau benzène substitué.

Lorsque le noyau benzène est substitué, il est de préférence, substitué par au moins un hétéroatome, tel que l'oxygène, l'azote, le soufre, le fluor, le chlore, le brome et/ou l'iode
 10 et/ou par au moins un groupe choisi parmi les radicaux alkyles de 1 à 18 atomes, de préférence de 2 à 16 atomes de carbones, plus préférentiellement de 3 à 12 atomes de carbones, encore plus préférentiellement de 4 à 8 atomes de carbones. Ces substituants sont en position *para* ou *ortho*, de préférence en position *para*. De préférence, le nombre de substituants sur le noyau benzène est de 1 à 5, plus préférentiellement de 1 à 3, encore plus
 15 préférentiellement de 2 à 3.

De préférence, ce cycle aromatique est un noyau benzène substitué par au moins un groupe hydroxyle et/ou lesdits radicaux alkyles. De préférence le groupe hydroxyle est en position *para* et les radicaux alkyles en une ou des positions *ortho* par rapport au(x) groupe(s) hydroxyle(s).

20 Préférentiellement, le cycle aromatique est un groupe 3,5-dialkyl-4-hydroxyphényle et mieux encore un groupe 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle.

Plus spécialement, le dérivé organogélateur a pour formule générale **(I)** suivante :



Dans laquelle:

25 - au moins un des groupes R₁, R₂ et/ou X constitue, indépendamment l'un de l'autre, le comptabilisant **C** tel que défini ci-dessus,

- n et m sont des entiers ayant indépendamment l'un de l'autre une valeur de 0 ou de 1.

Dans la formule générale **(I)**, l'accepteur de liaisons hydrogène **A** est alors un atome d'oxygène d'un groupe amide (n = 0, m = 1), d'un groupe hydrazide (n = 0, m = 0), d'un
 30 groupe urée (n = 1, m = 1) ou d'un groupe NH-CO-NH-NH-CO-NH (n = 1, m = 0),

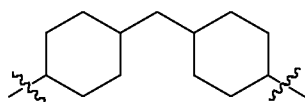
Dans la formule générale **(I)**, le donneur de liaisons hydrogène **D** est alors un atome d'azote d'un groupe amide (n = 0, m = 1), d'un groupe hydrazide (n = 0, m = 0), d'un groupe urée (n = 1, m = 1) ou d'un groupe NH-CO-NH-NH-CO-NH (n = 1, m = 0).

Dans un premier mode de réalisation, R₁ et/ou R₂ représente indépendamment l'un de
 35 l'autre le comptabilisant **C**, de préférence une chaîne hydrocarbonée linéaire d'au moins 4 atomes de carbone. Plus préférentiellement, R₁ et/ou R₂ représente indépendamment l'un de l'autre, une chaîne hydrocarbonée linéaire, comprenant de 4 à 22 atomes de carbone, de préférence de 5 à 21, plus préférentiellement de 9 à 18, encore plus préférentiellement de 11 à

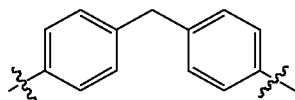
17. Plus préférentiellement, la chaîne hydrocarbonée linéaire est saturée et est choisie parmi les chaînes hydrocarbonées linéaires, saturées suivantes : C_4H_9 , C_5H_{11} , C_9H_{19} , $C_{11}H_{23}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{17}H_{35}$, $C_{18}H_{37}$, $C_{21}H_{43}$, $C_{22}H_{45}$.

De préférence, X peut aussi être un groupement cyclohexyl ou un groupement phenyl, les radicaux $R_1-(NH)_nCONH-$ et $NHCO(NH)_n-R_2-$ peuvent alors être en position *ortho*, *méta* ou *para*. Par ailleurs, ils peuvent être en position *cis* ou *trans* l'un par rapport à l'autre. De plus, lorsque le radical X est cyclique, ce cycle peut être substitué par d'autres groupements que les deux groupements principaux $R_1-(NH)_nCONH-$ et $-NHCO(NH)_n-R_2$.

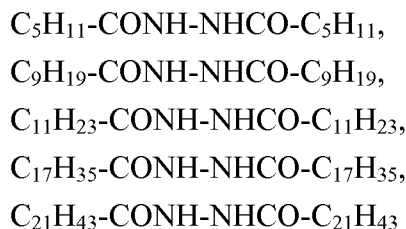
De préférence, X peut également comprendre deux ou plusieurs cycles aliphatiques et/ou aromatiques condensés ou non. Ainsi X est un groupement comportant deux cycles aliphatiques reliés par un groupement CH_2 éventuellement substitué comme par exemple:



X peut aussi être un groupement comportant deux cycles aromatiques reliés par un groupement CH_2 éventuellement substitué comme par exemple:



De préférence, les entiers m et n ont une valeur de 0. Dans ce cas particulier, la formule générale (I) s'écrit alors $R_1-CONH-NHCO-R_2$, R_1 et/ou R_2 étant tels que définis ci-dessus. Les organogélateurs préférés, sont alors les dérivés hydrazides répondant aux formules suivantes:



Dans un second mode de réalisation R_1 et/ou R_2 représente indépendamment l'un de l'autre un cycle aromatique.

Plus préférentiellement, R_1 et/ou R_2 représente indépendamment l'un de l'autre, un noyau benzène ou un noyau benzène substitué par au moins un hétéroatome, tel que l'oxygène, l'azote, le soufre, le fluor, le chlore, le brome, et/ou l'iode et/ou par au moins un groupe choisi parmi les radicaux alkyles comprenant de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence de 2 à 16 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 12 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 4 à 8 atomes de carbone. De préférence, le nombre de substituants sur le noyau benzène est de 1 à 5, plus préférentiellement de 1 à 3, encore plus préférentiellement de 2 à 3.

De préférence, ce cycle aromatique est un noyau benzène substitué par au moins un groupe hydroxyle et/ou lesdits radicaux alkyles. De préférence, le groupe hydroxyle est en

position *para* et les radicaux alkyles sont en une ou des positions *ortho* par rapport au(x) groupe(s) hydroxyle(s).

Préférentiellement, R_1 et/ou R_2 représente indépendamment l'un de l'autre des groupes 3,5-dialkyl-4-hydroxyphényle et mieux encore des groupes 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle.

Le dérivé hydrazide de formule générale **(I)** est par exemple :

le 2',3-bis[[3-[3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyl]]propionohydrazide,
le N,N'-hexane-1,6-diylbis(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamide)),
le 1,6-hexaméthylène-bis(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate).

Le dérivé hydrazide préféré de formule générale **(I)** est :

le 2',3-bis[[3-[3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyl]]propionohydrazide.

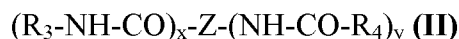
Dans une variante préférée de l'invention, l'entier n a une valeur de 0 et m une valeur de 1. Dans ce cas particulier, la formule générale **(I)** s'écrit alors R_1 -CONH-X-NHCO- R_2 , R_1 , R_2 et/ou X étant tels que définis ci-dessus.

Il s'agit alors de dérivés diamides, parmi lesquelles la diamide N, N'-éthylène bis(stéaramide) $C_{17}H_{35}$ -CONH-CH₂-CH₂-NHCO- $C_{17}H_{35}$ est exclue.

Dans une variante préférée de l'invention, les entiers n et m ont une valeur de 1. Dans ce cas particulier, la formule générale **(I)** s'écrit alors R_1 -NHCONH-X-NHCONH- R_2 , R_1 , R_2 et/ou X étant tels que définis ci-dessus.

Il s'agit alors de dérivés uréides, dont une urée particulière la 4,4'-bis(dodécylaminocarbonylamino)diphénylméthane a pour formule:
 $C_{12}H_{25}$ -NHCONH-C₆H₄-CH₂-C₆H₄-NHCONH- $C_{12}H_{25}$.

Toujours selon l'invention le dérivé organogélateur a pour formule générale **(II)** suivante :



Dans laquelle:

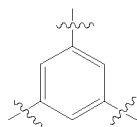
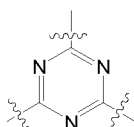
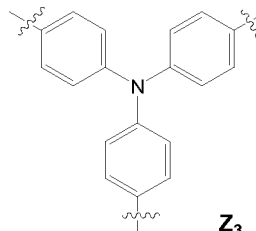
- au moins un des groupes R_3 , R_4 et/ou Z constitue, indépendamment l'un de l'autre, le compatibilisant **C** tel que défini ci-dessus,

- x et y sont des entiers différents de valeur variant de 0 à 3 et tels que $x+y=3$.

De préférence :

- R_3 et/ou R_4 représente indépendamment l'un de l'autre, une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, linéaire, ramifiée ou cyclique comprenant de 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substituée, et comprenant éventuellement des hétéroatomes, des cycles et/ou des hétérocycles ;

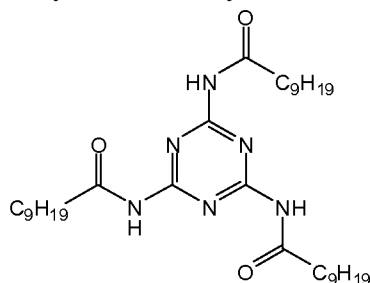
- Z constitue le comptabilisant **C** et représente un cycle aromatique choisi parmi les groupements suivants :

**Z₁****Z₂****Z₃**

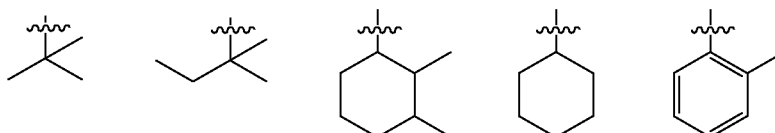
- x et y sont des entiers différents de valeur variant de 0 à 3 et tels que $x+y=3$.

De préférence, x est égal à 0, y est égal à 3, R₄ représente une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire, de 1 à 22 atomes de carbone, de préférence de 2 à 18 atomes de carbone, de préférence de 5 à 12 atomes de carbone et Z représente Z₂.

De préférence, x est égal à 0, y est égal à 3, R₄ représente le groupe C₉H₁₉ et Z représente Z₂, la N2, N4, N6-tridécylmélamine ayant la formule suivante:



De préférence, x est égal à 3, y est égal à 0, Z représente Z₁ et R₃ est choisi parmi les groupes suivants pris seuls ou mélanges :

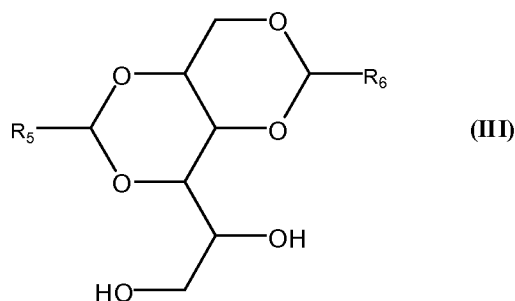


De préférence, x est égal à 3, y est égal à 0, Z représente Z₁ et R₃ représente une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire, de 1 à 22 atomes de carbone, de préférence de 8 à 12 atomes de carbone.

Le donneur de liaisons hydrogène **D** représente alors un atome d'azote d'un groupe amide.

L'accepteur de liaisons hydrogène **A** représente alors un atome d'oxygène d'un groupe amide.

Toujours selon l'invention, le dérivé organogélateur est un dérivé du sorbitol et a pour formule générale **(III)** suivante :

**(III)**

5 Dans laquelle R₅ et/ou R₆ représente indépendamment l'un de l'autre, le compatibilisant C tel que défini ci-dessus.

Le donneur de liaisons hydrogène D représente alors un atome d'oxygène d'un groupe alcool OH.

L'accepteur de liaisons hydrogène A représente alors un atome d'oxygène.

10 De préférence, R₅ et/ou R₆ représente indépendamment l'un de l'autre, un cycle aromatique.

Plus préférentiellement, R₅ et/ou R₆ représente indépendamment l'un de l'autre, un noyau benzène ou un noyau benzène substitué par au moins un hétéroatome, tel que l'oxygène, l'azote, le soufre, le fluor, le chlore, le brome et/ou l'iode et/ou par au moins un
15 groupe choisi parmi les radicaux alkyles de 1 à 18 atomes, de préférence de 2 à 16 atomes de carbones, plus préférentiellement de 3 à 12 atomes de carbones, encore plus préférentiellement de 4 à 8 atomes de carbones. Ces substituants sont en position *para* ou *ortho*, de préférence en position *para*. De préférence, le nombre de substituants sur le noyau benzène est de 1 à 5, plus préférentiellement de 1 à 3, encore plus préférentiellement de 2 à 3

20 De préférence, les groupes R₅ et/ou R₆ représente indépendamment l'un de l'autre, un noyau aromatique non substitué, le dérivé de formule générale (III) est alors le 1,3:2,4-di-O-benzylidène-D-sorbitol ou DBS.

De préférence, les groupes R₅ et/ou R₆ représente indépendamment l'un de l'autre, un noyau aromatique substitué par un atome de chlore ou de brome en position *para*. Les dérivés
25 de formule générale (III) sont alors :

le 1,3:2,4-bis(*p*-chlorobenzylidène) sorbitol ou,

le 1,3:2,4-bis(*p*-bromobenzylidène) sorbitol.

D'autres dérivés de formule générale (III) sont par exemple les dérivés suivants :

1,3:2,4-bis(*p*-méthylbenzylidène) sorbitol,

30 1,3:2,4-bis(3,4-diméthylbenzylidène) sorbitol,

1,3:2,4-bis(*p*-éthylbenzylidène) sorbitol,

1,3:2,4-bis(*p*-propylbenzylidène) sorbitol,

1,3:2,4-bis(*p*-butylbenzylidène) sorbitol,

1,3:2,4-bis(*p*-éthoxylbenzylidène) sorbitol.

35 Par dérivé du sorbitol, on entend tout produit de réaction, obtenu à partir du sorbitol. En particulier, tout produit de réaction, obtenu en faisant réagir un aldéhyde avec du sorbitol. On obtient par cette réaction de condensation, des acétals de sorbitol, qui sont les dérivés du sorbitol préférés. En particulier, en faisant réagir 1 mole de sorbitol et 2 moles d'aldéhyde, on

obtient des diacétals de sorbitol de formule générale **(III)**. Les diacétals de sorbitol de formule générale **(III)** peuvent aussi contenir une certaine quantité de monoacétals de sorbitol et de triacétals de sorbitol. Par exemple quand, il s'agit du 1,3:2,4-di-O-benzylidène-D-sorbitol, il peut contenir aussi du 2,4-mono-O-benzylidène-D-sorbitol (MBS) et du 1,3:2,4:5,6-tri-O-benzylidène-D-sorbitol (TBS).

De même à la place du sorbitol, on pourrait envisager d'utiliser tout autre polyalcool comme par exemple, le xylitol, le mannitol et/ou le ribitol, pour obtenir des diacétals de xylitol, mannitol et/ou ribitol.

Toujours selon l'invention, le dérivé organogélateur a pour formule générale **(IV)** suivante :



Dans laquelle :

- R_7 constitue le compatibilisant **C** tel que défini ci-dessus,
- z est un entier variant de 2 à 4.

Le donneur de liaisons hydrogène **D** représente alors un atome d'oxygène d'un groupe acide COOH.

L'accepteur de liaisons hydrogène **A** représente alors un atome d'oxygène d'un groupe acide COOH.

De préférence R_7 représente une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant au moins 4 atomes de carbone, plus préférentiellement une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant de 4 à 22 atomes de carbone, de préférence de 5 à 21 atomes de carbone, plus préférentiellement de 9 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 11 à 17 atomes de carbone. De préférence, cette chaîne hydrocarbonée linéaire est saturée.

Les dérivés organogélateurs répondant à la formule **(IV)** peuvent être des diacides quand $z = 2$, des triacides quand $z = 3$ ou des tétra acides quand $z = 4$.

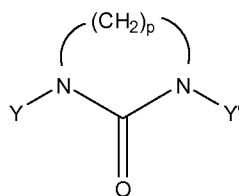
Les dérivés organogélateurs préférés sont des diacides avec $z = 2$ de formule générale $HOOC-R_7-COOH$, R_7 étant le compatibilisant **C** tel que défini ci-dessus. De préférence, le groupement R_7 est une chaîne linéaire saturée de formule C_wH_{2w} avec w un entier variant de 4 à 22, de préférence de 5 à 21, plus préférentiellement de 9 à 18, encore plus préférentiellement de 11 à 17.

Les diacides préférés sont les suivants :

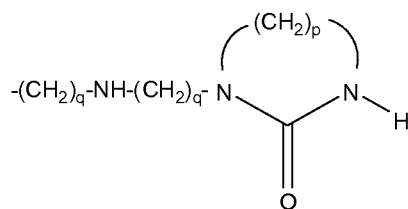
- l'acide adipique ou acide 1,6-hexanedioïque avec $w = 4$,
- l'acide pimélique ou acide 1,7-heptanedioïque avec $w = 5$,
- l'acide subérique ou acide 1,8-octanedioïque avec $w = 6$,
- l'acide azélaïque ou acide 1,9-nonanedioïque avec $w = 7$,
- l'acide sébacique ou acide 1,10-decanedioïque avec $w = 8$,
- l'acide undécanedioïque avec $w = 9$,
- l'acide 1,2-dodécanedioïque avec $w = 10$,
- l'acide tétradécanedioïque avec $w = 12$.

Les diacides peuvent aussi être des dimères diacide d'acide(s) gras insaturé(s) c'est-à-dire des dimères formés à partir d'au moins un acide gras insaturé, par exemple à partir d'un seul acide gras insaturé ou à partir de deux acides gras insaturés différents. Les dimères diacide d'acide(s) gras insaturé(s) sont classiquement obtenus par réaction de dimérisation intermoléculaire d'au moins un acide gras insaturé (réaction de Diels Alder par exemple). De préférence, on dimérise un seul type d'acide gras insaturé. Ils dérivent en particulier de la dimérisation d'un acide gras insaturé notamment en C₈ à C₃₄, notamment en C₁₂ à C₂₂, en particulier en C₁₆ à C₂₀, et plus particulièrement en C₁₈. Un dimère d'acide gras préféré est obtenu par dimérisation de l'acide linoléïque, celui-ci pouvant ensuite être partiellement ou totalement hydrogéné. Un autre dimère d'acide gras préféré a pour formule HOOC-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇-COOH. Un autre dimère d'acide gras préféré est obtenu par dimérisation du linoléate de méthyle. De la même façon, on peut trouver des triacides d'acides gras et des tétracides d'acides gras, obtenus respectivement par trimérisation et tétramérisation d'au moins un acide gras.

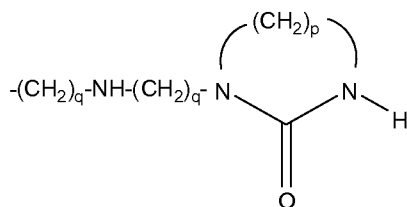
D'autres dérivés organogélateurs ont pour formule générale (V) suivante :



Dans laquelle, Y et/ou Y' représente indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou groupe choisi parmi les groupes suivants : -(CH₂)_q-CH₃, -(CH₂)_q-NH₂, -(CH₂)_q-OH, -(CH₂)_q-COOH ou



avec q un entier variant de 2 à 18, de préférence de 2 à 10, de préférence de 2 à 4 et p un entier supérieur ou égal à 2, de préférence ayant une valeur de 2 ou 3, de préférence étant entendu que Y et Y' ne peuvent être simultanément le groupe -(CH₂)_q-CH₃. On préfère les groupes H, -(CH₂)_q-NH₂, -(CH₂)_q-OH, -(CH₂)_q-COOH, ou

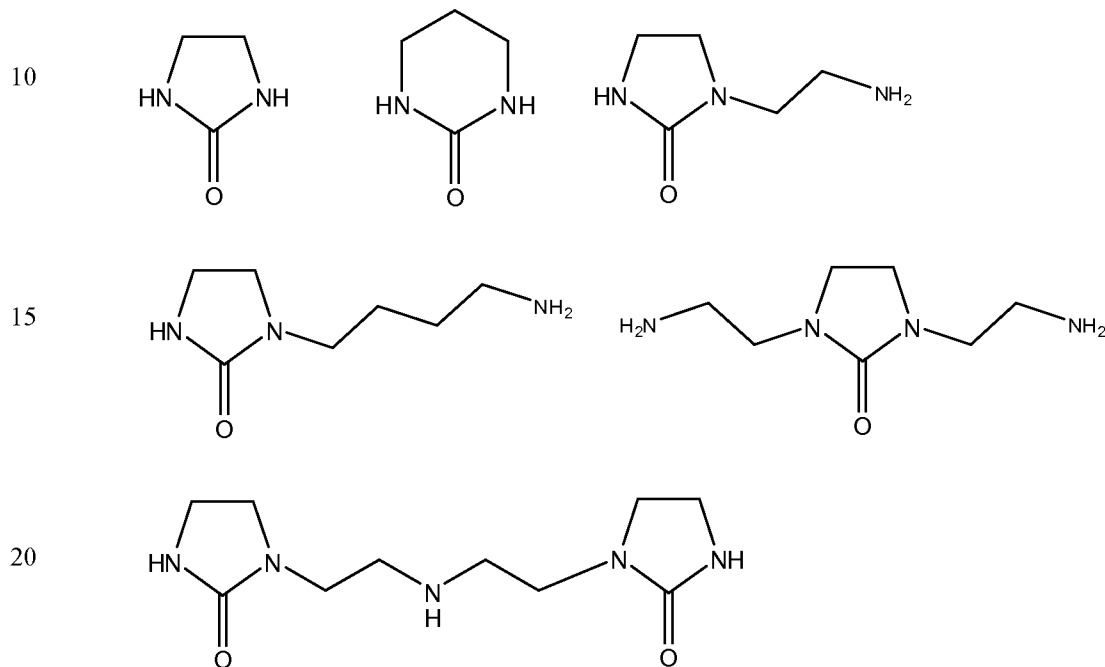


Le compatibilisant C représente alors un cycle aliphatique de 3 à 8 atomes de carbone.

Le donneur de liaisons hydrogène **D** représente alors un atome d'azote d'un groupe urée -NH-CO-NH-, d'un groupe urée -NH-CO-N-, d'un groupe amine -NH₂ ou d'un groupe amine -NH- ou un atome d'oxygène d'un groupe -OH ou d'un groupe acide COOH.

L'accepteur de liaisons hydrogène **A** représente alors un atome d'oxygène d'un groupe urée -NH-CO-NH-, d'un groupe urée -N-CO-NH-, d'un groupe urée -N-CO-N- ou d'un groupe acide COOH.

Parmi les dérivés organogélateurs préférés répondant à la formule (**V**), on peut citer les composés suivants :



Toujours selon l'invention, d'autres dérivés ont pour formule générale (**VI**) suivante :



Dans laquelle R₈ et/ou R₉ représente indépendamment l'un de l'autre le compatibilisant **C** tel que défini ci-dessus.

De préférence R₈ et/ou R₉ représente indépendamment l'un de l'autre, une chaîne hydrocarbonée linéaire d'au moins 4 atomes de carbone. Plus préférentiellement, R₈ et/ou R₉ représente indépendamment l'un de l'autre, une chaîne hydrocarbonée linéaire, comprenant de 4 à 22 atomes de carbone, de préférence de 5 à 21, plus préférentiellement de 9 à 18, encore plus préférentiellement de 11 à 17. Plus préférentiellement, la chaîne hydrocarbonée linéaire est saturée et est choisie parmi les chaînes hydrocarbonées linéaires, saturées suivantes : C₄H₉, C₅H₁₁, C₉H₁₉, C₁₁H₂₃, C₁₂H₂₅, C₁₇H₃₅, C₁₈H₃₇, C₂₁H₄₃, C₂₂H₄₅.

Dans la formule générale (**VI**), l'accepteur de liaisons hydrogène **A** est alors un atome d'oxygène d'un groupe -NH-CO-CO-NH-.

Dans la formule générale (**VI**), le donneur de liaisons hydrogène **D** est alors un atome d'azote d'un groupe -NH-CO-CO-NH-.

Toujours selon l'invention le dérivé organogélateur peut également contenir des dérivés organogélateurs n'ayant pas tous la même structure chimique. Ainsi selon l'invention, le dérivé organogélateur **(VII)** peut contenir au moins deux types de dérivés organogélateurs ayant une structure chimique différente. Lorsqu'il y a deux types de dérivés organogélateurs, les trois motifs **A**, **D** et **C** se retrouvent en globalité dans le dérivé organogélateur constitué de dérivés organogélateurs de structure chimique différente, mais répartis différemment sur ces deux types de dérivés organogélateurs. Ainsi si on considère un type T_1 de dérivés organogélateurs et un deuxième type T_2 , T_1 peut contenir les motifs **A** et **C** et T_2 contenir le motif **D**. On peut également avoir la combinaison **D + C** dans un premier type T_1 de dérivés organogélateurs et **A** dans un deuxième type T_2 de dérivés organogélateurs. On peut aussi envisager un premier type T_1 ayant les trois motifs **A**, **D**, **C** et un deuxième type T_2 ayant aussi les trois motifs **A**, **C**, **D** mais basé sur une structure chimique différente. Les trois motifs n'étant pas de même nature chimique ou pas répartis de la même façon sur T_1 et T_2 .

Parmi ces dérivés organogélateurs **(VII)** comprenant deux types de dérivés organogélateurs, on peut citer les combinaisons des dérivés choisis parmi les dérivés d'amine, les dérivés d'aminopyrimidine ou les dérivés du phénol associés à des molécules choisies parmi les dérivés d'acide carboxylique, les dérivés d'acide barbiturique ou les dérivés de sulfosuccinate.

De préférence on peut citer les combinaisons :

- des dérivés d'amine associés à des dérivés d'acide carboxylique,
- des dérivés d'aminopyrimidine associés à des dérivés d'acide barbiturique,
- des dérivés du phénol associé à des dérivés de sulfosuccinate.

Parmi ces combinaisons on peut citer notamment l'association du 5-octyl-2, 4, 6-triaminopyrimidine et du 5,5-dioctylbarbituric acide ou l'association du 5-octyl-2, 4, 6-triaminopyrimidine et de l'acide barbiturique.

On peut aussi citer les associations du 2-naphtol ou acide tannique ou lauryl gallate avec les sels de sodium du dioctyl sulfocuccinate ou du dihexyl sulfosuccinate.

On ne sortira pas du cadre de l'invention en combinant plusieurs dérivés organogélateurs tels que ceux précédemment cités et notamment les dérivés organogélateurs des formules **(I)**, **(II)**, **(III)**, **(IV)**, **(V)**, **(VI)** et **(VII)**.

Le dérivé organogélateur a une masse molaire inférieure ou égale à 2000 g mol^{-1} et de préférence inférieure ou égale à 1000 g mol^{-1} .

On utilise de 0,1 à 20% en masse de dérivé organogélateur, dans la composition bitumineuse. De préférence de 0,2 à 15%, plus préférentiellement de 0,5 à 10%, encore plus préférentiellement de 1 à 5%, encore plus préférentiellement de 2 à 4%. Le dérivé organogélateur est efficace et ce à de très faibles concentrations, on travaille donc de préférence autour de 0,5% en masse de dérivé organogélateur, dans la composition bitumineuse, par exemple à des concentrations en masse de 0,4%, 0,5%, 0,6% ou 0,7%.

Le bitume utilisé peut être un bitume issu de différentes origines. Le bitume utilisable selon l'invention peut être choisi parmi les bitumes d'origine naturelle, comme ceux contenus dans des gisements de bitume naturel, d'asphalte naturel ou les sables bitumineux. Le bitume utilisable selon l'invention peut aussi être un bitume ou un mélange de bitumes provenant du raffinage du pétrole brut tels que des bitumes de distillation directe ou des bitumes de distillation sous pression réduite ou encore des bitumes soufflés ou semi-soufflés, des résidus de désasphaltage au propane ou au pentane, des résidus de viscoréduction, ces différentes coupes pouvant être prises seules ou en mélange. Les bitumes utilisés peuvent également être des bitumes fluxés par addition de solvants volatils, de fluxants d'origine pétrolière, de fluxants carbochimiques et/ou de fluxants d'origine végétale. On peut aussi utiliser des bitumes synthétiques également appelés bitumes clairs, pigmentables ou colorables, c'est-à-dire des mélanges d'huile et de résine, ladites huile et/ou résine étant d'origine pétrolière et/ou végétale. Le bitume peut être un bitume d'origine naphténique ou paraffinique, ou un mélange de ces deux bitumes.

La composition bitumineuse peut aussi comprendre au moins un polymère. Les polymères utilisables selon l'invention sont les polymères classiquement utilisables dans le domaine des bitumes comme par exemple les polybutadiènes, les polyisoprènes, les caoutchoucs butyle, les polyacrylates, les polymétacrylates, les polychloroprènes, les polynorbornènes, les polybutènes, les polyisobutènes, les polyéthylènes, les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate de méthyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate de butyle, les copolymères d'éthylène et d'anhydride maléique, les copolymères d'éthylène et de méthacrylate de glycidyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate de glycidyle, les copolymères d'éthylène et de propène, les terpolymères éthylène/propène/diène (EPDM), les terpolymères acrylonitrile/butadiène/styrène (ABS), les terpolymères éthylène/acrylate ou méthacrylate d'alkyle/acrylate ou méthacrylate de glycidyle et notamment terpolymère éthylène/acrylate de méthyle/méthacrylate de glycidyle et terpolymères éthylène /acrylate ou méthacrylate d'alkyle/anhydride maléique et notamment terpolymère éthylène/acrylate de butyle/anhydride maléique.

Les polymères préférés sont les copolymères à base de motifs diène conjugué et de motifs hydrocarbure monovinyl aromatique, qui peuvent notamment être réticulés.

Le diène conjugué sera de préférence choisi parmi ceux comportant de 4 à 8 atomes de carbone, tel que le 1-3 butadiène (butadiène), le 2-méthyl-1,3-butadiène (isoprène), le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 1,2-hexadiène, le chloroprène, le butadiène carboxylé et/ou l'isoprène carboxylé. De préférence, le diène conjugué est le butadiène.

L'hydrocarbure monovinyl aromatique sera de préférence choisi parmi le styrène, l'o-méthyl styrène, le p-méthyl styrène, le p-tert-butylstyrène, le 2,3 diméthyl- styrène, l' α -méthyl

styrène, le vinyl naphtalène, le vinyl toluène et/ou le vinyl xylène. De préférence, l'hydrocarbure monovinyl est le styrène.

Plus particulièrement, le copolymère consiste en un ou plusieurs copolymères choisis parmi les copolymères d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier de styrène et de butadiène. Ces copolymères d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier de styrène et de butadiène, peuvent être linéaires ou étoilés. Ils peuvent être sous forme de dibloc, de tribloc et/ou être multibranchés. Ces copolymères d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier de styrène et de butadiène, comprennent éventuellement une charnière statistique.

De préférence le copolymère est un copolymère dibloc d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier un copolymère dibloc de styrène et de butadiène, en particulier un copolymère dibloc de styrène et de butadiène ayant une charnière statistique.

Le copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier de styrène et de butadiène, a une masse moléculaire moyenne M_W comprise entre 4 000 et 500 000 daltons, de préférence entre 10 000 et 200 000, plus préférentiellement entre 50 000 et 150 000, encore plus préférentiellement entre 80 000 et 130 000, encore plus préférentiellement entre 100 000 et 120 000. La masse moléculaire du copolymère est mesurée par chromatographie GPC avec un étalon polystyrène selon la norme ASTM D3536, remplacée par la norme ASTM D5296-05.

Le copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier de styrène et de butadiène, possède avantageusement une teneur pondérale en hydrocarbure monovinyl aromatique, en particulier en styrène allant de 5% à 50% en masse, par rapport à la masse de copolymère, de préférence de 20% à 40%.

Le copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier de styrène et de butadiène, possède avantageusement une teneur pondérale en diène conjugué, en particulier en butadiène, allant de 50% à 95% en masse, par rapport à la masse de copolymère, de préférence de 60% à 80%.

Parmi les motifs diène conjugué, on distingue les motifs à doubles liaisons 1-4 issus du diène conjugué et les motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué. Par motifs à doubles liaisons 1-4 issus du diène conjugué, on entend les motifs obtenus via une addition 1,4 lors de la polymérisation du diène conjugué. Par motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué, on entend les motifs obtenus via une addition 1,2 lors de la polymérisation du diène conjugué. Le résultat de cette addition 1,2 est une double liaison vinylique dite « pendante ».

Le copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier de styrène et de butadiène, possède une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué, en particulier issus du butadiène, comprise entre 5% et 50% en

masse, par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué, en particulier butadiène, de préférence entre 10% et 40%, plus préférentiellement entre 15% et 30%, encore plus préférentiellement entre 20% et 25%, encore plus préférentiellement entre 18% et 23%. Le copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier de
5 styrène et de butadiène, possédant une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué, en particulier issus du butadiène telle que défini ci-dessus pourra être utilisé avec ou sans agent réticulant, car il a la propriété d'être « auto-réticulant », les branches de copolymère sont réticulées, liées entre elles via ces doubles liaisons vinyliques dite « pendantes », sans forcément devoir recourir à l'emploi d'un agent réticulant.

10 La composition bitumineuse comprend de 1% à 20% en masse de polymère, en particulier de copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier de copolymère de styrène et de butadiène, par rapport à la masse de la composition bitumineuse, de préférence de 2% à 10%, encore plus préférentiellement de 3% à 5%.

La réticulation du polymère, en particulier du copolymère d'hydrocarbure monovinyl
15 aromatique et de diène conjugué, en particulier du copolymère de styrène et de butadiène, dans la composition bitumineuse, est réalisée grâce à l'utilisation d'un polymère, en particulier d'un copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier d'un copolymère de styrène et de butadiène, tel que défini ci-dessus et d'un agent réticulant, ou grâce à l'utilisation d'un polymère, en particulier d'un copolymère
20 d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier d'un copolymère de styrène et de butadiène ayant une quantité particulière de motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué, en particulier de butadiène, cette quantité de motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué, en particulier du butadiène, étant comprise entre 5% et 50% en masse, par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué, en particulier
25 butadiène, de préférence entre 10% et 40%, plus préférentiellement entre 15% et 30%, encore plus préférentiellement entre 20% et 25%, encore plus préférentiellement entre 18% et 23%, ou bien encore grâce à l'utilisation dudit polymère, en particulier du copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier du copolymère de styrène et de butadiène, ayant la quantité particulière de motifs à doubles liaisons 1-2 issus du
30 diène conjugué, en particulier du butadiène, en combinaison avec un agent réticulant.

De préférence, l'agent réticulant est choisi parmi le soufre et les polysulfures d'hydrocarbyle, pris seuls ou en mélange, en présence éventuelle d'accélérateurs de vulcanisation donneurs de soufre ou non donneurs de soufre, pris seuls ou en mélange.

Le soufre est notamment du soufre en fleur ou encore du soufre cristallisé alpha.

35 Les polysulfures d'hydrocarbyle sont par exemple, choisis parmi les disulfures de dihexyle, les disulfures de dioctyle, les disulfures de didodécyle, les disulfures de ditertiododécyle, les disulfures de dihexadécyle, les trisulfures de dihexyle, les trisulfures de dioctyle, les trisulfures de dinonyl, les trisulfures de ditertiododécyle, les trisulfures de

dihexadécyle, les trisulfures de diphényle, les trisulfures de dibenzyle, les tétrasulfures de dihexyle, les tétrasulfures de dioctyle, les tétrasulfures de dinonyl, les tétrasulfures de ditertiododécyle, les tétrasulfures de dihexadécyle, les tétrasulfures de diphényle, les tétrasulfures d'orthotolyle, les tétrasulfures de dibenzyle, les pentasulfures de dihexyle, les pentasulfures de dioctyle, les pentasulfures de dinonyl, les pentasulfures de ditertiododécyle, les pentasulfures de dihexadécyle, les pentasulfures de dibenzyle, les pentasulfures de diallyle.

Les accélérateurs de vulcanisation donneurs de soufre, peuvent être choisis parmi les polysulfures de thiurame, comme par exemple, les disulfures de tétrabutylthiurame, les disulfures de tétraéthylthiurame et les disulfures de tétraméthylthiurame, les disulfures de dipentaméthylènthiurame, les tétrasulfures de dipentaméthylènthiurame ou les hexasulfures de dipentaméthylènthiurame.

Les accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre utilisables selon l'invention peuvent être choisis notamment parmi le mercaptobenzothiazole et ses dérivés, les dithiocarbamates et ses dérivés, et les monosulfures de thiurame et ses dérivés, pris seuls ou en mélange. On peut citer comme exemples d'accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre, le 2-mercaptobenzothiazole de zinc, le benzothiazolethiolate de zinc, le benzothiazolethiolate de sodium, le disulfure de benzothiazyle, le benzothiazolethiolate de cuivre, le N, N'-diéthylthiocarbamylesulfure de benzothiazyle et les benzothiazolesulfénamides comme le 2-benzothiazole-diéthylsulfénamide, le 2-benzothiazole-pentaméthylènesulfénamide, le 2-benzothiazole-cyclohexylsulfénamide, le N-oxydiéthylène 2-benzothiazolesulfénamide, le N-oxydiéthylène 2-benzothiazolethiosulfénamide, le 2-benzothiazole-dicyclohexylsulfénamide, le 2-benzothiazole-diisopropylsulfénamide, le 2-benzothiazole-tert-butylsulfénamide, le diméthyl-dithiocarbamate de bismuth, le diamyl-dithiocarbamate de cadmium, le diéthyl-dithiocarbamate de cadmium, le diméthyl-dithiocarbamate de cuivre, le diamyl-dithiocarbamate de plomb, le diméthyl-dithiocarbamate de plomb, le pentaméthylène-dithiocarbamate de plomb, le diméthyl-dithiocarbamate de sélénium, le diéthyl-dithiocarbamate de tellure, le diamyl-dithiocarbamate de zinc, le dibenzyl-dithiocarbamate de zinc, le diéthyl-dithiocarbamate de zinc, le diméthyl-dithiocarbamate de zinc, le dibutyl-dithiocarbamate de zinc, le pentaméthylène-dithiocarbamate de zinc, le monosulfure de dipentaméthylènthiurame, le monosulfure de tétrabutylthiurame, le monosulfure de tétraéthylthiurame et le monosulfure de tétraméthylthiurame.

L'agent réticulant peut aussi être choisi parmi les composés de formule générale HS-R-SH où R représente un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, de 2 à 40 atomes de carbones, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, tels que l'oxygène. Parmi les composés répondant à cette formule générale, on peut citer par exemple,

le 1,2 éthanedithiol, le 1,3 propanedithiol, le 1,4 butanedithiol, le 1,5 pentanedithiol, le 1,6 hexanedithiol, le 1,7 heptanedithiol, le 1,8 octanedithiol, le bis-(2-mercaptoéthyl)éther, le bis-(3-mercaptoéthyl)éther, le bis-(4-mercaptoéthyl)éther, le (2-mercaptoéthyl) (3-mercaptobutyl)éther, le (2-mercaptoéthyl) (4-mercaptobutyl)éther, le 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctane, le benzène-1,2-dithiol, le benzène-1,3-dithiol, le benzène-1,4-dithiol ou le toluène-3,4-dithiol, le biphenyl-4,4'-dithiol.

On utilise en général une quantité d'agent réticulant entre 0,05% et 5% en masse, par rapport à la masse de la composition bitumineuse, de préférence entre 0,1% et 2%, plus préférentiellement entre 0,2% et 1%, encore plus préférentiellement entre 0,3% et 0,5%.

De préférence, les quantités de polymère et d'agent réticulant sont fixées de manière à obtenir un ratio polymère/agent réticulant (ou copolymère de styrène et de butadiène/agent réticulant) compris entre 50 :1 et 150 :1, de préférence entre 60 :1 et 100 :1, plus préférentiellement entre 70 :1 et 80 :1.

La réticulation des compositions bitumineuses peut être mise en évidence en effectuant sur ces compositions bitumineuses, des tests de traction selon la norme NF EN 13587. Les compositions bitumineuses réticulées, ont une résistance à la traction plus élevée que les compositions bitumineuses non réticulées. Une résistance à la traction plus élevée se traduit par un allongement à la rupture ou élongation maximale (ϵ max en %) élevée, une contrainte à la rupture ou contrainte à l'élongation maximale (σ ϵ max en MPa) élevée, une énergie conventionnelle à 400% (E 400% en J/cm²) élevée et/ou une énergie totale (E totale en J) élevée.

Les compositions bitumineuses, en particulier les compositions bitume/polymère réticulées, ont une élongation maximale, selon la norme NF EN 13587, supérieure ou égale à 400%, de préférence supérieure ou égale à 500%, plus préférentiellement supérieure ou égale à 600%, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 700%.

Les compositions bitumineuses, en particulier les compositions bitume/polymère réticulées, ont une contrainte à l'élongation maximale, selon la norme NF EN 13587, supérieure ou égale à 0,4 MPa, de préférence supérieure ou égale à 0,6 MPa, plus préférentiellement supérieure ou égale à 0,8 MPa, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 1,2 MPa.

Les compositions bitumineuses, en particulier les compositions bitume/polymère réticulées, ont une énergie conventionnelle à 400%, selon la norme NF EN 13587, supérieure ou égale à 3 J/cm², de préférence supérieure ou égale à 5 J/cm², plus préférentiellement supérieure ou égale à 10 J/cm², encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 15 J/cm².

Les compositions bitumineuses, en particulier les compositions bitume/polymère réticulées, ont une énergie totale, selon la norme NF EN 13587, supérieure ou égale à 1 J, de préférence supérieure ou égale à 2 J, plus préférentiellement supérieure ou égale à 4 J, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 5 J.

La composition bitumineuse peut aussi éventuellement comprendre des dopes d'adhésivité et/ou des agents tensioactifs. Ils sont choisis parmi les dérivés d'alkylamines, les dérivés d'alkyl-polyamines, les dérivés d'alkylamidopolyamines, les dérivés d'alkyl amidopolyamines et les dérivés de sels d'ammonium quaternaire, pris seuls ou en mélange.

5 Les plus utilisés sont les propylènes-diamines de suif, les amido-amines de suif, les ammoniums quaternaires obtenus par quaternisation des propylènes-diamines de suif, les propylènes-polyamines de suif. La quantité de dopes d'adhésivité et/ou des agents tensioactifs dans la composition bitumineuse est comprise entre 0,1% et 2% en masse, par rapport à la masse de la composition bitumineuse, de préférence entre 0,2% et 1%.

10 La composition bitumineuse peut aussi éventuellement comprendre au moins une huile choisie parmi les huiles d'origine pétrolière, d'origine végétale et/ou d'origine animale.

La composition bitumineuse est préparée par mélange du dérivé organogélateur à la composition bitumineuse à une température de 100°C à 220°C, de préférence de 120°C à 200°C, plus préférentiellement de 140°C à 180°C, encore plus préférentiellement entre 160°C
15 et 170°C, pendant une durée de 30 minutes à 48 heures, de préférence de 1 heure à 24 heures, plus préférentiellement de 2 heures à 16 heures, encore plus préférentiellement de 4 heures à 8 heures. Les différents additifs supplémentaires décrits ci-dessus tels que les polymères ou les huiles pourront être ajoutés avant ou après le dérivé organogélateur dans les mêmes conditions de température et de durée.

20 Lorsqu'il s'agit de préparer une composition bitume/polymère réticulée, on prépare tout d'abord la composition bitume/polymère réticulée sans le dérivé organogélateur, en mélangeant le bitume, le polymère, en particulier le copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier le copolymère de styrène et de butadiène, et éventuellement l'agent réticulant à une température de 100°C à 220°C, de préférence de
25 120°C à 200°C, plus préférentiellement de 140°C à 180°C, encore plus préférentiellement entre 160°C et 170°C, pendant une durée de 1 heure à 48 heures, de préférence de 4 heures à 24 heures, plus préférentiellement de 8 heures à 16 heures.

Lorsque la composition bitume/polymère est réticulée, on ajoute alors le dérivé organogélateur à la composition bitume/polymère réticulée à une température de 100°C à
30 220°C, de préférence de 120°C à 200°C, plus préférentiellement de 140°C à 180°C, encore plus préférentiellement entre 160°C et 170°C, pendant une durée de 30 minutes à 48 heures, de préférence de 1 heure à 24 heures, plus préférentiellement de 2 heures à 16 heures, encore plus préférentiellement de 4 heures à 8 heures.

35 Les compositions bitumineuses comprenant le dérivé organogélateur sont essentiellement destinées à produire des enrobés bitumineux ou des enduits superficiels pour les applications routières.

Dans le cas des enrobés bitumineux, les compositions bitumineuses comprenant le dérivé organogélateur seront mélangées avec des granulats pour fournir des enrobés

bitumineux résistants aux agressions chimiques, en particulier résistants aux hydrocarbures. La quantité de composition bitumineuse comprenant le dérivé organogélateur dans l'enrobé bitumineux est comprise entre 1 et 10 % en masse, par rapport à la masse d'enrobé bitumineux, de préférence entre 2 et 8%, plus préférentiellement entre 3 et 5%, le reste étant
5 constitués par les granulats.

Les enrobés bitumineux seront utilisés comme couche de surface dans des zones où la surface peut entrer en contact avec des agents chimiques agressifs tels que les hydrocarbures pétroliers ou les produits de déverglaçage, dégivrage et/ou déneigement, par exemple, en raison, d'écoulements. De telles surfaces comprennent par exemple les parcs de
10 stationnement, les tarmacs et pistes d'aéroports, les stations-service, les ronds-points, les dépôts d'hydrocarbures.

Le dérivé organogélateur sera utilisé pour améliorer la résistance des compositions bitumineuses aux agressions chimiques engendrées par les hydrocarbures, en particulier les hydrocarbures pétroliers tels que les essences, les carburants, les supercarburants, les
15 kérosènes, les carburateurs, les gazoles, les fuels.

De même le dérivé organogélateur sera utilisé pour améliorer la résistance des compositions bitumineuses aux agressions chimiques engendrées par les produits de déverglaçage, dégivrage et/ou déneigement tels que les solutions salines aqueuses de potassium, sodium, magnésium et/ou calcium, et/ou les compositions à base d'éthylène glycol
20 et/ou à base de propylène glycol.

Le dérivé organogélateur est particulièrement efficace pour améliorer la résistance des compositions bitumineuses aux hydrocarbures, en particulier aux hydrocarbures pétroliers tels que les essences, les kérosènes et/ou les gazoles.

25 **EXEMPLES**

La résistance aux hydrocarbures des compositions bitumineuses est évaluée selon une méthode interne proche de la méthode utilisée pour mesurer la Température Bille et Anneau des bitumes (EN 1427).

Les anneaux remplis de compositions bitumineuses sont placés dans les supports
30 habituellement utilisés dans la méthode EN 1427, des billes de 5 g sont placées sur ces supports. Les supports sont placés dans un bécher rempli de kérosène, au lieu de l'eau habituellement utilisée dans la méthode EN 1427 standard. La résistance des compositions bitumineuses au kérosène est évaluée à température ambiante et sous agitation. On évalue la durée, le temps de ramollissement des deux disques bitumineux jusqu'à ce que chaque bille,
35 enveloppée de compositions bitumineuses, descende d'une hauteur de $(25,0 \pm 0,4)$ mm. Le problème de la dissolution des compositions bitumineuses dans le kérosène se pose. Le liquide dans le bécher devient alors opaque, et il est impossible de savoir visuellement quand

les billes tombent. Nous avons procédé par inspection en sortant les supports à intervalles de temps réguliers.

Différentes compositions bitumineuses sont préparées à partir de :

- bitume de pénétrabilité égale à 41 1/10 mm et de température Bille et Anneau égale à 51,8°C,
- copolymère dibloc de styrène et de butadiène comprenant 25% en masse de styrène, par rapport à la masse du copolymère, et 12% de motifs à double liaison 1-2 issus du butadiène, par rapport à la masse de butadiène et une masse moléculaire M_w de 115000 daltons,
- soufre en fleur,
- un additif de formule générale **(I)** qui est le 2',3-bis[[3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyl]]propionohydrazide ou Irganox MD1024 vendu par la société Ciba,
- un additif de formule générale **(III)** qui est le 1,3:2,4-di-O-benzylidene-D-sorbitol ou DBS,
- un additif de formule générale **(III)** qui est le 1,3:2,4-bis(*p*-chlorobenzylidene) sorbitol, ou DBS chloré,
- un additif de formule générale **(IV)** qui est l'acide sébacique, dans les quantités en % massiques indiquées dans le Tableau I ci-dessous.

Tableau I

Compositions bitumineuses	T ₁	T ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
Bitume	100	95,9	99,3	95,2	95,2	95,2	98,5
Copolymère SB	-	4	-	4	4	4	-
Soufre	-	0,1	-	0,1	0,1	0,1	-
Irganox MD1024	-	-	0,7	0,7	-	-	-
DBS	-	-	-	-	0,7	-	-
DBS chloré	-	-	-	-	-	0,7	-
Acide sébacique	-	-	-	-	-	0,7	1,5

Les compositions bitumineuses sont préparées de la manière suivante :

- Pour les compositions bitumineuses C₁ et C₅, on introduit un bitume dans un réacteur maintenu à 185°C sous agitation à 300 tours/min. Le contenu du réacteur est maintenu à 185°C sous agitation à 300 tours/min pendant 10 minutes. On introduit ensuite dans le réacteur l'additif de formule générale **(I)** ou **(IV)**. Le contenu du réacteur est maintenu à 185°C sous agitation à 300 tours/min pendant 1 heure.

- Pour la composition bitume/polymère réticulée T₂, on introduit dans un réacteur maintenu à 185°C et sous agitation à 300 tours/min, le bitume et le copolymère styrène/butadiène SB. Le contenu du réacteur est ensuite maintenu à 185°C sous agitation à 300 tours/min pendant 4 heures. On introduit ensuite dans le réacteur le soufre en fleur. Le contenu du réacteur est maintenu à 185°C sous agitation à 300 tours/min pendant 2 heures, puis à 185°C sous agitation à 150 tours/min pendant 12 heures.

Pour les compositions bitume/polymère réticulées C₂ à C₄, on procède de la même manière que pour la composition T₂ et on introduit ensuite dans le réacteur l'additif de formule générale (I) ou (III). Le contenu du réacteur est maintenu à 185°C sous agitation à 300 tours/min pendant 1 heure.

5 Pour les compositions bitumineuses T₁, T₂, C₁ à C₅, on détermine les caractéristiques suivantes :

(¹) pénétrabilité à 25°C notée P₂₅ (1/10 mm) mesurée selon la norme EN 1426,

(²) température Bille et Anneau notée TBA (°C) mesurée selon la norme EN 1427,

(³) indice de Pfeiffer noté IP défini par la formule ci-dessus :

$$10 \quad IP = \frac{1952 - 500 \times \log(P_{25}) - 20 \times TBA}{50 \times \log(P_{25}) - TBA - 120}$$

(⁴) retour élastique noté RE (%) mesuré à 25°C selon la norme NF EN 13398,

(⁵) le temps nécessaire pour que la bille descende d'une hauteur de (25,0 ± 0,4) mm, les
15 résultats sont consignés dans le Tableau II ci-dessous.

Tableau II

Compositions bitumineuses	T ₁	T ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
P ₂₅ (1/10 mm)	41,0	28,4	27,8	27,8	24,0	25,0	31,0
TBA (°C)	51,8	74,0	56,2	96,0	82,0	66,6	109,5
IP	-1,19	2,09	1,01	4,79	2,85	0,68	6,30
RE (%)	-	76	-	68	75	80	-
Temps (heures)	0,5	1,5	8,5	12,5	7,0	8,0	> 24,0

On constate que l'utilisation d'un dérivé de type organogélateur, notamment répondant à la formule générale (I), (III) ou (IV) permet d'améliorer significativement la résistance au kérosène des compositions bitumineuses. Ainsi les compositions additivées C₁ et C₅ résistent
20 respectivement pendant 8 heures et 30 minutes ou plus de 24 heures dans le bain de kérosène alors que la composition témoin T₁ ne résiste que 30 minutes. De même les compositions additivées C₂, C₃ et C₄ résistent respectivement 12 heures et 30 minutes, 7 heures et 8 heures dans un bain de kérosène alors que la composition témoin T₂ ne résiste que 1 heure et 30 minutes.

25 Des essais de résistance aux hydrocarbures sont également effectués selon la norme EN12697-43 sur des enrobés bitumineux.

Les enrobés bitumineux EBT₁, EBT₂ et EBC₂ comprennent respectivement 5,6% en masse de composition bitumineuse T₁, T₂ ou C₂, par rapport à la masse de l'enrobé bitumineux, et 94,4% en masse de granulats (composition des granulats : 38% en masse de
30 granulats 6/10, par rapport à la masse des granulats, 5% en masse de granulats 4/6, 5% en

masse de granulats 2/4, 48% en masse de sable 0/2 et 4% en masse de charges, teneur en vides 8,5-9,5%).

Les enrobés sont préparés par mélange des compositions bitumineuses et des granulats à 180°C.

- 5 Les essais sont réalisés suivant la norme EN12697-43 dans du gazole et du kérosène. Les résultats sont consignés dans le Tableau III ci-dessous.

Tableau III

Enrobés bitumineux	EBT ₁	EBT ₂	EBC ₂
Résistance gazole 24 h (A/B)	5/4	3/3	0/3
Résistance gazole 72 h (A/B)	-	4/7	2/5
Résistance kérosène 24 h (A/B)	13/11	6/5	1/5
Résistance kérosène 72 h (A/B)	-	9/10	5/10

- 10 On constate que l'enrobé bitumineux EBC₂ est plus résistant au gazole et au kérosène que les enrobés bitumineux EBT₁ et EBT₂. En effet, toutes les valeurs A et B de l'enrobé bitumineux EBC₂ sont inférieures ou égales à celles des enrobés bitumineux EBT₁ et EBT₂ et la somme des valeurs A et B est pour l'enrobé bitumineux EBC₂ bien inférieure à celle des enrobés bitumineux EBT₁ et EBT₂. L'ajout de l'additif de formule générale (I) dans du bitume améliore donc très nettement la résistance du bitume vis-à-vis du gazole et du kérosène.

REVENDICATIONS

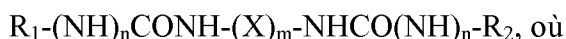
1. Utilisation d'au moins un dérivé organogélateur dans une composition bitumineuse pour améliorer la résistance aux agents chimiques agressifs de ladite composition bitumineuse, ledit dérivé ayant une masse molaire inférieure ou égale à 2000 g.mol^{-1} et comprenant au moins un donneur de liaisons hydrogène **D**, au moins un accepteur de liaisons hydrogène **A** et au moins un compatibilisant **C** dans le bitume, le dit compatibilisant **C** comprenant un groupe choisi parmi:

- au moins une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant au moins 4 atomes de carbone, ou
- au moins un cycle aliphatique de 3 à 8 atomes, ou
- au moins un cycle aromatique, ou
- au moins un système polycyclique condensé aliphatique, ou en partie aromatique ou encore entièrement aromatique, chaque cycle comprenant 5 ou 6 atomes, pris seuls ou en mélange, à l'exclusion de la N, N'-éthylène bis(stéaramide) et à l'exclusion des polyamines à chaînes grasses obtenues en faisant réagir des polyalkylène polyamines à chaînes grasses de formule générale $\text{R-NH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-\text{H}$ où R représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée et/ou insaturée, de 8 à 22 atomes de carbone, n un nombre entier de 1 à 5 avec de l'acide formique.

2. Utilisation selon la revendication 1 dans laquelle le donneur **D** comprend un hétéroatome porteur d'un atome d'hydrogène, choisi parmi l'azote N, l'oxygène O et/ou le soufre S.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle l'accepteur **A** comprend un hétéroatome porteur de doublets électroniques choisi parmi l'oxygène O, le soufre S, l'azote N et/ou le phosphore P.

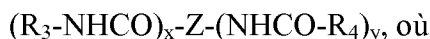
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle le dérivé organogélateur a pour formule générale **(I)** :



- au moins un des groupes R_1 , R_2 et/ou X représente indépendamment l'un de l'autre le compatibilisant **C**,
- n et m sont des entiers ayant une valeur de 0 ou 1 indépendamment l'un de l'autre.

5. Utilisation selon la revendication 4 dans laquelle n et m ont une valeur de 0 et R_1 et/ou R_2 représente indépendamment l'un de l'autre au moins une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 4 à 22 atomes de carbone, ou au moins un cycle aromatique, de préférence un noyau benzène ou un noyau benzène substitué, de préférence le dérivé organogélateur est le 2',3-bis[[3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyl]]propionohydrazide.

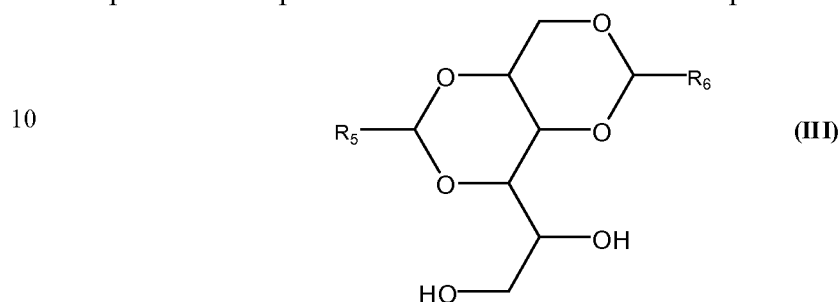
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle le dérivé organogélateur a pour formule générale **(II)** :



- au moins un des groupes R_3 , R_4 et/ou Z représente indépendamment l'un de l'autre le compatibilisant **C**,

- x et y sont des entiers différents de valeur variant de 0 à 3 et tels que $x+y=3$.

- 5 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle le dérivé organogélateur a pour formule générale **(III)** où au moins un des groupes R_5 et/ou R_6 représente indépendamment l'un de l'autre le compatibilisant **C** :



- 15 8. Utilisation selon la revendication 7 dans laquelle R_5 et/ou R_6 représente indépendamment l'un de l'autre un cycle aromatique, de préférence un noyau benzène ou un noyau benzène substitué, de préférence le dérivé organogélateur est le 1,3:2,4-Di-O-benzylidène-D-sorbitol.

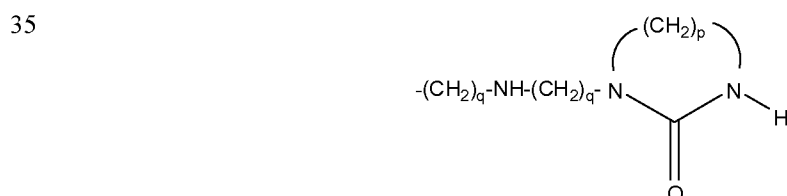
- 20 9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle le dérivé organogélateur a pour formule générale **(IV)** $R_7-(COOH)_z$ avec R_7 qui représente le compatibilisant **C** et z un entier variant de 2 à 4.

10. Utilisation selon la revendication 9 dans laquelle, z est égal à 2 et R_7 représente une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 4 à 22 atomes de carbone, de préférence le dérivé organogélateur est choisi parmi les diacides suivants : acide adipique, acide pimélique, acide subérique, acide azélaïque, acide sébacique, acide undécanedioïque, acide 1,2-dodécanedioïque ou acide tétradécanedioïque, pris seuls ou en mélange.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle le dérivé organogélateur a pour formule générale **(V)** :



où les groupes Y et/ou Y' représente indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou groupe choisi parmi : $-(CH_2)_q-CH_3$, $-(CH_2)_q-NH_2$, $-(CH_2)_q-OH$, $-(CH_2)_q-COOH$ ou



avec q un entier variant de 2 à 18, de préférence de 2 à 10, de préférence de 2 à 4 et p un entier supérieur ou égal à 2, de préférence ayant une valeur de 2 ou 3, de préférence étant entendu que Y et Y' ne peuvent représenter simultanément le groupe $-(CH_2)_q-CH_3$.

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle le dérivé organogélateur a pour formule générale **(VI)** : $R_8-NH-CO-CO-NH-R_9$ avec R_8 et/ou R_9 qui représente indépendamment l'un de l'autre le compatibilisant C.

13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans laquelle le dérivé organogélateur a une masse molaire inférieure ou égale à 1000 g.mol^{-1} .

14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans laquelle la composition bitumineuse comprend de 0,1 à 20% en masse de dérivé organogélateur, de préférence de 0,2 à 15%, plus préférentiellement de 0,5 à 10%, encore plus préférentiellement de 1 à 5%.

15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans laquelle la composition bitumineuse comprend en outre au moins un polymère, de préférence un copolymère d'un hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un diène conjugué, avantageusement un copolymère de de styrène et de butadiène, encore plus préférentiellement le copolymère d'un hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un diène conjugué possède une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué comprise entre 5% et 50% en masse, par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué, de préférence entre 10% et 40%, plus préférentiellement entre 15% et 30%, encore plus préférentiellement entre 20% et 25%, encore plus préférentiellement entre 18% et 23%.

16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 dans laquelle la composition bitumineuse comprend un agent réticulant.

17. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 dans laquelle les agents chimiques agressifs sont des hydrocarbures, en particulier des hydrocarbures pétroliers, tels que les kérosènes, les essences et/ou les gazoles ou les agents chimiques agressifs sont des produits utilisés pour le déverglaçage, le dégivrage et/ou le déneigement, tels que des solutions salines et/ou des compositions à base d'éthylène glycol et/ou à base de propylène glycol.

18. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 pour améliorer la résistance aux agents chimiques agressifs de la composition bitumineuse lorsque celle-ci est utilisée en application routière comme couche de surface ou lorsque celle-ci est en mélange avec des granulats dans un enrobé bitumineux.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2011/051908

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C08L95/00 C08K5/21	C08K5/00 C08K5/20
	C08K5/25	C08K5/092
		C08K5/06
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08K C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/107551 A2 (TOTAL FRANCE [FR]; UNIV PARIS CURIE [FR]; LAPALU LAURENCE [FR]; VINCEN) 12 September 2008 (2008-09-12) cited in the application page 1, lines 5-13 page 2, line 31 - page 19, line 2; claims; examples -----	1-18
X	WO 2005/105926 A1 (TOTAL FRANCE [FR]; CHAVEROT PIERRE [FR]; PONSARDIN MICKAEL [FR]) 10 November 2005 (2005-11-10) cited in the application page 1, lines 5-7 page 3, line 28 - page 17, line 21; claims ----- -/--	1-3, 13-18
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 July 2011		Date of mailing of the international search report 02/08/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Otegui Rebollo, Juan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2011/051908

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/16499 A1 (BP OIL INT [GB]; COWLEY LLOYD GRAHAM [GB]; FISHER ROBERT GERALD [GB]) 28 February 2002 (2002-02-28) cited in the application page 1, line 16 - page 2, line 1 page 3, line 9 - page 5, line 25; claims -----	1-3, 13-18
X	WO 2009/101275 A1 (UNIV PARIS CURIE [FR]; TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]; CHAVEROT PIERRE) 20 August 2009 (2009-08-20) page 1, lines 5-13 page 2, line 25 - page 20, line 22; claims; examples -----	1-3,11, 13-18
A	WO 2006/087475 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; TOURNILHAC FRANCOIS [FR]; LEIBLER LUDWIK [FR]; COR) 24 August 2006 (2006-08-24) page 1, lines 6-22 page 3, line 22 - page 15, line 15; claims; examples -----	1-18
X	DATABASE COMPENDEX [Online] ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; 4 August 2009 (2009-08-04), ISARE B ET AL: "The weak help the strong: Low-molar-mass organogelators harden bitumen", XP002597137, Database accession no. E20100512675949 the whole document -& LANGMUIR 20090804 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY USA, vol. 25, no. 15, 4 August 2009 (2009-08-04), pages 8400-8403, XP002597138, DOI: DOI:10.1021/LA804086H -----	1-3,9, 10,13-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2011/051908

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008107551 A2	12-09-2008	CA 2675960 A1 EP 2106423 A2 FR 2911611 A1 FR 2911612 A1 JP 2010516851 A US 2010192804 A1 ZA 200905117 A	12-09-2008 07-10-2009 25-07-2008 25-07-2008 20-05-2010 05-08-2010 26-05-2010
WO 2005105926 A1	10-11-2005	EP 1756228 A1 FR 2869320 A1	28-02-2007 28-10-2005
WO 0216499 A1	28-02-2002	AT 340226 T AU 7646801 A AU 2001276468 B2 CN 1449430 A DE 60123258 T2 DK 1311619 T3 EP 1311619 A1 ES 2271050 T3 NZ 524360 A PT 1311619 E US 2004102547 A1	15-10-2006 04-03-2002 29-06-2006 15-10-2003 01-02-2007 29-01-2007 21-05-2003 16-04-2007 27-08-2004 29-12-2006 27-05-2004
WO 2009101275 A1	20-08-2009	CA 2706666 A1 EP 2217648 A1 FR 2924121 A1 US 2011144242 A1	20-08-2009 18-08-2010 29-05-2009 16-06-2011
WO 2006087475 A1	24-08-2006	CN 101160359 A EP 1848776 A1 FR 2882061 A1 JP 2008530064 A US 2009062551 A1	09-04-2008 31-10-2007 18-08-2006 07-08-2008 05-03-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2011/051908

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L95/00 C08K5/00 C08K5/25 C08K5/092 C08K5/06 C08K5/21 C08K5/20 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08K C08L Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2008/107551 A2 (TOTAL FRANCE [FR]; UNIV PARIS CURIE [FR]; LAPALU LAURENCE [FR]; VINCEN) 12 septembre 2008 (2008-09-12) cité dans la demande page 1, ligne 5-13 page 2, ligne 31 - page 19, ligne 2; revendications; exemples -----	1-18
X	WO 2005/105926 A1 (TOTAL FRANCE [FR]; CHAVEROT PIERRE [FR]; PONSARDIN MICKAEL [FR]) 10 novembre 2005 (2005-11-10) cité dans la demande page 1, ligne 5-7 page 3, ligne 28 - page 17, ligne 21; revendications ----- -/--	1-3, 13-18
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 25 juillet 2011		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 02/08/2011
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Otegui Rebollo, Juan

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 02/16499 A1 (BP OIL INT [GB]; COWLEY LLOYD GRAHAM [GB]; FISHER ROBERT GERALD [GB]) 28 février 2002 (2002-02-28) citée dans la demande page 1, ligne 16 - page 2, ligne 1 page 3, ligne 9 - page 5, ligne 25; revendications -----	1-3, 13-18
X	WO 2009/101275 A1 (UNIV PARIS CURIE [FR]; TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]; CHAVEROT PIERRE) 20 août 2009 (2009-08-20) page 1, ligne 5-13 page 2, ligne 25 - page 20, ligne 22; revendications; exemples -----	1-3,11, 13-18
A	WO 2006/087475 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; TOURNILHAC FRANCOIS [FR]; LEIBLER LUDWIK [FR]; COR) 24 août 2006 (2006-08-24) page 1, ligne 6-22 page 3, ligne 22 - page 15, ligne 15; revendications; exemples -----	1-18
X	DATABASE COMPENDEX [Online] ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; 4 août 2009 (2009-08-04), ISARE B ET AL: "The weak help the strong: Low-molar-mass organogelators harden bitumen", XP002597137, Database accession no. E20100512675949 le document en entier -& LANGMUIR 20090804 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY USA, vol. 25, no. 15, 4 août 2009 (2009-08-04), pages 8400-8403, XP002597138, DOI: DOI:10.1021/LA804086H -----	1-3,9, 10,13-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2011/051908

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2008107551 A2	12-09-2008	CA 2675960 A1	12-09-2008
		EP 2106423 A2	07-10-2009
		FR 2911611 A1	25-07-2008
		FR 2911612 A1	25-07-2008
		JP 2010516851 A	20-05-2010
		US 2010192804 A1	05-08-2010
		ZA 200905117 A	26-05-2010
WO 2005105926 A1	10-11-2005	EP 1756228 A1	28-02-2007
		FR 2869320 A1	28-10-2005
WO 0216499 A1	28-02-2002	AT 340226 T	15-10-2006
		AU 7646801 A	04-03-2002
		AU 2001276468 B2	29-06-2006
		CN 1449430 A	15-10-2003
		DE 60123258 T2	01-02-2007
		DK 1311619 T3	29-01-2007
		EP 1311619 A1	21-05-2003
		ES 2271050 T3	16-04-2007
		NZ 524360 A	27-08-2004
		PT 1311619 E	29-12-2006
		US 2004102547 A1	27-05-2004
WO 2009101275 A1	20-08-2009	CA 2706666 A1	20-08-2009
		EP 2217648 A1	18-08-2010
		FR 2924121 A1	29-05-2009
		US 2011144242 A1	16-06-2011
WO 2006087475 A1	24-08-2006	CN 101160359 A	09-04-2008
		EP 1848776 A1	31-10-2007
		FR 2882061 A1	18-08-2006
		JP 2008530064 A	07-08-2008
		US 2009062551 A1	05-03-2009