



CONFÉDÉRATION SUISSE  
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.<sup>3</sup>: C 10 C 3/02  
C 08 L 95/00

**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



**FASCICULE DU BREVET A5**

11

**624 708**

21 Numéro de la demande: 11375/77

73 Titulaire(s):  
Elf France, Paris Cedex 07 (FR)

22 Date de dépôt: 16.09.1977

30 Priorité(s): 17.09.1976 FR 76 27936

72 Inventeur(s):  
Paul Maldonado, Saint-Symphorien-d'Ozon (FR)  
Gilbert Chapelet, Bron (FR)  
Jean Bouvier, Saint-Maurice-l'Exil (FR)

24 Brevet délivré le: 14.08.1981

45 Fascicule du brevet  
publié le: 14.08.1981

74 Mandataire:  
Kirker & Cie, Genève

**54 Procédé de préparation d'une composition de bitume.**

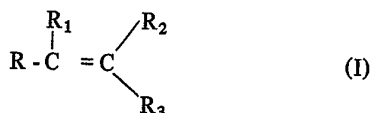
57 La composition est obtenue en maintenant en contact, à une température comprise entre 140 et 220°C, les constituants d'un mélange comprenant :

- un bitume classique de pénétration comprise entre 30 et 220,
- un composé organique à insaturation oléfinique ayant une masse moléculaire moyenne comprise entre 300 et 30.000, répondant à la formule I dont les symboles sont définis dans la revendication 1,
- du soufre non lié chimiquement.

Le contact est maintenu une durée suffisante pour assurer la fixation du composé organique sur le bitume.

Le composé organique améliore les propriétés mécaniques du bitume et, grâce au fait qu'il se fixe chimiquement au bitume, la composition n'est pas sujette à la démixion lors du stockage.

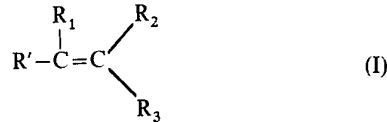
La composition est notamment utilisable comme enduit superficiel pour revêtement routier.



## REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'une composition de bitume, caractérisé en ce qu'on mélange à une température comprise entre 140 et 220° C :

- un bitume ayant une pénétration comprise entre 30 et 220;
- un composé organique à insaturation oléfinique répondant à la formule générale suivante :



dans laquelle les radicaux  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  sont soit l'hydrogène, soit le radical méthyle, deux au moins de ces trois radicaux étant le radical méthyle, et R est un radical essentiellement hydrocarboné pouvant comporter des cycles et des fonctions carboxyliques, ledit radical ayant une masse telle que la masse moléculaire du composé organique est comprise entre 300 et 3000;

- du soufre sous une forme non liée chimiquement.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de composé organique à insaturation oléfinique représente entre 5 et 30% en poids de la quantité de bitume et que le soufre ajouté représente de 0,2 à 4% en poids de la masse des deux autres constituants.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé organique à insaturation oléfinique est un polymère oléfinique ayant une masse moléculaire moyenne comprise entre 400 et 2000.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé organique oléfinique est un mélange d'esters d'acides gras ayant de 14 à 18 atomes de carbone et d'alcools supérieurs.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le contact entre les trois constituants du mélange est maintenu au moins 10 h.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le mélange est réalisé en présence d'un gaz inerte.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une composition de bitume.

Les bitumes doivent, pour être mis en œuvre dans leurs diverses applications, notamment comme liants pour enduits superficiels ou bitumes routiers, présenter un certain nombre de qualités mécaniques essentielles. Ces qualités sont déterminées par différents tests, parmi lesquels on peut citer :

- le point de ramollissement — test bille et anneau — selon la norme NF T 66-008;

- le point de fragilité, ou point de Fraas, selon la norme IP 80/53;

- l'adhésivité mesurée par le test de tenue à l'eau d'un bitume selon le mode opératoire établi par le Laboratoire central des ponts et chaussées (« Essai de tenue d'un film de liant en présence d'eau — bitumes — bitumes fluidifiés — bitumes fluxés — goudrons — goudrons composés », juin 1971);

- les caractéristiques rhéologiques par traction, c'est-à-dire la contrainte au seuil (bars), l'allongement au seuil (%), la contrainte à la rupture (bars) et l'allongement à la rupture (%), mesurées selon la norme française NF T 46002. On entend par seuil le passage de l'état élastique à l'état visqueux.

Les bitumes classiques ne répondent en général pas simultanément à toutes ces spécifications et l'on a pensé depuis longtemps à y ajouter des produits, et notamment des polymères, pour améliorer les propriétés mécaniques de ces bitumes. Les polymères ou

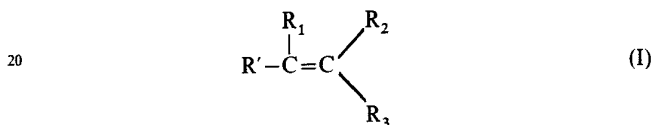
copolymères ajoutés — appelés souvent élastomères — sont des produits à haute masse moléculaire, supérieure à 100 000 en poids.

Ces élastomères améliorent effectivement les propriétés mécaniques des bitumes, mais posent la plupart du temps des problèmes de solubilité qui entraînent des phénomènes de démixtion lors du stockage.

L'invention a pour but de pallier ces inconvénients en proposant, au lieu de mélanger simplement des polymères, de fixer par réaction chimique sur les sites réactifs du bitume des composés organiques à insaturation oléfinique de masse moléculaire relativement élevée, mais nettement inférieure à celles des élastomères indiqués ci-dessus.

Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce qu'on mélange à une température comprise entre 140 et 220° C :

- un bitume ayant une pénétration comprise entre 30 et 220;
- un composé organique à insaturation oléfinique répondant à la formule générale suivante :



dans laquelle les radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  sont soit l'hydrogène, soit le radical méthyle, deux au moins de ces trois radicaux étant le radical méthyle, et R est un radical essentiellement hydrocarboné saturé ou non pouvant comporter des cycles et des fonctions carboxyliques, ledit radical ayant une masse telle que la masse moléculaire du composé organique est comprise entre 300 et 3000;

- du soufre sous une forme non liée chimiquement.

Le composé organique à insaturation oléfinique, généralement liquide, est ajouté en quantité telle qu'elle représente de 5 à 30% en poids de la quantité de bitume.

Le soufre est de préférence ajouté en quantité telle qu'elle représente de 0,2 à 4% en poids de la masse des deux autres constituants.

Tous les bitumes, notamment les asphaltes, naturels et synthétiques, éventuellement soufflés à l'air ou à la vapeur conviennent aux compositions de l'invention. Le choix du degré de pénétration, dans les limites de 30 à 220, dépendra essentiellement de l'application particulière prévue pour la composition. La pénétration est mesurée selon la norme ASTM D 5 52 équivalente à NFT 66004.

Le composé organique qui répond à la formule donnée ci-dessus présente deux caractéristiques essentielles :

- une double liaison placée en bout de chaîne soit en position  $\alpha$  soit en position  $\beta$ , l'un des deux atomes de carbone doublement liés étant porteur d'au moins un radical méthyle; le composé organique peut également comporter une deuxième double liaison placée à l'autre extrémité de la chaîne;

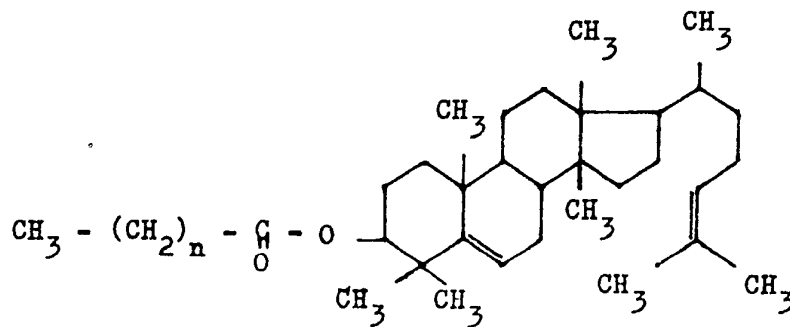
- une masse moléculaire comprise entre 300 et 3000 et de préférence entre 400 et 2000.

Ce composé organique peut être constitué par un polymère ou un copolymère de faible masse moléculaire (oligomère).

Le radical R de la formule générale est alors un radical linéaire éventuellement ramifié si le polymère est un polyisobutène ou un polybutadiène. Il peut également comporter des cycles si le polymère est constitué d'isoprène de pipérylène et de cyclopentadiène, comme les résines de pétrole en  $C_5$ , de méthylstyrène et de vinyltoluène comme les résines de pétrole en  $C_9$ .

Le composé organique à insaturation oléfinique peut également consister en une molécule lourde non polymérique dans laquelle le radical R de la forme est constitué par des structures linéaires et cycliques pouvant comporter des fonctions, notamment la fonction carboxylique. On peut citer, à titre d'exemple de structures de ce genre, les esters d'acides gras — acide oléique, acide palmitique, acide stéarique, etc. — et d'alcools supérieurs tels que lanostérol, cholestérol, isocholestérol, etc. De telles struc-

tures se retrouvent notamment dans la lanoline. On peut schématiser ces structures par la formule générale suivante :



dans laquelle n est compris entre 12 et 16.

Bien entendu, le composé organique à insaturation oléfinique utilisé dans la composition de l'invention est souvent constitué par un mélange de plusieurs composés voisins.

La masse moléculaire à considérer est donc alors la masse moléculaire moyenne du mélange.

Lors du mélange du bitume et du composé organique à insaturation oléfinique, le soufre ajouté joue un rôle de catalyseur dans la fixation du composé organique sur le bitume. Le soufre ne reste pas dans le milieu réactionnel et s'échappe en cours de réaction sous la forme d'hydrogène sulfuré. Le mécanisme d'action du soufre est probablement de nature radicalaire; il est donc essentiel que le soufre soit ajouté sous une forme active dans ce genre de réaction, notamment sous forme de fleur de soufre, de soufre en poudre, de soufre fondu, etc., c'est-à-dire d'une manière générale sous une forme non liée chimiquement.

La réaction est de préférence réalisée à une température à laquelle les différents constituants du mélange sont liquides, c'est-à-dire entre 140 et 220°C et de préférence entre 160 et 210°C.

La durée de la réaction, c'est-à-dire du contact entre les différents constituants du mélange, est essentielle à la réalisation convenable de la fixation du composé organique sur le bitume.

Cette durée sera au minimum égale à 10 h; il n'y a pas de limite supérieure théorique; on peut cependant estimer que, sur le plan pratique, elle ne dépassera pas 20 h.

La réaction sera avantageusement réalisée en présence d'un gaz inerte tel que l'azote ou l'argon. Le gaz sera par exemple bullé au sein de la masse fondue et agitée.

L'invention sera mieux comprise à la lecture des exemples ci-après donnés à titre non limitatif.

#### Exemple 1

A 100 parties d'un bitume Safnyah 80-100, on ajoute 13,4 parties de polyisobutène liquide de masse moléculaire moyenne 1015 et 3,7 parties de fleur de soufre. Le mélange est chauffé à 166°C en atmosphère inerte et sous agitation pendant 13 h. Une réaction chimique se produit au sein du mélange et on détecte un départ d'hydrogène sulfuré.

Les caractéristiques de bitume modifié (B) ainsi obtenu, ainsi que celles du bitume initial (A), sont données dans le tableau I.

#### Exemple 2

On réalise le même traitement que celui décrit dans l'exemple 1 en substituant au polyisobutène 13,4 parties d'une graisse normale constituée par un extrait naturel de suint de mouton, possédant les caractéristiques suivantes :

- masse moléculaire moyenne: 680;
- humidité H<sub>2</sub>O: <1%; dessiccation à l'étuve à 105°C durant 4 h;
- indice d'acide: 4 à 6‰; cette mesure est exprimée par rapport au nombre de milligrammes de KOH nécessaire pour neutraliser l'acidité libre de 1 g de graisse;

— indice de saponification: 90 à 100‰;

— cendres: 0,1-0,3‰;

— cholestérol: 10 à 13%; détermination chromatographique

des stérols contenus dans l'insaponifiable.

Cette graisse normale est un mélange d'esters d'acides gras et d'alcools supérieurs, comme indiqué dans la description.

Les propriétés mécaniques du bitume modifié ainsi obtenu (C) sont indiquées dans le tableau I.

#### Exemple 3

Dans cet exemple comparatif, on reprend l'exemple 1, mais sans introduire le polyisobutène dans le milieu réactionnel. Les caractéristiques du bitume obtenu (D) sont données dans le tableau I.

#### Exemple 4

Dans cet exemple comparatif, on reprend l'exemple 1 en chauffant le milieu réactionnel 15 mn à 166°C au lieu de 13 h. Les caractéristiques du produit obtenu (E) sont données dans le tableau I.

#### Exemple 5

Dans cet exemple comparatif, on reprend l'exemple 1 en omettant d'ajouter le soufre. Les caractéristiques du produit obtenu (F) sont données dans le tableau I.

Les caractéristiques indiquées dans le tableau I ont été mesurées selon les normes indiquées dans la description.

L'analyse des résultats fournis dans ce tableau montre que :

- la fixation au bitume du composé organique à insaturation oléfinique améliore considérablement l'ensemble des propriétés mécaniques du bitume de base (comparaison des bitumes B et C au bitume A);
- l'absence du composé organique — bitume D — entraîne une perte très sensible de la tenue au froid (point de fragilité);
- Une durée de réaction insuffisante — bitume E — entraîne une baisse sensible du point de ramollissement et du seuil maximal de contrainte.
- L'absence de soufre dans le milieu réactionnel montre que le composé organique seul n'a qu'une influence de solvant sur le bitume, sans améliorer ses qualités.

#### Exemples 6 à 11

Dans ces exemples, on a fait varier différents paramètres du procédé de préparation des compositions de bitume selon l'invention: teneur en soufre du mélange, teneur en composé organique à insaturation oléfinique (oligomères), masse moléculaire du polymère, température et durée de la réaction.

Les conditions opératoires des expériences et les principales caractéristiques des bitumes obtenus sont données dans les tableaux II et III (le bitume traité étant celui qui est décrit dans l'exemple 1).

Tableau I

Propriétés	Bitumes	A	B	C	D	E	F
Point de ramollissement (°C)		48	57	51,5	56	44	48
Point de fragilité (°C)		-18	-28	-28,5	-12	-28	-28
Adhésivité passive (%)		<50	25	75	25	25	25
Seuil maximal de contrainte à 20° 500 mm/mn (bars)		0,6	2	1,42	2,3	0,37	0,45
Contrainte à la rupture à 20° 500 mm/mn (bars)		0	0	0,06	0	0	0
Allongement à la rupture à 20° 500 mm/mn (%)		non tractable	250	700	350	600	490
Pénétration à 25°C en 1/10 mm		88	42	—	22	—	—

Tableau II

Exemples	Paramètres	Soufre (%)	Polymère (%)	Masse moléculaire du polymère	Température de réaction (°C)	Durée de réaction (h)
6		2	10	168	150	16
7		4,25	11	455	155	18
8		2,5	11	1250	155	18
9		3,7	13,4	1060	166	22 h 50 mn
10		4,2	14,3	1250	147	17 h 55 mn
11		4,15	9,4	1250	170	17 h 09 mn

Tableau III

Exemples	Caractéristiques	Point de fragilité (°C)	Point de ramollissement (°C)	Intervalle de plasticité*	Pénétration
6		-18	44,5	62,5	—
7		-24	59	83	51
8		-25	63	88	43
9		-25	64	89	36
10		-29	55,5	84,5	—
11		-17,5	70	87,5	—

\* L'intervalle de plasticité est la différence de température existant entre le point de ramollissement et le point de fragilité.

Les résultats des tableaux II et III montrent que, lorsque l'on fait varier les conditions opératoires de préparation des compositions de l'invention dans les limites définies dans le présent brevet, les produits obtenus sont assez voisins les uns des autres, notam-

ment en ce qui concerne l'intervalle de plasticité. Il est à noter, 50 exemple 6, que, si le polymère est de masse moléculaire trop faible, le produit final est de mauvaise qualité, et même moins bon que le bitume d'origine.