

(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
27 novembre 2008 (27.11.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/142249 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 95/00 (2006.01) *C08K 3/16* (2006.01)
C08K 5/092 (2006.01)

(74) Mandataire : **ESSON, Jean-Pierre**; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches de Lyon B.P. 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/000439

(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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 31 mars 2008 (31.03.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
07 02515 6 avril 2007 (06.04.2007) FR
07 07136 11 octobre 2007 (11.10.2007) FR

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

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **RHODIA OPERATIONS** [FR/FR]; 40 rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **ORANGE, Gilles** [FR/FR]; 7, Villa du Bois Joli, F-95230 Soisy Sous Montmorency (FR). **MASTEAU, Jean-Claude** [FR/FR]; 27 route de Vienne, F-69007 Lyon (FR). **GILBAIN, Olivier** [FR/FR]; 21 rue Anne Franck, F-69780 Mions (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises

(54) Title: MODIFIED BITUMEN COMPOSITION AND METHODS FOR PRODUCING SAID COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION DE BITUME MODIFIÉE ET PROCÉDES DE PRÉPARATION DE CETTE COMPOSITION

(57) Abstract: The invention relates to a modified bitumen composition and methods for producing said composition, more particularly to a modified bitumen composition with improved properties for conditions of extreme temperature as found in most parts of the world. Said composition of modified bitumen has a content of adipic acid less than 1% by weight off the composition, the adipic acid being introduced by a particular method. The performance of said bitumen is characterised by the gain in the hot softening point called the ring-and-ball temperature (TBA).

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition de bitume modifiée et des procédés de préparation de fabrication de cette composition. Elle concerne plus particulièrement une composition de bitume modifiée présentant des propriétés améliorées pour des conditions de température extrêmes rencontrées dans la plupart des régions du monde. Cette composition de bitume modifiée comprenant une teneur faible en acide adipique inférieure à 1% par rapport au poids de la composition, l'acide adipique étant introduit selon un procédé particulier. Les performances des bitumes ainsi modifiés sont décrites par le gain du point de ramollissement à chaud appelée température bille-anneau (TBA).

WO 2008/142249 A1

Composition de bitume modifiée et Procédés de préparation de cette composition

5

[0001] La présente invention a pour objet une composition de bitume modifiée et des procédés de préparation de fabrication de cette composition.

10

[0002] Elle concerne plus particulièrement une composition de bitume modifiée présentant des propriétés améliorées pour des conditions de température extrêmes rencontrées dans la plupart des régions du monde.

15

[0003] Les bitumes sont utilisés dans de nombreuses applications, mais plus particulièrement pour réaliser le revêtement des chaussées ou l'étanchéité des toitures. Les bitumes sont également appelés asphaltes ou liants bitumeux.

20

[0004] Les bitumes peuvent être obtenus, notamment, à partir du pétrole brut, par distillation de celui-ci et/ou par dé-asphaltation des fractions lourdes obtenues dans les différentes distillations du pétrole.

[0005] Selon les origines, les bitumes sont constitués de différentes huiles paraffiniques ou naphténiques, des huiles aromatiques, résines et asphaltènes.

25

[0006] Les bitumes sont des matériaux viscoélastiques c'est à dire présentant les caractéristiques de durcir et devenir fragile à basse température, et/ou de se ramollir et se déformer de façon non réversible sous contrainte à haute température. Par basse température et haute température, il faut notamment comprendre les températures basses observées en hiver ou dans les zones froides du monde, et les températures hautes observées dans les régions chaudes du monde ou pendant la saison d'été. Il existe différents grades de bitumes, selon leur consistance à température ambiante (indice de pénétration : Péné) : mous/ semi-durs/ durs.

30

[0007] Les propriétés des bitumes sont fonction de leur nature physico-chimique, et peuvent être améliorées lors des procédés de raffinage. Il est ainsi possible d'améliorer le comportement à haute température des bitumes par augmentation de la teneur en asphaltènes ; c'est le cas par exemple des bitumes oxydés. Par contre, le comportement à froid de ces bitumes ainsi durci est sensiblement dégradé.

35

[0008] Pour remédier à ces inconvénients et améliorer les propriétés, il a déjà été proposé d'ajouter divers additifs qui vont modifier le comportement des bitumes, par exemple par modification de la microstructure (asphaltènes/maltènes) ou, par exemple, par divers effets physico-chimiques ou mécaniques de renfort (polymères, fibres, etc...).

5

[0009] Les performances d'usage des bitumes sont évaluées au travers du comportement visco-élastique dans le domaine des températures limites d'utilisation (domaine usuel : -15°C $\rightarrow$ $+60^{\circ}\text{C}$). La principale propriété recherchée est un niveau élevé de la température maximale d'utilisation correspondant à la température bille-anneau (TBA). Pour obtenir les valeurs recherchées, il faut alors soit utiliser un bitume visqueux (dur) mais fragile à basse température, ou bien modifier le bitume par ajout d'additifs.

10

[0010] Par température bille-anneau (TBA), on entend la température de ramollissement déterminée selon le test bille-anneau (Ring and Ball test). La procédure de détermination de cette température critique est effectuée selon un mode opératoire à chaud décrit dans la norme HTPP5-98 ou EN1427.

15

[0011] L'ajout d'additifs dans les bitumes est généralement effectué à une température suffisamment élevée à laquelle le bitume se présente sous la forme d'un liquide à faible viscosité, typiquement vers 160° - 175°C . Les températures supérieures à 200°C sont évitées en raison d'un début de vieillissement du bitume. Cette additivation est réalisée dans des réacteurs sous agitation. Le processus peut prendre plusieurs heures avec certains additifs difficiles à disperser. Après additivation, le bitume modifié est maintenu en température, généralement vers 135°C , dans des cuves de stockage sous agitation lente. Le bitume reste toujours chaud pour être pompable ($T > 120^{\circ}\text{C}$) durant les étapes de raffinage, additivation, transport, stockage et utilisation.

20

25

[0012] Divers composés acides sont utilisés pour modifier certaines propriétés du bitume. C'est par exemple le cas d'acides forts (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4) ou de leurs précurseurs.

30

[0013] Des acides organiques ou leurs précurseurs peuvent également être utilisés. Ainsi, le brevet US5632884 décrit un procédé de traitement d'un bitume avec un composé acide comprenant deux groupes fonctionnels capables de se greffer sur le bitume. Les précurseurs acides proposés sont par exemple les anhydrides et les

35

chlorures d'acide. Cette addition permet d'améliorer les propriétés du bitume à haute température sans trop dégrader les propriétés à basse température.

5 [0014] Il a également été proposé l'utilisation de polymères, et en particulier d'élastomères comme dans les brevets US 4,600,635 ou US 5,348,994 ou plus récemment WO 97/43342. Les polymères ajoutés sont généralement des élastomères sous différentes formes. Ces polymères peuvent être issus de la synthèse, ou bien du recyclage.

10 [0015] Des produits issus du recyclage du caoutchouc peuvent être incorporés dans le bitume. Ainsi, le brevet WO2004/081098 propose d'ajouter au liant bitumeux des poudrettes de caoutchouc. Le brevet WO2006/107179 décrit l'addition d'élastomères sous différentes formes telles que particules, feuilles, déchets.

15 [0016] Le brevet US3061538 décrit l'addition d'acide di-carboxylique aliphatique saturé, d'un anhydride d'acide ou un chlorure d'acide permettant d'améliorer les propriétés de ductilité et de résistance à la déformation à haute température. Ce composé acide est ajouté à une proportion de 0,1 à 10 % en poids, de préférence entre 0,5 et 5 % en poids. Les acides cités dans ce document sont les acides sébacique, adipique et chlorure d'acide sébacique. Dans ce document, le traitement du bitume par
20 un acide est réalisé à une température élevée (environ 160 °C pour l'acide adipique).

[0017] Au cours du traitement, une grande partie de ces acides se vaporise et se sublime. Pour obtenir une modification significative et durable des propriétés, il est
25 nécessaire d'ajouter une quantité importante d'acide dans le bitume, typiquement 1% ou plus.

[0018] Les propriétés des bitumes peuvent également être modifiées lors du processus de raffinage par oxydation, généralement réalisée par soufflage (air, ou
30 oxygène) à haute température (supérieure à 200°C) pendant plusieurs heures. La teneur en asphaltènes du bitume est alors augmentée, ce qui conduit à un durcissement ou augmentation de grade (diminution Péné et gain de température bille-anneau TBA) avec le plus souvent une fragilisation à froid (augmentation de la température de transition vitreuse Tg). Le soufflage en tant que tel est de moins en
35 moins utilisé par les raffineurs, notamment en raison de la relative faible productivité de cette opération. Afin d'augmenter la productivité du soufflage, divers catalyseurs sont couramment utilisés depuis une trentaine d'années : par exemple FeCl₃, P₂O₅, etc...

[0019] L'utilisation de catalyseurs a permis d'adoucir les conditions de soufflage, ce qui conduit à des bitumes présentant un bon comportement à haute température (gain de grade : diminution Péné et gain TBA) sans effet négatif sur leur comportement à froid. Un nouveau type de bitume est ainsi apparu, couramment appelé 'multigrade'. Cependant, le problème des catalyseurs est leur coût et la faible cinétique des réactions développées lors du soufflage.

[0020] Un des buts de la présente invention est de proposer des compositions de bitumes à propriétés modifiées par l'addition de faibles quantités de certains acides carboxyliques et plus particulièrement de certains acides di-carboxyliques et des procédés de préparation de ces compositions conduisant à une sublimation limitée de l'acide.

[0021] A cet effet, l'invention a pour objet une composition de bitume modifiée comprenant une teneur faible en acide adipique, inférieure à 1% par rapport au poids de la composition, l'acide adipique étant introduit selon un procédé particulier. Les performances des bitumes ainsi modifiés sont décrites par le gain du point de ramollissement à chaud appelée température bille-anneau (TBA).

[0022] Les bitumes convenables pour l'invention sont notamment ceux obtenus à partir du pétrole brut tels que décrits ci-dessus.

[0023] L'invention s'applique également aux bitumes décrits ci-dessus comprenant une faible teneur en catalyseur, avantageusement une concentration pondérale inférieure à 0,7 % par rapport au poids de bitume. Le catalyseur préféré est le chlorure de fer.

[0024] L'association catalyseur et acide adipique permet de diminuer de façon importante les conditions de soufflage comme le débit d'air introduit, la température et/ou le temps du procédé.

[0025] Des gains significatifs de performances sont obtenus en présence d'une association catalyseur et acide adipique en l'absence de soufflage à une température bien inférieure aux températures usuelles.

[0026] Selon l'invention, la composition de bitume avec ou sans catalyseur modifiée par addition d'acide adipique se caractérise en ce qu'elle comprend au moins 0,4% en

poids d'acide adipique par rapport au poids de la composition et une élévation de la TBA par rapport au bitume non additivé supérieure ou égale à 15°C.

[0027] Cette composition est susceptible d'être obtenue par un procédé comprenant une étape d'addition de la quantité d'acide adipique désirée à la composition de bitume à modifier soit à une température inférieure à 130°C, de préférence inférieure à 120°C environ, soit à des températures plus élevées mais dans une enceinte fermée pour empêcher la sublimation ou l'évaporation de l'acide adipique, éventuellement une étape de maintien de la composition de bitume contenant l'acide adipique à une température supérieure à 130°C sous des conditions de confinement empêchant l'évaporation ou la sublimation de l'acide adipique, et une étape d'homogénéisation du mélange acide adipique et composition de bitume par agitation réalisée sous des conditions de confinement empêchant l'évaporation ou la sublimation de l'acide adipique.

[0028] Les procédés décrits ci-dessus permettent d'ajouter au bitume à modifier une quantité déterminée d'acide adipique nécessaire et suffisante pour obtenir une modification des propriétés, sans risque d'évaporation ou sublimation de l'acide adipique. En conséquence, avec les procédés de l'invention, il est possible de contrôler la quantité d'acide adipique présente dans la composition.

[0029] Selon une autre caractéristique de l'invention, la composition de bitume peut contenir des additifs tels que, par exemple, des résines thermoplastiques, des élastomères, des plastifiants, des charges ou analogues. Ainsi, les compositions de l'invention peuvent comprendre des additifs choisis dans le groupe comprenant : du LDPE (polyéthylène de faible densité), HDPE (polyéthylène de haute densité), EVA (éthylène vinylacétate), SBR (élastomère styrène butadiène), SBS (élastomère styrène butadiène styrène), PS (polystyrène), ABS (acrylonitrile butadiène styrène), CMC (carboxy méthyl cellulose), PVA (polyvinylacetate), PVC (chlorure de polyvinyle), polybutadiène, HIPS (polystyrène de résistance aux chocs élevée).. Elle peut également comprendre des poudrettes de caoutchouc comme décrit dans la demande de brevet WO2004/081098 citée précédemment avantageusement à une concentration en poids comprise entre 5% et 10% par rapport au poids de bitume.

[0030] Dans ces compositions contenant des additifs, la teneur en acide adipique est exprimée en poids d'acide adipique par rapport au poids de bitume, sans additifs. Selon une caractéristique de l'invention, la concentration en acide adipique dans la composition de bitume est avantageusement comprise entre 0,5 % et 0,8 % en poids.

[0031] Toutefois, quand la composition de bitume comprend un additif tel que des élastomères, avantageusement du SBS, ou des poudrettes de caoutchouc, la concentration en acide adipique est avantageusement comprise entre 0,4 % et 0,8% en poids, de préférence de 0,4% à 0,6%.

[0032] Selon l'invention, l'acide adipique peut être ajouté au bitume simultanément avec les autres additifs, avant ou après les autres additifs. Il est également possible de réaliser un pré-mélange d'acide adipique et d'un ou plusieurs additifs avant l'addition dans le bitume. Toutefois, ce dernier mode de réalisation n'est possible que si l'acide adipique et l'additif ne réagissent pas l'un avec l'autre.

[0033] L'invention a également pour objet des procédés de fabrication d'une composition de bitume modifiée, telle que décrite précédemment. Plus particulièrement, ces procédés de fabrication concernent plusieurs modes d'addition et de mélange de l'acide adipique avec le bitume à modifier.

[0034] Dans un premier mode de réalisation du procédé, l'acide adipique est mis en contact avec le bitume, par exemple par addition de l'acide adipique dans le bitume, puis à maintenir la masse bitume/acide adipique à une température supérieure à 130°C environ, avantageusement entre 135°C et 170°C, dans des conditions qui empêchent la sublimation ou évaporation de l'acide adipique. L'addition à une température supérieure à 130°C permet d'obtenir de façon extrêmement rapide une certaine réactivité de l'acide adipique vis-à-vis du bitume avec génération de liaisons chimiques, physico-chimiques ou électroniques entre les molécules d'acide adipique et les composés formant le bitume. La réaction est immédiate, la durée du mélange étant déterminée par l'obtention d'un mélange homogène.

[0035] Dans un mode de réalisation du procédé, les mélanges obtenus après maintien à une température supérieure à 130°C sont refroidis à une température inférieure à 130°C environ, de préférence inférieure à 120°C environ puis homogénéisés par agitation, de préférence agitation mécanique.

[0036] Il est également possible de réaliser cette homogénéisation avant de refroidir le mélange à une température inférieure à 130°C environ, de préférence inférieure à 120°C, si cette étape est réalisée dans une enceinte confinée évitant la sublimation de l'acide adipique.

[0037] Selon une autre caractéristique du procédé, la mise en contact du bitume avec l'acide adipique est réalisée soit par addition de l'acide adipique dans le fond d'un réservoir puis coulée du bitume dans ledit réservoir, soit par addition de l'acide adipique au cœur de la masse de bitume contenue dans un réservoir. Par addition au cœur de la
5 masse de bitume, il faut comprendre que le point d'addition de l'acide adipique doit être situé dans la masse de bitume à une distance d'au moins 1 cm, de préférence 5 cm environ de la surface supérieure de la masse de bitume.

[0038] Ainsi, lors du maintien en température à une valeur supérieure à 130°C, avantagement comprise entre 135°C et 170°C, la masse de bitume située au
10 dessus de l'acide adipique forme un tampon empêchant la sublimation ou l'évaporation de l'acide adipique.

[0039] L'étape de mélange est alors avantagement réalisée à une température
15 relativement faible, typiquement inférieure à 130°C, de préférence inférieure à 120°C environ, niveau de température pour lequel d'une part le bitume présente une fluidité suffisante pour être homogénéisé et d'autre part le phénomène de sublimation ou évaporation de l'acide adipique n'existe plus ou est très faible voire négligeable.

[0040] Ce procédé d'addition de l'acide adipique permet d'ajouter uniquement la quantité d'acide nécessaire pour obtenir une modification des propriétés du bitume. Selon un autre mode de réalisation du procédé de fabrication d'une composition de bitume modifiée conforme à l'invention, l'addition de l'acide adipique et le mélange ou homogénéisation sont réalisés dans un espace confiné, comme un réservoir avec
20 agitation fermée ou un mélangeur statique, par exemple.

[0041] Comme l'espace est confiné, la sublimation ou l'évaporation de l'acide adipique est empêchée ou limitée, l'homogénéisation peut être réalisée à une température supérieure à 130°C avantagement entre 135°C et 170°C environ, la
30 durée du maintien à cette température pouvant être beaucoup plus brève que celle nécessaire en absence d'agitation.

[0042] Pour limiter au maximum le phénomène de sublimation de l'acide adipique, il est avantageux que l'espace confiné soit rempli à au moins 90% par le mélange
35 bitume/acide adipique. De plus, pour limiter les pertes en acide adipique, il peut être préférable de maintenir à une température élevée toutes les parties internes de l'appareillage utilisé pour éviter tout dépôt d'acide sur des parois ou parties froides de l'installation.

[0043] Dans les modes de réalisation du procédé décrit précédemment, le bitume auquel l'acide adipique est ajouté, peut déjà contenir certains additifs, ou ceux-ci peuvent être ajoutés à la composition après ou pendant l'étape d'homogénéisation de la composition.

[0044] Les compositions de bitume modifiées de l'invention sont notamment utilisées pour la formation de revêtement de surface et plus particulièrement pour la formation de la couche de roulement d'une chaussée ou d'une route. Pour cela, il peut être avantageusement mélangé à des graviers ou granulats de nature diverse.

[0045] Les bitumes modifiés de l'invention présentent des propriétés améliorées à hautes températures. Ainsi, les bitumes de l'invention présente une élévation de la TBA de l'ordre de 20 à 30°C, c'est à dire bien supérieure à celle obtenue par modification des bitumes par addition d'élastomères ou d'acide fort (acide polyphosphorique, par exemple). Ces bitumes présentent également un comportement à basse température (fragilisation) au moins équivalent à celui des bitumes non modifiés.

[0046] Cette amélioration des propriétés est obtenue pour des concentrations très faibles en acide adipique, c'est-à-dire avec 0,4 ou 0,5% d'acide adipique. Cet effet, est également observé avec des bitumes comprenant des additifs tels que les élastomères comme les élastomères SBS ou les poudrettes de caoutchouc et/ou des catalyseurs.

[0047] D'autres avantages, détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif et illustratif.

[0048] Pour la réalisation des exemples, deux types de bitumes ont été considérés, afin de prendre en compte la grande diversité physico-chimique de ces produits :

-un bitume faiblement acide type paraffinique (Moyen Orient) de provenance Shell (raffinerie Petit Couronne) et

-un bitume nettement plus acide type naphénique (Venezuela) de provenance Nynas (raffinerie Nynashaam).

[0049] Les performances de ces deux bitumes ont été mesurées selon les normes en vigueur :

-Pénétration à température ambiante selon la norme (CEN-AFNOR EN1426), cette caractéristique est exprimée en dixième de millimètre et sera dénommée « Péné » dans la suite du texte et,

-température de ramollissement ou bille-anneau TBA selon la norme CEN-AFNOR EN1427.

[0050] Une température critique peut également être calculée, à partir des résultats de rhéologie DSR, selon les critères définis par le Strategic Highway Research Program (SHRP, USA). Cette température, avant vieillissement, appelée Tc est calculée selon la méthode AASHTO TP5-97. Cette température critique est notamment mesurée dans le cas des bitumes modifiés avec des polymères, pour lesquels la mesure de TBA peut parfois être erronée à cause de l'absence de cisaillement.

[0051] Les caractéristiques de ces bitumes sont rassemblées dans le tableau I ci-dessous :

Tableau I

	Shell 70/100	Nynas 50/70
Tba (°C)	47	50
Péné en 1/10mm	72	64
Tc (°C) SHRP	65	70

[0052] Ces bitumes peuvent être modifiés par l'addition d'un additif de type élastomère dosé typiquement à 3% en poids (SBS) ou bien par un additif acide minéral fort dosé à 1,2 % en poids (acide polyphosphorique APP). Les caractéristiques de ces bitumes additivés sont rassemblées à titre indicatif dans le tableau II ci-dessous :

Tableau II :

	Bitume 70/100 + 3% SBS	Bitume 70/100 + 1,2% APP
Tba (°C)	53,2	51,7
Péné en 1/10mm	62	65
Tc (°C) SHRP	71,8	74,6

[0053] Exemple 1 : Addition d'acide adipique selon le mode de réalisation en espace confiné.

[0054] Divers essais ont été effectués en utilisant un procédé d'addition de l'acide adipique dans du bitume contenu dans un milieu confiné (fermé). Des essais ont été

réalisés, par exemple, avec un réacteur Pyrex fermé à double parois équipé d'un dispositif d'agitation. Le chauffage est assuré par une circulation d'huile à température contrôlée. Tout autre système fermé peut être utilisé.

- 5 [0055] Une quantité de bitume (100 g) a été préalablement chauffée dans un bécher (250 ml) à 165°C. Ce bitume est alors versé dans un récipient équipé d'un couvercle, puis maintenu en température à 165°C pendant 30 min. La température est mesurée par une sonde de température immergée dans le bitume. Le récipient est ouvert, et l'acide adipique est introduit rapidement : par exemple 0,5 g d'acide pour 100 g de bitume. Le récipient est alors fermé, et le mélange est homogénéisé par agitation (300 tr/min) pendant 1h à 165°C. Le bitume ainsi modifié est ensuite refroidi à une température plus basse, typiquement 135°C, sous brassage lent pendant 15h environ. Ces conditions simulent un procédé industriel : additivation en réacteur fermé, puis stockage en cuve fermée à température plus basse. Le bitume est alors versé
10 directement dans divers moules afin de réaliser les essais de caractérisation sur éprouvettes normalisées.
15

- [0056] Dans le tableau III ci-dessous sont rassemblées les propriétés des différentes compositions de bitume modifié avec des concentrations variées d'acide adipique (ADOH).
20

Tableau III

	Bitume 70/100	+ 0,2% ADOH	+ 0,3% ADOH	+ 0,4% ADOH	+ 0,5% ADOH
TBA (°C)	47	46,5	45,5	53	93

- [0057] Les résultats obtenus montrent que l'élévation de TBA n'apparaît que pour une concentration en acide adipique de 0,4%. Cette élévation de TBA est sensiblement équivalente à celle obtenue avec 1,2% d'acide polyphosphorique. Pour une teneur en acide adipique supérieure à 0,4%, les performances deviennent alors extrêmement élevées : TBA = 93°C pour 0,5% ADOH.
25

- Cependant, de tels gains de performances à chaud pourraient faire craindre une fragilisation du bitume à basse température. Une mesure de la Tg de ces compositions par DSC montre que celle-ci reste sensiblement constante et égale à celle du bitume non modifié et donc il n'y aurait pas de modification du bitume pouvant conduire à un problème de fragilisation à froid. De plus, l'évolution de la consistance à température ambiante (Péné) correspond à un gain d'un grade environ sur la composition, selon le classement des produits visqueux qui est illustré par l'évolution de la caractéristique de
30
35

pénétrabilité.

[0058] Comme la réalisation du procédé d'addition et de mélange est conduit en milieu fermé, il n'y a formation d'aucunes fumées blanchâtres. Le maintien en température
5 de toutes les parties de l'installation permet d'éviter tout risque de dépôt.

[0059] Exemple 2 : Addition d'acide adipique selon le mode de réalisation en espace ouvert.

10 [0060] Une quantité de bitume (> 100 g) a été préalablement chauffée dans un bécher (250 ml) à 165°C. 100g de ce bitume ainsi chauffé est alors versé dans un bécher contenant dans son fond, de l'acide adipique : par exemple 0,8g d'acide adipique pour 100g de bitume. La température est mesurée par une sonde de température immergée dans le bitume. Le récipient est ouvert, et la température est
15 maintenue à 165°C pendant 30 minutes sans agitation. La température est alors abaissée à 120°C et le mélange est homogénéisé par agitation (300 tr/min) pendant 30 minutes. Le bitume est alors versé directement dans divers moules afin de réaliser les essais de caractérisation sur éprouvettes normalisées. Pour une teneur en acide adipique de 0,8%, la valeur mesurée de TBA est alors extrêmement élevée : TBA =
20 100°C.

[0061] Une autre série d'essai a été réalisée avec une teneur plus faible à savoir 0,5% d'acide adipique. L'acide est incorporé comme décrit ci-dessus : addition dans le fond du bécher avant l'addition de la masse de bitume à 165°C sans aucune agitation, en milieu
25 ouvert, puis homogénéisation à plus basse température (inférieure à 130°C par agitation pendant 30 min).

La valeur de TBA mesurée est toujours extrêmement élevée, et ceci pour seulement 0,5% d'acide adipique : TBA = 101°C.

30 [0062] Exemple 3 : essai avec 0,4% d'Acide Adipique en association avec un polymère SBS selon le mode d'addition en enceinte confinée.

[0063] Une série d'essai a été réalisée par association de l'acide adipique et d'un polymère SBS. Le bitume a été préalablement additivé avec un polymère selon une
35 procédure spécifique à ce type de produit. Il a été utilisé un bitume Shell 70/100 et un polymère SBS type Kraton 1184R. Le mélange bitume-polymère SBS a été réalisé en deux étapes :

-une dispersion à 175°C en malaxeur cisailant type Silverson à 3000 tr/min pendant 1 heure, puis

-une maturation du mélange à 165°C sous malaxage à vitesse lente (300 tr/min) pendant 2 heures où le polymère subit un gonflement par suite de l'absorption d'une partie des huiles du bitume.

[0064] Différentes compositions de bitume modifié avec un polymère (BmP) ont ainsi été réalisées : notamment une composition standard à 3% en poids de SBS, et une composition à teneur réduite typiquement 2% en poids de SBS.

[0065] L'acide adipique est incorporé en milieu confiné (fermé) dans le bitume modifié polymère préalablement préparé selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1.

[0066] Les conditions suivantes ont été retenues : incorporation effectuée à 165°C sous agitation (400 tr/min) en milieu fermé, puis maintien du bitume à 135°C pendant 15h toujours en milieu fermé. Ces conditions simulent un procédé industriel : additivation en réacteur, puis stockage en cuve à température plus basse.

[0067] Le gain de performance observé est extrêmement élevé : pour 0,4% d'acide adipique avec seulement 2% de SBS, la TBA du bitume modifié polymère passe ainsi de 51,2°C à 80°C (soit une élévation de près de 30°C).

[0068] Le tableau IV rassemble les caractéristiques de différentes compositions montrant l'effet important obtenu par addition de l'acide adipique dans un bitume modifié par addition de polymère.

Tableau IV

	Bitume 70/100	+ 2% SBS	+ 0,4% ADOH	+ 2% SBS + 0,4% ADOH
TBA (°C)	47	51,2	53	80
Tc (°C)	65	70	71	102

[0069] La valeur de pénétration Péné passe de 72 (d/10 mm) pour le bitume 70/100 non modifié à 38 (d/10 mm) pour la composition à 2% SBS + 0,4% Acide Adipique. Des mesures de rhéologie (DSR) effectuées sur un viscoanalyseur (Mettravib) permettent une caractérisation plus fine des bitumes ainsi modifiés, et notamment le calcul d'une température critique Tc selon les critères SHRP (Strategic Highway Research Program, USA) : les gains de Tc observés confirment ce qui est observé au niveau de la TBA.

[0070] Un autre essai a été réalisé par addition de 0,4% d'acide adipique dans un bitume modifié avec 2 % de SBS à 165°C sans agitation et maintien 30 min, puis homogénéisation à plus basse température (environ 120°C) sous agitation pendant 1h.

5 La TBA mesurée est alors égale à 94°C.

[0071] Exemple 4 : essai avec 0,4% d'Acide Adipique en association avec des poudrettes de caoutchouc selon le mode d'addition en enceinte confinée.

10 [0072] La poudrette de caoutchouc peut être utilisée dans les bitumes en substitution totale ou partielle du SBS. Une série d'essais a été réalisée, par association de l'acide adipique et de poudrette de caoutchouc.

[0073] Un bitume modifié poudrette caoutchouc a été réalisé selon la procédure
15 spécifique à ce type de produit. Le bitume utilisé est un bitume 70/100. Deux compositions ont été préparées par addition de 5% en poids et 10% en poids de poudrette de caoutchouc à 175°C.

[0074] De l'acide adipique est ajouté dans ces compositions selon le mode de
20 réalisation de l'exemple 1. Les conditions suivantes ont été retenues, proche de celles d'un procédé industriel : incorporation effectuée à 165°C sous agitation en milieu fermé pendant 1h, puis maintien du bitume à 135°C pendant 15h toujours en milieu fermé.

[0075] Les performances des compositions de bitume obtenues sont :

25

[0076] -Avec 10% de poudrette de caoutchouc, la viscosité du bitume commence à être fortement modifiée, et l'élévation de TBA est de +9°C par rapport au bitume non modifié (TBA = 56°C). Les performances sont donc légèrement supérieures à celles du bitume modifié avec 3% de SBS.

30

[0077] Pour les compositions contenant 5% de poudrette en caoutchouc sans acide adipique, la viscosité est peu modifiée mais l'élévation de TBA n'est que de +4°C (TBA = 51°C).

35 [0078] Les compositions contenant 5% poids poudrette caoutchouc et 0,5% en poids d'acide adipique, l'élévation de TBA est de + 15,5°C. La TBA mesurée est égale à 66,5°C, avec une viscosité correcte.

Ces propriétés sont rassemblées dans le tableau V ci-dessous

Tableau V

	Bitume 70/100	+ 10% poudrette caoutchouc	+ 5% poudrette caoutchouc	+ 0,5% ADOH	+ 0,5% ADOH + 5% poudrette caoutchouc
Tba (°C)	47	56	51	93	66,5
Tc (°C)	65	79,5	71		97

- 5 [0079] La valeur de pénétration (Péné) du mélange à 0,5% acide adipique + 5% poudrette caoutchouc est de 35 (en 1/10 de mm). Des mesures de rhéologie (DSR) effectuées sur un viscoanalyseur (Mettravib) permettent une caractérisation plus fine des bitumes ainsi modifiés, et notamment le calcul d'une température critique Tc selon les critères SHRP (Strategic Highway Research Program, USA). La présence d'acide
- 10 adipique 0,5% permet de diminuer la concentration en poudrette pour un niveau de propriétés équivalent et même supérieur.

- [0080] Un essai de fabrication d'une composition contenant 5% poudrette et 0,4% d'acide adipique a été réalisé par incorporation à 165°C sans agitation de l'acide adipique
- 15 dans le bitume modifié avec la poudrette et maintien pendant 30 minutes puis homogénéisation par agitation à une température de 120°C pendant 1 heure. La TBA mesurée est alors égale à 66,5°C.

- 20 [0081] Exemple 5 : essai avec Acide Adipique, en présence de filler basique

- [0082] Dans de nombreuses applications, notamment pour la réalisation d'enrobés, les compositions de bitume comprennent des charges appelées « filler » présentant une granulométrie inférieure à 20 µm. Ces fillers peuvent être des composés minéraux siliceux provenant généralement des granulats, ou bien ils peuvent provenir d'autres
- 25 charges de type basique telles que de la chaux ou des ciments.

- [0083] Dans ce cas, il peut se produire une certaine réactivité entre ces charges basiques et les additifs acides comme par exemple les acides forts (acide polyphosphorique, par exemple). Ainsi, en présence de 20% en poids de charge de
- 30 type basique, la totalité de l'acide polyphosphorique (1%) est neutralisée et le gain de performances du bitume apporté par cet acide est alors totalement supprimé.

[0084] Une série d'essais a été effectuée avec l'acide adipique en présence d'un filler basique couramment utilisé d'origine cimenterie appelé « Calcia ». Les résultats rassemblés dans le tableau VI ci-dessous montrent que l'effet de l'acide adipique sur les propriétés du bitume est conservé en présence de charges fines de type basique.

Tableau VI

	Bitume 70/100	+ 0,9% ADOH	+ 0,9% ADOH + 1% filler Calcia	+ 0,9% ADOH + 20% filler Calcia
TBA (°C)	47	82	90	89

[0085] Exemple 6 : essai avec 0,5% d'Acide Adipique en association avec un catalyseur.

[0086] Le catalyseur utilisé est du chlorure ferrique FeCl_3 , sous forme poudre. Ce produit présente un point de fusion à basse température.

[0087] Le bitume utilisé est un bitume 70/100. Divers essais ont été effectués en utilisant un procédé d'addition en milieu ouvert (non confiné). Des essais ont été réalisés, par exemple, avec un bécher Pyrex disposé sur une plaque chauffante, l'agitation étant réalisée à l'aide d'un agitateur 3 pales. La température est contrôlée au moyen d'une sonde Pt immergée dans le bitume.

[0088] Une quantité de bitume (100g) a été préalablement chauffée dans un bécher (250 ml) à 165°C. Ce bitume est alors maintenu en température à 165°C pendant une quinzaine de minute. Le catalyseur est introduit rapidement, sous agitation : par exemple 1 g de FeCl_3 pour 100 g de bitume. Le récipient est maintenu sous agitation (300 tr/min) pendant 1h à 165°C. L'acide adipique est alors introduit rapidement, toujours sous agitation : par exemple 0,5g d'acide pour 100 g de bitume catalysé. Le récipient est ensuite maintenu sous agitation (300 tr/min) pendant 30 min à 165°C. Le bitume ainsi obtenu est alors versé directement dans divers moules afin de réaliser les essais de caractérisation sur éprouvettes normalisées.*

[0089] Dans le tableau VII ci-dessous sont rassemblées les propriétés des différentes compositions de bitume modifié avec des concentrations variées de catalyseur (FeCl_3) et d'acide adipique (ADOH).

Tableau VII

	Bitume 70/100	3% FeCl ₃	0,5% FeCl ₃	1% FeCl ₃ + 0,5% ADOH	0,5% .FeCl ₃ + 0,5% ADOH
TBA (°C)	46	52	48,6	84	65
Péné (0,1mm)	78	65			42

[0090] Les résultats obtenus montrent que pour des conditions douces (très inférieures à celles du soufflage) et sans aucun soufflage d'air, l'ajout de catalyseur FeCl₃ même en concentration élevées (jusqu'à 3% poids) n'apporte pas de modifications importantes du bitume. Lorsque le catalyseur FeCl₃ est utilisé en association avec l'acide adipique ADOH, on observe un gain important de TBA ainsi qu'une forte réduction de la Pénétration (Péné) : TBA de 65°C pour 0,5% FeCl₃ + 0,5% ADOH.

[0091] Exemple 7 : essais comparatifs

[0092] Divers essais ont été réalisés à titre comparatif avec d'autres acides carboxyliques selon le mode opératoire de l'exemple 1.

[0093] Une première série d'essais a été réalisée avec l'acide citrique (acide non dicarboxylique) et l'acide stéarique à 1%. Ces acides ne modifient pas les propriétés du bitume. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VIII ci-dessous.

Tableau VIII

	Bitume 70/100	+ 1% ADOH	+ 1% Acide Citrique	+ 1% Acide stéarique	+ 0,5% Acide Maléique
TBA (°C)	47	82	48	46,5	50
Tc (°C)	64,75	83,5	65	63,5	66,3

[0094] D'autres acides carboxyliques ont également été évalués comme l'acide succinique, l'acide glutarique. Comme les points de fusion de ces acides sont relativement différents : 90°C pour l'acide glutarique, et 190°C pour l'acide succinique, les modes opératoires d'addition de ces acides ont été réalisés à différentes températures indiquées dans le tableau IX ci-dessous qui rassemblent les résultats obtenus.

Tableau IX

	Bitume 70/100	+ 1% ADOH (165°C)	+ 1% Acide Succinique (175°C)	+ 1% Acide Succinique (195°C)	+ 1% Acide Glutarique (165°C)
TBA (°C)	47	82	48,5	48,5	52

Revendications

5

1. Composition de bitume modifié par addition d'acide adipique caractérisée en ce qu'elle comprend entre 0,4 % et 1% en poids d'acide adipique par rapport au poids de la composition et présente une élévation de TBA supérieure ou égale à 15°C par rapport à la TBA de la composition ne contenant pas d'acide adipique.

10

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend un catalyseur.

15

3. Composition de bitume modifiée comprenant de l'acide adipique caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 0,4% en poids d'acide adipique par rapport au poids de la composition et une élévation de la TBA supérieure ou égale à 15°C, et en ce qu'elle est susceptible d'être obtenue par un procédé comprenant une étape d'addition de l'acide adipique à la composition de bitume à modifier, une étape de maintien de la composition de bitume contenant l'acide adipique à une température supérieure à 130°C sous des conditions empêchant l'évaporation et la sublimation de l'acide adipique et une étape de mélange de l'acide adipique et de la composition de bitume par agitation réalisée soit à une température inférieure à 130°C, soit dans une enceinte confinée pour empêcher la sublimation et l'évaporation de l'acide adipique.

20

25

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle comprend un catalyseur.

30

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend des additifs choisis dans le groupe comprenant les résines thermoplastiques, les élastomères, les plastifiants, les charges.

35

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un additif choisi dans le groupe comprenant LDPE (polyéthylène de faible densité), HDPE (polyéthylène de haute densité), EVA (éthylène vinylacétate), SBR (élastomère styrène butadiène), SBS (élastomère styrène butadiène styrène), PS (polystyrène), ABS (acrylonitrile butadiène styrène), CMC (carboxy méthyl cellulose), PVA (polyvinylacetate), PVC (chlorure de

polyvinyle), polybutadiène, HIPS (polystyrène de résistance aux chocs élevée), poudrette de caoutchouc.

5 7. Composition selon l'une des revendications 2, 4 à 6, caractérisée en ce qu'elle contient un catalyseur à une concentration pondérale inférieure à 0,7 % en poids de bitume.

10 8. Composition selon l'une des revendications 2, ou 4 à 7, caractérisée en ce que le catalyseur est le chlorure de fer.

9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la concentration en acide adipique est comprise entre 0,5% et 0,8% en poids.

15 10. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que la concentration pondérale en acide adipique est comprise entre 0,4% et 0,8% par rapport au poids de bitume.

20 11. Composition selon les revendications 6 ou 10, caractérisée en ce que la concentration pondérale en poudrette de caoutchouc est comprise entre 5 % et 10 % en poids par rapport au poids de bitume.

25 12. Procédé de fabrication d'une composition de bitume modifiée selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact l'acide adipique avec la composition de bitume, à maintenir l'acide adipique et la composition de bitume à une température supérieure à 130°C sous des conditions de confinement empêchant l'acide adipique de s'évaporer ou de se sublimer.

30 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'acide adipique est ajouté et mélangé au bitume dans un mélangeur statique à une température supérieure à 130°C, de préférence comprise entre 135°C et 170°C.

35 14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'acide adipique est ajouté à la composition de bitume contenue, sous agitation, dans une enceinte fermée, à une température supérieure à 130°C, de préférence comprise entre 135°C et 170°C.

15. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'acide adipique est ajouté dans la composition de bitume à un point d'injection situé à une distance supérieure à 1 cm, de préférence supérieure à 5cm, de la surface de la composition de bitume,

l'ensemble acide adipique/composition de bitume est maintenue, en absence d'agitation, à une température supérieure à 130°C, de préférence comprise entre 135°C et 170°C, pendant au moins 15 minutes, ledit ensemble était ensuite soumis à une agitation après refroidissement à une température inférieure à 130°C pendant un temps suffisant pour obtenir un mélange homogène.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/000439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L95/00 C08K5/092 C08K3/16

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)

C08L C08K E01C E04B E04D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 061 538 A (CORBETT LUKE W) 30 October 1962 (1962-10-30) claims 1-4,6,7,9-12; example 3; table III	1-7,9-15
A	column 1, lines 44-47 column 3, lines 3-9	8
X	US 2006/249049 A1 (MARTIN JEAN-VALERY [US]) 9 November 2006 (2006-11-09) claims 1-20; examples 1-6	1-7,9-15
A		8

☐ 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

23 octobre 2008

Date of mailing of the international search report

31/10/2008

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

oIde Scheper, Bernd

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2008/000439

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 3061538	A	30-10-1962	GB	902118 A	25-07-1962
US 2006249049	A1	09-11-2006	NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/000439

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L95/00 C08K5/092 C08K3/16		
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) C08L C08K E01C E04B E04D		
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; WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 061 538 A (CORBETT LUKE W) 30 octobre 1962 (1962-10-30) revendications 1-4,6,7,9-12; exemple 3; tableau III	1-7,9-15
A	colonne 1, ligne 44-47 colonne 3, ligne 3-9	8
X	US 2006/249049 A1 (MARTIN JEAN-VALERY [US]) 9 novembre 2006 (2006-11-09) revendications 1-20; exemples 1-6	1-7,9-15
A		8
☐ 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 *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
23 octobre 2008		31/10/2008
Norm 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 oïde Scheper, Bernd

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2008/000439

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3061538	A	30-10-1962	GB	902118 A	25-07-1962
US 2006249049	A1	09-11-2006	AUCUN		