

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale

WO 2011/013073 A1

PCT

(43) Date de la publication internationale  
3 février 2011 (03.02.2011)

(51) Classification internationale des brevets :  
C08J 3/24 (2006.01) C08L 95/00 (2006.01)  
C08J 3/22 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/IB2010/053420

(22) Date de dépôt international :  
28 juillet 2010 (28.07.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
09/03729 29 juillet 2009 (29.07.2009) FR

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

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :  
DREESSEN, Sylvia [DE/FR]; 76 rue de la Charrière, F-69360 Solaize (FR). CHAMINAND, Julien [FR/FR]; 167A avenue Roger Salengro, F-69120 Vaulx en Velin (FR). MESNIL, Jean-Pierre [FR/FR]; 58 rue de la Pagère, F-69500 Bron (FR).

(74) Mandataires : POCHART, François et al.; Cabinet HIRSCH-POCHART & ASSOCIES, 58 avenue Marceau, F-75008 Paris (FR).

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

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

## Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

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

## Publiée :

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

(54) Title : METHOD FOR PREPARING CURED ASPHALT/POLYMER COMPOSITIONS WITHOUT A CURING AGENT

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSITIONS BITUME/POLYMERÉE RETICULEES SANS AGENT RETICULANT

(57) Abstract : The invention relates to a method for preparing cured asphalt/polymer compositions without a curing agent, comprising contacting, optionally while agitating, at a temperature of 180°C to 220°C for a duration of 4 to 48 hours, at least one bitumen and at least one polymer composition including at least 80 wt %, relative to the weight of the polymer composition, of a diblock copolymer, of an aromatic monovinyl hydrocarbon block, and of a conjugated diene block, having a molecular weight of more than or equal to 80000 g/mol<sup>-1</sup> and a conjugated diene double bond unit content 1-2 of greater than or equal to 15 wt % relative to the total weight of the conjugated diene.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées sans agent réticulant, dans lequel on met en contact, éventuellement sous agitation, à une température entre 180°C et 220°C, pendant une durée de 4 heures à 48 heures, au moins un bitume et au moins une composition polymérique comprenant au moins 80% en masse, par rapport à la masse de la composition polymérique, d'un copolymère dérivé d'un bloc hydrocarbure monovinyle aromatique et d'un bloc diène conjugué ayant une masse moléculaire supérieure ou égale à 80 000 g.mol<sup>-1</sup> et une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué supérieure ou égale à 15% en masse par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué.

**PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSITIONS BITUME/POLYMERÉE**  
**RETICULEES SANS AGENT RETICULANT**

**DOMAINE TECHNIQUE**

5 La présente invention appartient au domaine des bitumes, en particulier au domaine des compositions bitume/polymère.

La présente invention concerne un procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées en l'absence d'un agent réticulant. La présente invention concerne également les compositions bitume/polymère réticulées susceptibles d'être 10 obtenues par ledit procédé. L'invention concerne en outre l'utilisation d'un polymère pour réticuler en l'absence de tout agent réticulant des compositions bitume/polymère. L'invention concerne enfin un procédé de préparation de solutions-mères réticulées ou non réticulées concentrées en polymère, lesdites 15 solutions-mères réticulées ou non réticulées étant ensuite diluées avec du bitume pour fournir des compositions bitume/polymère réticulées.

**ART ANTERIEUR**

L'utilisation du bitume dans la fabrication de matériaux pour applications routières et industrielles est connue de longue date : le bitume est le principal liant hydrocarboné utilisé dans le domaine de la construction routière ou du génie civil.

20 Pour pouvoir être utilisé comme liant dans ces différentes applications, un bitume doit présenter certaines propriétés chimiques, physiques et mécaniques. Il est bien connu que les propriétés des bitumes purs peuvent être modifiées par l'addition de polymères. On peut citer par exemple, l'addition de copolymères de monovinyl aromatique et de diène conjugué, tels que les copolymères de styrène et de butadiène. 25 Il est également bien connu que la résistance aux sollicitations mécaniques et thermiques, les performances rhéologiques, élastiques et mécaniques des compositions bitume/polymère, sont nettement améliorées lorsque des polymères de monovinyl aromatique et de diène conjugué, tels que les copolymères de styrène et de butadiène, sont réticulés à l'aide d'agents réticulants à base de soufre.

30 Lors de la préparation des compositions bitume/polymère réticulées au soufre, l'ajout de soufre peut entraîner des émissions d'hydrogène sulfuré (encore appelé sulfure d'hydrogène ou H<sub>2</sub>S). L'hydrogène sulfuré est un gaz incolore, assez毒ique, qui présente de plus une odeur caractéristique, et ce à très basse concentration. Les émissions d'hydrogène sulfuré peuvent donc être gênantes, notamment pour les 35 personnes qui préparent les compositions bitume/polymère réticulées à l'aide d'agents réticulants à base de soufre.

Il serait donc souhaitable, notamment pour le confort et la sécurité des travailleurs, de trouver un procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées alternatif, ne mettant pas en œuvre d'agents réticulants à base de soufre.

Ainsi, la demande WO2007/058994 décrit un procédé de préparation de 5 compositions bitume/polymère sans agent réticulant. Le procédé met en œuvre à une température entre 185°C et 221°C, pendant 4 à 30 heures, au moins un bitume et au moins une composition de polymères bloc comprenant :

- (i) un copolymère dibloc comprenant un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et un bloc diène conjugué, ayant une masse moléculaire entre 30 000 et 78 000 et une 10 teneur en vinyl de 35 à 80%, par rapport à la quantité de motifs diène conjugué,
- (ii) éventuellement un ou plusieurs copolymères bloc comprenant au moins deux blocs monovinyl aromatique et au moins un bloc diène conjugué, le polymère bloc étant choisi parmi les copolymères linéaires tribloc ayant une masse moléculaire qui est 1,5 à 3 fois celle du copolymère dibloc (i), les copolymères bloc branchés ayant 15 une masse moléculaire qui est 1,5 à 9 fois celle du copolymère dibloc (i), seuls ou en mélange, chaque copolymère bloc ayant une teneur en vinyl de 35 à 80%, par rapport à la quantité de motifs diène conjugué, le ratio entre (i) et (ii) étant supérieur à 1:1.

La demande WO2008/137394, quant à elle, décrit un procédé de préparation de compositions bitume/polymère sans agent réticulant. Le procédé met en œuvre à 20 une température entre 160°C et 221°C, pendant 2 à 30 heures, au moins un bitume et au moins une composition de polymères bloc comprenant :

- un copolymère bloc de formule S-B1-B2 avec S un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique ayant une masse moléculaire entre 10 000 et 25 000, B1 un bloc polybutadiène ayant une teneur en vinyl inférieure à 15%, B2 un bloc polybutadiène 25 ayant une teneur en vinyl supérieure à 25%, avec un ratio massique entre B1 et B2 égal ou supérieur à 1:1, le copolymère bloc S-B1-B2 ayant une masse moléculaire de 40 000 à 200 000 et,
- éventuellement un ou plusieurs copolymères bloc de formule  $(S-B1-B2)_nX$  avec S un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique ayant une masse moléculaire entre 30 10 000 et 25 000, B1 un bloc polybutadiène ayant une teneur en vinyl inférieure à 15%, B2 un bloc polybutadiène ayant une teneur en vinyl supérieure à 25%, n un entier de 2 à 6, X un résidu d'agent de couplage, le copolymère bloc  $(S-B1-B2)_nX$  ayant une masse moléculaire 1,5 à 6,0 fois celle du copolymère bloc S-B1-B2, le ratio entre S-B1-B2 et  $(S-B1-B2)_nX$  étant supérieur à 1:1.

35 Dans le brevet EP0728814, des compositions bitumineuses comprenant un composant bitumineux et une composition de copolymère bloc de styrène/butadiène sont décrites. La composition de copolymère bloc de styrène/butadiène a une teneur en vinyl d'au moins 25% en poids par rapport à la teneur en butadiène totale, une

teneur en dibloc de styrène/butadiène de 25% en poids ou moins et tout copolymère dibloc de styrène/butadiène non couplé a un poids moléculaire qui se situe dans la gamme de 100 000 à 170 000. Pour préparer ces compositions bitumineuses, le composant bitumineux et la composition de copolymère bloc sont chauffés à 180°C, 5 sous agitation, pendant 60 minutes. Dans ce brevet les compositions bitume/polymère ne sont donc pas réticulées.

De même dans le brevet EP0850277, des compositions bitumineuses comprenant un composant bitumineux et une composition de copolymère bloc sont décrites. La composition de copolymère bloc comprend au moins un composant 10 choisi parmi les copolymères triblocs linéaires, les copolymères blocs multibranchés et les copolymères diblocs à base de styrène et de butadiène, la teneur en vinyl de la composition de copolymère bloc étant d'au moins 25% en poids, par rapport à la teneur en diène totale, et tout copolymère dibloc non couplé ayant un poids moléculaire allant de 60 000 à 100 000. Pour préparer ces compositions bitumineuses, 15 le composant bitumineux et la composition de copolymère bloc sont chauffés à 180°C, sous agitation, pendant 60 minutes. Dans ce brevet les compositions bitume/polymère ne sont donc pas réticulées.

Enfin, le brevet EP0907686 de la société demanderesse décrit un procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées comprenant deux étapes. 20 Dans une première étape, une composition bitume/polymère non réticulée est préparée par mise en contact à des températures comprises entre 100°C et 230°C, en particulier à 175°C, et sous agitation pendant au moins 10 minutes, généralement de l'ordre de quelques dizaines de minutes à quelques heures, en particulier pendant 2,5 heures, d'un bitume et d'un copolymère de styrène et de butadiène possédant une 25 proportion de motifs à double liaison 1,2 issus du butadiène comprise entre 12% et 50% en poids dudit copolymère. Dans une deuxième étape, on incorpore un agent réticulant tel qu'un agent de couplage donneur de soufre pour réticuler la composition bitume/polymère non réticulée. Dans cette deuxième étape, on opère par mise en contact à des températures comprises entre 100°C et 230°C, en particulier à 30 175°C, et sous agitation pendant au moins 10 minutes, en particulier pendant 3 heures, de la composition bitume/polymère non réticulée obtenue à la première étape et d'un agent de couplage donneur de soufre.

## RESUME DE L'INVENTION

Dans ces circonstances, le but de la présente invention est de proposer un 35 nouveau procédé de réticulation ne mettant pas en œuvre d'agent réticulant, et permettant l'obtention de compositions bitume/polymère réticulées qui présentent des propriétés mécaniques et rhéologiques renforcées, notamment au niveau de leur consistance, et/ou de leur susceptibilité thermique, et/ou de leur retour élastique et/ou

de leur propriétés en traction et/ou de leur cohésion et/ou de leur rigidité selon les spécifications Superpave et/ou de leur stabilité au stockage. D'autres caractéristiques telles que la résistance au vieillissement ou aux hydrocarbures, le comportement à basse température pourront aussi être améliorées. De même, pour les enrobés obtenus 5 à partir des compositions bitume/polymère réticulées selon l'invention, l'objectif est d'améliorer leur comportement en fatigue et/ou leur résistance à l'orniérage et/ou leur résistance à la fissuration thermique.

La société demanderesse a mis au point un nouveau procédé de réticulation de compositions bitume/polymère en l'absence de tout agent réticulant mettant en 10 œuvre, éventuellement sous agitation, à une température comprise entre 180°C et 220°C, pendant une durée de 4 heures à 48 heures, au moins un bitume et au moins une composition polymérique comprenant au moins 80% en masse, par rapport à la masse de la composition polymérique, d'un copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué ayant une masse 15 moléculaire supérieure ou égale à 80 000 g.mol<sup>-1</sup> et une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué supérieure ou égale à 15% en masse, par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué.

#### BREVE DESCRIPTION

L'invention concerne un procédé de préparation de compositions 20 bitume/polymère réticulées sans agent réticulant, dans lequel on met en contact, éventuellement sous agitation, à une température entre 180°C et 220°C, pendant une durée de 4 heures à 48 heures, au moins un bitume et au moins une composition polymérique comprenant au moins 80% en masse, par rapport à la masse de la composition polymérique, d'un copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure 25 monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué ayant une masse moléculaire supérieure ou égale à 80 000 g.mol<sup>-1</sup> et une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué supérieure ou égale à 15% en masse, par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué.

De préférence, le copolymère diséquencé a une teneur en motifs à doubles 30 liaisons 1-2 issus du butadiène comprise entre 15% et 30% en masse par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué.

De préférence, la masse moléculaire du copolymère diséquencé est supérieure ou égale à 90 000 g.mol<sup>-1</sup>, de préférence supérieure ou égale à 100 000 g.mol<sup>-1</sup>, plus préférentiellement supérieure ou égale à 110 000 g.mol<sup>-1</sup>, encore plus 35 préférentiellement supérieure ou égale à 120 000 g.mol<sup>-1</sup>.

De préférence, la durée est de 6 heures à 30 heures, de préférence de 8 heures à 24 heures, plus préférentiellement de 10 heures à 20 heures, encore plus préférentiellement de 12 heures à 16 heures.

De préférence, la température est comprise entre 185°C et 215°C, de préférence entre 190°C et 210°C, plus préférentiellement entre 195°C et 205°C.

De préférence, la composition bitume/polymère réticulée ainsi obtenue a une élongation maximale, selon la norme NF EN 13587, supérieure ou égale à 400%, de 5 préférence supérieure ou égale à 500%, plus préférentiellement supérieure ou égale à 600%, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 700%.

De préférence, la composition bitume/polymère réticulée ainsi obtenue a une contrainte à l'élongation maximale, selon la norme NF EN 13587, supérieure ou égale à 0,4 MPa, de préférence supérieure ou égale à 0,6 MPa, plus 10 préférentiellement supérieure ou égale à 0,8 MPa, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 1,2 MPa.

De préférence, la composition bitume/polymère réticulée ainsi obtenue a une énergie conventionnelle à 400% d'élongation, selon la norme NF EN 13587, supérieure ou égale à 3 J/cm<sup>2</sup>, de préférence supérieure ou égale à 5 J/cm<sup>2</sup>, plus 15 préférentiellement supérieure ou égale à 10 J/cm<sup>2</sup>, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 15 J/cm<sup>2</sup>.

De préférence, la teneur en hydrocarbure monovinyl aromatique du copolymère diséquencé est comprise entre 20% et 50% en masse par rapport à la masse dudit copolymère.

20 De préférence, le copolymère diséquencé comprend une charnière statistique, la teneur en hydrocarbure monovinyl aromatique sous forme de bloc étant comprise entre 15% et 30% en masse par rapport à la masse dudit copolymère et la teneur en hydrocarbure monovinyl aromatique dans la charnière statistique étant comprise entre 5% et 20% en masse par rapport à la masse dudit copolymère.

25 De préférence, l'hydrocarbure monovinyl aromatique est le styrène et le diène conjugué est le butadiène.

De préférence, la composition polymérique comprend au moins 85% en 30 masse de copolymère diséquencé, par rapport à la masse de la composition polymérique, de préférence au moins 90% en masse, plus préférentiellement au moins 95% en masse, encore plus préférentiellement au moins 98% en masse.

De préférence, la quantité de composition polymérique est comprise entre 1% et 30% en masse, par rapport à la masse de la composition bitume/polymère, de préférence entre 2% et 20%, plus préférentiellement entre 5% et 10%.

35 L'invention concerne également, la composition bitume/polymère réticulée sans agent réticulant susceptible d'être obtenue par le procédé tel que défini ci-dessus.

L'invention concerne aussi l'utilisation d'une composition polymérique comprenant au moins 80% en masse, par rapport à la masse de la composition polymérique, d'un copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl

aromatique et d'un bloc diène conjugué ayant une masse moléculaire supérieure ou égale à 80 000 g.mol<sup>-1</sup> et une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué supérieure ou égale à 15% en masse par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué, dans un bitume pour réticuler sans agent réticulant ladite 5 composition bitume/polymère.

L'invention concerne en outre, un procédé de préparation d'une solution-mère réticulée sans agent réticulant, dans lequel on met en contact, éventuellement sous agitation, à une température entre 180°C et 220°C, pendant une durée de 4 heures à 48 heures, au moins une huile, éventuellement au moins un bitume, et au 10 moins une composition polymérique comprenant au moins 80% en masse, par rapport à la masse de la composition polymérique, d'un copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué ayant une masse moléculaire supérieure ou égale à 80 000 g.mol<sup>-1</sup> et une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué supérieure ou égale à 15% en masse par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué. 15

De préférence, le procédé de préparation d'une solution-mère réticulée sans agent réticulant, a les caractéristiques de durée et de température définies ci-dessus pour le procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées sans agent réticulant.

L'invention concerne en outre, un procédé de préparation d'une solution-mère non réticulée, dans lequel on met en contact, éventuellement sous agitation, à une température entre 120°C et 160°C, pendant une durée de 15 minutes à 4 heures, au moins une huile, éventuellement au moins un bitume, et au moins une composition polymérique comprenant au moins 80% en masse, par rapport à la 20 masse de la composition polymérique, d'un copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué ayant une masse moléculaire supérieure ou égale à 80 000 g.mol<sup>-1</sup> et une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué supérieure ou égale à 15% en masse par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué. 25

De préférence, l'huile est une huile d'origine pétrolière ou une huile d'origine végétale.

De préférence, le procédé de préparation d'une solution-mère réticulée ou non réticulée met en œuvre un copolymère diséquencé qui a les caractéristiques définies ci-dessus en termes de teneur en motifs à double liaisons 1-2 issus du diène 30 conjugué, de masse moléculaire, de teneur en hydrocarbure monovinyl aromatique, de teneur en hydrocarbure monovinyl aromatique en présence d'une charnière statistique, de nature chimique de l'hydrocarbure monovinyl aromatique et du diène conjugué.

5 De préférence, la composition polymérique utilisée dans le procédé de préparation d'une solution-mère réticulée ou non réticulée comprend au moins 85% en masse de copolymère diséquencé, par rapport à la masse de la composition polymérique, de préférence au moins 90% en masse, plus préférentiellement au moins 95% en masse, encore plus préférentiellement au moins 98% en masse.

De préférence, la quantité de composition polymérique utilisée dans le procédé de préparation d'une solution-mère réticulée ou non réticulée est comprise entre 5% et 50% en masse, par rapport à la masse de la solution-mère, de préférence entre 10% et 40%, plus préférentiellement entre 20% et 30%.

10 L'invention concerne aussi une solution-mère réticulée sans agent réticulant susceptible d'être obtenue par le procédé de préparation tel que défini ci-dessus.

L'invention concerne aussi une solution-mère non réticulée susceptible d'être obtenue par le procédé de préparation tel que défini ci-dessus.

15 L'invention concerne aussi un procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées sans agent réticulant par dilution de la solution-mère réticulée sans agent réticulant telle que définie ci-dessus, dans au moins un bitume, à une température comprise entre 160°C et 220°C, éventuellement sous agitation, pendant une durée de 15 minutes à 4 heures.

20 L'invention concerne aussi un procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées sans agent réticulant par dilution de la solution-mère non réticulée telle que définie ci-dessus, dans au moins un bitume, à une température comprise entre 180°C et 220°C, éventuellement sous agitation, pendant une durée de 4 heures à 48 heures.

25 De préférence, le procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées sans agent réticulant par dilution de la solution-mère non réticulée a les caractéristiques de durée et de température définies ci-dessus pour le procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées sans agent réticulant.

30 De préférence, la composition bitume/polymère réticulée ainsi obtenue a les caractéristiques définies ci-dessus en termes d'elongation maximale, de contrainte à l'elongation maximale et d'énergie conventionnelle à 400% d'elongation.

Enfin, l'invention concerne une composition bitume/polymère réticulée sans agent réticulant susceptible d'être obtenue par les procédés de dilution de la solution-mère réticulée ou non réticulée définis ci-dessus.

## **DESCRIPTION DETAILLEE**

35 L'invention concerne un procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées, en l'absence d'agent réticulant. Par «en l'absence d'agent réticulant» ou «sans agent réticulant», il faudra comprendre un procédé dans lequel l'agent réticulant est présent sous forme de traces ou d'impuretés, la

5 quantité d'agent réticulant sera alors inférieure 0,01% en masse, par rapport à la masse de la composition bitume/polymère, de préférence inférieure 0,001% en masse. De telles traces ou impuretés pourraient provenir d'une contamination par un mélange d'une autre nature mis en œuvre dans le réacteur, cet autre mélange utilisant un agent réticulant.

Le procédé selon l'invention met en œuvre une composition polymérique, et plus précisément une composition polymérique comprenant un copolymère particulier. Ce copolymère, est un copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué. Par copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué, on entend un copolymère constitué d'un bloc de motifs hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc de motifs diène conjugué éventuellement comprenant une charnière notamment statistique à base de motifs hydrocarbure monovinyl aromatique et/ou de motifs diène conjugué. Le copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué selon l'invention, que l'on peut noter « SB », n'est donc pas contenu dans un copolymère triséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué (SBS) et ne fait pas non plus partie d'une branche d'un copolymère étoilé du type (SB)<sub>n</sub>X.

20 Le diène conjugué est choisi parmi ceux comportant de 4 à 8 atomes de carbone, tels que le butadiène (1,3-butadiène), l'isoprène (2-méthyl-1,3-butadiène), le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 1,3-hexadiène, le 1,2-hexadiène, le chloroprène, le butadiène carboxylé, l'isoprène carboxylé, pris seuls ou en mélange. De préférence, le diène conjugué est le butadiène.

25 L'hydrocarbure monovinyl aromatique est choisi parmi le styrène, l'o-méthyl styrène, le p-méthyl styrène, le p-tert-butyl styrène, le 2,3 diméthyl styrène, le 2,4 diméthyl styrène, l' $\alpha$ -méthyl styrène, le vinyl naphtalène, le vinyl toluène, le vinyl xylène, pris seuls ou en mélange. De préférence, l'hydrocarbure monovinyl aromatique est le styrène. Le copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué est donc de préférence un copolymère diséquencé de styrène et de butadiène.

30 Le copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué selon l'invention a une masse moléculaire supérieure ou égale à 80 000 g.mol<sup>-1</sup>. La masse moléculaire du copolymère est mesurée par chromatographie GPC avec un étalon polystyrène selon la norme ASTM D3536.

35 De préférence le copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué selon l'invention a une masse moléculaire supérieure ou égale à 90 000 g.mol<sup>-1</sup>, plus préférentiellement supérieure ou égale à 100 000 g.mol<sup>-1</sup>, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 110 000 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 120 000 g.mol<sup>-1</sup>, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 130 000 g.mol<sup>-1</sup>. De préférence le copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué selon l'invention a une masse moléculaire comprise entre 80 000 et 5 500 000 g.mol<sup>-1</sup>, plus préférentiellement entre 90 000 et 400 000 g.mol<sup>-1</sup>, encore plus préférentiellement entre 100 000 et 300 000 g.mol<sup>-1</sup>, encore plus préférentiellement entre 110 000 et 200 000 g.mol<sup>-1</sup>, encore plus préférentiellement entre 120 000 et 150 000 g.mol<sup>-1</sup>. La masse élevée du copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué selon l'invention, permet d'avoir 10 une compatibilité optimale entre le copolymère et le bitume (le copolymère n'est pas dissout dans le bitume mais gonflé, solvaté dans le bitume), permet aux compositions bitumineuses réticulées d'avoir une meilleure consistance (notamment au niveau de la température Bille et Anneau), un meilleur retour élastique et de meilleures propriétés en traction.

15 Le copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué selon l'invention possède une quantité d'hydrocarbure monovinyl aromatique de 20% à 50% en masse, par rapport à la masse du copolymère, de préférence de 30% à 40%. Lorsque le copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué selon 20 l'invention comprend une charnière, cette charnière est de préférence statistique et la quantité d'hydrocarbure monovinyl aromatique sous forme de bloc est de 15% à 30% en masse, de préférence de 18% à 25% en masse, par rapport à la masse du copolymère, et la quantité d'hydrocarbure monovinyl aromatique dans la charnière statistique est de 5% à 20% en masse, de préférence de 12% à 15% en masse, par rapport à la masse du copolymère.

25 Le copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué selon l'invention possède une quantité de diène conjugué de 50% à 80% en masse, par rapport à la masse du copolymère, de préférence de 60% à 70%. Parmi ces motifs diène conjugué, on distingue les motifs à doubles liaisons 1-4 issus du diène conjugué et les motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué. Par motifs à doubles liaisons 1-4 issus du diène conjugué, on entend les motifs obtenus via une addition 1,4 lors de la polymérisation du diène conjugué. Par motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué, on entend les motifs obtenus via une addition 1,2 lors de la polymérisation du diène conjugué. Le résultat 30 de cette addition 1,2 est une double liaison vinylique dite « pendante ». 35

Le copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué selon l'invention possède, de préférence, une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué comprise entre 15% et 30% en

masse, par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué, plus préférentiellement entre 20% et 25% en masse. Sans être liée par la théorie qui va suivre, la société demanderesse suppose que la réticulation observée dans le procédé selon l'invention est due à la présence de ces doubles liaisons vinyliques pendantes 5 dans le copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué, qui réagissent à haute température pour lier les différentes chaînes de copolymère entre elles. La présence de ces motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué est donc essentielle au procédé selon l'invention. La teneur 10 en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué ne doit cependant pas être trop importante, et de préférence doit être inférieure ou égale à 30% en masse, par rapport à la masse des motifs diène conjugué, pour éviter une trop forte réticulation des compositions bitume/polymère qui pourrait engendrer une trop grande rigidité des compositions bitume/polymère ou une gélification irréversible ou une séparation de phases selon la teneur en copolymère dans le bitume. La teneur en motifs à 15 doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué doit aussi être supérieure ou égale à 15% en masse, par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué, pour observer une réticulation des compositions bitume/polymère qui n'a pas lieu à des teneurs inférieures.

Le procédé selon l'invention met en œuvre une composition polymérique 20 comprenant le copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué tel que défini ci-dessus. La quantité de copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué dans la composition polymérique est supérieure ou égale à 80% en masse, par rapport à la masse de composition polymérique, de préférence supérieure 25 ou égale à 85% en masse, plus préférentiellement supérieure ou égale à 90% en masse, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 95% en masse, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 98% en masse. De préférence, la composition polymérique ne comprend que le copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué tel que défini ci- 30 dessus.

Les autres polymères présents éventuellement dans la composition polymérique sont les polymères classiquement utilisables dans le domaine des compositions bitume/polymère comme par exemple, les copolymères triblocs d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué tels que les 35 copolymères triblocs styrène/butadiène/styrène SBS, les copolymères blocs hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué multibranchés, tels que les copolymères blocs multibranchés styrène/butadiène (SB)<sub>n</sub>X, les copolymères d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué

« random » tels que les copolymères styrène/butadiène rubber SBR, les polybutadiènes, les polyisoprènes, les poudrettes de caoutchouc issues du recyclage des pneumatiques, les caoutchoucs butyle, les polyacrylates, les polyméthacrylates, les polychloroprènes, les polynorbornènes, les polybutènes, les polyisobutènes, les 5 polyoléfines telles que les polyéthylènes, les polypropylènes, les copolymères d'éthylène et d'accétate de vinyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate de méthyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate de butyle, les copolymères d'éthylène et d'anhydride maléique, les copolymères d'éthylène et de métacrylate de glycidyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate de glycidyle, les copolymères 10 d'éthylène et de propène, les terpolymères éthylène/propène/diène (EPDM), les terpolymères acrylonitrile/butadiène/styrène (ABS), les terpolymères éthylène/acrylate ou méthacrylate d'alkyle/acrylate ou méthacrylate de glycidyle et notamment les terpolymères éthylène/acrylate de méthyle/méthacrylate de glycidyle et les terpolymères éthylène /acrylate ou méthacrylate d'alkyle/anhydride maléique et 15 notamment les terpolymères éthylène/acrylate de butyle/anhydride maléique.

Le copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué selon l'invention est mis en œuvre sous forme de poudre, de pellets, de pellets broyées ou de « crumb » (morceaux ou pain).

La quantité de composition polymérique, et en particulier de copolymère 20 diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué, mise en œuvre dans le procédé est de 1% à 30% en masse, par rapport à la masse de la composition bitume/polymère, de préférence de 2% à 20%, plus préférentiellement de 5% à 10%.

Le bitume utilisable selon l'invention peut être un bitume issu de différentes 25 origines. Le bitume utilisable selon l'invention peut être choisi parmi les bitumes d'origine naturelle, comme ceux contenus dans des gisements de bitume naturel, d'asphalte naturel ou les sables bitumineux. Le bitume utilisable selon l'invention peut aussi être un bitume ou un mélange de bitumes provenant du raffinage du pétrole brut tels que des bitumes de distillation directe ou des bitumes de distillation 30 sous pression réduite ou encore des bitumes soufflés ou semi-soufflés, des résidus de désasphaltage au propane ou au pentane, des résidus de viscoréduction, ces différentes coupes pouvant être prises seules ou en mélange. Les bitumes utilisés peuvent également être des bitumes fluxés par addition de solvants volatils, de fluxants d'origine pétrolière, de fluxants carbochimiques et/ou de fluxants d'origine 35 végétale. On peut aussi utiliser des bitumes synthétiques également appelés bitumes clairs, pigmentables ou colorables. Le bitume peut être un bitume d'origine naphténique ou paraffinique, ou un mélange de ces deux bitumes. On préfère les bitumes d'origine paraffinique.

La quantité de bitume, mise en œuvre dans le procédé est de 70% à 99% en masse, par rapport à la masse de la composition bitume/polymère, de préférence de 80% à 98%, plus préférentiellement de 85% à 90%.

En complément du bitume et de la composition polymérique comprenant le 5 copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué, d'autres ingrédients optionnels communément utilisés dans les bitumes peuvent être présents. Ces ingrédients pourront être des cires, des résines, des huiles, des dopes d'adhésivité et/ou des acides et leurs dérivés.

La température utilisée dans le procédé selon l'invention est un paramètre très 10 important. Le procédé met en œuvre des températures comprises entre 180°C et 220°C, de préférence entre 185°C et 215°C, plus préférentiellement entre 190°C et 210°C, encore plus préférentiellement entre 195°C et 205°C. La société demanderesse s'est aperçue que ces intervalles de température préférés permettent de réticuler le copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et 15 d'un bloc diène conjugué tel que défini ci-dessus dans le bitume alors que des températures en dehors de ces intervalles de température préférés ne permettent pas de réticuler correctement ledit copolymère. En effet, des températures inférieures ne permettent pas de réticuler ledit copolymère dans le bitume à moins de laisser en contact le bitume et le copolymère pendant plusieurs jours, voire plusieurs semaines. 20 Ceci n'est pas souhaitable, ni envisageable d'un point de vue industriel et technique, puisque des durées de contact entre le bitume et le copolymère plus longues peuvent entraîner des séparations de phase entre le bitume et le copolymère, des dégradations au niveau du copolymère (oxydation et/ou coupures de chaînes) et une oxydation du bitume. Des températures supérieures, quant à elles, peuvent aussi dégrader ledit 25 copolymère (oxydation et/ou coupures de chaînes) et dégrader le bitume (oxydation). De même, on peut parfois observer que la composition bitume/polymère devient alors trop visqueuse (allant parfois jusqu'à la gélification), trop rigide et cassante.

La durée de contact entre le bitume et la composition polymérique comprenant le copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué tel que défini ci-dessus est autre paramètre très important qui va de pair avec les intervalles de températures définis ci-dessus. Ainsi, le procédé met en œuvre un contact entre le bitume et la composition polymérique comprenant le copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué pendant une durée de 4 heures à 30 heures, de préférence de 6 heures à 30 heures, plus préférentiellement de 8 heures à 24 heures, encore plus préférentiellement de 10 heures à 20 heures, encore plus préférentiellement de 12 heures à 16 heures. Une durée inférieure à 4 heures est 35 insuffisante pour obtenir une réticulation optimale et des durées supérieures peuvent

5 entraîner les désavantages mentionnés ci-dessus. La société demanderesse s'est aperçue que la combinaison de l'intervalle de température de 180°C à 220°C et de l'intervalle de durée de 4 heures à 48 heures, permet de réticuler le copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué dans le bitume alors que des températures et des durées en dehors de ces intervalles, ne permettent pas de réticuler de manière optimale ledit copolymère.

10 La réticulation des compositions bitume/polymère peut être mise en évidence en effectuant sur ces compositions bitume/polymère, des tests de traction selon la norme NF EN 13587. Les compositions bitume/polymère réticulées ont une résistance à la traction plus élevée que les compositions bitume/polymère non réticulées. Une résistance à la traction plus élevée se traduit par un allongement à la rupture ou élongation maximale ( $\epsilon$  max en %) élevée, une contrainte à la rupture ou contrainte à l'élongation maximale ( $\sigma$   $\epsilon$  max en MPa) élevée, une énergie conventionnelle à 400% (E 400% en J/cm<sup>2</sup>) élevée et/ou une énergie totale (E totale en J) élevée.

15

Le procédé selon l'invention permet donc l'obtention de compositions bitume/polymère réticulées ayant une élongation maximale, selon la norme NF EN 13587, supérieure ou égale à 400%, de préférence supérieure ou égale à 500%, plus préférentiellement supérieure ou égale à 600%, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 700%.

20 Le procédé selon l'invention permet donc l'obtention de compositions bitume/polymère réticulées ayant une contrainte à l'élongation maximale, selon la norme NF EN 13587, supérieure ou égale à 0,4 MPa, de préférence supérieure ou égale à 0,6 MPa, plus préférentiellement supérieure ou égale à 0,8 MPa, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 1,2 MPa.

25 Le procédé selon l'invention permet donc l'obtention de compositions bitume/polymère réticulées ayant une énergie conventionnelle à 400%, selon la norme NF EN 13587, supérieure ou égale à 3 J/cm<sup>2</sup>, de préférence supérieure ou égale à 5 J/cm<sup>2</sup>, plus préférentiellement supérieure ou égale à 10 J/cm<sup>2</sup>, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 15 J/cm<sup>2</sup>.

30 Le procédé selon l'invention permet donc l'obtention de compositions bitume/polymère réticulées ayant une énergie totale, selon la norme NF EN 13587, supérieure ou égale à 1 J, de préférence supérieure ou égale à 2 J, plus préférentiellement supérieure ou égale à 4 J, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 5 J.

35 D'autres paramètres peuvent intervenir dans le procédé selon l'invention. Ces paramètres sont par exemple la façon de mettre en contact le bitume et la composition polymérique, la forme du réacteur contenant le bitume et la composition

polymérique, la présence d'air ou non. Ces paramètres ne sont pas déterminants pour le procédé selon l'invention.

Ainsi, le bitume et la composition polymérique sont mis en contact sous agitation ou non. De préférence, le bitume et la composition polymérique sont 5 d'abord mis en contact sous agitation pour homogénéiser le mélange bitume/polymère, puis l'agitation est stoppée une fois le mélange homogène. Lorsqu'il y a agitation, l'agitation est de préférence forte dans un premier temps puis modérée par la suite. Lorsque le bitume et la composition polymérique sont mis en contact sous agitation, ceux-ci sont par exemple dans un réacteur et lorsque le bitume 10 et la composition polymérique sont mis en contact sans agitation, ils peuvent être par exemple dans des bacs de stockage, des camions, des citerne etc. De préférence, le bitume et la composition polymérique sont mis en contact sous agitation, de préférence forte, pendant au moins 10 minutes, de préférence au moins 30 minutes, plus préférentiellement au moins 1 heure, encore plus préférentiellement au moins 2 15 heures, encore plus préférentiellement au moins 3 heures, encore plus préférentiellement au moins 4 heures, les dernières heures du procédé étant effectuées sans agitation ou avec une agitation modérée.

L'invention concerne aussi les compositions bitume/polymère réticulées obtenues par le procédé selon l'invention. Ces compositions bitume/polymère réticulées se distinguent par une composition polymérique de départ comprenant au moins 80% en masse de copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué ayant une masse moléculaire supérieure ou égale à 80 000 g.mol<sup>-1</sup> et une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué supérieure ou égale à 15% en masse par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué, ledit copolymère étant réticulé au sein de la matrice bitumineuse. Ces compositions bitume/polymère réticulées obtenues par le procédé selon l'invention sont structurellement différentes de compositions bitume/polymère obtenues à partir d'une composition polymérique de départ comprenant un copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc 25 diène conjugué ayant une masse inférieure ou supérieure à 80 000 g.mol<sup>-1</sup> et une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué inférieure à 15% en masse par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué. En effet, de telles compositions bitume/polymère ne peuvent pas être réticulées du fait de leur trop faible teneur en liaisons vinyliques pendantes. Pour réticuler ces compositions 30 bitume/polymère, un agent réticulant à base de soufre est nécessaire. Dans ce cas les chaînes de copolymère sont réticulées, liées entre elles par des ponts contenant du soufre alors que dans la réticulation thermique mise en œuvre dans le procédé selon l'invention, ces ponts de soufre entre les chaînes de copolymère n'existent pas. Une 35

composition bitume/polymère réticulée thermiquement est donc structurellement différente d'une composition bitume/polymère réticulée au soufre.

De plus les compositions bitume/polymère réticulées obtenues par le procédé selon l'invention sont structurellement différentes de compositions bitume/polymère obtenues à partir d'une composition polymérique de départ comprenant un copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué ayant une masse inférieure à 80 000 g.mol<sup>-1</sup> et une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué supérieure à 30% en masse par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué. En effet, une composition bitume/polymère réticulée obtenue à partir d'une composition polymérique de départ comprenant un copolymère diséquencé d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué ayant une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué inférieure ou égale à 30% en masse par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué possède un réseau tridimensionnel et des propriétés physiques différents d'une composition bitume/polymère réticulée obtenue à partir d'une composition polymérique de départ comprenant un copolymère diséquencé d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué ayant aussi une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué supérieure à 30% en masse par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué. La présence d'une quantité plus importante de liaisons vinyliques pendantes va induire une réticulation plus prononcée, un réseau tridimensionnel plus important et peut rigidifier trop fortement la composition bitume/polymère réticulée qui peut alors devenir cassante ou gélifier. Enfin par des méthodes analytiques comme la chromatographie GPC, il est possible de distinguer un polymère de masse initiale supérieure ou égale à 80 000 g.mol<sup>-1</sup>, de préférence supérieure ou égale à 90 000 g.mol<sup>-1</sup>, plus préférentiellement supérieure ou égale à 100 000 g.mol<sup>-1</sup>, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 110 000 g.mol<sup>-1</sup>, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 120 000 g.mol<sup>-1</sup>, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 130 000 g.mol<sup>-1</sup> réticulé dans un bitume d'un polymère de masse initiale inférieure à 80 000 g.mol<sup>-1</sup> lui aussi réticulé dans un bitume.

L'invention concerne aussi l'utilisation d'une composition polymérique comprenant au moins 80% en masse, par rapport à la masse de la composition polymérique, d'un copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué ayant une masse moléculaire supérieure ou égale à 80 000 g.mol<sup>-1</sup> et une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué supérieure ou égale à 15% en masse par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué, dans un bitume pour réticuler sans agent réticulant ladite composition bitume/polymère. Le bitume, la composition polymérique, en particulier

le copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué, utilisés sont ceux décrits ci-dessus.

Les compositions bitume/polymère obtenues selon le procédé de l'invention pourront être utilisées comme liants bitumineux sous forme anhydre ou sous forme 5 d'une émulsion. Les compositions bitume/polymère obtenues selon le procédé de l'invention pourront être utilisées en applications routières pour fabriquer des enrobés à chaud, des enrobés tièdes, des enrobés à froid, des enrobés coulés à froid, des asphalte ou des enduits superficiels et/ou en applications industrielles pour fabriquer des revêtements d'étanchéité, des membranes ou des couches 10 d'imprégnation.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées, sans ajout d'agent réticulant, par la technique dite de la « solution-mère ». Au lieu de mettre en contact le bitume et la composition polymérique, la composition polymérique est d'abord mise en contact avec une huile 15 puis le mélange huile/composition polymérique est dilué par un bitume. Cette technique de la « solution-mère », permet de fabriquer des solutions-mères très concentrées en polymère qui sont ensuite diluées par du bitume.

Le bitume, la composition polymérique, en particulier le copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué, utilisés sont ceux décrits ci-dessus.

Deux modes de réalisation différents peuvent être envisagés pour préparer la solution-mère. Dans un premier mode de réalisation, la solution-mère est réticulée sans agent réticulant dans l'huile, puis diluée avec du bitume. Dans un deuxième mode de réalisation, la solution-mère dans un premier temps n'est pas réticulée dans 25 l'huile, elle est réticulée sans agent réticulant dans un deuxième temps lors de la dilution avec du bitume.

Selon le premier mode de réalisation, pour préparer la solution-mère réticulée sans agent réticulant, on met en contact, éventuellement sous agitation, à une température comprise entre 180°C et 220°C, pendant une durée de 4 heures à 48 30 heures, au moins une huile, éventuellement au moins un bitume, et au moins une composition polymérique comprenant au moins 80% en masse, par rapport à la masse de composition polymérique, d'un copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué ayant une masse moléculaire supérieure ou égale à 80 000 g.mol<sup>-1</sup> et une teneur en motifs à doubles 35 liaisons 1-2 issus du diène conjugué supérieure ou égale à 15% en masse par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué.

De préférence, on maintient la température entre 185°C et 215°C, plus préférentiellement entre 190°C et 210°C, encore plus préférentiellement entre 195°C

et 205°C. De préférence, la durée de contact entre l'huile, éventuellement le bitume et la composition polymérique est de 6 heures à 30 heures, plus préférentiellement de 8 heures à 24 heures, encore plus préférentiellement de 10 heures à 20 heures, encore plus préférentiellement de 12 heures à 16 heures. Il est entendu que les intervalles de 5 température précités et les intervalles de durée précités peuvent être combinés entre eux. La combinaison de ces intervalles de température et de durée, permet de réticuler de manière optimale le copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué dans l'huile.

10 Selon le deuxième mode de réalisation, pour préparer la solution-mère non réticulée, on met en contact, éventuellement sous agitation, à une température comprise entre 120°C et 160°C, de préférence entre 130°C et 150°C, pendant une durée de 15 minutes à 4 heures, de préférence de 30 minutes à 3 heures, plus préférentiellement de 1 heure à 2 heures, au moins une huile, éventuellement au moins un bitume, et au moins une composition polymérique comprenant au moins 15 80% en masse, par rapport à la masse de composition polymérique, d'un copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué ayant une masse moléculaire supérieure ou égale à 80 000 g.mol<sup>-1</sup> et une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué supérieure ou égale à 15% en masse par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué. Les 20 conditions de température et de durée utilisées ne permettent pas dans ce deuxième mode de réalisation d'obtenir une solution-mère réticulée.

Dans les deux modes de réalisation, l'huile utilisée pourra être une huile d'origine pétrolière ou une huile d'origine végétale ou un mélange des deux.

25 La solution-mère réticulée ou non réticulée (c'est-à-dire obtenue respectivement selon le premier mode de réalisation ou le deuxième mode de réalisation) concentrée en polymère comprend, par rapport à la masse de la solution-mère, de 5% à 50% de composition polymérique, en particulier de copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué tel que défini ci-dessus, de préférence de 10% à 40%, plus 30 préférentiellement de 20% à 30%.

35 Lorsque la solution-mère réticulée ou non réticulée comprend à la fois une huile et du bitume, la quantité d'huile est majoritaire par rapport à la quantité de bitume. De préférence, le rapport entre les quantités en masse d'huile et de bitume est compris entre 20 : 1 et 2 : 1, de préférence entre 10 : 1 et 5 : 1, plus préférentiellement entre 8 : 1 et 3 : 1. De préférence, la solution-mère réticulée ou non réticulée ne comprend pas de bitume.

La solution-mère réticulée ou non réticulée peut être diluée immédiatement, quelques heures après sa fabrication ou bien plusieurs jours après son stockage. La

solution-mère réticulée ou non réticulée peut être stockée pendant plusieurs jours, par exemple de 2 à 15 jours, de préférence de 4 à 10 jours, éventuellement sous agitation, à une température comprise entre 120°C et 160°C, de préférence entre 130°C et 150°C, sans gélification.

5 La solution-mère réticulée ou non réticulée est diluée avec un bitume, après sa préparation ou son stockage, pour fournir des compositions bitume/polymère réticulées comprenant de 1% à 30% en masse de composition polymérique, en particulier de copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué tel que défini ci-dessus, par rapport à la masse de la  
10 composition bitume/polymère, de préférence de 2% à 20%, plus préférentiellement de 5% à 10%.

Dans le premier mode de réalisation, la solution-mère réticulée est diluée avec du bitume à une température comprise entre 160°C et 220°C, de préférence entre 180°C et 200°C, éventuellement sous agitation, pendant une durée de 15  
15 minutes à 4 heures, de préférence de 30 minutes à 3 heures, plus préférentiellement de 1 heure à 2 heures. De préférence, la solution-mère réticulée est diluée dans le bitume sous agitation, de préférence sous forte agitation.

Dans le deuxième mode de réalisation, la solution-mère non réticulée est diluée avec du bitume à une température comprise entre 180°C et 220°C, de préférence entre 185°C et 215°C, plus préférentiellement entre 190°C et 210°C, encore plus préférentiellement entre 195°C et 205°C, éventuellement sous agitation, pendant une durée de 4 heures à 48 heures, de préférence de 6 heures à 30 heures, plus préférentiellement de 8 heures à 24 heures, encore plus préférentiellement de 10  
20 heures à 20 heures, encore plus préférentiellement de 12 heures à 16 heures. De préférence, la solution-mère non réticulée est diluée dans le bitume sous agitation, de préférence sous forte agitation.

Les compositions bitume/polymère réticulées via la technique de la solution-mère possèdent d'aussi bonnes caractéristiques de traction, définies ci-dessus, que les compositions bitume/polymère réticulées selon le procédé selon l'invention faisant  
30 intervenir directement le bitume et la composition polymérique.

## EXEMPLES

On prépare des compositions bitume/polymère témoins et des compositions bitume/polymère selon l'invention pour évaluer et comparer leurs caractéristiques physico-mécaniques.

35 Pour chacune des compositions bitume/polymère préparées comme indiqué dans les exemples 1 à 6, on détermine les caractéristiques suivantes :

- pénétrabilité à 25°C notée P<sub>25</sub> (1/10 mm) mesurée selon la norme EN 1426,
- température Bille et Anneau notée TBA (°C) mesurée selon la norme EN 1427,

- indice de Pfeiffer noté IP défini par la formule suivante :

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

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

- 5 - contrainte seuil notée  $\sigma$  seuil (MPa), contrainte à l'elongation maximale notée  $\sigma$   $\epsilon$  max (MPa), elongation seuil notée  $\epsilon$  seuil (%), elongation maximale notée  $\epsilon$  max (%), énergie conventionnelle d'elongation à 400% notée E 400% (J/cm<sup>2</sup>), énergie totale notée E totale (J), mesurées selon la norme NF EN 13587, l'essai de traction étant réalisé à 5°C avec une vitesse d'étiirement de 100 mm/minute.

10 Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux 1 à 3 ci-dessous.

Exemple 1 (témoin)

On prépare une composition bitume/polymère témoin T<sub>1</sub> dans laquelle la composition bitume/polymère est réticulée au soufre (vulcanisation).

Dans un réacteur maintenu à 190°C et sous agitation à 300 tours/min, on 15 introduit 94,87% en masse d'un bitume de distillation directe d'origine paraffinique de pénétrabilité 46 1/10 mm selon la norme NF EN 1426 et 5% en masse d'un copolymère diséquencé styrène/butadiène SB à chaîne statistique ayant une masse moléculaire égale à 115 000 g.mol<sup>-1</sup>, une quantité en masse de styrène de 25%, par rapport à la masse du copolymère, dont 18% sous forme de bloc et une quantité en 20 masse de butadiène de 75%, par rapport à la masse du copolymère, la quantité en masse de motifs à double liaison 1-2 issus du butadiène étant de 12% par rapport à la quantité en masse de butadiène. Le contenu du réacteur est ensuite maintenu à 190°C sous agitation à 300 tours/min pendant 4 heures. On introduit ensuite dans le réacteur 25 0,13 % en masse de soufre en fleur, par rapport à la masse de la composition bitume/polymère. Le contenu du réacteur est maintenu à 190°C sous agitation à 300 tours/min pendant 2 heures, puis à 180°C sous agitation à 150 tours/min pendant 12 heures.

Exemple 2 (témoin)

On prépare une composition bitume/polymère témoin T<sub>2</sub> dans laquelle la 30 composition bitume/polymère est traitée thermiquement et non réticulée au soufre.

Dans un réacteur maintenu à 190°C et sous agitation à 300 tours/min, on introduit 95% en masse de bitume d'origine paraffinique de pénétrabilité mesurée selon la norme EN 1426 de 46 1/10 mm et 5% en masse du copolymère diséquencé styrène/butadiène SB à chaîne statistique utilisé dans l'exemple 1. Le contenu du 35 réacteur est ensuite maintenu à 190°C sous agitation à 300 tours/min pendant 8 heures, puis à 190°C sous agitation à 150 tours/min jusqu'à 24 heures.

Tableau 1	Composition T <sub>1</sub>	Composition T <sub>2</sub>
P <sub>25</sub> (1/10 mm)	45	46
TBA (°C)	62,0	58,6
IP	1,2	0,5
RE (%)	91	62
σ seuil (MPa)	1,3	1,7
σ ε max (MPa)	0,9	0,2
ε seuil (%)	11,5	9,9
ε max (%)	700	180
E 400% (J/cm <sup>2</sup> )	13,4	-
E totale (J)	3,0	0,8

La composition bitume/polymère T<sub>1</sub> réticulée au soufre présente de très bonnes caractéristiques de consistance et de très bonnes propriétés élastomériques contrairement à la composition bitume/polymère T<sub>2</sub> qui n'est pas réticulée thermiquement.

Exemple 3 (selon l'invention)

On prépare une composition bitume/polymère selon l'invention C<sub>3</sub> dans laquelle la composition bitume/polymère est réticulée thermiquement.

Dans un réacteur maintenu à 190°C et sous agitation à 300 tours/min, on 10 introduit 95% en masse de bitume d'origine paraffinique de pénétrabilité mesurée selon la norme EN 1426 de 46 1/10 mm et 5% en masse de copolymère diséquencé styrène/butadiène SB à chaîne statistique ayant une masse moléculaire égale à 129 000 g.mol<sup>-1</sup>, une quantité de styrène en masse, par rapport à la masse du copolymère, de 33% dont 18,9% sous forme de bloc et une quantité en masse de 15 butadiène de 66%, par rapport à la masse du copolymère, la quantité de motifs à double liaison 1-2 issus du butadiène étant de 18,5% par rapport à la quantité en masse de butadiène. Le contenu du réacteur est ensuite maintenu à 190°C sous agitation à 300 tours/min pendant 8 heures, puis à 190°C sous agitation à 150 tours/min jusqu'à 24 heures.

Exemple 4 (selon l'invention)

On prépare une composition bitume/polymère selon l'invention C<sub>4</sub> réticulée thermiquement en opérant comme décrit dans l'exemple 3 en utilisant 3% en masse de copolymère diséquencé styrène/butadiène SB à chaîne statistique utilisé dans l'exemple 3 et 97% en masse du bitume utilisé dans l'exemple 3.

Exemple 5 (selon l'invention)

On prépare une composition bitume/polymère selon l'invention C<sub>5</sub> réticulée thermiquement en opérant comme décrit dans l'exemple 3 en utilisant un bitume d'origine paraffinique de pénétrabilité mesurée selon la norme EN 1426 de 53 1/10 mm, le contenu du réacteur étant maintenu à 190°C sous agitation à 300 tours/min pendant 8 heures, puis à 190°C sous agitation à 150 tours/min jusqu'à 16 heures.

Exemple 6 (selon l'invention)

On prépare une composition bitume/polymère selon l'invention C<sub>6</sub> réticulée thermiquement en opérant comme décrit dans l'exemple 3, le bitume étant un bitume d'origine paraffinique de pénétrabilité mesurée selon la norme EN 1426 de 53 1/10 mm, le contenu du réacteur étant maintenu à 200°C sous agitation à 300 tours/min pendant 8 heures.

Tableau 2	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>
Temps de réaction (h)	24	24	16	8
P <sub>25</sub> (1/10 mm)	35	43	48	47
TBA (°C)	65,8	54,8	59,2	58,2
IP	1,3	-0,4	0,8	0,5
RE (%)	81	66	75	72
σ seuil (MPa)	3,1	1,9	1,9	2,2
σ ε max (MPa)	1,3	0,4	0,8	0,4
ε seuil (%)	11,7	10,2	10,6	10,9
ε max (%)	700	700	700	700
E 400% (J/cm <sup>2</sup> )	19,0	13,8	15,9	13,3
E totale (J)	4,1	2,2	3,1	1,9

D'après les résultats du Tableau 2, le procédé selon l'invention permet d'obtenir des compositions réticulées. Ainsi, les valeurs de pénétrabilité, température Bille et Anneau, retour élastique et les valeurs obtenues dans le test de traction, en particulier l'élongation maximale, la contrainte à l'élongation maximale et l'énergie conventionnelle à 400% des compositions C<sub>3</sub> à C<sub>6</sub> sont proches de celles obtenues pour le témoin T<sub>1</sub>.

Les compositions bitume/polymère des exemples 3 à 5 sont encore chauffées à 190°C jusqu'à 48 heures, la composition bitume/polymère de l'exemple 6 est encore chauffée à 200°C jusqu'à 24 heures pour observer l'évolution de leurs propriétés. Les résultats sont dans le Tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>
Temps de réaction (h)	48	48	48	24
P <sub>25</sub> (1/10 mm)	29	45	48	47
TBA (°C)	72,2	54,8	59,2	59,2
IP	1,9	-0,3	0,8	0,7
RE (%)	85	66	77	77
σ seuil (MPa)	2,9	2,1	1,9	1,7
σ ε max (MPa)	1,1	0,7	1,2	0,9
ε seuil (%)	11,0	9,0	10,9	11,7
ε max (%)	700	700	700	700
E 400% (J/cm <sup>2</sup> )	17,2	16,3	18,6	15,7
E totale (J)	3,6	3,1	3,9	3,2

Ces résultats démontrent que les propriétés des compositions bitume/polymère réticulées selon les exemples 3 à 5 sont stables même après 48 heures et que les propriétés de la composition bitume/polymère réticulée selon 5 l'exemple 6 sont stables même après 24 heures, les valeurs consignées dans les tableaux 2 et 3 étant du même ordre de grandeur.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées sans agent réticulant, dans lequel on met en contact, éventuellement sous agitation, à une température entre 180°C et 220°C, pendant une durée de 4 heures à 48 heures, au moins un bitume et au moins une composition polymérique comprenant au moins 80% en masse, par rapport à la masse de la composition polymérique, d'un copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué ayant une masse moléculaire supérieure ou égale à 80 000 g.mol<sup>-1</sup> et une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué supérieure ou égale à 15% en masse, par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le copolymère diséquencé a une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du butadiène comprise entre 15% et 30% en masse par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel la masse moléculaire du copolymère diséquencé est supérieure ou égale à 90 000 g.mol<sup>-1</sup>, de préférence supérieure ou égale à 100 000 g.mol<sup>-1</sup>, plus préférentiellement supérieure ou égale à 110 000 g.mol<sup>-1</sup>, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 120 000 g.mol<sup>-1</sup>.
4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3 dans lequel la durée est de 6 heures à 30 heures, de préférence de 8 heures à 24 heures, plus préférentiellement de 10 heures à 20 heures, encore plus préférentiellement de 12 heures à 16 heures.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel la température est comprise entre 185°C et 215°C, de préférence entre 190°C et 210°C, plus préférentiellement entre 195°C et 205°C.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel la composition bitume/polymère réticulée ainsi obtenue a une élongation maximale, selon la norme NF EN 13587, supérieure ou égale à 400%, de préférence supérieure ou égale à 500%, plus préférentiellement supérieure ou égale à 600%, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 700%.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel la composition bitume/polymère réticulée ainsi obtenue a une contrainte à l'élongation maximale, selon la norme NF EN 13587, supérieure ou égale à 0,4 MPa, de préférence supérieure ou égale à 0,6 MPa, plus préférentiellement supérieure ou égale à 0,8 MPa, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 1,2 MPa.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel la composition bitume/polymère réticulée ainsi obtenue a une énergie conventionnelle à 400% d'élongation, selon la norme NF EN 13587, supérieure ou égale à 3 J/cm<sup>2</sup>, de préférence supérieure ou égale à 5 J/cm<sup>2</sup>, plus préférentiellement supérieure ou égale à 10 J/cm<sup>2</sup>, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 15 J/cm<sup>2</sup>.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel la teneur en hydrocarbure monovinyl aromatique du copolymère diséquencé est comprise entre 20% et 50% en masse par rapport à la masse dudit copolymère.
10. 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel le copolymère diséquencé comprend une charnière statistique, la teneur en hydrocarbure monovinyl aromatique sous forme de bloc étant comprise entre 15% et 30% en masse par rapport à la masse dudit copolymère et la teneur en hydrocarbure monovinyl aromatique dans la charnière statistique étant comprise entre 5 et 20% en masse par rapport à la masse dudit copolymère.
11. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel l'hydrocarbure monovinyl aromatique est le styrène et le diène conjugué est le butadiène.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel la composition polymérique comprend au moins 85% en masse de copolymère diséquencé, par rapport à la masse de la composition polymérique, de préférence au moins 90% en masse, plus préférentiellement au moins 95% en masse, encore plus préférentiellement au moins 98% en masse.
13. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel la quantité de composition polymérique est comprise entre 1% et 30% en masse, par rapport à la masse de la composition bitume/polymère, de préférence entre 2% et 20%, plus préférentiellement entre 5% et 10%.
14. Composition bitume/polymère réticulée sans agent réticulant susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.
30. 15. Utilisation d'une composition polymérique comprenant au moins 80% en masse, par rapport à la masse de la composition polymérique, d'un copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué ayant une masse moléculaire supérieure ou égale à 80 000 g.mol<sup>-1</sup> et une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué supérieure ou égale à 15% en masse par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué, dans un bitume pour réticuler sans agent réticulant ladite composition bitume/polymère.

16. Procédé de préparation d'une solution-mère réticulée sans agent réticulant, dans lequel on met en contact, éventuellement sous agitation, à une température entre 180°C et 220°C, pendant une durée de 4 heures à 48 heures, au moins une huile, éventuellement au moins un bitume, et au moins une composition polymérique comprenant au moins 80% en masse, par rapport à la masse de la composition polymérique, d'un copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué ayant une masse moléculaire supérieure ou égale à 80 000 g.mol<sup>-1</sup> et une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué supérieure ou égale à 15% en masse par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué.
17. Procédé selon la revendication 16 dans lequel le procédé a les caractéristiques selon la revendication 4 ou 5.
18. Procédé de préparation d'une solution-mère non réticulée, dans lequel on met en contact, éventuellement sous agitation, à une température entre 120°C et 160°C, pendant une durée de 15 minutes à 4 heures, au moins une huile, éventuellement au moins un bitume, et au moins une composition polymérique comprenant au moins 80% en masse, par rapport à la masse de la composition polymérique, d'un copolymère diséquencé d'un bloc hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un bloc diène conjugué ayant une masse moléculaire supérieure ou égale à 80 000 g.mol<sup>-1</sup> et une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué supérieure ou égale à 15% en masse par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué.
19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18 dans lequel l'huile est une huile d'origine pétrolière ou une huile d'origine végétale.
20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 19 dans lequel le copolymère diséquencé a les caractéristiques selon l'une quelconque des revendications 2, 3, 9, 10 et 11.
21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 20 dans lequel la composition polymérique comprend au moins 85% en masse de copolymère diséquencé, par rapport à la masse de la composition polymérique, de préférence au moins 90% en masse, plus préférentiellement au moins 95% en masse, encore plus préférentiellement au moins 98% en masse.
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 21 dans lequel la quantité de composition polymérique est comprise entre 5% et 50% en masse, par rapport à la masse de la solution-mère, de préférence entre 10% et 40%, plus préférentiellement entre 20% et 30%.
23. Solution-mère réticulée sans agent réticulant susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 16, 17, 19 à 22.

24. Solution-mère non réticulée susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 22.
25. Procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées sans agent réticulant par dilution de la solution-mère selon la revendication 23, dans au moins un bitume, à une température comprise entre 160°C et 220°C, éventuellement sous agitation, pendant une durée de 15 minutes à 4 heures.
- 10 26. Procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées sans agent réticulant par dilution de la solution-mère obtenue selon la revendication 24, dans au moins un bitume, à une température comprise entre 180°C et 220°C, éventuellement sous agitation, pendant une durée de 4 heures à 48 heures.
27. Procédé selon la revendication 26 dans lequel le procédé a les caractéristiques selon la revendication 4 ou 5.
- 15 28. Procédé selon la revendication 25, 26 ou 27 dans lequel la composition bitume/polymère réticulée ainsi obtenue a les caractéristiques selon l'une quelconque des revendications 6 à 8.
29. Composition bitume/polymère réticulée sans agent réticulant susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 28.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/IB2010/053420

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C08J3/24 C08J3/22 C08L95/00  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08J C08L

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

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

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/137394 A1 (KRATON POLYMERS US LLC [US]; KLUTTZ ROBERT Q [US]; STEPHENS KEITH E [U] 13 November 2008 (2008-11-13) cited in the application page 3, line 25 – page 34, line 32; claims; example 19 ----- WO 2007/058994 A2 (KRATON POLYMERS RES BV [NL]; KLUTTZ ROBERT Q [US]; STEPHENS KEITH E [U] 24 May 2007 (2007-05-24) cited in the application paragraph [0005] – paragraph [0044]; claims ----- -/-	1-29
X		1-29

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 November 2010	15/11/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Otegui Rebollo, Juan

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/IB2010/053420
---

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98/47966 A1 (ELF ANTAR FRANCE [FR]; PLANCHE JEAN PASCAL [FR]; ZINS ANNIE [FR]; LACO) 29 October 1998 (1998-10-29) cited in the application page 3, line 14 – page 6, line 4 page 12, lines 3-25 page 17, line 17 – page 19, line 24; claims; examples -----	1-29
X	EP 1 612 243 A1 (KRATON POLYMERS RES BV [NL]) 4 January 2006 (2006-01-04) paragraphs [0009] – [0034]; claims; examples -----	1-29
X	WO 2006/041560 A1 (FIRESTONE POLYMERS LLC [US]; GRAVES DANIEL [US]; BOERNER PETER [US]) 20 April 2006 (2006-04-20) paragraph [0006] – paragraph [0042]; claims -----	1-29
X	US 2005/272849 A1 (CLAIR DAVID J S [US] ET AL ST CLAIR DAVID J [US] ET AL) 8 December 2005 (2005-12-08) paragraphs [0006] – [0031]; claims -----	16-25
X	EP 1 586 606 A1 (KRATON POLYMERS RES BV [NL]) 19 October 2005 (2005-10-19) paragraphs [0020] – [0051]; claims; examples -----	1-29
A	GB 1 076 648 A (BASF AG) 19 July 1967 (1967-07-19) page 1, line 34 – page 3, line 85; claims; examples -----	1-29

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/IB2010/053420
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 2008137394	A1	13-11-2008	CN	101675114 A	17-03-2010
			EP	2162497 A1	17-03-2010
			JP	2010526180 T	29-07-2010
			KR	20100007918 A	22-01-2010
			US	2008275183 A1	06-11-2008
WO 2007058994	A2	24-05-2007	AR	058837 A1	27-02-2008
			CN	101374906 A	25-02-2009
			EP	1948732 A2	30-07-2008
			KR	20080075184 A	14-08-2008
WO 9847966	A1	29-10-1998	AT	278739 T	15-10-2004
			AU	7437198 A	13-11-1998
			BR	9804861 A	24-08-1999
			CA	2258795 A1	29-10-1998
			CN	1226910 A	25-08-1999
			CZ	9900207 A3	17-05-2000
			DE	69826801 D1	11-11-2004
			DE	69826801 T2	02-02-2006
			EE	9800436 A	15-04-1999
			EP	0907686 A1	14-04-1999
			ES	2234116 T3	16-06-2005
			FR	2762322 A1	23-10-1998
			HK	1022165 A1	25-06-2004
			ID	21365 A	27-05-1999
			JP	4531139 B2	25-08-2010
			JP	2000514133 T	24-10-2000
			KR	20000022070 A	25-04-2000
			NO	986014 A	18-02-1999
			PL	330749 A1	24-05-1999
			US	6087420 A	11-07-2000
EP 1612243	A1	04-01-2006	NONE		
WO 2006041560	A1	20-04-2006	AT	443738 T	15-10-2009
			BR	PI0516818 A	23-09-2008
			CN	101040007 A	19-09-2007
			EP	1812516 A1	01-08-2007
			ES	2330767 T3	15-12-2009
			JP	2008514778 T	08-05-2008
			KR	20070058554 A	08-06-2007
US 2005272849	A1	08-12-2005	NONE		
EP 1586606	A1	19-10-2005	CN	1954033 A	25-04-2007
			US	2005234195 A1	20-10-2005
GB 1076648	A	19-07-1967	BE	654127 A	08-04-1965
			DE	1470744 A1	12-12-1968
			NL	6412020 A	20-04-1965

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2010/053420

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
 INV. C08J3/24 C08J3/22 C08L95/00  
 ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
**C08J C08L**

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)  
**EP0-Internal**

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2008/137394 A1 (KRATON POLYMERS US LLC [US]; KLUTTZ ROBERT Q [US]; STEPHENS KEITH E [U] 13 novembre 2008 (2008-11-13) cité dans la demande page 3, ligne 25 – page 34, ligne 32; revendications; exemple 19 ----- WO 2007/058994 A2 (KRATON POLYMERS RES BV [NL]; KLUTTZ ROBERT Q [US]; STEPHENS KEITH E [U] 24 mai 2007 (2007-05-24) cité dans la demande alinéa [0005] – alinéa [0044]; revendications ----- -/-	1-29
X		1-29

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 novembre 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/11/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL – 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Otegui Rebollo, Juan

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Demande internationale n°  
PCT/IB2010/053420

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 98/47966 A1 (ELF ANTAR FRANCE [FR]; PLANCHE JEAN PASCAL [FR]; ZINS ANNIE [FR]; LACO) 29 octobre 1998 (1998-10-29) cité dans la demande page 3, ligne 14 – page 6, ligne 4 page 12, ligne 3-25 page 17, ligne 17 – page 19, ligne 24; revendications; exemples -----	1-29
X	EP 1 612 243 A1 (KRATON POLYMERS RES BV [NL]) 4 janvier 2006 (2006-01-04) alinéas [0009] – [0034]; revendications; exemples -----	1-29
X	WO 2006/041560 A1 (FIRESTONE POLYMERS LLC [US]; GRAVES DANIEL [US]; BOERNER PETER [US]) 20 avril 2006 (2006-04-20) alinéa [0006] – alinéa [0042]; revendications -----	1-29
X	US 2005/272849 A1 (CLAIR DAVID J S [US] ET AL ST CLAIR DAVID J [US] ET AL) 8 décembre 2005 (2005-12-08) alinéas [0006] – [0031]; revendications -----	16-25
X	EP 1 586 606 A1 (KRATON POLYMERS RES BV [NL]) 19 octobre 2005 (2005-10-19) alinéas [0020] – [0051]; revendications; exemples -----	1-29
A	GB 1 076 648 A (BASF AG) 19 juillet 1967 (1967-07-19) page 1, ligne 34 – page 3, ligne 85; revendications; exemples -----	1-29

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2010/053420

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2008137394	A1 13-11-2008	CN 101675114 A EP 2162497 A1 JP 2010526180 T KR 20100007918 A US 2008275183 A1	17-03-2010 17-03-2010 29-07-2010 22-01-2010 06-11-2008
WO 2007058994	A2 24-05-2007	AR 058837 A1 CN 101374906 A EP 1948732 A2 KR 20080075184 A	27-02-2008 25-02-2009 30-07-2008 14-08-2008
WO 9847966	A1 29-10-1998	AT 278739 T AU 7437198 A BR 9804861 A CA 2258795 A1 CN 1226910 A CZ 9900207 A3 DE 69826801 D1 DE 69826801 T2 EE 9800436 A EP 0907686 A1 ES 2234116 T3 FR 2762322 A1 HK 1022165 A1 ID 21365 A JP 4531139 B2 JP 2000514133 T KR 20000022070 A NO 986014 A PL 330749 A1 US 6087420 A	15-10-2004 13-11-1998 24-08-1999 29-10-1998 25-08-1999 17-05-2000 11-11-2004 02-02-2006 15-04-1999 14-04-1999 16-06-2005 23-10-1998 25-06-2004 27-05-1999 25-08-2010 24-10-2000 25-04-2000 18-02-1999 24-05-1999 11-07-2000
EP 1612243	A1 04-01-2006	AUCUN	
WO 2006041560	A1 20-04-2006	AT 443738 T BR P10516818 A CN 101040007 A EP 1812516 A1 ES 2330767 T3 JP 2008514778 T KR 20070058554 A	15-10-2009 23-09-2008 19-09-2007 01-08-2007 15-12-2009 08-05-2008 08-06-2007
US 2005272849	A1 08-12-2005	AUCUN	
EP 1586606	A1 19-10-2005	CN 1954033 A US 2005234195 A1	25-04-2007 20-10-2005
GB 1076648	A 19-07-1967	BE 654127 A DE 1470744 A1 NL 6412020 A	08-04-1965 12-12-1968 20-04-1965