



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

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

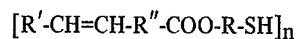
⑪

622 539

<p>⑳ Numéro de la demande: 15126/74</p> <p>㉒ Date de dépôt: 13.11.1974</p> <p>㉓ Priorité(s): 22.11.1973 FR 73 41558</p> <p>㉔ Brevet délivré le: 15.04.1981</p> <p>㉕ Fascicule du brevet publié le: 15.04.1981</p>	<p>㉖ Titulaire(s): Société Nationale Elf Aquitaine (Production), Courbevoie (FR)</p> <p>㉗ Inventeur(s): Jean Baptiste Signouret, Pau (FR) Albert Nicolau, Pau (FR)</p> <p>㉘ Mandataire: Patentanwaltsbüro Eder & Cie., Basel</p>
---	--

⑤④ **Procédé pour améliorer les propriétés rhéologiques d'un hydrocarbure du type asphalt.**

⑤⑦ Le procédé consiste à incorporer un polyester polythiol dérivé d'un polyacide aliphatique, renfermant de 2 à 5 groupes carboxyliques et au moins 15 atomes de carbone dans sa molécule, notamment un polyester polythiol répondant à la formule indiquée à côté où R, R' et R'' signifient



des chaînes hydrocarbonées pouvant porter des doubles liaisons et/ou des substituants et n est surtout égal à 2 ou à 3. En plus, R peut signifier une simple liaison, R, un atome d'hydrogène.

L'incorporation du polyester polythiol est réalisée par simple mélange ou bien par réaction du polyacide aliphatique avec du soufre au sein d'une portion d'hydrocarbure du type asphalt.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour améliorer les propriétés rhéologiques d'un hydrocarbure lourd du type asphalt par incorporation d'un polysulfure organique, formé par l'action du soufre fondu sur un composé portant un groupe thiol (-SH) dans le reste d'alcool d'un ester, caractérisé en ce que ce composé est un polyester polythiol dérivé d'un polyacide aliphatique, renfermant 2 à 5 groupes carboxyliques et au moins 15 atomes de carbone dans sa molécule.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le polyacide du polyester polythiol est en C₁₅ à C₆₆.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polyacide du polyester polythiol est non saturé, sa molécule contenant une à trois doubles liaisons.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le polyacide est un oligomère d'un acide non saturé en C₃ à C₂₄ et plus particulièrement en C₁₁ à C₁₈, le degré de polymérisation de cet acide monomère ne dépasse pas 10, et est généralement de 2 ou 3.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le polyacide est un dimère ou trimère d'un acide gras non saturé, de la série des acides oléique, élaïdique, linoléique, linoléique et ricinoléique.

6. Procédé suivant une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polysulfure, formé à partir du polyester polythiol, renferme 1 à 10 atomes de soufre par groupe carboxylique présent.

7. Procédé suivant une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la proportion de polysulfure est de 1,7 à 34% en poids de l'hydrocarbure lourd.

8. Procédé suivant une des revendications 1 à 6, appliqué à du bitume pour routes, en vue d'améliorer la stabilité de compositions du bitume avec des cailloux et graviers, caractérisé en ce que la proportion de polysulfure est de 0,2 à 7% en poids du bitume.

9. Procédé suivant une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la transformation du polyester polythiol en polysulfure, par réaction avec du soufre, est réalisée par chauffage au sein d'une portion d'hydrocarbure lourd du type asphalt.

La présente invention concerne un procédé pour améliorer les propriétés rhéologiques d'un hydrocarbure du type asphalt par incorporation d'un polysulfure organique formé par l'action du soufre fondu sur un composé portant un groupe thiol (-SH) dans le reste d'alcool d'un ester. Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que ce composé est un polyester polythiol dérivé d'un polyacide aliphatique, renfermant 2 à 5 groupes carboxyliques et au moins 15 atomes de carbone dans sa molécule.

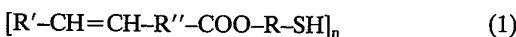
Les acides, pouvant entrer dans la composition des polyesters soufrés, sont des acides aliphatiques saturés ou non saturés, portant au moins deux fonctions carboxyliques, et généralement 2 à 5 groupes -COOH, le nombre total d'atomes de carbone du polyacide étant d'au moins 15. De préférence, les polyacides utilisés sont en C₁₅ à C₆₆. Ils peuvent être constitués par des acides à longue chaîne, obtenus par l'oxydation ménagée de paraffines ou/et oléfines. Ainsi peut-on employer par exemple les acides tétradécane dicarboxyliques et tétracarboxyliques, hexadécane-dicarboxyliques, tricarboxyliques ou tétra-carboxylique; d'autres exemples sont des acides di, tri, tétra, ou penta-carboxyliques dérivés des octadécane, eicosane, tri-acontane, nonadécane-dicarboxyliques, tétracosane-dicarboxyliques, tri-carboxyliques, tétracarboxyliques, ou/et penta-carboxyliques, hexadécène-dicarboxylique, octadécadiènes dicarboxyliques, octadécatriènes tricarboxyliques, etc.

Une classe de polyacides, qui se rangent dans la série sus-

indiquée, est constituée par des oligomères d'acides aliphatiques non saturés. Ces polyacides peuvent dériver des différents acides éthyléniques monomères pouvant contenir jusqu'à 30 atomes de carbone ou davantage.

Pour les utilisations pratiques, conviennent particulièrement les polyesters-polythiols à base d'oligomères des acides gras, non saturés, en C₆ à C₂₄ et surtout en C₁₁ à C₁₈. Les acides monomères, entrant dans la composition de ces polyesters polythiols, doivent contenir au moins une double liaison, mais ils peuvent avantageusement en comporter plusieurs, comme c'est, par exemple, le cas des acides linoléique (octadécadiène-carboxylique) ou linoléique (octadécatriène-carboxylique). D'autre part, ces acides peuvent porter d'autres groupements, tels que nitrile, sulfo etc. et, plus particulièrement, -OH, comme par exemple dans l'acide ricinoléique.

Les polyesters polythiols, non saturés, de cette classe particulière correspondent à la formule générale:

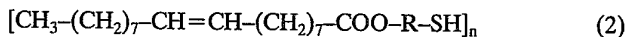


dans laquelle R est un radical alkylène, le plus souvent en C₁ à C₁₂ et surtout en C₂ à C₆; R' est un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée aliphatique, pouvant renfermer une ou plusieurs doubles liaisons et, éventuellement, des substituants du type sulfo, nitrile, hydroxy, etc.; R'' est une chaîne alkénylique pouvant porter, comme R', des doubles liaisons ou/et des substituants, mais R'' peut ne pas exister; le degré de polymérisation n est en général faible, ne dépassant pas 10 ou mieux n'excédant pas 6; le plus souvent n est égal à 2 ou à 3, c'est-à-dire que le polyester-polythiol est un dimère ou un trimère de l'ester thiol unitaire, représenté dans les parenthèses de la formule (1).

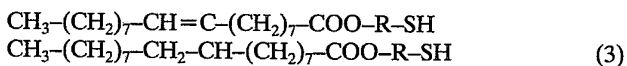
Les chaînes hydrocarbonées R' ou/et R'' peuvent former des cycles, dans la molécule de l'oligomère, comme admis actuellement pour le dimère de l'acide linoléique par exemple (Journ. Amer. Org. Chem. Soc. - Décembre 1962 - vol. 39 - page 535).

Ainsi qu'indiqué plus haut en d'autres termes, le groupe acide unitaire R'-CH=CH-R''-COO, dans la formule (1) renferme en général jusqu'à 30 atomes de carbone, mais surtout 6 à 24 et de préférence 11 à 18.

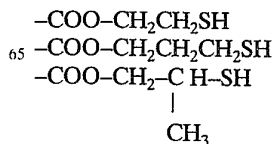
Des produits particulièrement utiles, et à la fois aisément accessibles industriellement, dérivent des divers acides gras naturels, surtout en C₁₈, notamment acides oléique, élaïdique, linoléique, linoléique, ricinoléique, etc. A titre d'exemple, pour l'acide oléique, c'est-à-dire acide octadécène-8-carboxylique-1, R' est CH₃-(CH₂)₇, la formule globale étant ainsi:

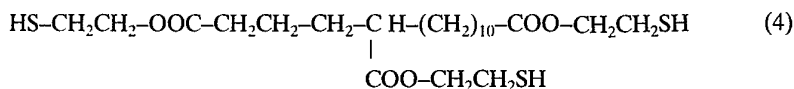
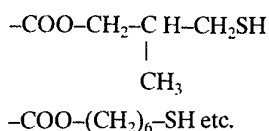


Dans le cas du dimère (n=2), la structure du diester dithiol correspondant peut s'écrire:



Le groupe hydrocarboné R, reliant le carboxyle à la fonction thiol (-SH), peut être linéaire ou ramifié, par exemple éthényle, propényle, iso-propényle, butényle, iso-butényle, hexényle, octényle, iso-octényle etc. Ainsi, par exemple, les groupements terminaux -COO-R-SH des oligomères suivant l'invention peuvent être:





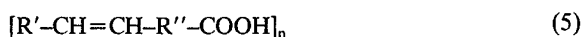
dans le cas d'un triester d'éthylène thiol d'un acide heptadécane tricarboxylique.

Les polyesters-polythiols se combinent facilement avec du soufre élémentaire, pour donner des polysulfures correspondants, utiles en tant que plastifiants de diverses matières, en particulier du bitume, dont ils améliorent la cohésivité et l'adhésivité vis-à-vis des charges minérales, notamment du gravier. Ces polysulfures ont une composition similaire à celle des polyesters-polythiols décrits plus haut, dans lesquels l'hydrogène des groupes -SH a réagi avec le soufre ajouté, pour donner de l'H₂S et des groupements polysulfures, suivant la réaction bien connue de formation de ces derniers. Les polysulfures obtenus ont une structure variable selon la température à laquelle est effectuée l'opération, et suivant la quantité de soufre utilisé. Ainsi, la teneur en S de ces polysulfures est de 1 à 10 atomes de S par groupe carboxylique -COO présent dans la molécule, ce qui correspond à des polysulfures de rang 2 à 20 en S. Les produits les plus courants contiennent 2 à 6 atomes de S par groupe carboxylique.

Un procédé utilisable pour la production des polyesters-polythiols, décrits plus haut, consiste à estérifier, au moyen d'un mercapto-alcanol, le polyacide aliphatique choisi. L'opération peut être réalisée au sein d'un liquide, tel que benzène par exemple, donnant un mélange azéotropique avec l'eau formée par l'estérification; l'eau est ainsi éliminée par distillation, au fur et à mesure de la formation du polyester.

Selon la nature des polyacides et celle des mercapto-alcanols employés, la température de l'estérification peut varier, mais elle est généralement de l'ordre de 50° à 150° C, et de préférence de 70° à 100° C. Comme dans d'autres estérifications, il est avantageux d'ajouter un catalyseur acide, en particulier un acide aryl-sulfonique.

Les divers oligomères d'acides utilisables peuvent être représentés globalement par la formule:



dans laquelle R', R'' et n ont les mêmes significations que plus haut, à propos de la formule (1).

On trouve actuellement, dans le commerce, des oligomères - principalement dimères et trimères - d'acides gras non saturés, surtout en C₁₈, qui conviennent parfaitement à la réalisation de la présente invention. Ce sont par exemple les polyacides vendus sous la dénomination «EMPOL» par la Société Unilever-Emery N.V. de Gouda (Hollande). De tels oligomères d'acides gras insaturés sont également décrits par Norman O.V. SONNTAG dans «INTERSCIENCE» vol. 5 sous le titre «Fatty Acids» aux pages 3572-3580.

Quant aux mercapto-alcanols, on peut employer divers composés HO-R-SH dont le groupe R est défini plus haut, à propos de la formule (1) et dans la paragraphe succédant à la formule (3). Ainsi, peut-on estérifier le polyacide non saturé au moyen de mercapto-éthanol, mercapto-propanol (ou isopropanol), mercapto-butanol (ou isobutanol), mercapto-octanols, etc. Le mercapto-éthanol est particulièrement intéressant.

D'ailleurs plusieurs mercapto-alcanols différents peuvent être employés conjointement, pour former des polyesters-polythiols non saturés, mixtes. De même, peut-on avoir intérêt à utiliser des co-oligomères de différents acides monomères,

En ce qui concerne les polyesters-polythiols obtenus à partir des polyacides monomères, leur structure est analogue à celle des oligomères. On a par exemple:

comme c'est le cas du co-dimère oléique-linoléique décrit par J.C. COWAN dans le vol. 39 de Journ. Am. Org. Chem. Soc. (Déc. 1962) précité, page 537.

La transformation des polyester-polythiols en polyesters-polysulfures peut être effectuée par chauffage avec du soufre élémentaire. Bien que cette opération puisse avoir lieu dans un domaine de température assez large, notamment entre 50° et 250° C, elle est, de préférence, réalisée au-dessus du point de fusion du soufre, notamment entre 120° et 200° C. Lorsque les polyester-polythiols dérivent des acides gras non saturés, en C₁₁ à C₂₄, en particulier en C₁₈, leur sulfuration se fait avantageusement entre 150° et 200° C. Comme dans d'autres sulfurations de composés organiques, il est recommandable d'incorporer au mélange réactionnel un catalyseur approprié; de tels catalyseurs, connus en soi, sont par exemple des dérivés de la guanidine, notamment diphenyl-guanidine ou autre.

Les polysulfures décrits plus haut sont utilisés, selon l'invention, pour améliorer les propriétés rhéologiques d'un hydrocarbure lourd, du type asphalte.

Une application fort utile de ces produits est la production de revêtement, mastics, joints et articles similaires, à base de matières hydrocarbonées du type asphalte, goudron, brai, bitume, etc. On peut employer une faible addition de ces polyesters-polysulfures, par exemple de 0,2 à 7% en poids, pour améliorer très sensiblement les propriétés rhéologiques, mécaniques et therminiques de tels revêtements.

Ce sont surtout les polyesters-polysulfures, décrits plus haut, notamment ceux qui sont obtenus à partir des acides dimères et trimères d'acides gras non saturés, appelés «Empol», qui conviennent particulièrement bien comme adjuvant de compositions bitumineuses; ils présentent un caractère élastomérique dû aux trimères, contenus dans ces acides, que ont joué le rôle de réticulant. Ce mélange d'acides dimères et trimères, facilement disponible dans le commerce, est donc particulièrement intéressant, puisqu'on n'a pas besoin d'ajouter un réticulant supplémentaire dans le milieu bitumineux.

Les polyesters-polysulfures en question confèrent notamment au bitume une souplesse considérablement accrue, permettant le pliage sans cassure à -50° C; d'autre part, ils améliorent la cohésion, la résistance au choc et l'adhésivité. Ces produits présentent également l'avantage de ne pas cristalliser au sein des compositions bitumineuses. Bien que les polyester-polythiols décrits, eux-mêmes, puissent servir d'adjuvants aux compositions bitumineuses, leur principale utilité est de servir de matière de départ à la préparation des polysulfures correspondants.

Exemple

a) Préparation d'oligomère polyester-polythiol insaturé

La préparation est effectuée à partir d'un mélange d'oligomères d'acides gras en C₁₈, connu dans le commerce sous la dénomination EMPOL 1024 (Société UNILEVER-EMERY N.V.); ce produit contient, en poids, 81% de dimère d'acide aliphatique insaturé à 18 atomes de carbone, le dimère étant ainsi en C₃₆; les 19% restants sont constitués par le trimère correspondant (soit C₅₄); il n'y a que des traces d'acide monomère; l'indice d'acide est de 195; poids moléculaire moyen 620.

1140 g de ces oligomères (1,83 moles) sont mélangés avec 312 g de mercapto-éthanol (4 moles) dans 1500 ml de benzène contenant 10 g d'acide benzène-sulfonique comme catalyseur de l'estérification. Le mélange est placé dans un réacteur de 4 litres, muni d'un agitateur et d'un réfrigérant descendant, pour la distillation du mélange azéotrope que forme le benzène avec l'eau provenant de l'estérification.

On chauffe le contenu du ballon pendant 6 heures, en faisant distiller le mélange/azéotrope benzène-eau au fur et à mesure de sa formation. On recueille ainsi 72 g d'eau éliminée (4 moles).

Le produit, restant dans le réacteur, est lavé deux fois avec 1 litre d'eau, après quoi le benzène résiduel est éliminé par distillation.

On obtient ainsi 1280 g d'oligomère polyester-polythiol insaturé aux caractéristiques suivantes:

indice d'acide	16	SH%	7,9
indice d'iode	91	S%	8,7
indice de saponification	202		

L'analyse montre que 88,5% du soufre total, présent, se trouve sous la forme de groupe thiol (-SH).

b) Préparation de polyester polysulfure insaturé.

A 1000 g de polyester polythiol non saturé, obtenu à la manière décrite dans l'exemple 1, on ajoute 150 g de fleur de soufre, et l'on chauffe le mélange à 180° C sous agitation, jusqu'à cessation de dégagement de H₂S, soit durant 2 heures. On obtient 1110 g de produit.

La masse élastomère, ainsi obtenue, présente les caractéristiques suivantes:

SH%	voisin de 0
S %	17,9%
soit 1,97 atomes S par groupe -COO	
température de transition vitreuse	-60° C

c) Préparation d'un concentré de polysulfure dans du bitume.

Une préparation analogue à celle selon b) est effectuée au sein d'une certaine quantité de bitume, de façon à obtenir un concentré de polysulfure, en vue de son addition à des masses de bitume pour revêtement routier.

Pour cela, 300 g de polyester polythiol insaturé, de l'exemple 1, sont introduits, avec 50 g de soufre, dans 650 g de bitume de pénétration 80/100; on y ajoute 1 g de diphényl-guanidine, accélérateur de la sulfuration. Le tout est chauffé 180° ± 5° C pendant 2 heures, sous agitation. Le dégagement de H₂S ayant alors fortement diminué, on refroidit le produit à la température ambiante; il se présente sous la forme d'une masse viscoélastique, soluble dans du bitume, du goudron, ainsi que dans les solvants aromatiques chlorés. Cette masse est constituée par une solution de polyester-polysulfure dans du bitume, renfermant en poids 34% de polysulfure avec 66% de bitume; elle présente une température de transition vitreuse T_g de -58° C.

La stabilité thermique de ce produit est déterminée par chauffage à 200° C pendant 3 heures: la perte de poids, à la suite de cet essai, est négligeable. On a donc une stabilité meilleure

même qu'avec les bons adjuvants à base de polysulfures, décrits dans les brevets français n° 69 10935 et 70 41788.

d) Influence du polyester-polysulfure sur la température de transition vitreuse (T_g)

Sur une série d'échantillons, formés par la dilution du concentré à 34% obtenu selon c) dans des quantités variables de bitume frais de pénétration 80/100, on a déterminé les T_g à la manière connue, les résultats suivants ont été obtenus:

% en poids de polysulfure dans le bitume	34	13,6	10,2	6,8	1,70
T _g ° C	-58	-45	-35	-34	-22

On peut voir que l'addition au bitume même d'une faible proportion de polysulfure, suivant l'invention, permet d'abaisser très sensiblement la température de transition vitreuse, qui donne indirectement la mesure de la résistance au pliage.

e) Application à des compositions d'agrégats, avec du bitume

Le concentré de polysulfure obtenu selon c) est utilisé pour la préparation d'une composition de 100 parties de cailloux et graviers («agrégat Vignat») avec 6,6 parties de bitume de pénétration 80/100. Ce dernier contient 6,8% de polysulfure décrit sous b). Des éprouvettes de cette composition sont soumises aux déterminations de la stabilité, par les méthodes de Duriez et de Brésilien, connues, décrites en particulier dans la publication n° 2 036 843 du brevet français n° 69 10935, pages 7 et 8, et dans «Nouveau Traité de Matériaux de Construction» tome III - DUNOD 1962, p. 681.

Des éprouvettes similaires, dont le bitume cependant ne contient aucun adjuvant, sont soumises aux mêmes essais.

On trouve les résultats suivants:

	Stabilité DURIEZ	1 mm kg/cm ²			Composition au bitume sans adjuvant		
		Composition suivant l'invention	0° C	18° C	50° C	0° C	18° C
40 Immédiate		168	110	12	121	62	10,6
Après 7 jours		198	133	14	135	67	12,6
Après 7 jours avec imbibition		207	140	14,5	127	59	5,8
45 Stabilité Brésilien	1mm kg	Composition suivant l'invention			Composition au bitume sans adjuvant		
50 Immédiate		3053	2000	138	2300	1250	116
Après 7 jours		3567	2310	142	2670	1425	183
Après 7 jours avec imbibition		4133	2780	189	2620	1250	101

On peut voir qu'à températures égales les stabilités des agrégats contenant du polysulfure suivant l'invention sont considérablement supérieures à celles des agrégats bitumineux similaires, sans adjuvants.