



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1996/10/16
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1997/04/24
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2006/12/12
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1997/06/18
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1996/001613
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1997/014726
(30) Priorité/Priority: 1995/10/19 (FR95/12275)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08F 8/34* (2006.01),
C08C 19/20 (2006.01), *C08L 95/00* (2006.01)

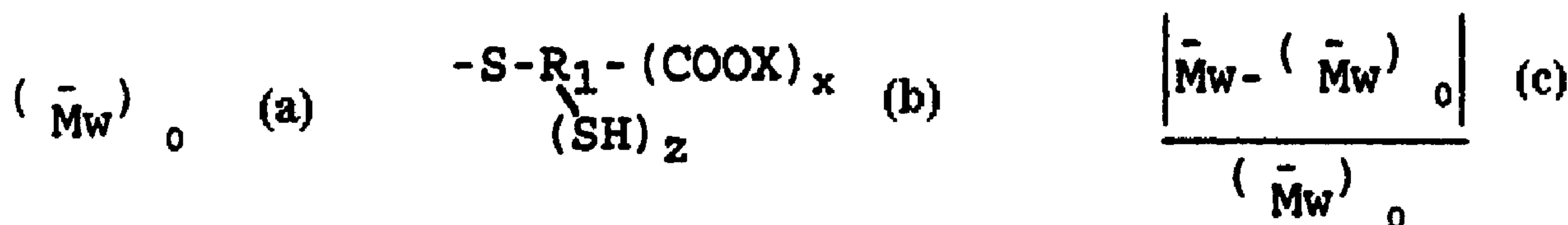
(72) Inventeurs/Inventors:
NICOL, PASCAL, FR;
PLANCHE, JEAN-PASCAL, FR;
GERMANAUD, LAURENT, FR;
NABET, HERVE, FR;
TURELLO, PATRICK, FR

(73) Propriétaire/Owner:
ELF AQUITAINE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : ELASTOMERE FONCTIONNALISE PAR DES GROUPEMENTS CARBOXYLIQUES OU ESTERS GREFFES
ET SON APPLICATION A LA PRODUCTION DE COMPOSITIONS BITUME/ELASTOMERE FONCTIONNALISE
UTILISABLES POUR LA REALISATION DE REVETEMENTS

(54) Title: ELASTOMER FUNCTIONALISED BY CARBOXYLIC GROUPINGS OR GRAFT ESTERS, AND USE THEREOF
FOR PRODUCING FUNCTIONALISED ELASTOMER/BITUMEN COMPOSITIONS SUITABLE FOR MAKING
SURFACINGS



(57) Abrégé/Abstract:

L'élastomère fonctionnalisé (EF) est formé d'un substrat élastomère, ayant une masse moléculaire moyenne en poids (a) entre 10000 et 600000 daltons et un indice de polydispersité inférieur à 5, sur lequel sont greffées, en quantité allant de 0,1 % à 10 % en poids du substrat, des séquences (b) où R₁ est un radical hydrocarboné (x+z+1)-valent en C₁ à C₁₂, X représente H ou un radical hydrocarboné monovalent R en C₁ à C₁₂, z est égal à zéro ou 1 et x est un nombre entier allant de 1 à 3, avec x+z ≤ 3, la masse moléculaire moyenne en poids (Mw) dudit EF étant telle que le rapport (c) soit inférieur à 20 %. On produit des compositions bitume/EF utilisables pour la réalisation de revêtements en incorporant ledit EF à une composante bitumineuse.



PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 8/34, C08L 95/00, C08C 19/20		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/14726 (43) Date de publication internationale: 24 avril 1997 (24.04.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01613 (22) Date de dépôt international: 16 octobre 1996 (16.10.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/12275 19 octobre 1995 (19.10.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF AQUITAINE [FR/FR]; 2, place de la Coupole, Tour Elf, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): NICOL, Pascal [FR/FR]; 45 B, avenue du 18ème-RI, F-64000 Pau (FR). PLANCHE, Jean-Pascal [FR/FR]; Gravetan, F-38540 Saint-Just-Chaleyssin (FR). GERMANAUD, Laurent [FR/FR]; Route de Lafayette, Valencin-le-Fayet, F-38540 Heyrieux (FR). NABET, Hervé [FR/FR]; 14, avenue du Loup, F-64000 Pau (FR). TURELLO, Patrick [FR/FR]; Bâtiment D "Le Grillon", F-69340 Francheville (FR). (74) Mandataire: BOILLOT, Marc; Elf Aquitaine Production, Dépt. Propriété Industrielle, Tour Elf, F-92078 Paris-La Défense Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, CZ, EE, HU, JP, KR, LT, LV, MX, NO, PL, SG, SK, US, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: ELASTOMER FUNCTIONALISED BY CARBOXYLIC GROUPINGS OR GRAFT ESTERS, AND USE THEREOF FOR PRODUCING FUNCTIONALISED ELASTOMER/BITUMEN COMPOSITIONS SUITABLE FOR MAKING SURFACINGS (54) Titre: ELASTOMERE FONCTIONNALISE PAR DES GROUPEMENTS CARBOXYLIQUES OU ESTERS GREFFES ET SON APPLICATION A LA PRODUCTION DE COMPOSITIONS BITUME/ELASTOMERE FONCTIONNALISE UTILISABLES POUR LA REALISATION DE REVETEMENTS (57) Abstract A functionalised elastomer (EF) consisting of an elastomeric substrate with a weight-average molecular weight (a) of 10000-600000 daltons and a polydispersity index lower than 5, and having grafted thereon 0.1-10 wt.%, based on the weight of the substrate, of sequences (b) wherein R₁ is a C₁₋₁₂ (x+z+1)-valent hydrocarbon radical, X is H or a C₁₋₁₂ monovalent hydrocarbon radical R, z is 0 or 1 and x is an integer from 1 to 3, where x+z ≤ 3, and the weight-average molecular weight ($\bar{M}_w$) of said EF is such that the ratio (c) is less than 20 %. Bitumen/EF compositions useful for making surfacings may be produced by incorporating said EF into a bituminous component. $\left(\bar{M}_w \right)_0 \quad (a) \quad \begin{array}{c} -S-R_1-(COOX)_x \\ \quad \quad \quad (SH)_z \end{array} \quad (b) \quad \frac{\left \bar{M}_w - \left(\bar{M}_w \right)_0 \right }{\left(\bar{M}_w \right)_0} \quad (c)$			
(57) Abrégé L'élastomère fonctionnalisé (EF) est formé d'un substrat élastomère, ayant une masse moléculaire moyenne en poids (a) entre 10000 et 600000 daltons et un indice de polydispersité inférieur à 5, sur lequel sont greffées, en quantité allant de 0,1 % à 10 % en poids du substrat, des séquences (b) où R₁ est un radical hydrocarboné (x+z+1)-valent en C₁ à C₁₂, X représente H ou un radical hydrocarboné monovalent R en C₁ à C₁₂, z est égal à zéro ou 1 et x est un nombre entier allant de 1 à 3, avec x+z ≤ 3, la masse moléculaire moyenne en poids ($\bar{M}_w$) dudit EF étant telle que le rapport (c) soit inférieur à 20 %. On produit des compositions bitume/EF utilisables pour la réalisation de revêtements en incorporant ledit EF à une composante bitumineuse.			

ELASTOMERE FONCTIONNALISE PAR DES GROUPEMENTS CARBOXYLIQUES
OU ESTERS GREFFES ET SON APPLICATION
A LA PRODUCTION DE COMPOSITIONS BITUME/ELASTOMERE
FONCTIONNALISE UTILISABLES POUR LA REALISATION
DE REVÊTEMENTS

L'invention a trait à un élastomère fonctionnalisé par des groupements carboxyliques ou esters portés par des séquences greffées de longueur contrôlée. Elle concerne également l'application de cet élastomère fonctionnalisé à la production de compositions bitume/élastomère fonctionnalisé utilisables comme revêtements et notamment comme revêtements superficiels routiers, comme enrobés ou encore comme revêtements d'étanchéité.

On connaît des compositions bitume/élastomère fonctionnalisé consistant en un mélange d'un ou plusieurs bitumes, d'un élastomère fonctionnalisé porteur de groupements fonctionnels acides carboxyliques ou dérivés, par exemple esters ou anhydrides d'acides carboxyliques, et éventuellement d'un agent salifiant susceptible de réagir avec les groupements fonctionnels de l'élastomère fonctionnalisé et ainsi de conduire à la formation de pontages entre les chaînes macromoléculaires de l'élastomère fonctionnalisé (US-A-5189083, US-A-5214082, US-A-5278207 et EP-A-0548412).

L'élastomère fonctionnalisé peut consister en un copolymère bloc de styrène et d'un diène conjugué tel que butadiène ou isoprène, qui renferme en outre au moins un bloc dérivant d'un monomère acrylique susceptible de fournir des groupements fonctionnels acides carboxyliques par hydrolyse (US-A-5189083, US-A-5214082 et US-A-5278207), ou bien il peut être constitué d'un copolymère bloc de styrène

et d'un diène conjugué tel que butadiène ou isoprène portant des chaînes greffées renfermant des groupements fonctionnels acides carboxyliques ou anhydrides carboxyliques (US-A-5278207 et EP-A-0548412).

L'agent salifiant peut être choisi parmi les amines, les sels d'ammonium quaternaire, les oxydes et hydroxydes métalliques, les carbonates alcalins ou alcalino-terreux, les carboxylates métalliques, les alcools, les aminoalcools et les époxydes (EP-A-0548412). En particulier, l'agent salifiant peut être pris parmi les amines polyfonctionnelles ayant au moins deux groupements fonctionnels amino
10 (US-A-5278207).

Les élastomères fonctionnalisés par des groupements acides carboxyliques ou dérivés, utilisés pour produire les compositions bitume/élastomère fonctionnalisés des citations mentionnées ci-dessus, ne possèdent qu'un taux limité de groupements fonctionnels carboxyliques ou dérivés fixés le long des chaînes macromoléculaires de l'élastomère et susceptibles d'induire des réticulations ou pontages desdites chaînes entre elles ou/et avec le bitume, directement ou après addition de l'agent salifiant. De ce fait, les caractéristiques physicomécaniques des compositions bitume/élastomère fonctionnalisés obtenues,
20 notamment intervalle de plasticité (différence entre la température de ramollissement bille et anneau et le point de fragilité Fraass) et caractéristiques mécaniques aux basses températures d'utilisation, ne sont pas entièrement satisfaisantes.

Selon l'invention, on propose un procédé de préparation de compositions bitume/élastomère fonctionnalisés à large intervalle de plasticité, dans lequel on incorpore, à une composante bitumineuse, un élastomère fonctionnalisé comportant un élastomère substrat, ayant une masse
30 moléculaire moyenne en poids $(\overline{M}_w)_0$ comprise entre 10000 et 600000 daltons et un indice de polydispersité inférieur à

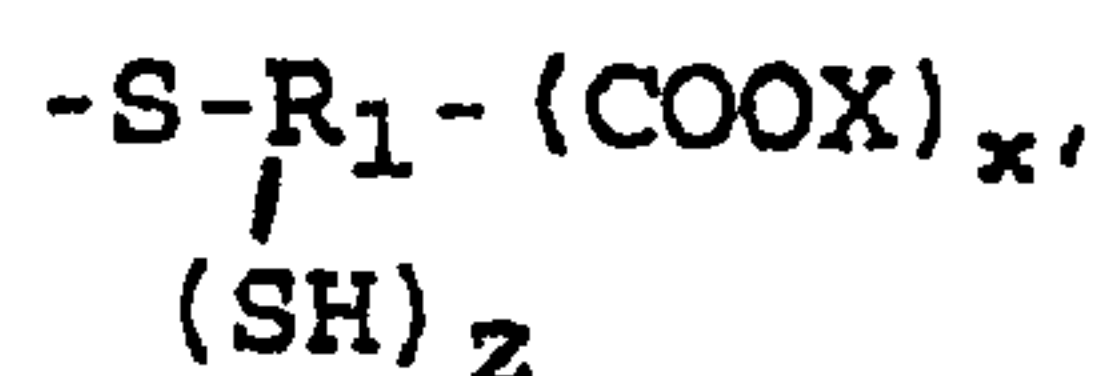
2a

5, sur lequel sont greffées, en quantité représentant 0,1 à 10% en poids du substrat, des séquences portant des groupements fonctionnels carboxyliques ou esters, la quantité dudit élastomère fonctionnalisé représentant 0,5% à 25% du poids de la composante bitumineuse, ledit procédé se caractérisant en ce qu'on utilise un élastomère fonctionnalisé qui possède une masse moléculaire moyenne en poids ($\overline{M}_w$) ayant le rapport

10

$$\frac{|\overline{M}_w - (\overline{M}_w)_0|}{(\overline{M}_w)_0}$$

et que celle-ci ait une valeur inférieure à 20% et dont les séquences greffées sur le substrat répondent à la formule



20

dans laquelle R_1 désigne un radical hydrocarboné $(x+z+1)$ -valent en C_1 à C_{12} , X représente H ou un radical monovalent hydrocarboné R en C_1 à C_{12} , z est égal à zéro ou 1 et x est un nombre entier ayant une valeur allant de 1 à 3 avec $x+z \leq 3$.

30

Selon l'invention on propose une application de la composition bitume/élastomère fonctionnalisé, soit utilisée telle quelle ou bien après dilution par une composante bitumineuse ou par un autre composition bitume/élastomère fonctionnalisé, ayant des caractéristiques différentes, comme liant bitume/élastomère fonctionnalisé, directement ou après mise en émulsion aqueuse, à la réalisation de revêtements routiers, à la

2b

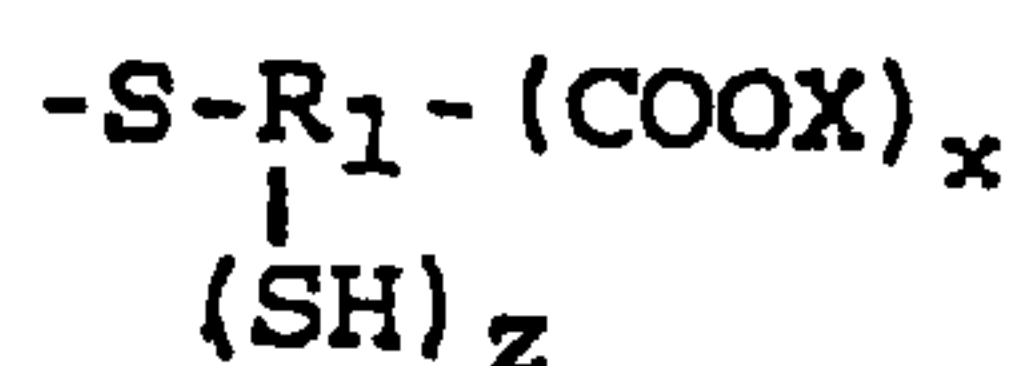
production d'enrobés mis en place à chaud ou à froid ou à la réalisation de revêtements d'étanchéité.

Selon l'invention on propose également un procédé de préparation d'un élastomère fonctionnalisé constitué d'un élastomère substrat, ayant une masse moléculaire moyenne en poids $(\overline{M}_w)_0$ comprise entre 10000 et 600000 daltons et un indice de polydispersité inférieur à 5, sur lequel sont greffées, en quantité représentant 0,1% à 10% en poids du substrat, des séquences portant des groupements fonctionnels carboxyliques ou esters, ledit élastomère fonctionnalisé possédant une masse moléculaire moyenne en poids $\overline{M}_w$ telle que le rapport

$$\frac{|\overline{M}_w - (\overline{M}_w)_0|}{(\overline{M}_w)_0}$$

soit inférieur à 20% et ayant des séquences greffées sur le substrat répondant à la formule

20

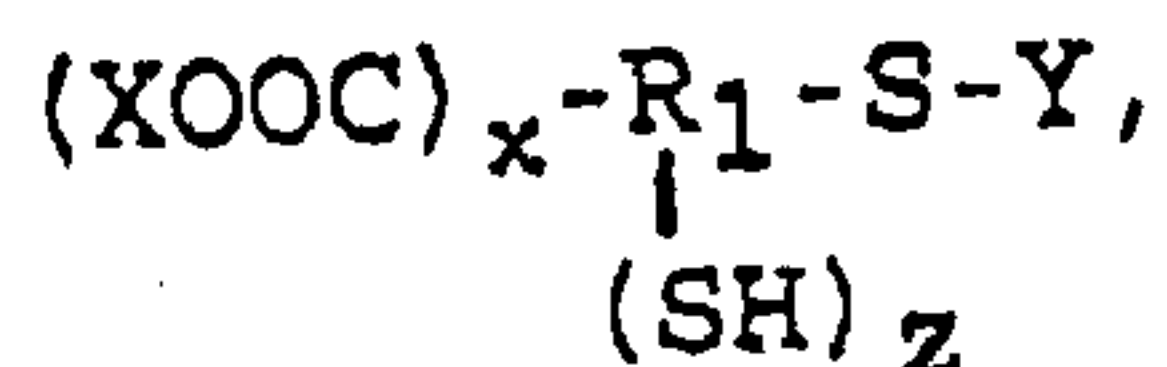


dans laquelle R_1 désigne un radical hydroxycarboné $(x+z+1)$ -valent en C_1 à C_{12} , X représente H ou un radical monovalent hydrocarboné R en C_1 à C_{12} , z est égal à zéro ou 1 et x est un nombre entier ayant une valeur allant de 1 à 3 avec $x+z \leq 3$, lequel procédé se caractérise en ce qu'il consiste à réaliser un greffage en mettant en contact, jusqu'à la formation de l'élastomère fonctionnalisé, (i) l'élastomère substrat avec (ii) un précurseur des séquences à

30

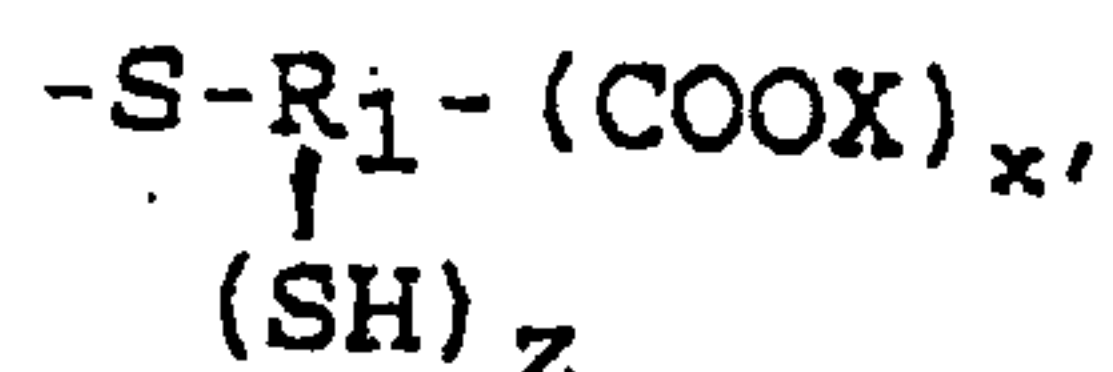
2c

fonctionnalité carboxylique ou ester, consistant en au moins un composé ayant la formule



dans laquelle Y désigne un atome d'hydrogène ou un reste monovalent

10



la quantité de précurseur représentant 0,5% à 25% du poids de l'élastomère substrat, ladite mise en contact étant réalisée en opérant en masse ou dans un milieu solvant et/ou diluant, à des températures comprises entre 40°C et 250°C et en présence, en poids de l'élastomère substrat, de 0,1% à 1,5% d'un phénol bloqué et de 0% à 2% d'un triphosphite de dialkylphényle.

20

Selon l'invention, on propose aussi un élastomère fonctionnalisé par des groupements fonctionnels carboxyliques ou esters greffés, qui présente un indice de polysidpersité très voisin de celui de l'élastomère non fonctionnalisé correspondant et une distribution améliorée des groupements fonctionnels le long des chaînes macromoléculaires de l'élastomère, ce qui permet, lors de l'utilisation d'un tel élastomère fonctionnalisé dans la préparation de compositions bitume/élastomère fonctionnalisés, d'obtenir des compositions bitume/élastomère

30

fonctionnalisé présentant un intervalle de plasticité élargi ainsi que des caractéristiques mécaniques améliorées en traction.

L'élastomère fonctionnalisé selon l'invention est du type comportant un élastomère substrat, ayant une masse moléculaire moyenne en poids $(\bar{M}_w)_0$ comprise entre 10000 et 600000 daltons et un indice de polydispersité IP_0 inférieur à 5, sur lequel sont greffées, en quantité représentant 0,1 à 10 % en poids du substrat, des séquences portant des groupements fonctionnels carboxyliques ou esters, et il se caractérise en ce que sa masse moléculaire moyenne en poids

$\bar{M}_w$ est telle que le rapport $\frac{|\bar{M}_w - (\bar{M}_w)_0|}{(\bar{M}_w)_0}$ est inférieur à 20 %

et de préférence inférieur à 12 %, et en ce que les séquences greffées sur le substrat répondent à la formule $-S-R_1-(COOX)_x$, dans laquelle R_1 désigne un radical $(SH)_z$

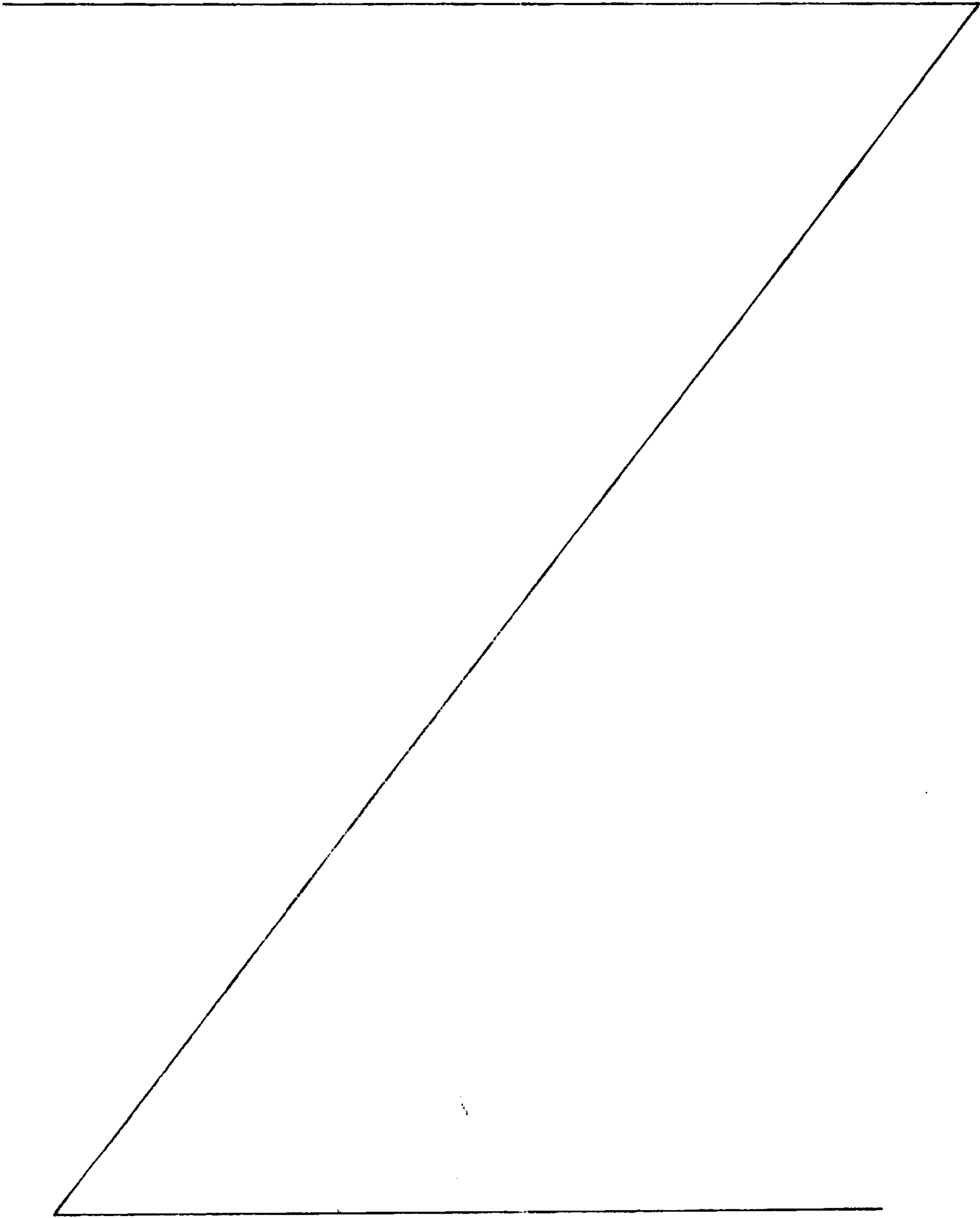
hydrocarboné $(x+z+1)$ -valent en C_1 à C_{12} , de préférence en C_1 à C_8 , X représente H ou un radical hydrocarboné monovalent R en C_1 à C_{12} et de préférence en C_1 à C_8 , z est égal à zéro ou 1 et x est un nombre entier ayant une valeur allant de 1 à 3 et de préférence égale à 1 ou 2, avec $x+z \leq 3$.

Avantageusement, les séquences greffées sur le substrat élastomère répondent à la formule $-S-R_3-(COOX)_x$, où X et x ont les significations précitées et R_3 désigne un radical hydrocarboné $(x+1)$ -valent en C_1 à C_{12} et de préférence en C_1 à C_8 , lesdites séquences ayant notamment la formule $-S-R_3-(COOH)_x$.

Dans les formules précitées des séquences greffées sur le substrat élastomère, le radical hydrocarboné $(x+z+1)$ -valent R_1 , le radical $(x+1)$ -valent R_3 et le radical hydrocarboné monovalent R peuvent représenter chacun un radical aliphatique saturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à

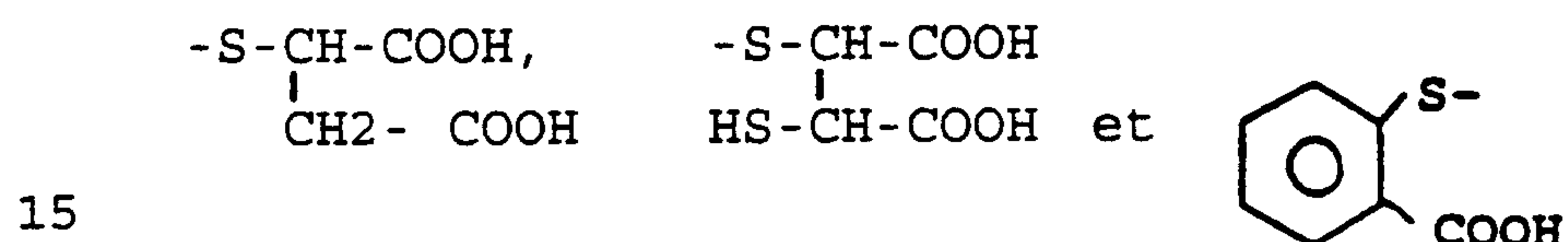
3a

C₁₂, de préférence en C₁ à C₈, un radical aliphatique insaturé, linéaire ou ramifié, en C₂ à C₁₂, de préférence en C₂ à C₈, un radical cycloaliphatique en C₄ à C₁₂, de préférence en C₆ à C₈, ou un radical aromatiques en C₆ à



C₁₂, de préférence en C₆ à C₈. De préférence, le radical R est un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂ et plus spécialement en C₁ à C₈ tel que, par exemple, méthyle, éthyle, propyle, butyle, isooctyle, éthyle-2 hexyle, n-octyle.

A titre d'exemples de séquences répondant aux formules données plus haut, que l'on peut greffer sur le substrat élastomérique pour former un élastomère fonctionnalisé selon l'invention, on peut citer les séquences pour lesquelles dans les formules précitées X est un atome d'hydrogène, notamment -S-CH₂-COOH, -S-CH₂-CH₂-COOH, -S-CH₂-CH₂-CH₂-COOH,



ainsi que les séquences correspondantes pour lesquelles le groupement -COOH est remplacé par un groupement ester -COOR', où R' est un alkyle en C₁ à C₁₂ et en particulier en C₁ à C₈ comme, par exemple, méthyle, éthyle, propyle, butyle, éthyle-2 hexyle, n-octyle, isooctyle.

L'élastomère, qui forme le substrat de l'élastomère fonctionnalisé selon l'invention, peut être tel que polyisoprène, polynorbornène, polybutadiène, caoutchouc butyle, copolymère statistique éthylène/propylène (EP), terpolymère statistique éthylène/propylène/diène (EPDM). Avantageusement, ledit élastomère est choisi parmi les copolymères statistiques ou séquencés de styrène et d'un diène conjugué, notamment butadiène, isoprène, chloroprène, butadiène carboxylé ou isoprène carboxylé, et plus particulièrement consiste en un ou plusieurs copolymères choisis parmi les copolymères séquencés, avec ou sans charnière statistique, de styrène et de butadiène, de styrène et d'isoprène, de styrène et de chloroprène, de styrène et de butadiène carboxylé ou encore de styrène et d'isoprène carboxylé. Le copolymère de styrène et de diène conjugué, et en particulier chacun des copolymères précités,

possède avantageusement une teneur pondérale en styrène allant de 5 % à 50 %.

La masse moléculaire moyenne en poids $(\bar{M}_w)_0$ de l'élastomère substrat et notamment celle du polymère de styrène et de diène conjugué et tout particulièrement celle des copolymères mentionnés ci-dessus, est comprise entre 10000 et 600000 daltons et se situe de préférence entre 30000 et 400000 daltons.

L'indice de polydispersité de l'élastomère substrat IP_0 , c'est-à-dire le rapport de la masse moléculaire moyenne en poids $(\bar{M}_w)_0$ dudit substrat à sa masse moléculaire moyenne en nombre $(\bar{M}_n)_0$, est, comme indiqué précédemment, inférieur à 5 et se situe de préférence entre 1 et 3.

De préférence l'élastomère substrat de l'élastomère fonctionnalisé selon l'invention, consiste en un copolymère de styrène et de diène conjugué choisi parmi les copolymères di- ou triséquencés, avec ou sans charnière statistique, de styrène et de butadiène, de styrène et d'isoprène, de styrène et de butadiène carboxylé ou encore de styrène et d'isoprène carboxylé qui ont des teneurs pondérales en styrène, des masses moléculaires moyennes en poids $(\bar{M}_w)_0$ et des valeurs d'indice de polydispersité IP_0 situées dans les intervalles définis précédemment.

Avantageusement, l'élastomère fonctionnalisé selon l'invention renferme une proportion de séquences greffées représentant 0,1 à 6 % et de préférence 0,3 à 3 % en poids de l'élastomère substrat.

L'élastomère fonctionnalisé, que propose l'invention, est obtenu avantageusement par une technique de greffage, qui consiste à mettre en contact, jusqu'à la formation de l'élastomère fonctionnalisé, (i) un élastomère substrat tel que défini précédemment, ayant une masse moléculaire moyenne en poids $(\bar{M}_w)_0$ comprise entre 10000 et 600000 daltons et plus particulièrement entre 30000 et 400000 daltons et un indice de polydispersité inférieur à 5 et de préférence compris entre 1 et 3, avec (ii) un précurseur des séquences à fonctionnalité carboxylique ou

ester consistant en au moins un composé de formule
 $(\text{XOOC})_x - \underset{\substack{| \\ (\text{SH})_z}}{\text{R}_1} - \text{S} - \text{Y},$

5 dans laquelle Y désigne un atome d'hydrogène
 ou un reste monovalent $-\underset{\substack{| \\ (\text{SH})_z}}{\text{S}} - \text{R}_1 - (\text{COOX})_x$, chacun des symboles X,

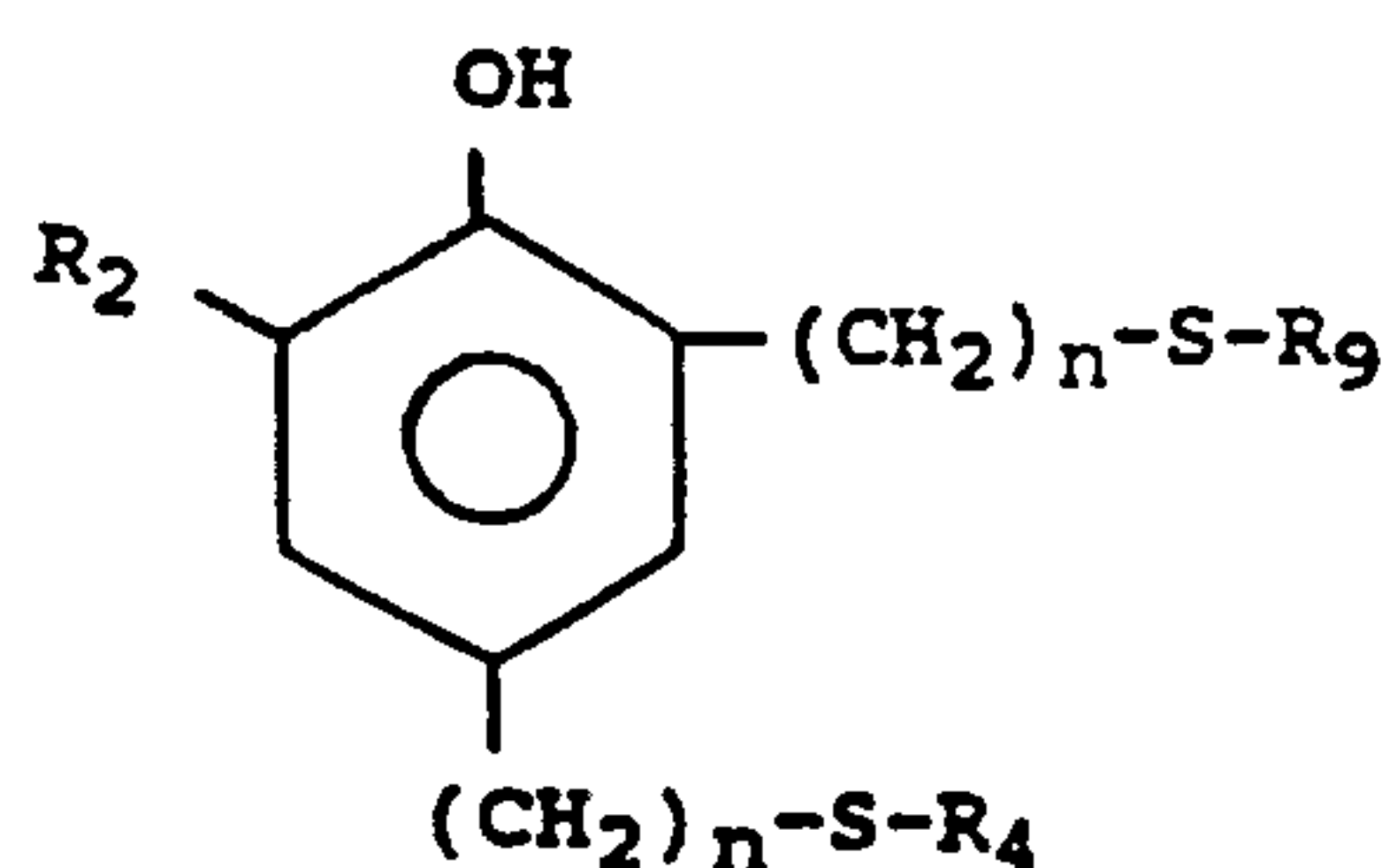
R_1 , z et x ayant la signification donnée précédemment, la
 quantité de précurseur représentant 0,5 % à 25 % et de
 préférence 1 % à 15 % du poids de l'élastomère substrat,
 10 ladite mise en contact étant réalisée en opérant en masse ou
 dans un milieu solvant ou/et diluant, à des températures
 comprises entre 40°C et 250°C, et en présence de 0,1 % à
 1,5 % et de préférence de 0,1 % à 1 %, en poids de
 l'élastomère substrat, d'un phénol bloqué et de 0 % à 2 % et
 15 de préférence de 0 % à 1,5 %, en poids de l'élastomère
 substrat, d'un triphosphite de dialkylphényle.

Avantageusement, le précurseur des séquences
 greffées consiste en au moins un composé ayant la formule
 $\text{Y}_1 - \text{S} - \text{R}_3 - (\text{COOX})_x$, où Y_1 désigne H ou un reste monovalent
 20 $-\text{S} - \text{R}_3 - (\text{COOX})_x$, et notamment la formule $\text{Y}_2 - \text{S} - \text{R}_3 - (\text{COOH})_x$, où
 Y_2 représente H ou un reste monovalent $-\text{S} - \text{R}_3 - (\text{COOH})_x$, les
 symboles R_3 , X et x ayant chacun la signification donnée
 précédemment.

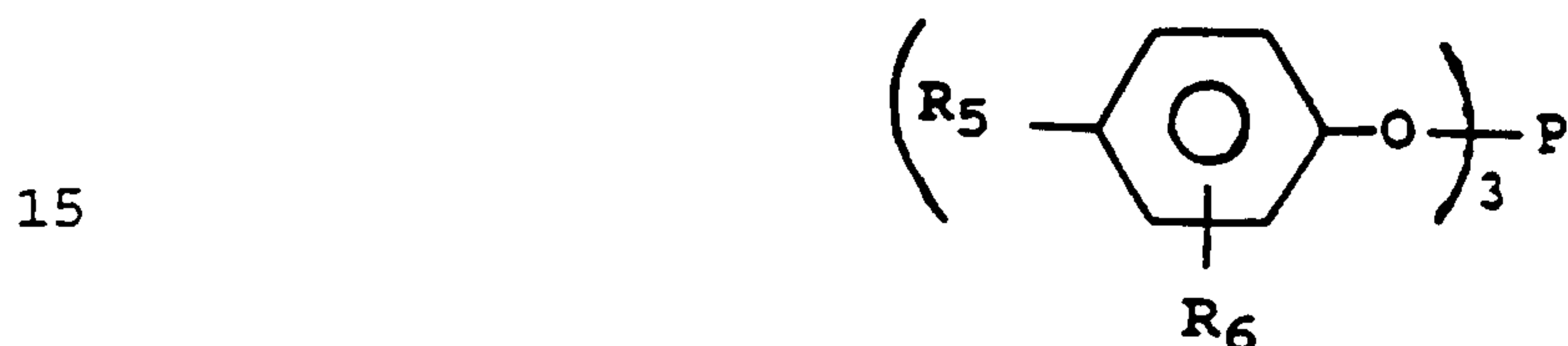
La présence du phénol bloqué seul ou de
 25 l'association phénol bloqué/triphosphite de dialkylphényle
 dans le milieu réactionnel de greffage, empêche la
 réticulation de l'élastomère substrat au cours de
 l'opération de greffage. Lorsque le milieu réactionnel de
 greffage renferme à la fois un phénol bloqué et un
 30 triphosphite de dialkylphényle, la quantité pondérale de
 triphosphite est de préférence au moins égale et plus
 spécialement supérieure à celle du phénol bloqué.

Avantageusement, le phénol bloqué est choisi parmi
 les composés répondant à la formule

35



dans laquelle les symboles R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou
 5 différents, représentent des radicaux hydrocarbonés
 aliphatiques monovalents en C_1 à C_{18} et plus
 particulièrement en C_1 à C_{12} , tout spécialement méthyle et
 t-butyle pour R_2 et hexyle, heptyle, nonyle et tout
 particulièrement octyle pour R_3 et R_4 et n est un nombre de
 10 0 à 5. Quant au triphosphite de dialkylphényle, il est plus
 particulièrement choisi parmi les composés répondant à la
 formule



dans laquelle les symboles R_5 et R_6 , identiques ou
 20 différents, représentent H ou des radicaux hydrocarbonés
 aliphatiques monovalents en C_1 à C_{18} et plus
 particulièrement en C_1 à C_{12} , tout spécialement H,
 isopropyle, t-butyle pour R_5 et H, t-butyle, hexyle,
 heptyle, octyle, nonyle pour R_6 .

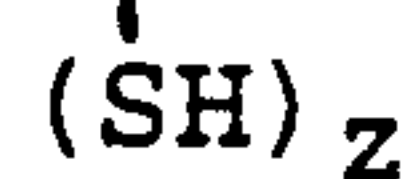
25 Si besoin est, pour faciliter la fixation des séquences à
 greffer, générées par le composé précurseur de ces
 séquences, sur l'élastomère substrat, on peut ajouter, au
 milieu réactionnel de greffage, un initiateur radicalaire
 générant des radicaux libres aux températures, comprises
 30 entre 40°C et 250°C, choisies pour le greffage, lequel
 initiateur radicalaire est notamment un composé peroxydé et,
 par exemple, un peroxyde de dihydrocarbyle comme le peroxyde
 de lauroyle, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de
 dicumyle ou encore de peroxyde de ditertiobutyle. La
 35 quantité d'initiateur radicalaire peut varier assez
 largement et peut représenter, par exemple, 0,01 % à 6 % et
 plus particulièrement 0,05 % à 3 % en poids de l'élastomère
 substrat.

Comme indiqué plus haut, le greffage peut être mis en oeuvre en masse, c'est-à-dire en l'absence de tout solvant ou diluant, ou au contraire dans un milieu solvant ou/et diluant. L'élastomère substrat peut donc représenter
 5 avantageusement 10 % à 100 % et de préférence 15 % à 100 % du poids global d'élastomère substrat et de milieu solvant et/ou diluant. Ledit milieu solvant ou/et diluant, dans lequel on peut mettre en oeuvre la réaction de greffage, peut consister en tout liquide sans action sur les
 10 composants participant à la réaction de greffage et il peut être choisi, par exemple, parmi les hydrocarbures, notamment hydrocarbures aromatiques tels que l'éthylbenzène, liquides aux températures choisies pour le greffage.

La durée de la réaction de greffage peut varier de
 15 quelques minutes, par exemple 5 à 10 minutes, à plusieurs heures, par exemple 4 à 5 heures.

Lorsque la réaction de greffage est réalisée en opérant dans un milieu solvant et/ou diluant, l'élastomère fonctionnalisé résultant du greffage est séparé dudit milieu
 20 par toute technique connue dans ce but et par exemple, par une technique comportant une dilution du milieu réactionnel issu du greffage suivie d'une précipitation du milieu dilué dans un liquide précipitant tel que l'acétone.

Avantageusement, lorsque le précurseur des séquences
 25 greffées est un composé thiol ayant la formule $\text{HS-R}_1-(\text{COOX})_x$, plus particulièrement la formule



$\text{HS-R}_3-(\text{COOX})_x$ et notamment la formule $\text{HS-R}_3-(\text{COOH})_x$, la
 réaction de greffage est mise en oeuvre en opérant à des
 30 températures comprises entre 40°C et 150°C dans un milieu solvant et/ou diluant ou en masse. Lorsque le précurseur des séquences greffées est un composé disulfure ayant la formule $(\text{XOOC})_x-\text{R}_1-\text{S}-\text{S}-\text{R}_1-(\text{COOX})_x$, plus particulièrement la formule



$(\text{XOOC})_x-\text{R}_3-\text{S}-\text{S}-\text{R}_3-(\text{COOX})_x$ et notamment la formule $(\text{HOOC})_x-\text{R}_3-\text{S}-\text{S}-\text{R}_3-(\text{COOH})_x$, on préfère mettre en oeuvre la réaction
 35 de greffage en masse à des températures comprises entre

150°C et 250°C et tout particulièrement en l'absence d'initiateur radicalaire.

A titre d'exemples de composés précurseurs des séquences greffées, on peut citer :

5 (i) les composés thiols tels que l'acide thiolacétique (acide thioglycolique) de formule $\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$, l'acide thiolpropionique de formule $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, l'acide thiolbutanoïque de formule $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, l'acide mercaptosuccinique de formule $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH-COOH}$,

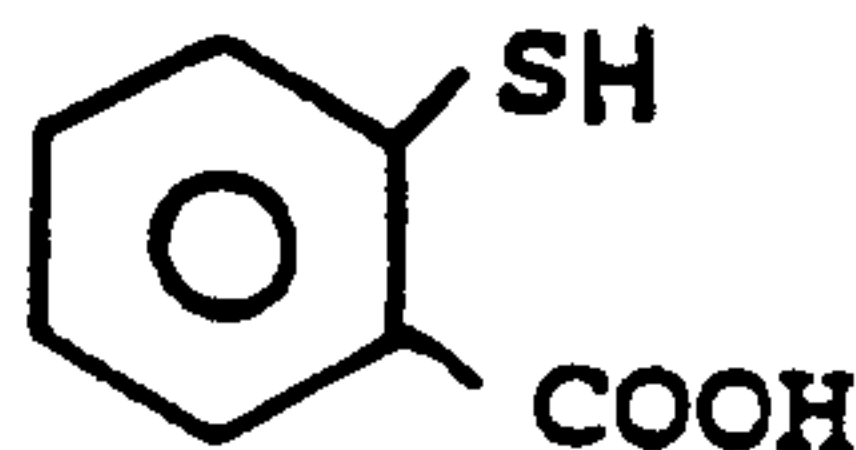
10

SH

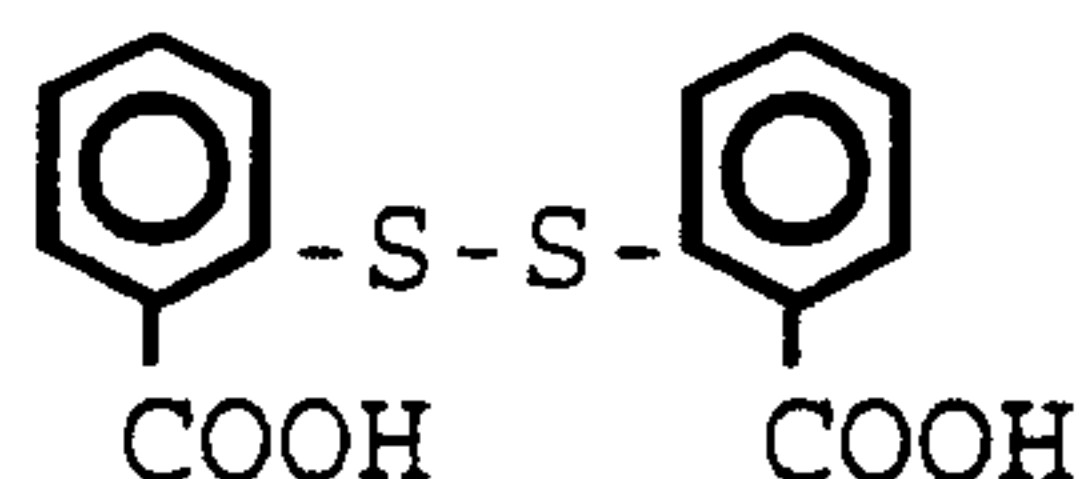
l'acide dimercaptosuccinique de formule HOOC-CH-CH-COOH ,
SH SH

l'acide thiosalicylique de formule

15



(ii) les composés disulfures tels que l'acide dithio-2,2'-diacétique de formule $\text{HOOC-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-COOH}$,
20 l'acide dithio-3,3'-dipropionique de formule $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, l'acide dithio-4,4'-butanoïque de formule $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_3\text{-S-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-COOH}$ et l'acide dithio-2-2'-disalicylique de formule



, ainsi que

25

(iii) les esters dérivant desdits acides exemplifiés ci-dessus, par remplacement des groupements fonctionnels -COOH par des groupements fonctionnels esters -COOR', où R est un radical alkyle en C₁ à C₁₂ et plus particulièrement
30 en C₁ à C₈ comme, par exemple, méthyle, éthyle, propyle, butyle, éthyle-2 hexyle, n-octyle, isooctyle.

L'élastomère fonctionnalisé selon l'invention est tout particulièrement utilisable pour la production de compositions bitume/élastomère fonctionnalisé à large
35 intervalle de plasticité, par incorporation, à une

composante bitumineuse, d'une quantité dudit élastomère fonctionnalisé représentant 0,5 % à 25 % et plus spécialement 1 % à 15 % du poids de la composante bitumineuse.

- 5 La composante bitumineuse, que l'on utilise pour former la composition bitume/élastomère fonctionnalisé, peut consister en un ou plusieurs bitumes qui possèdent une viscosité cinématique à 100°C comprise entre $0,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ et $3 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ et de préférence entre $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ et $2 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$.
- 10 Ces bitumes peuvent être des bitumes de distillation directe ou de distillation sous pression réduite ou encore des bitumes soufflés ou semi-soufflés, des résidus de désasphaltage au propane ou au pentane, voire même certaines coupes pétrolières ou des mélanges de bitumes et de
- 15 distillats sous vide ou encore des mélanges d'au moins deux des produits venant d'être énumérés. Avantageusement, la composante bitumineuse entrant dans la formulation de la composition bitume/élastomère fonctionnalisé, outre une viscosité cinématique comprise dans les intervalles
- 20 précités, présente une pénétrabilité à 25°C, définie suivant la norme NF T 66004, comprise entre 5 et 800 et de préférence entre 10 et 400.

L'incorporation de l'élastomère fonctionnalisé à la composante bitumineuse est réalisée par malaxage des

25 ingrédients, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C et plus particulièrement entre 120°C et 190°C, pendant une durée suffisante, généralement de l'ordre de quelques dizaines de minutes à quelques heures et, par exemple, de l'ordre de 30 minutes à 8 heures, pour former un

30 mélange homogène, lequel mélange constitue la composition bitume/élastomère fonctionnalisé.

Ledit mélange peut être avantageusement additionné, en opérant sous agitation à des températures comprises entre 100°C et 230°C et plus particulièrement entre 120°C et

35 190°C, d'un ou plusieurs additifs susceptibles de réagir avec les groupements fonctionnels carboxyliques portés par l'élastomère fonctionnalisé pour activer ou renforcer la réticulation des chaînes macromoléculaires de l'élastomère

entre elles ou/et avec la composante bitumineuse et ainsi renforcer les caractéristiques physicomécaniques de la composition bitume/élastomère fonctionnalisé. Selon l'invention, il est également possible de faire réagir tout
 5 d'abord l'élastomère fonctionnalisé avec l'additif réactif ou les additifs réactifs, puis d'incorporer le produit de réaction obtenu à la composante bitumineuse. Ces additifs réactifs peuvent être en particulier des amines, notamment polyamines, primaires ou secondaires, des alcools, des
 10 aminoalcools, des époxydes ou encore des composés métalliques.

Des additifs réactifs du type amine sont, par exemple, des diamines aromatiques telles que diamino-1, 4 benzène, diamino-2, 4 toluène, diaminonaphtalène,
 15 bis(amino-4 phényl) sulfone, bis (amino-4 phényl) éther, bis (amino-4 phényl) méthane, des diamines aliphatiques ou cycloaliphatiques telles que celles de formule $H_2N-R_7-NH_2$ où R_7 désigne un radical alkylène en C_2 à C_{12} ou cycloalkylène en C_6 à C_{12} , par exemple éthylènediamine, diaminopropane,
 20 diaminobutane, diaminohexane, diaminooctane, diaminodécane, diaminododécane, diaminocyclohexane, diaminocyclooctane, diaminocyclododécane, des polyéthylènepolyamines ou polypropylènepolyamines telles que diéthylènetriamine, triéthylènetétramine, tétraéthylènepentamine, dipropylène-
 25 triamine, ou encore des amines ou polyamines grasses, c'est-à-dire des amines ou polyamines renfermant un radical alkyle ou alkényle de C_{12} à C_{18} relié à l'atome d'azote d'un groupe amine.

Des additifs réactifs du type alcool sont, en particulier, des polyols tels que diols ou triols et
 30 notamment des diols de formule $HO-R_8-OH$, où R_8 désigne un radical hydrocarboné, notamment un radical alkylène en C_2 à C_{18} , arylène en C_6 à C_8 et cycloalkylène en C_6 à C_8 , et des polyétherdiols de formule $HO-[C_q H_{2q} O]_r-H$ où q est un nombre
 35 allant de 2 à 6 et notamment égal à 2 ou 3 et r est un nombre au moins égal à 2 et par exemple allant de 2 à 20. Des exemples de tels polyols sont tels que éthylène glycol, propylène glycol, butylène glycol, diéthylène glycol,

triéthylène glycol, tétraéthylène glycol, hexanediol, octane diol, polybutadiène polyhydroxylé.

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

La quantité de l'additif réactif ou des additifs réactifs, que l'on incorpore à la composition bitume/élastomère fonctionnalisé, peut aller de 0,01 % à 10 % et plus particulièrement de 0,05 % à 5 % du poids de la composante bitumineuse présente dans ladite composition. Avantageusement, ladite quantité est comprise entre une fois et quatre fois la quantité stoechiométrique correspondant à une réaction complète de l'additif réactif ou des additifs réactifs avec les groupements fonctionnels portés par l'élastomère fonctionnalisé.

En cours de production ou après avoir été produite, la composition bitume/élastomère fonctionnalisé peut être encore additionnée, en opérant sous agitation à des températures comprises entre 100°C et 230°C et plus particulièrement entre 120°C et 190°C, de 1 % à 40 % et plus spécialement de 2 % à 30 %, en poids de la composante bitumineuse, d'un agent fluxant, qui peut consister, notamment, en une huile hydrocarbonée présentant un intervalle de distillation à pression atmosphérique, déterminé suivant la norme ASTM D 86-67, compris entre 100°C et 600°C et situé plus particulièrement entre 150°C et 400°C. Cette huile hydrocarbonée, qui peut être notamment une coupe pétrolière de caractère aromatique, une coupe pétrolière de caractère naphténo-aromatique, une coupe pétrolière de caractère naphténo-paraffinique, une coupe pétrolière de caractère paraffinique, une huile de houille ou encore une huile végétale, est suffisamment "lourde" pour limiter l'évaporation au moment de son addition à la composante bitumineuse et en même temps suffisamment

"légère" pour être éliminée au maximum après répardage de la composition bitume/élastomère fonctionnalisé la contenant, de manière à retrouver les mêmes propriétés mécaniques qu'aurait présentées, après r pardage à chaud, la
5 composition bitume/élastomère fonctionnalisé préparée sans utiliser d'agent fluxant. La quantité d'agent fluxant est choisie dans les intervalles définis plus haut, pour être compatible avec l'usage final désiré sur le chantier.

Outre les additifs réactifs et l'agent de fluxage,
10 on peut encore incorporer à la composition bitume/élastomère fonctionnalisé, au cours de la production de ladite composition ou après qu'elle ait été produite, des additifs conventionnellement utilisés dans les compositions à base de composante bitumineuse et de polymères, tels que des
15 promoteurs d'adhésion de la composition bitume/élastomère fonctionnalisé aux surfaces minérales ou encore des charges comme le talc, le noir de carbone, les pneus usagés réduits en poudrette.

Dans une forme de mise en oeuvre utilisant une huile hydrocarbonée telle que définie plus haut, à titre d'agent
20 fluxant incorporé à la composition bitume/élastomère fonctionnalisé, l'élastomère fonctionnalisé est incorporé à la composante bitumineuse sous la forme d'une solution mère dans l'huile hydrocarbonée formant l'agent fluxant.

25 La solution mère est préparée par mise en contact des ingrédients la composant, à savoir huile hydrocarbonée servant de solvant et élastomère fonctionnalisé, sous agitation à des températures comprises entre 10 C et 170 C et plus particulièrement entre 40 C et 120 C, pendant une
30 durée suffisante, par exemple d'environ 30 minutes à environ 90 minutes, pour obtenir une dissolution complète de l'élastomère fonctionnalisé.

La concentration de l'élastomère fonctionnalisé dans la solution mère peut varier assez largement en fonction,
35 notamment, de la nature de l'huile hydrocarbonée utilisée pour dissoudre l'élastomère fonctionnalisé. Ainsi, la quantité d'élastomère fonctionnalisé peut représenter,

notamment, 5 à 40 % et plus particulièrement 10 à 30 % du poids de l'huile hydrocarbonée.

Pour préparer la composition bitume/élastomère fonctionnalisé en faisant appel à la technique de la solution mère, on mélange la solution mère renfermant l'élastomère fonctionnalisé avec la composante bitumineuse, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et 190°C, et sous agitation jusqu'à l'obtention d'une masse homogène. La durée de mélange peut aller, par exemple, de 10 minutes à 90 minutes. La quantité de la solution mère mélangée à la composante bitumineuse est choisie pour fournir la quantité désirée d'élastomère fonctionnalisé par rapport à ladite composante bitumineuse, cette quantité étant située dans les fourchettes définies précédemment.

Les compositions bitume/élastomère fonctionnalisé obtenues selon l'invention peuvent être utilisées telles quelles ou bien diluées avec des proportions variables d'un bitume ou mélange de bitumes ou d'une composition selon l'invention ayant des caractéristiques différentes pour former des liants bitume/élastomère fonctionnalisé ayant des teneurs choisies en élastomère fonctionnalisé. Ces teneurs peuvent être soit égales (compositions non diluées) aux teneurs en élastomère fonctionnalisé des compositions bitume/élastomère fonctionnalisé initiales correspondantes, soit différentes (compositions diluées) de ces dernières teneurs. La dilution des compositions bitume/élastomère fonctionnalisé selon l'invention avec un bitume ou mélange de bitumes ou avec une composition selon l'invention de caractéristiques différentes peut être réalisée soit directement à la suite de l'obtention desdites compositions, lorsqu'une utilisation quasi immédiate des liants bitume/élastomère fonctionnalisé résultants est requise, ou bien encore après une durée de stockage plus ou moins prolongée des compositions bitume/élastomère fonctionnalisé, lorsqu'une utilisation différée des liants bitume/élastomère fonctionnalisé résultants est envisagée. Le bitume ou mélange de bitumes utilisé pour la dilution d'une

composition bitume/élastomère fonctionnalisé selon l'invention peut être choisi parmi les bitumes définis précédemment comme convenant à l'obtention des compositions bitume/élastomère fonctionnalisé.

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

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

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

Dans ces exemples, les quantités et pourcentages sont exprimés en poids, sauf indications contraires.

En outre, les caractéristiques rhéologiques et
35 mécaniques des composantes bitumineuses ou des compositions bitume/élastomère fonctionnalisé auxquelles on fait référence dans certains desdits exemples sont les suivantes :

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

- température de ramollissement bille et anneau, exprimée en °C et déterminée par l'essai bille et anneau défini par la norme NF T 66008 ;

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

- . élongation à la rupture ε_r en %,
- . contrainte à la rupture σ_r en daN/cm²,
- indice de PFEIFFER (en abrégé IPF) calculé par la relation $IPF = \frac{20-500 A}{1+50 A}$ avec $A = \frac{\log_{10} 800 - \log_{10} pen}{TBA - 25}$ où "pen" et "TBA" désignent respectivement la pénétrabilité et la température bille et anneau, telles que définies plus haut, cet indice fournissant une indication de la susceptibilité thermique de la composition.

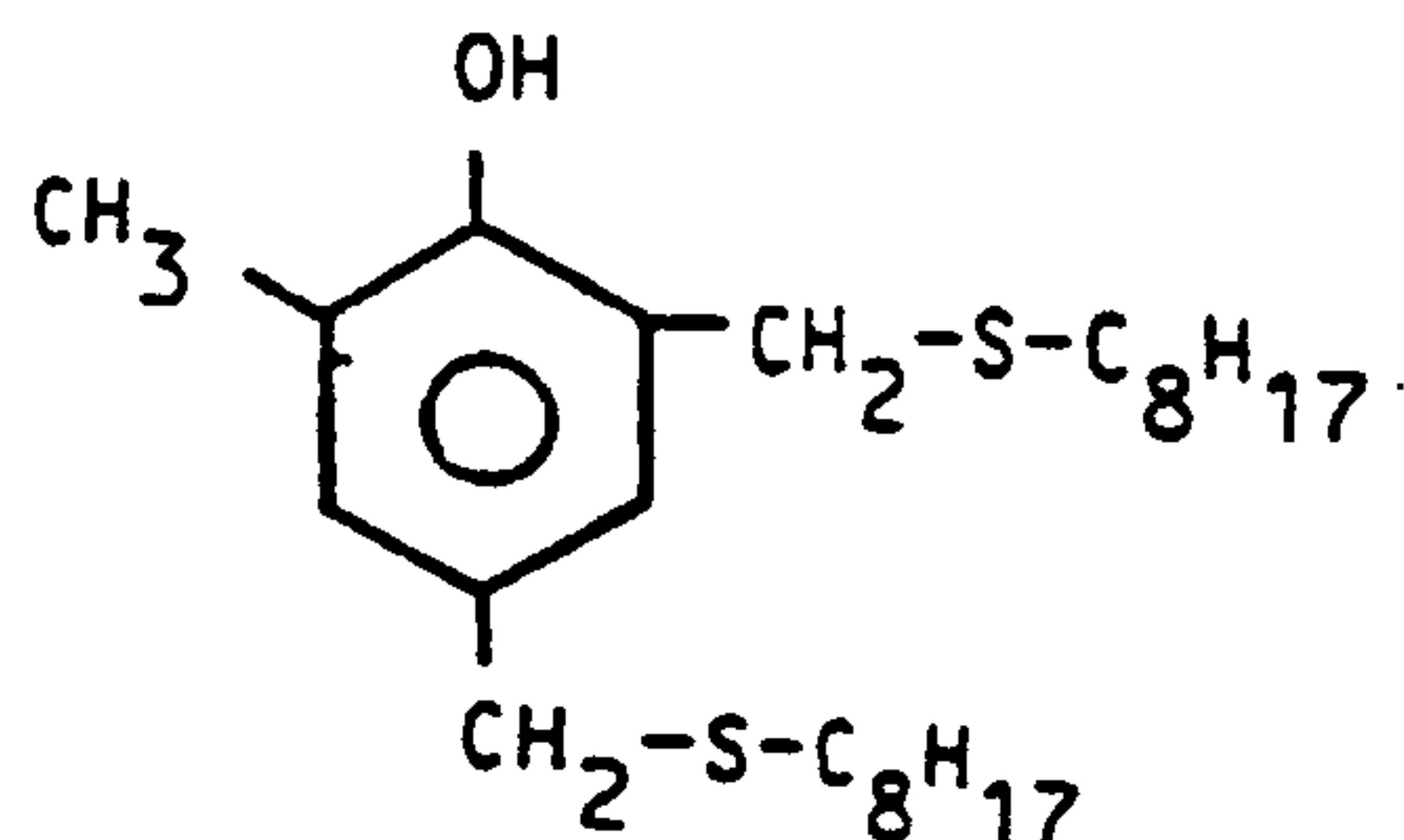
EXEMPLE 1

Synthèse d'un élastomère dibloc styrène/butadiène à fonctionnalité carboxylique greffée apportée par greffage d'acide thiolacétique réalisé en solution.

On opérait dans un réacteur de trois litres en acier inoxydable, équipé d'un agitateur ruban et de moyens de contrôle de la température.

Dans le réacteur, maintenu sous atmosphère d'azote, on introduisait, en opérant à 20°C, 281 parties d'un élastomère consistant en un copolymère séquencé dibloc styrène/butadiène en solution dans 1125 parties d'éthylbenzène, ledit copolymère renfermant 25 % de styrène et possédant une masse moléculaire moyenne en poids ($\bar{M}_w$) égale à 144000.

Au contenu du réacteur, on ajoutait alors 17,9 parties d'acide thiolacétique (HS-CH₂-COOH), puis 1,4 partie d'un phénol bloqué de formule



(produit commercialisé par CIBA sous le nom IRGANOX^{*} 1520) et 1,7 partie du triphosphite de formule (t-butyl--O-)₃-P

5

(produit commercialisé par CIBA sous le nom IRGAFOS^{*} 168).

La charge du réacteur était alors portée à 92°C sous agitation (200 tours/minute) et sous une pression d'azote égale à 2 bars, après quoi on lui ajoutait 6 parties d'une solution de peroxyde de benzoyle à 10 % dans le toluène, puis après une heure trois autres parties de ladite solution.

10

15

Après la seconde addition de peroxyde de benzoyle, le contenu du réacteur était encore maintenu à la température de 92°C pendant trois heures.

A l'issue de cette période, le milieu réactionnel était refroidi et le produit greffé était ensuite récupéré par évaporation sous vide dudit milieu réactionnel refroidi.

20

On obtenait un élastomère greffé consistant en un copolymère séquencé dibloc styrène/butadiène renfermant 25 % de styrène et porteur de séquences greffées -S-CH₂-COOH en quantité, déterminée par spectroscopie infrarouge, représentant 0,92 % du copolymère séquencé dibloc. La masse moléculaire moyenne en poids $\bar{M}_w$ dudit élastomère greffé

25

était égale à 138000 (rapport $\frac{|\bar{M}_w - (\bar{M}_w)_0|}{(\bar{M}_w)_0}$ égal à 4,2 %) et sa

teneur en gel inférieure à 1 %, ce qui atteste d'une très faible dégradation lors du greffage.

EXEMPLE 2

30

Synthèse d'un élastomère dibloc styrène/butadiène à fonctionnalité carboxylique greffée apportée par greffage d'acide thiolpropionique réalisé en solution.

On opérait comme décrit dans l'exemple 1, en remplaçant toutefois l'acide thiolacétique par 20,6 parties d'acide thiolpropionique (HS-CH₂-CH₂-COOH).

35

On obtenait un élastomère greffé consistant en un copolymère séquencé dibloc styrène/butadiène renfermant 25 %
* (marques de commerce)

18

de styrène et porteur de séquences greffées $-S-CH_2-CH_2-COOH$ en quantité, déterminée par spectroscopie infrarouge, représentant 1,1 % du copolymère séquencé dibloc. La masse moléculaire moyenne en poids $\bar{M}_w$ dudit élastomère greffé

5 était égale à 139000 (rapport $\frac{|\bar{M}_w - (\bar{M}_w)_0|}{(\bar{M}_w)_0}$ égal à 3,5 %) et sa

teneur en gel inférieure à 1 %.

EXEMPLE 3

10 Synthèse d'un élastomère dibloc styrène/butadiène à fonctionnalité carboxylique greffée apportée par greffage d'acide dithiodipropionique réalisé en masse.

On opérait dans une cuve de malaxage à rotors du type BRABENDER* (RHEOMIX* 600) maintenue à 180°C et sous atmosphère d'azote pendant toute la durée des opérations.

15 Dans la cuve de malaxage, on introduisait 50 parties d'un élastomère consistant en un copolymère séquencé dibloc identique à celui utilisé dans les exemples 1 et 2, ledit copolymère séquencé étant antioxydé par 0,25 partie du phénol bloqué IRGANOX*1520 et 0,3 partie du triphosphite IRGAFOS*168. On imposait alors à la masse présente dans la

20 cuve, une vitesse de malaxage correspondant à une vitesse de rotation des rotors de cette cuve égale à 32 tours/minute et ajoutait à ladite masse 1,5 partie d'acide dithiodipropionique ($HOOC-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-COOH$), puis effectuait un malaxage du contenu de la cuve pendant

25 30 minutes à 180°C.

A l'issue de cette période, le produit greffé était extrait de la cuve de malaxage, puis refroidi.

30 On obtenait un élastomère greffé consistant en un copolymère séquencé dibloc styrène/butadiène renfermant 25 % de styrène et porteur de séquences greffées $-S-CH_2-CH_2-COOH$ en quantité, déterminé par spectroscopie infrarouge, représentant 0,45 % du copolymère séquencé dibloc. La masse moléculaire en poids $\bar{M}_w$ dudit élastomère greffé était égale

à 154 500 (rapport $\frac{|\bar{M}_w - (\bar{M}_w)_0|}{(\bar{M}_w)_0}$ égal à 7,3 %). Ledit élastomère

* (marques de commerce)

greffé présentait une excellente solubilité dans les solvants usuels, par exemple éthylbenzène, la solution obtenue étant exempte de gels.

EXEMPLE 4

5 Synthèse d'un élastomère dibloc styrène/butadiène à fonctionnalité carboxylique greffée apportée par greffage d'acide dithiodipropionique réalisé en masse.

On opérait comme décrit dans l'exemple 3, avec en plus addition d'une quantité supplémentaire d'acide dithiodipropionique dans la cuve de malaxage, 15 minutes après avoir introduit la première quantité, ladite quantité supplémentaire étant aussi égale à 1,5 partie.

On obtenait un élastomère greffé consistant en un copolymère séquencé dibloc styrène/butadiène renfermant 25 % de styrène et porteur de séquences greffées -S-CH₂-CH₂-COOH en quantité, déterminée par spectroscopie infrarouge, représentant 0,89 % du copolymère séquencé dibloc. La masse moléculaire en poids $\bar{M}_w$ dudit élastomère greffé était égale

à 159 000 (rapport $\frac{|\bar{M}_w - (\bar{M}_w)_0|}{(\bar{M}_w)_0}$ égal à 10,4 %). Ledit

élastomère greffé présentait une excellente solubilité dans les solvants usuels, par exemple éthylbenzène, la solution obtenue étant exempte de gels.

EXEMPLE 5

On préparait une composition bitume/élastomère témoin (essai 5.A) et des compositions bitume/élastomère fonctionnalisées selon l'invention (essai 5.B à 5.F) pour en évaluer et comparer les caractéristiques physicomécaniques.

On opérait dans les conditions suivantes :

- Essai 5.A (témoin)

30 Préparation d'une composition bitume/élastomère non fonctionnalisée.

Dans un réacteur maintenu à 180°C et sous agitation, on introduisait 965 parties d'un bitume ayant une pénétrabilité à 25°C, déterminée selon les modalités de la norme NF T 66004, égale à 63 et 35 parties d'un copolymère séquencé dibloc de styrène et de butadiène à titre

d'élastomère, ledit copolymère ayant une masse moléculaire moyenne en poids $\bar{M}_w$ égale à 144000 daltons et renfermant 25 % de styrène. Après trois heures de mélange sous agitation à 180°C, on obtenait une masse homogène
5 constituant la composition bitume/élastomère non fonctionnalisé.

- Essai 5.B (selon l'invention)

Préparation d'une composition bitume/élastomère fonctionnalisé (séquence fonctionnelle greffée :
10 -S-CH₂-COOH)

Dans un réacteur maintenu à 180°C et sous agitation, on introduisait 940 parties d'un bitume ayant une pénétrabilité à 25°C, déterminée selon les modalités de la norme NF T 66004, égale à 88 et 60 parties d'un élastomère à
15 fonctionnalité carboxylique greffée consistant en le copolymère greffé obtenu comme décrit dans l'exemple 1. Après six heures de mélange sous agitation à 180°C, on obtenait une masse homogène constituant la composition bitume/élastomère fonctionnalisé. Cette composition
20 renfermait 6,4 % d'élastomère fonctionnalisé par rapport à la composante bitumineuse utilisée.

- Essai 5.C (selon l'invention)

Préparation d'une composition bitume/élastomère fonctionnalisé diluée (séquence fonctionnelle greffée :
25 -S-CH₂-COOH).

On préparait une composition bitume/élastomère fonctionnalisé à teneur élevée en élastomère fonctionnalisé, en opérant comme décrit dans l'essai 5.B.

La composition bitume/élastomère fonctionnalisé ainsi obtenue étant ensuite diluée avec le même bitume que
30 celui utilisé dans l'exemple 5.B jusqu'à une teneur finale de 3,5 % en élastomère fonctionnalisé dans la composition diluée. L'opération de dilution était effectuée à 180°C et sous agitation pendant une durée égale à quatre heures.

35 - Essai 5.D (selon l'invention)

Préparation d'une composition bitume/élastomère fonctionnalisé diluée (séquence fonctionnelle greffée :

-S-CH₂-COOH) neutralisée par un additif réactif du type polyamine.

On préparait une composition bitume/élastomère fonctionnalisé diluée en opérant comme décrit dans l'essai 5.C.

A la composition diluée obtenue, maintenue sous agitation à 180°C, on ajoutait 1,1 partie d'une amine grasse, à savoir N-suif amino-3 propyl-1 tétrahydropyrimidine, commercialisée par la société CECA sous le nom POLYRAM L200®, puis maintenait le tout sous agitation à 180°C pendant trois heures pour permettre à l'amine de neutraliser les fonctions carboxyliques de l'élastomère fonctionnalisé présent dans la composition.

- Essai 5.E (selon l'invention)

Préparation d'une composition bitume/élastomère fonctionnalisé (séquence fonctionnelle greffée : -S-CH₂-CH₂-COOH).

On opérerait comme décrit dans l'essai 5.C, en remplaçant toutefois l'élastomère fonctionnalisé à séquences greffées -S-CH₂-COOH, par la même quantité pondérale de l'élastomère à séquences greffées -S-CH₂-CH₂-COOH obtenu comme décrit dans l'exemple 4.

- Essai 5.F (selon l'invention)

Préparation d'une composition bitume/élastomère fonctionnalisé (séquence fonctionnelle greffée : -S-CH₂-CH₂-COOH) neutralisée par un additif réactif du type polyamine.

On préparait une composition bitume/élastomère fonctionnalisé en opérant comme décrit dans l'essai 5.E.

A la composition ainsi obtenue, on incorporait 0,64 partie de l'amine grasse POLYRAM L200®, en opérant comme indiqué dans l'essai 5.D, pour neutraliser les fonctions carboxyliques de l'élastomère fonctionnalisé présent dans la composition.

Pour la composition bitume/élastomère témoin de l'essai 5.A ainsi que pour les compositions bitume/élastomère fonctionnalisé obtenues selon l'invention, à savoir composition concentrée bitume/élastomère

fonctionnalisé produite dans l'essai 5.B et compositions diluées bitume/élastomère fonctionnalisé produites dans les essais 5.C à 5.F, on a déterminé les caractéristiques suivantes :

- 5 - pénétrabilité à 25°C (Pén. 25),
- température de ramollissement bille et anneau (TBA),
- indice de PFEIFFER (IPF),
- caractéristiques rhéologiques en traction, à savoir :
 - . contrainte à la rupture (σ_r)
- 10 . élongation à la rupture (ϵ_r).

les résultats obtenus sont présentés dans le tableau donné ci-après :

TABLEAU

Essai	5.A	5.B	5.C	5.D	5.E	5.F
Bitume initial (parties en poids)	965	940	940	940	940	940
Elastomère (parties en poids)	35	60	60	60	60	60
Séquence greffée sur l'élastomère : - nature - % de l'élastomère		ATG 0,92	ATG 0,92	ATG 0,92	ATP 0,89	ATP 0,89
Amine (partie en poids)				1,1		0,64
Bitume de dilution (parties en poids)			774	774	774	774
Pén. 25 (0,1 mm)	68	50	61	48	60	45
TBA (°C)	52	67	55,4	59	59	65
IPF	+0,06	+3,3	+0,57	+0,73	+1,30	+1,71
<u>Traction à 20°C</u>						
σ_r (daN/cm ²)	0		0,8	1,1	1,0	1,3
ϵ_r (%)	>700		>700	>700	>700	>700
<u>Traction à 5°C</u>						
σ_r (daN/cm ²)	4		6	7,7	6,8	8,5
ϵ_r (%)	100		>700	>700	>700	>700

Séquence greffée ATG : -S-CH₂-COOH

Séquence greffée ATP : -S-CH₂-CH₂-COOH

5 La comparaison des résultats rassemblées dans le tableau conduit aux conclusions suivantes:

10 - le remplacement de l'élastomère conventionnel de la composition bitume/élastomère témoin (essai 5.A) par la même quantité pondérale d'un élastomère fonctionnalisé, selon l'invention, par des séquences -S-CH₂-COOH (essai 5.C) ou par des séquences -S-CH₂-CH₂-COOH (essai 5.E) améliore, par un effet de réticulation, la consistance (valeurs de TBA plus élevées), la susceptibilité thermique (indice de PFEIFFER en augmentation) et l'élastoméricité (plus grande

élongation en traction et contrainte à l'élongation maximale supérieure) de la composition bitume/élastomère ;

- l'ajout d'un additif réactif, comme par exemple une polyamine (essais 5.D et 5.F) aux compositions bitume/élastomère fonctionnalisés selon l'invention renforce encore, par un effet de réticulation ionomère, la consistance, la susceptibilité thermique et l'élastoméricité desdites compositions bitume/élastomère fonctionnalisés ;

- les compositions bitume/élastomère fonctionnalisés pour lesquelles l'élastomère est fonctionnalisé par des séquences $-S-CH_2-CH_2-COOH$ ont des caractéristiques physicomécaniques supérieures à celles des compositions bitume/élastomère fonctionnalisés pour lesquelles l'élastomère est fonctionnalisé par des séquences $-S-CH_2-COOH$, comme il résulte de la comparaison des essais 5.C et 5.E ou des essais 5.D et 5.F mettant en évidence des consistances (TBA), susceptibilités thermiques (indice de PFEIFFER) et élastoméricités (contraintes à l'élongation maximale) plus élevées pour les compositions bitume/élastomère fonctionnalisés du premier type ;

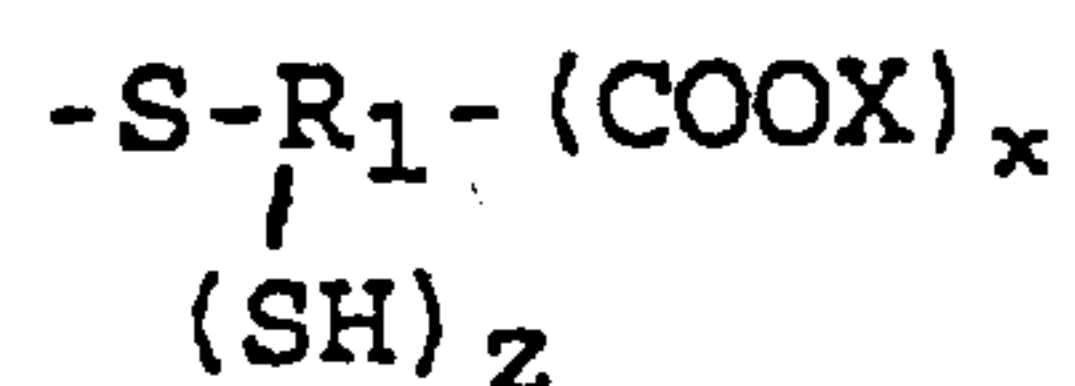
- des compositions concentrées bitume/élastomère fonctionnalisés non gélifiées et ne démixant pas, même après stockage prolongé à température élevée, peuvent être obtenues, par exemple des concentrés à 6 % d'élastomère fonctionnalisé (essai 5.B), lesdites compositions concentrées permettant de produire, par dilution, des compositions bitume/élastomère fonctionnalisés dilués, par exemple à 3,5 % d'élastomère fonctionnalisé, très performantes.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de compositions bitume/élastomère fonctionnalisé à large intervalle de plasticité, dans lequel on incorpore, à une composante bitumineuse, un élastomère fonctionnalisé comportant un élastomère substrat, ayant une masse moléculaire moyenne en poids $(\overline{M}_w)_0$ comprise entre 10000 et 600000 daltons et un indice de polydispersité inférieur à 5, sur lequel sont greffées, en quantité représentant 0,1 à 10% en poids du substrat, des séquences portant des groupements fonctionnels carboxyliques ou esters, la quantité dudit élastomère fonctionnalisé représentant 0,5% à 25% du poids de la composante bitumineuse, ledit procédé se caractérisant en ce qu'on utilise un élastomère fonctionnalisé qui possède une masse moléculaire moyenne en poids $(\overline{M}_w)$ ayant le rapport

$$\frac{|\overline{M}_w - (\overline{M}_w)_0|}{(\overline{M}_w)_0}$$

et que celle-ci ait une valeur inférieure à 20% et dont les séquences greffées sur le substrat répondent à la formule



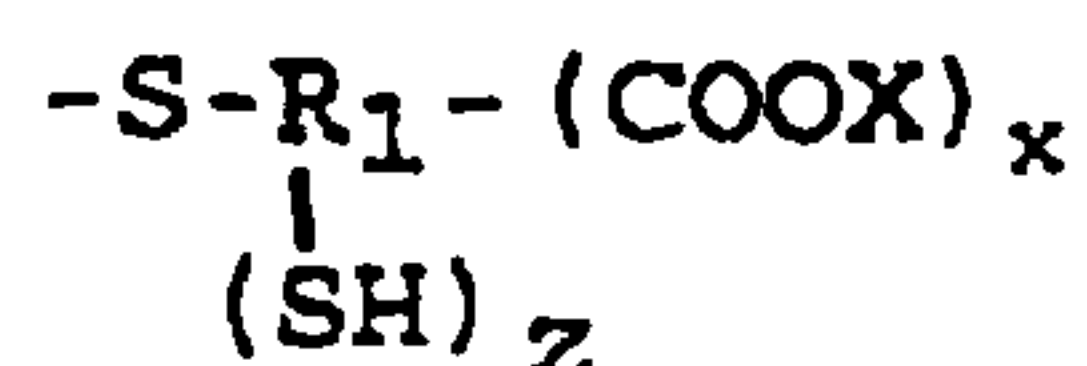
dans laquelle R_1 désigne un radical hydrocarboné $(x+z+1)$ -valent en C_1 à C_{12} , X représente H ou un radical monovalent hydrocarboné R en C_1 à C_{12} , z est égal à zéro ou 1 et x est un nombre entier ayant une valeur allant de 1 à 3 avec $x+z \leq 3$.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit rapport

$$\frac{|\overline{M}_w - (\overline{M}_w)_0|}{(\overline{M}_w)_0}$$

est inférieur à 12%.

10 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le nombre x dans la formule des séquences



est égal à 1 ou 2, et dont X, z et R₁ sont tels que définis à la revendication 1.

20 4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les séquences greffées sur le substrat élastomère répondent à la formule -S-R₃-(COOX)_x, où R₃ est un radical hydrocarboné (x+1)-valent en C₁ à C₁₂, x étant un nombre entier ayant une valeur allant de 1 à 3, et X est tel que défini dans la revendication 1.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les séquences greffées sur le substrat élastomère répondent à la formule -S-R₃-(COOH)_x.

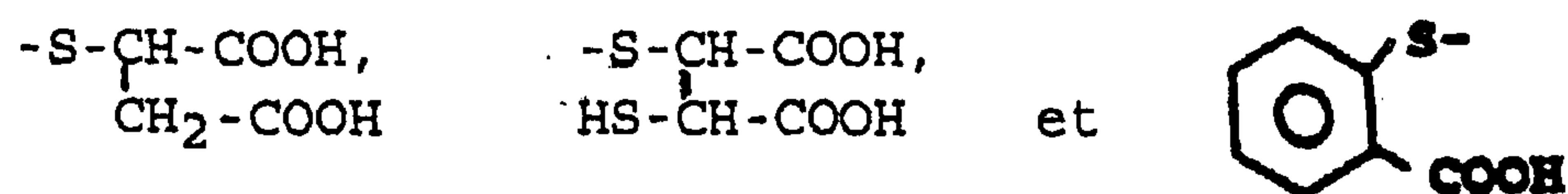
6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que le radical R₃ est en C₁ à C₈.

7. Procédé selon l'une quelconque de revendications 1 à 3, caractérisé en ce que chacun des radicaux R_1 et R est un radical aliphatique saturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} , un radical aliphatique insaturé, linéaire ou ramifié, en C_2 à C_{12} , un radical cycloaliphatique en C_4 à C_{12} ou un radical aromatique en C_6 à C_{12} .

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que chacun des radicaux R_1 et R est un radical aliphatique saturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_8 , un radical aliphatique insaturé, linéaire ou ramifié, en C_2 à C_8 , un radical cycloaliphatique en C_6 à C_8 ou un radical aromatique en C_6 à C_8 .

9. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les séquences greffées sur le substrat sont choisies parmi les séquences $-S-CH_2-COOH$, $-S-CH_2-CH_2-COOH$, $-S-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$,

20



et les séquences correspondantes pour lesquelles le groupement $-COOH$ est remplacé par un groupement ester $-COOR'$, où R' est un radical alkyle en C_1 à C_{12} .

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'élastomère substrat

est choisi parmi les copolymères statistiques ou séquencé de styrène et d'un diène conjugué.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le diène conjugué est choisi dans le groupe constitué par butadiène, isoprène, chloroprène, butadiène carboxylé et isoprène carboxylé.

10 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'élastomère substrat consiste en un ou plusieurs copolymères choisis parmi les copolymères séquencés, avec ou sans charnière statistique, de styrène et de butadiène, de styrène et d'isoprène, de styrène et de chloroprène, de styrène et de butadiène carboxylé et de styrène et d'isoprène carboxylé.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que le copolymère de styrène et de diène conjugué servant d'élastomère substrat possède une teneur pondérale en styrène allant de 5% à 50%.

20 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la masse moléculaire moyenne en poids $(\overline{M}_w)_0$ de l'élastomère substrat est comprise entre 30000 et 400000 daltons.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'indice de polydispersité de l'élastomère substrat est compris entre 1 et 3.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que l'élastomère fonctionnalisé renferme, en poids de l'élastomère substrat 0,1% à 6% de séquences greffées.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que la quantité d'élastomère fonctionnalisé représente 1% à 15% du poids de la composante bitumineuse.

10 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que la composante bitumineuse consiste en un ou plusieurs bitumes qui possèdent une viscosité cinématique à 100°C comprise entre $0,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ et $3 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que la composante bitumineuse présente une pénétrabilité à 25°C, définie selon la norme NF T 66004, comprise entre 5 et 800.

20 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que l'incorporation de l'élastomère fonctionnalisé à la composante bitumineuse est réalisée par malaxage des ingrédients, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, pendant une durée de 30 minutes à 8 heures, pour former un mélange homogène constituant la composition bitume/élastomère fonctionnalisé.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que ledit mélange homogène est additionné, en

opérant sous agitation à des températures comprises entre 100°C et 230°C, d'un ou plusieurs additifs capable de réagir avec les groupements fonctionnels carboxyliques ou esters portés par l'élastomère fonctionnalisé.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que lesdites additifs sont des amines primaires ou secondaires, des alcools, des aminoalcools, des époxydes ou des composés métalliques.

10 23. Procédé selon la revendication 21 ou 22, caractérisé en ce que la quantité de l'additif réactif ou des additifs réactifs, que l'on incorpore à la composition bitume/élastomère fonctionnalisé, représente 0,01% à 10% du poids de la composante bitumineuse présente dans ladite composition.

20 24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisé en ce que la composition bitume/élastomère fonctionnalisé est additionnée, en cours de production ou après avoir été produite, de 1% à 40% en poids de la composante bitumineuse, d'un agent fluxant, en opérant sous agitation à des températures comprises entre 100°C et 230°C.

25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que ledit agent fluxant est une huile hydrocarbonée présentant un intervalle de distillation à pression atmosphérique, déterminé selon la norme ASTM D 86-67, compris entre 100°C et 600°C.

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'agent fluxant consiste en ladite huile hydrocarbonée et en ce que l'élastomère fonctionnalisé est incorporé à la composante bitumineuse sous la forme d'une solution mère dans l'huile hydrocarbonée formant l'agent fluxant.

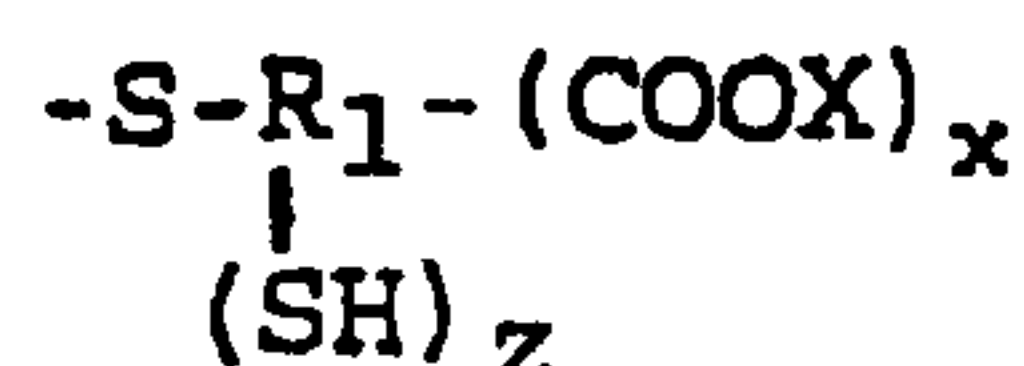
27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que la quantité d'élastomère fonctionnalisé représente 5% à 40% du poids de l'huile hydrocarbonée.

10 28. Application de la composition bitume/
élastomère fonctionnalisé telle qu'obtenue selon l'une
quelconque des revendications 1 à 27, soit utilisée telle
quelle ou bien après dilution par une composante
bitumineuse ou par une autre composition bitume/
élastomère fonctionnalisé définie selon l'une quelconque des
revendications 1 à 27, ayant des caractéristiques
différentes, comme liant bitume/
élastomère fonctionnalisé, directement ou après mise en émulsion aqueuse, à la
réalisation de revêtements routiers, à la production
20 d'enrobés mis en place à chaud ou à froid ou à la
réalisation de revêtements d'étanchéité.

29. Procédé de préparation d'un élastomère fonctionnalisé constitué d'un élastomère substrat, ayant une
masse moléculaire moyenne en poids $(\overline{M}_w)_0$ comprise entre
10000 et 600000 daltons et un indice de polydispersité
inférieur à 5, sur lequel sont greffées, en quantité
représentant 0,1% à 10% en poids du substrat, des séquences
portant des groupements fonctionnels carboxyliques ou
esters, ledit élastomère fonctionnalisé possédant une masse
30 moléculaire moyenne en poids $\overline{M}_w$ telle que le rapport

$$\frac{|\overline{M}_w - (\overline{M}_w)_0|}{(\overline{M}_w)_0}$$

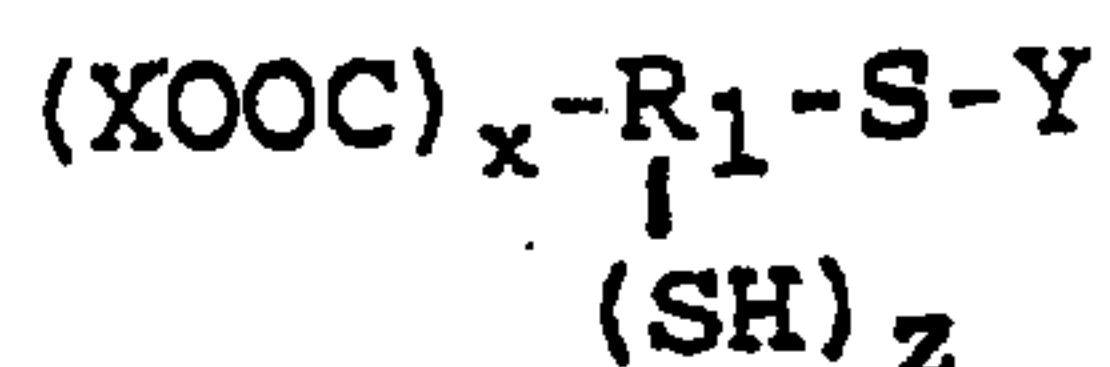
soit inférieur à 20% et ayant des séquences greffées sur le substrat répondant à la formule



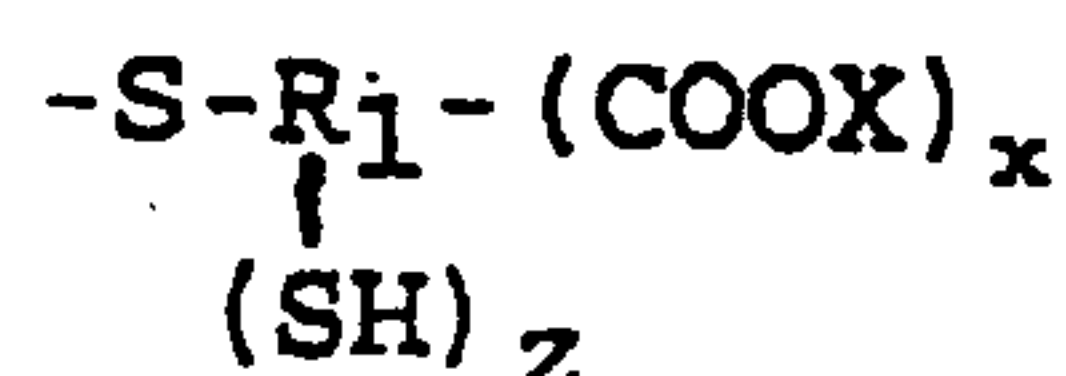
10

dans laquelle R_1 désigne un radical hydroxycarboné $(x+z+1)$ -valent en C_1 à C_{12} , X représente H ou un radical monovalent hydrocarboné R en C_1 à C_{12} , z est égal à zéro ou 1 et x est un nombre entier ayant une valeur allant de 1 à 3 avec $x+z \leq 3$, lequel procédé se caractérise en ce qu'il consiste à réaliser un greffage en mettant en contact, jusqu'à la formation de l'élastomère fonctionnalisé, (i) l'élastomère substrat avec (ii) un ou plusieurs précurseurs des séquences à fonctionnalité carboxylique ou ester, choisis parmi ceux de formule

20



dans laquelle Y désigne un atome d'hydrogène ou un reste monovalent



30

et X , R_1 , x et z sont tels que définis précédemment,

la quantité de précurseur représentant 0,5% à 25% du poids de l'élastomère substrat, ladite mise en contact étant réalisée en opérant en masse ou dans un milieu solvant et/ou diluant, à des températures comprises entre 40°C et 250°C et en présence, en poids de l'élastomère substrat, de 0,1% à 1,5% d'un phénol bloqué et de 0% à 2% d'un triphosphite de dialkylphényle.

10 30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que la quantité de phénol bloqué représente 0,1% à 1% en poids de l'élastomère substrat.

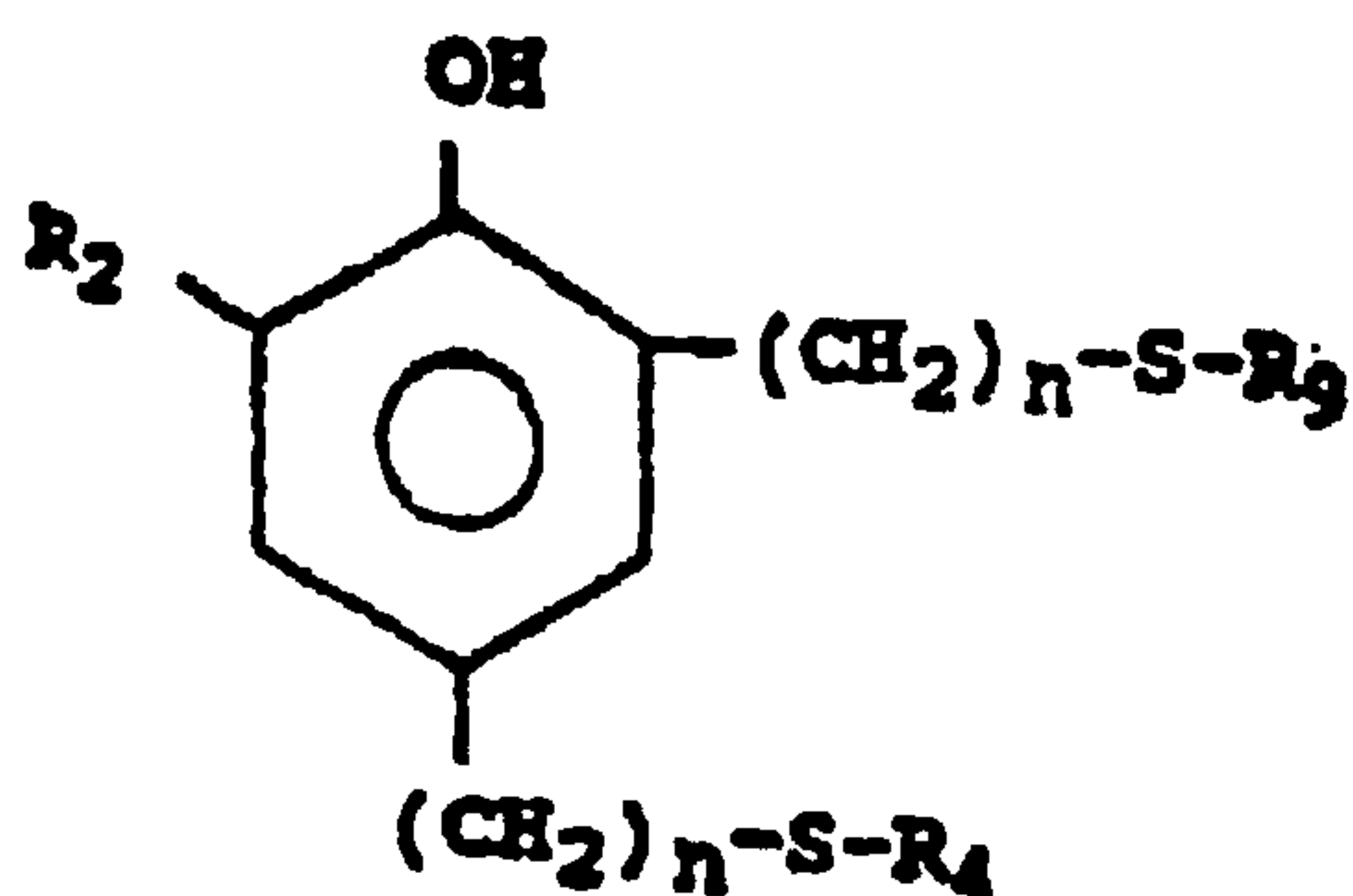
31. Procédé selon la revendication 29 ou 30, caractérisé en ce que la quantité de triphosphite de dialkylphényle représente 0% à 1,5% en poids de l'élastomère substrat.

32. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 31, caractérisé en ce que le milieu réactionnel de greffage renferme à la fois un phénol bloqué et un triphosphite de dialkylphényle.

20 33. Procédé selon la revendication 32, caractérisé en ce que la quantité pondérale de triphosphite est égal ou supérieure à la quantité pondérale de phénol bloqué.

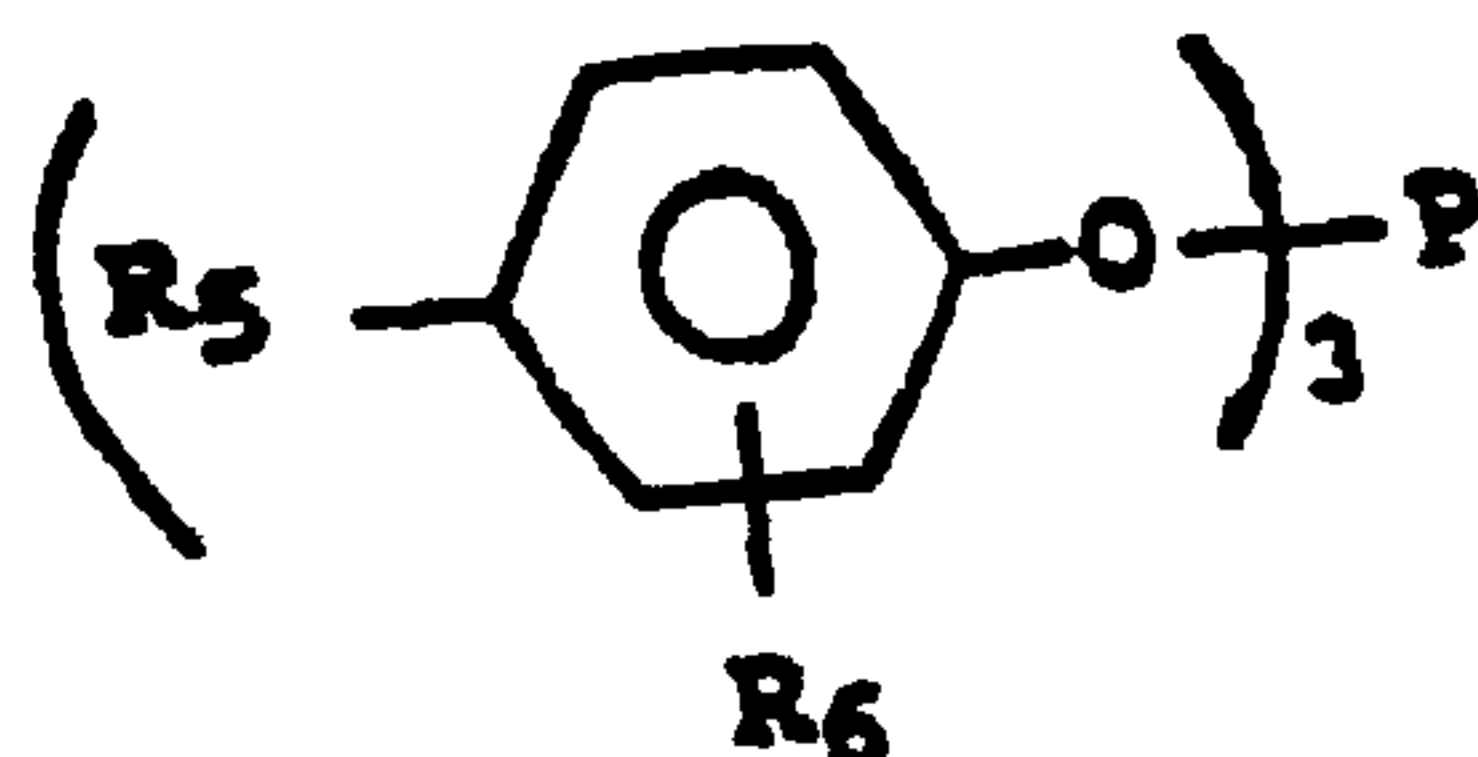
34. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 33, caractérisé en ce que le phénol bloqué est choisi parmi les composés de formule:

34



dans laquelle les symboles R_2 , R_9 et R_4 , identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques monovalents en C_1 - C_{18} et n est un nombre de 0 à 5.

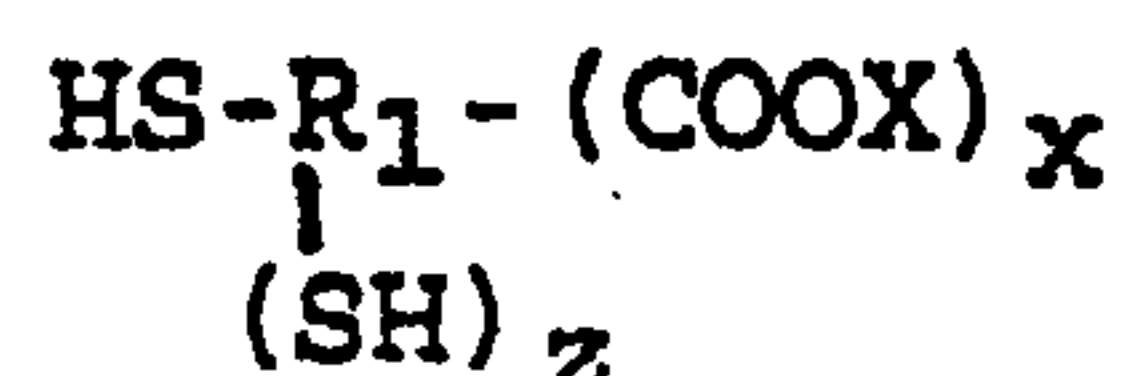
35. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 34, caractérisé en ce que le triphosphite de dialkylphényle est choisi parmi les composés de formule



dans laquelle les symboles R_5 et R_6 identiques ou différents, représentent H ou des radicaux hydrocarbonés aliphatiques monovalents en C_1 à C_{18} .

36. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 35, caractérisé en ce que l'on ajoute, au milieu réactionnel de greffage, un initiateur radicalaire générant des radicaux libres aux températures, comprises entre 40°C et 250°C , choisies pour le greffage, la quantité d'initiateur radicalaire représentant 0,01% à 6% en poids de l'élastomère substrat.

37. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 36, caractérisé en ce que le greffage est réalisé en milieu solvant et/ou diluant ou en masse et à des températures comprises entre 40°C et 150°C, le ou les précurseurs des séquences à fonctionnalité carboxylique ou ester étant choisis parmi ceux de formule



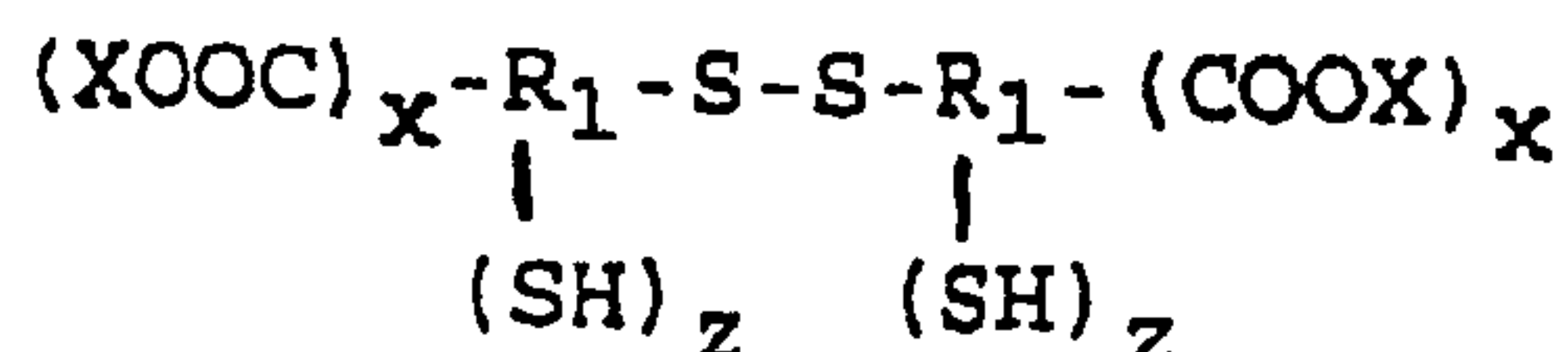
10

dont x, z et R₁ sont tels que définis dans la revendication 29.

38. Procédé selon la revendication 37, caractérisé en ce que le ou les précurseurs des séquences greffées sont choisis parmi ceux de formule HS-R₃-(COOX)_x où R₃ est un radical hydrocarboné (x+1)- valent en C₁ à C₁₂, et x est un nombre entier ayant une valeur allant de 1 à 3.

20

39. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 36, caractérisé en ce que le greffage est réalisé en masse et à des températures comprises entre 150°C et 250°C, le ou les précurseur des séquences à fonctionnalité carboxylique ou ester sont choisis parmi ceux de formule



dont x, z, R₁ et X sont tels que définis dans la revendication 29.

40. Procédé selon la revendication 39, caractérisé en ce que le ou les précurseurs des séquences greffées sont choisis parmi ceux de formule $(XOOC)_x-R_3-S-S-R_3-(COOX)_x$ où R_3 est un radical hydrocarboné $(x+1)$ -valent en C_1 à C_{12} , et x est un nombre entier ayant une valeur allant de 1 à 3.

10 41. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 et 37 à 40, caractérisé en ce que le nombre x , dans la formule du précurseur des séquences à fonctionnalité carboxylique ou ester, est égal à 1 ou 2.

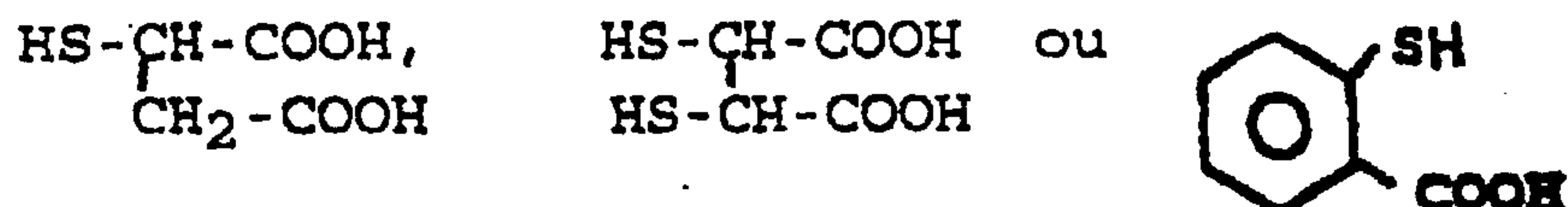
42. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que, dans la formule du ou des précurseurs des séquences à fonctionnalité carboxylique ou ester, chacun des radicaux R_1 et R est un radical aliphatique saturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} , un radical aliphatique insaturé, linéaire ou ramifié, en C_2 à C_{12} , un radical cycloaliphatique en C_4 à C_{12} ou un radical aromatique en C_6 à C_{12} .

20 43. Procédé selon la revendication 42, caractérisé en ce que chacun des radicaux R_1 et R est un radical aliphatique saturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_8 , un radical aliphatique insaturé, linéaire ou ramifié, en C_2 à C_8 , un radical cycloaliphatique en C_6 à C_8 ou un radical aromatique en C_6 à C_8 .

44. Procédé selon la revendication 37, caractérisé en ce que le ou les précurseurs des séquences greffées sont choisis parmi ceux de formule

37

HS-CH₂-COOH, HS-CH₂-CH₂-COOH, HS-CH₂-CH₂-CH₂-COOH,



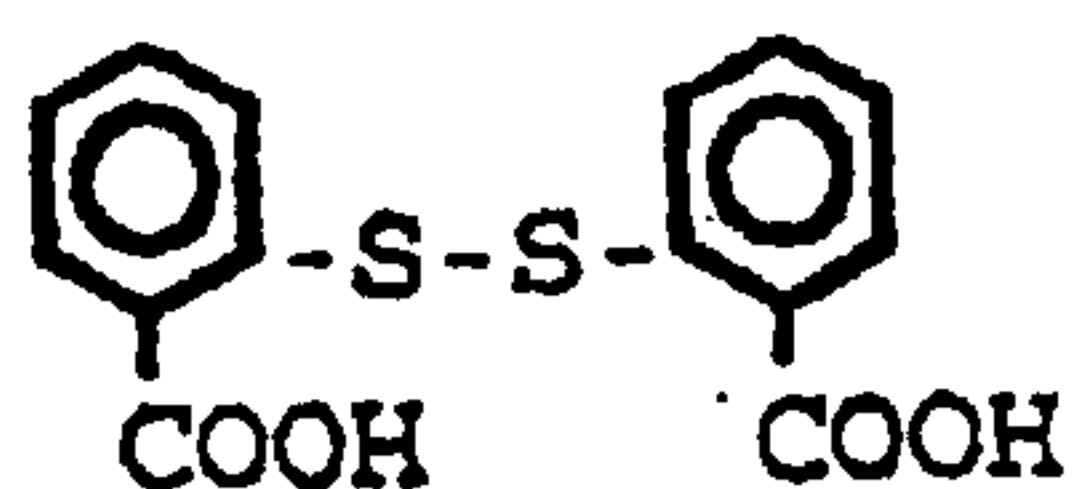
ou une formule résultant du remplacement du groupement -COOH, dans l'une ou l'autre des formules précitées, par un groupement ester -COOR', où R' représente un radical alkyle en C₁ à C₁₂.

45. Procédé selon la revendication 39, caractérisé en ce que le ou les précurseurs des séquences greffées sont choisis parmi ceux de formule:

HOOC-CH₂-S-S-CH₂-COOH,

HOOC-CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂-COOH,

HOOC-CH₂-CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂-CH₂-COOH et



ou un composé dérivant de l'un ou l'autre desdits composés par remplacement du groupement -COOH par un groupement ester -COOR', où R' représente un radical alkyle en C₁ à C₁₂.

46. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 45, caractérisé en ce que l'élastomère substrat est choisi parmi les copolymères statistiques ou séquencés de styrène et d'un diène conjugué.

47. Procédé selon la revendication 46, caractérisé en ce que le diène conjugué est choisi dans le groupe constitué par butadiène, isoprène, chloroprène, butadiène carboxylé et isoprène carboxylé.

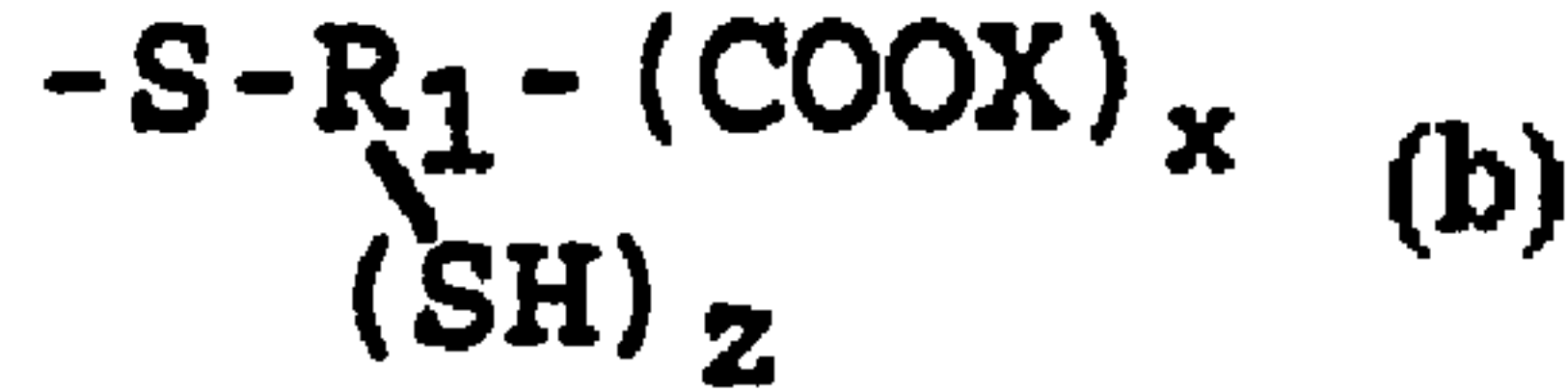
48. Procédé selon la revendication 47, caractérisé en ce que l'élastomère substrat consiste en un ou plusieurs copolymères choisis parmi les copolymères séquencés, avec ou sans charnière statistique, de styrène et de butadiène, de styrène et d'isoprène, de styrène et de chloroprène, de styrène et de butadiène carboxylé et de styrène et d'isoprène carboxylé.

49. Procédé selon l'une quelconque des revendications 46 à 48, caractérisé en ce que le copolymère de styrène et de diène conjugué servant d'élastomère substrat possède une teneur pondérale en styrène allant de 5% à 50%.

50. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 49, caractérisé en ce que la masse moléculaire moyenne en poids $(\overline{M}_w)_0$ de l'élastomère substrat est comprise entre 30000 et 400000 daltons.

51. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 50 caractérisé en ce que l'indice de polydispersité de l'élastomère substrat est compris entre 1 et 3.

$$(\bar{M}_w)_0 \quad (a)$$



$$\frac{|\bar{M}_w - (\bar{M}_w)_0|}{(\bar{M}_w)_0} \quad (c)$$