



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

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C08L 95/00, C10C 3/02	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 93/18092 (43) Date de publication internationale: 16 septembre 1993 (16.09.93)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/00203 (22) Date de dépôt international: 1er mars 1993 (01.03.93) (30) Données relatives à la priorité: 92/02506 3 mars 1992 (03.03.92) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF AN-TAR FRANCE [FR/FR]; Tour-Elf, 2, place de la Coupe, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : PLANCHE, Jean-Pascal [FR/FR]; 131, rue Boileau, F-69006 Lyon (FR). GERMANAUD, Laurent [FR/FR]; Route de Lafayette, F-38540 Heyrieux (FR). NICOL, Pascal [FR/FR]; 45 B, avenue du 18ème R.I., F-64000 Pau (FR). TRAVERS, François [FR/FR]; 22, rue Salvador-Allende, F-42350 La Talaudière (FR).		(74) Mandataire: BOILLOT, Marc; Elf Aquitaine Production, Dépt Propriété Industrielle, Tour Elf, F-92078 Paris-La Défense Cédex 45 (FR). (81) Etats désignés: BR, CA, ES, NO, PT, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, GB, IT, NL, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: METHOD FOR PREPARING BITUMEN-POLYMER COMPOSITIONS, APPLICATION OF SAID COMPOSITIONS TO THE PRODUCTION OF COATINGS, AND MOTHER POLYMER SOLUTION FOR OBTAINING SAID COMPOSITIONS (54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSITIONS BITUME-POLYMER, APPLICATION DES COMPOSITIONS OBTENUES A LA REALISATION DE REVETEMENTS ET SOLUTION MERE DE POLYMER POUR L'OBTENTION DESDITES COMPOSITIONS (57) Abstract A bitumen is mixed, between 100 °C and 200 °C with (i) a linear sequenced styrene/conjugated diene copolymer A-B or A-B-A, A being a polymer sequence consisting of a polystyrene block alone or extended, on the B side, by a statistical styrene and conjugated diene copolymer, and B being a polymer sequence of the conjugated diene and (ii) a sulfur-donor coupling agent and the mixture obtained is maintained between 100 °C and 230 °C under stirring conditions during at least ten minutes. The sequenced copolymer has a molecular mass Mw between 120000 and 400000 and a styrene contents in the form of polystyren block comprised between 5.2 % and 14.7 % by weight of the copolymer. The resulting compositions are used for producing road surface coatings, sealing coats and covers. (57) Abrégé On mélange, entre 100 °C et 230 °C un bitume avec (i) un copolymère séquencé linéaire styrène/diène conjugué A-B ou A-B-A, A étant une séquence polymérique consistant en un bloc polystyrène seul ou prolongé, du côté de B, par un copolymère statistique de styrène et du diène conjugué et B étant une séquence polymérique du diène conjugué et (ii) un agent de couplage donneur de soufre et l'on maintient le mélange obtenu entre 100 °C et 230 °C et sous agitation pendant au moins dix minutes. Le copolymère séquencé possède une masse moléculaire Mw entre 120000 et 400000 et une teneur en styrène sous forme de bloc polystyrène comprise entre 5,2 % et 14,7 % en poids du copolymère. Les compositions obtenues sont utilisables pour la réalisation de revêtements superficiels routiers, d'enrobés et de revêtements d'étanchéité.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	GN	Guinée	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	PL	Pologne
BJ	Bénin	IE	Irlande	PT	Portugal
BR	Brésil	IT	Italie	RO	Roumanie
CA	Canada	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SK	République slovaque
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Allemagne	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DK	Danemark	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
ES	Espagne	MN	Mongolie	VN	Viet Nam
FI	Finlande				

Procédé de préparation de compositions bitume-polymère, application des compositions obtenues à la réalisation de revêtements et solution mère de polymère pour l'obtention desdites compositions.

5

L'invention concerne un procédé de préparation de compositions bitume-polymère. Elle se rapporte encore à l'application des compositions obtenues à la réalisation de revêtements et en particulier de revêtements superficiels routiers, d'enrobés ou encore de revêtements d'étanchéité, et a trait également à une solution mère de polymère utilisable pour l'obtention desdites compositions.

Il est connu d'utiliser des compositions bitumineuses comme revêtements de surfaces diverses et en particulier comme enduits superficiels routiers à condition que ces compositions possèdent un certain nombre de qualités mécaniques essentielles.

Ces qualités mécaniques sont appréciées, en pratique, en déterminant, par des essais normalisés, une série de caractéristiques mécaniques, dont les plus utilisées sont les suivantes :

. point de ramollissement, exprimé en °C et déterminé par l'essai Bille et Anneau défini par la norme NF T 66 008,

. point de fragilité ou point de Fraass, exprimé en °C et déterminé selon la norme IP 80/53,

. pénétration, exprimée en 1/10 de mm et déterminée selon la norme NF T 66 004,

. caractéristiques rhéologiques en traction déterminées selon la norme NF T 46 002 et comportant les grandeurs :

contrainte au seuil σ_s en bars

allongement au seuil ϵ_s en %

contrainte à la rupture σ_r en bars

allongement à la rupture ϵ_r en %

En général, les bitumes conventionnels ne présentent pas simultanément l'ensemble des qualités requises et l'on sait depuis longtemps que l'addition de polymères variés à

ces bitumes conventionnels permet de modifier favorablement les propriétés mécaniques de ces derniers et de former des compositions bitume-polymère ayant des qualités mécaniques améliorées par rapport à celles des bitumes seuls.

5 Les polymères susceptibles d'être ajoutés aux bitumes sont le plus souvent des élastomères tels que polyisoprène, caoutchouc butyle, polybutène, polyisobutène, copolymères éthylène/acétate de vinyle, polyméthacrylate, polychloroprène, terpolymère éthylène/propylène/diène
10 (EPDM), polynorbornène, ou encore copolymères statistiques ou séquencés de styrène et d'un diène conjugué.

Parmi les polymères ajoutés aux bitumes, les copolymères statistiques ou séquencés de styrène et d'un diène conjugué et notamment de styrène et de butadiène ou de
15 styrène et d'isoprène sont particulièrement efficaces car ils se dissolvent très facilement dans les bitumes et leur confèrent d'excellentes propriétés mécaniques et dynamiques et notamment de très bonnes propriétés de viscoélasticité.

On sait encore que la stabilité des compositions
20 bitume-polymère peut être améliorée par couplage chimique du polymère au bitume, cette amélioration permettant en outre d'élargir le domaine d'utilisation des compositions bitume-polymère.

Des compositions bitume-polymère pour lesquelles un
25 copolymère statistique ou séquencé de styrène et d'un diène conjugué tel que butadiène ou isoprène est couplé au bitume peuvent être préparées en faisant appel aux procédés décrits dans les citations FR-A-2376188, FR-A-2429241, FR-A-2528439 et EP-A-0360656. Dans ces procédés, on incorpore ledit
30 copolymère et une source de soufre au bitume, en opérant entre 130°C et 230°C et sous agitation, puis l'on maintient le mélange ainsi formé sous agitation et à une température entre 130°C et 230°C pendant au moins quinze minutes. La source de soufre consiste en soufre chimiquement non
35 lié (FR-A-2376188 et FR-A-2429241), en un polysulfure (FR-A-2528439) ou en un accélérateur de vulcanisation donneur de soufre utilisé seul ou en association avec du soufre chimiquement non lié et/ou un polysulfure ou un

accélérateur de vulcanisation non donneur de soufre (EP-A-0360656) et l'incorporation du copolymère et de la source de soufre au bitume est réalisée soit par addition directe desdits ingrédients au bitume
5 (FR-A-2376188, FR-A-2528439 et EP-A-0360656) ou bien en préparant tout d'abord une solution mère du copolymère et de la source de soufre dans une huile hydrocarbonée, puis en ajoutant ladite solution mère au bitume (FR-A-2429241, FR-A-2528439 et EP-A-0360656).

10 On a maintenant trouvé que l'on pouvait encore améliorer substantiellement, entre autres, la consistance (augmentation du point de ramollissement Bille et Anneau) et l'élasticité, notamment élasticité à basse température, des compositions bitume-polymère pour lesquelles un copolymère
15 séquencé de styrène et de diène conjugué, notamment butadiène et isoprène, est couplé au bitume sous l'action d'un agent de couplage donneur de soufre, si l'on choisissait ledit copolymère séquencé parmi certains copolymères linéaires diséquencés A-B ou triséquencés A-B-A,
20 A désignant une séquence polymérique consistant en un bloc polystyrène seul ou prolongé du côté de B par un copolymère statistique de styrène et du diène conjugué et B représentant une séquence polymérique formée de motifs du diène conjugué, qui possèdent des caractéristiques
25 particulières, comme défini ci-après, de masse moléculaire et de composition.

L'invention a donc pour objet un procédé de préparation de compositions bitume-polymère, dans lequel on réalise, à température comprise entre 100°C et 230°C, un
30 mélange de bitume avec un copolymère séquencé linéaire de styrène et de diène conjugué ayant une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 120000 et 400000 et présentant une structure de type A-B ou A-B-A, A désignant une séquence polymérique consistant en un bloc polystyrène
35 seul ou prolongé du côté de B par un copolymère statistique de styrène et du diène conjugué et B représentant une séquence polymérique formée de motifs du diène conjugué, ledit copolymère séquencé étant utilisé en quantité allant

de 0,5 à 25% en poids du bitume, et avec un agent de couplage renfermant au moins un composé donneur de soufre et l'on maintient le mélange obtenu, à une température comprise entre 100°C et 230°C et sous agitation, pendant une durée
5 d'au moins dix minutes, ledit procédé se caractérisant en ce que le copolymère séquencé de styrène et de diène conjugué possède une teneur en styrène sous forme de bloc polystyrène dans la ou les séquences polymériques A comprise entre 5,2% et 14,7% en poids du copolymère et en ce que, lorsque la ou
10 les séquences A du copolymère séquencé A-B ou A-B-A consistent en un bloc polystyrène prolongé du côté de B par un copolymère statistique de styrène et du diène conjugué, la teneur pondérale totale du copolymère séquencé en styrène est au plus égale à 20%.

15 Le bitume, qui constitue la partie majoritaire des compositions bitume-polymère suivant l'invention, peut être choisi parmi les bitumes et mélanges de bitumes ayant une viscosité cinématique à 100°C avantageusement comprise entre $0,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ et $3 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ et de préférence entre $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
20 et $2 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$. De tels bitumes peuvent être des bitumes de distillation directe ou de distillation sous pression réduite, des bitumes soufflés ou semi-soufflés, voire même des coupes pétrolières ou des mélanges de bitumes et de distillats sous vide.

25 Les bitumes et mélanges de bitumes ayant les caractéristiques précitées de viscosité cinématique ont une pénétration, définie suivant la norme NF T 66004, généralement supérieure à 5 et, pour de nombreux bitumes, comprise entre 5 et 500 et plus spécialement entre 20 et
30 400.

Le copolymère séquencé linéaire de styrène et de diène conjugué utilisé dans la préparation de la composition bitume-polymère selon l'invention est plus spécialement tel que le diène conjugué entrant dans sa composition avec le
35 styrène est choisi parmi butadiène, isoprène, chloroprène, butadiène carboxylé et isoprène carboxylé et tout particulièrement parmi butadiène et isoprène. Avantageusement, le copolymère séquencé linéaire de styrène

et de diène conjugué et en particulier chacun des copolymères particuliers pour lesquels le diène conjugué est choisi comme indiqué ci-dessus, possède une masse moléculaire moyenne en poids ($\bar{M}_w$) allant de 150000 à 350000 et plus spécialement de 170000 à 250000.

De préférence, le copolymère séquencé A-B ou A-B-A possède une teneur pondérale en diène conjugué au plus égale à 90%.

Le copolymère séquencé linéaire de styrène et de diène conjugué ayant la structure A-B (diséquencé) ou A-B-A (triséquencé) et les caractéristiques de masse moléculaire moyenne en poids et de composition définies plus haut peut être soit un copolymère bloc vrai, c'est-à-dire pour lequel la séquence polymérique A du copolymère diséquencé A-B ou chacune des séquences polymériques A du copolymère triséquencé A-B-A consiste uniquement en un bloc polystyrénique, soit un copolymère bloc à charnière statistique (en anglais "tapered copolymer" ou "graded copolymer"), c'est-à-dire pour lequel la séquence A du copolymère diséquencé A-B ou au moins l'une des séquences A du copolymère triséquencé A-B-A consiste en un bloc polystyrénique prolongé du côté de B par un copolymère statistique de styrène et du diène conjugué, lequel copolymère statistique est désigné par l'expression "charnière statistique".

Le copolymère séquencé linéaire de styrène et de diène conjugué utilisable pour la préparation des compositions bitume-polymère selon l'invention, peut être obtenu par polymérisation anionique en solution des monomères styrène et diène conjugué comme il est bien connu dans l'art relatif à la production de copolymères linéaires A-B (diséquencé) et A-B-A (triséquencé) de styrène et de diène conjugué. Avantageusement, on peut produire les copolymères séquencés linéaires de styrène et de diène conjugué de structure A-B ou A-B-A et de type copolymère bloc vrai en faisant appel à un procédé comparable à celui qui est décrit, par exemple, dans l'une ou l'autre des citations FR-A-1230077 et EP-A-0457647. Pour produire les

copolymères séquencés linéaires de styrène et de diène conjugué de structure A-B ou A-B-A et de type copolymère bloc à charnière statistique on peut faire appel à un procédé comparable à celui qui est décrit, par exemple, dans
5 l'une ou l'autre des citations FR-A-1230077, US-A-3287333, US-A-3906058, US-A-4172190 et EP-A-0457647.

Avantageusement, la quantité de copolymère séquencé linéaire de styrène et de diène conjugué associée au bitume pour former, en présence de l'agent de couplage donneur de
10 soufre, la composition bitume-polymère représente 0,5% à 15% et plus spécialement 0,7% à 10% du poids du bitume.

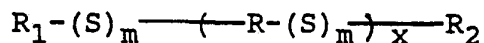
L'agent de couplage renfermant au moins un composé donneur de soufre est utilisé en proportion propre à fournir une quantité de soufre représentant, en poids, 0,1 à 10% et
15 de préférence 0,4 à 8% du poids du copolymère séquencé linéaire de styrène et de diène conjugué.

L'agent de couplage renfermant au moins un composé donneur de soufre peut consister en un produit choisi dans le groupe formé par le soufre élémentaire, les polysulfures
20 d'hydrocarbyle, les accélérateurs de vulcanisation donneurs de soufre, les mélanges de tels produits entre eux ou/et avec des accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre. En particulier, l'agent de couplage donneur de soufre est choisi parmi (i) les produits M, qui renferment,
25 en poids, de 0% à 100% d'une composante D consistant en un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation donneurs de soufre et de 100% à 0% d'une composante E consistant en un ou plusieurs agents de vulcanisation choisis parmi le soufre élémentaire et les polysulfures d'hydrocarbyle et (ii) les
30 produits N qui renferment une composante C consistant en un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre et un produit M dans un rapport pondéral de la composante C au produit M allant de 0,01 à 1 et de préférence de 0,05 à 0,5.

35 Le soufre élémentaire susceptible d'être utilisé pour constituer, en partie ou en totalité, l'agent de couplage est avantageusement du soufre en fleur et de

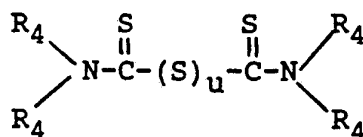
préférence du soufre cristallisé sous la forme orthorhombique et connu sous le nom de soufre alpha.

Les polysulfures d'hydrocarbyle susceptibles d'être employés pour former une partie ou la totalité de l'agent de couplage peuvent être choisis parmi ceux qui sont définis dans la citation FR-A-2528439 et qui répondent à la formule générale



dans laquelle R_1 et R_2 désignent chacun un radical hydrocarboné monovalent, saturé ou insaturé, en C_1 à C_{20} ou sont reliés entre eux pour constituer un radical hydrocarboné divalent en C_1 à C_{20} , saturé ou insaturé, formant un cycle avec les autres groupements d'atomes associés dans la formule, R est un radical hydrocarboné divalent, saturé ou insaturé, en C_1 à C_{20} , les $-(S)_m$ représentent des groupements divalents formés chacun de m atomes de soufre, les m pouvant être différents de l'un desdits groupements à l'autre et désignant des nombres entiers allant de 1 à 6 avec au moins l'un des m égal ou supérieur à 2 et x représente un nombre entier prenant les valeurs de zéro à 10. Des polysulfures préférés répondent à la formule $R_3-(S)_p-R_3$, dans laquelle R_3 désigne un radical alcoyle en C_6 à C_{16} , par exemple hexyle, octyle, dodécyle, tertiododécyle, hexadécyle, nonyle, décyle, et $-(S)_p$ représente un groupement divalent formé par un enchaînement de p atomes de soufre, p étant un nombre entier allant de 2 à 5.

Lorsque l'agent de couplage renferme un accélérateur de vulcanisation donneur de soufre, ce dernier peut être
30 choisi, en particulier, parmi les polysulfures de thiurame de formule

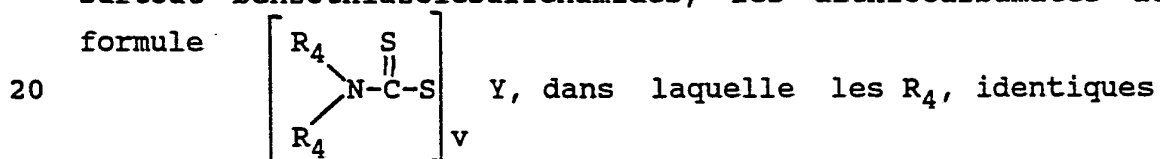


35 dans laquelle les R_4 , identiques ou différents, représentent chacun un radical hydrocarboné en C_1 à C_{12} et de préférence en C_1 à C_8 , notamment radical alcoyle, cycloalcoyle ou aryle, ou bien deux radicaux R_4 fixés à un même atome

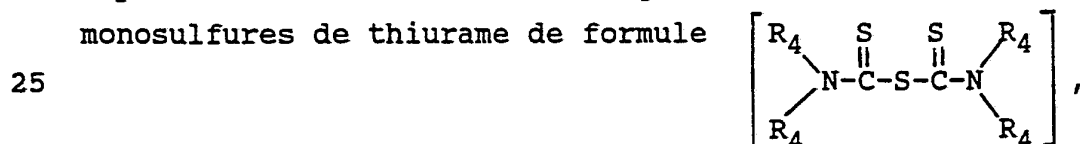
d'azote sont reliés entre eux pour former un radical divalent hydrocarboné en C₂ à C₈ et u est un nombre allant de 2 à 8. Comme exemples de tels accélérateurs de vulcanisation on peut citer notamment les composés disulfure de dipentaméthylène thiurame, tétrasulfure de dipentaméthylène thiurame, hexasulfure de dipentaméthylène-thiurame, disulfure de tétrabutylthiurame, disulfure de tétraéthylthiurame et disulfure de tétraméthylthiurame.

Comme autres exemples d'accélérateurs de vulcanisation donneurs de soufre on peut encore citer les disulfures d'alcoylphénols et les disulfures tels que disulfure de morpholine et N,N'-disulfure de caprolactame.

Les accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre utilisables pour former la composante C des agents de couplage de type produit N peuvent être des composés soufrés choisis notamment parmi le mercaptobenzothiazole et ses dérivés, notamment benzothiazole thiolates métalliques et surtout benzothiazolesulfénamides, les dithiocarbamates de formule



ou différents, ont la signification donnée plus haut, Y représente un métal et v désigne la valence de Y, et les monosulfures de thiurame de formule



dans laquelle les R₄ ont la signification donnée plus haut.

Des exemples d'accélérateurs de vulcanisation du type des mercaptobenzothiazoles peuvent être tels que mercaptobenzothiazole, benzothiazole thiolate d'un métal tel que zinc, sodium, cuivre, disulfure de benzothiazyle, 2-benzothiazolepentaméthylènesulfénamide, 2-benzothiazole-thiosulfénamide, 2-benzothiazoledihydrocarbylsulfénamides pour lesquelles le radical hydrocarbyle est un radical éthyle, isopropyle, tertibutyle, cyclohexyle, et N-oxy-diéthylène 2-benzothiazolesulfénamide.

Parmi les accélérateurs de vulcanisation du type des dithiocarbamates de formule précitée, on peut citer les

composés diméthylldithiocarbamates de métaux tels que cuivre, zinc, plomb, bismuth et sélénium, diéthylldithiocarbamates de métaux tels que cadmium et zinc, diamylldithiocarbamates de métaux tels que cadmium, zinc et plomb et pentaméthylène-
5 dithiocarbamate de plomb ou zinc.

A titre d'exemples de monosulfures de thiurame ayant la formule donnée plus haut, on peut citer les composés tels que monosulfure de dipentaméthyléthiurame, monosulfure de tétraméthylthiurame, monosulfure de tétraéthylthiurame et
10 monosulfure de tétrabutylthiurame.

D'autres accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre, qui n'appartiennent pas aux familles définies plus haut, peuvent être également utilisés. De tels accélérateurs de vulcanisation peuvent être tels que
15 diphényl-1,3 guanidine, diorthotolylguanidine et oxyde de zinc, ce dernier composé pouvant être employé éventuellement en présence d'acides gras du type acide stéarique, acide laurique, acide éthylcaproïque.

Pour plus de détails sur les accélérateurs de
20 vulcanisation donneurs de soufre et non donneurs de soufre utilisables dans la constitution de l'agent de couplage, on peut se référer aux citations EP-A-0360656 et EP-A-0409683.

De par sa composition, comme indiqué plus haut, l'agent de couplage peut être du type monocomposante ou du
25 type multicomposante, l'agent de couplage du type multicomposante pouvant être formé préalablement à son utilisation ou encore produit in situ dans le milieu dans lequel il doit être présent. L'agent de couplage du type multicomposante préformé ou du type monocomposante ou les
30 composantes de l'agent de couplage du type multicomposante formé in situ peuvent être mis en oeuvre tels quels, par exemple à l'état fondu, ou bien en mélange, par exemple en solution ou en suspension, avec un diluant, par exemple un composé hydrocarboné.

35 Le mélange réactionnel formé du bitume, du copolymère séquencé linéaire et de l'agent de couplage, qui donne naissance à la composition bitume-polymère, peut être encore additionné de 1 à 40% et plus particulièrement de 2 à

30%, en poids du bitume, d'un agent fluxant, qui peut consister, notamment, en une huile hydrocarbonée présentant un intervalle de distillation à pression atmosphérique, déterminé selon la norme ASTM D 86-67, compris entre 100°C et 600°C et situé plus spécialement entre 150°C et 400°C. Cette huile hydrocarbonée, qui peut être notamment une coupe pétrolière de caractère aromatique, une coupe pétrolière de caractère naphthéno-aromatique, une coupe pétrolière de caractère naphthéno-paraffinique, une coupe pétrolière de caractère paraffinique, une huile de houille ou encore une huile d'origine végétale, est suffisamment "lourde" pour limiter l'évaporation au moment de son addition au bitume et en même temps suffisamment "légère" pour être éliminée au maximum après répannage de la composition bitume-polymère la contenant, de manière à retrouver les mêmes propriétés mécaniques qu'aurait présentées, après répannage à chaud, la composition bitume-polymère préparée sans utiliser d'agent fluxant. L'agent fluxant peut être ajouté au milieu réactionnel que l'on forme à partir du bitume, du copolymère séquencé linéaire et de l'agent de couplage, à un moment quelconque de la constitution dudit milieu, la quantité d'agent fluxant étant choisie, dans les intervalles définis plus haut, pour être compatible avec l'usage final désiré sur le chantier.

Au milieu réactionnel formé du bitume, du copolymère séquencé linéaire, de l'agent de couplage et éventuellement de l'agent fluxant, on peut encore ajouter, à un moment quelconque de la constitution dudit milieu, des additifs divers et notamment des composés azotés du type des amines ou amides tels que ceux définis dans la citation EP-A-0409683, à titre de promoteurs d'adhésion de la composition bitume-polymère finale aux surfaces minérales, lesdits composés azotés étant incorporés audit milieu réactionnel avant l'addition de l'agent de couplage à ce dernier de manière à ce que ces composés azotés soient greffés sur le copolymère linéaire séquencé dans la composition bitume-polymère résultante.

Dans une forme de mise en oeuvre du procédé selon l'invention utilisant une huile hydrocarbonée telle que définie plus haut, à titre d'agent fluxant, le copolymère et l'agent de couplage sont incorporés au bitume sous la forme
5 d'une solution mère de ces produits dans l'huile hydrocarbonée constituant l'agent fluxant.

La solution mère est préparée par mise en contact des ingrédients la composant, à savoir huile hydrocarbonée servant de solvant, copolymère et agent de couplage, sous
10 agitation, à des températures comprises entre 10 et 170°C et plus particulièrement entre 40 et 120°C, pendant un temps suffisant, par exemple d'environ 30 minutes à environ 90 minutes, pour obtenir une dissolution complète du copolymère et de l'agent de couplage dans l'huile hydrocarbonée.

15 Les concentrations respectives du copolymère et de l'agent de couplage dans la solution mère peuvent varier assez largement en fonction notamment de la nature de l'huile hydrocarbonée utilisée pour dissoudre le copolymère et l'agent de couplage. Ainsi les quantités respectives de
20 copolymère et d'agent de couplage peuvent représenter avantageusement 5% à 40% et 0,02 à 15% du poids de l'huile hydrocarbonée. Une solution mère préférée renferme, comptés en poids de l'huile hydrocarbonée employée comme solvant, 10 à 35% de copolymère et 0,1 à 5% d'agent de couplage.

25 Lorsque les compositions suivant l'invention sont formées directement à partir des ingrédients bitume, copolymère et agent de couplage, on opère de préférence en mettant tout d'abord en contact le copolymère avec le bitume, dans les proportions choisies, à une température
30 comprise entre 100°C et 230°C et sous agitation, pendant une durée suffisante, généralement de l'ordre de quelques dizaines de minutes à quelques heures, pour former un mélange homogène, puis on ajoute l'agent de couplage au mélange obtenu et maintient le tout sous agitation à une
35 température comprise entre 100°C et 230°C, par exemple correspondant à la température de mise en contact du copolymère avec le bitume, pendant une durée au moins égale à 10 minutes, et généralement allant de 10 à 90 minutes,

pour permettre à l'agent de couplage de libérer du soufre radicalaire et au soufre radicalaire ainsi produit d'initier d'une part le greffage du copolymère au bitume et d'autre part le pontage des chaînes dudit copolymère entre elles.

5 Les quantités de copolymère mise en contact avec le bitume et d'agent de couplage ajoutée ensuite au mélange homogène de bitume et dudit copolymère sont choisies pour être comprises dans les intervalles définis précédemment pour ces quantités.

10 Lorsqu'un agent fluxant est utilisé, il peut être ajouté au milieu réactionnel formé du bitume, du copolymère séquencé linéaire et de l'agent de couplage à un moment quelconque de la constitution dudit milieu.

Pour préparer les compositions bitume-polymère
15 suivant l'invention en faisant appel à la technique de la solution mère, on mélange la solution mère du copolymère et de l'agent de couplage avec le bitume, en opérant à une température comprise entre 100°C et 230°C et sous agitation, ceci étant effectué par exemple en ajoutant la solution mère
20 au bitume maintenu sous agitation à la température entre 100°C et 230°C, puis on maintient le mélange résultant sous agitation à une température comprise entre 100°C et 230°C, par exemple à la température utilisée pour le mélange de la solution mère au bitume, pendant une durée au moins égale à
25 10 minutes, et généralement allant de 10 à 90 minutes, pour permettre, par le biais de l'agent de couplage, le greffage du copolymère aux asphaltènes du bitume et le pontage des chaînes dudit copolymère entre elles.

La quantité de solution mère mélangée au bitume est
30 choisie pour fournir les quantités désirées, par rapport au bitume, de copolymère et d'agent de couplage, lesdites quantités étant dans les fourchettes définies précédemment.

Une forme de mise en oeuvre particulièrement préférée pour la préparation de compositions bitume-polymère
35 suivant l'invention par la technique de la solution mère consiste à mettre en contact, à une température comprise entre 100°C et 230°C et sous agitation, de 80 à 95% en poids du bitume avec 20 à 5% en poids de la solution mère, cette

dernière renfermant, en poids de l'huile hydrocarbonée servant de solvant, 10 à 35% de copolymère de styrène et de diène conjugué et 0,1 à 5% d'agent de couplage, puis à maintenir le mélange ainsi obtenu sous agitation à une
5 température comprise entre 100°C et 230°C, et de préférence à la température utilisée pour la mise en contact du bitume avec la solution mère, pendant une durée au moins égale à 10 minutes, et de préférence comprise entre 10 et 60 minutes.

10 Les compositions bitume/polymère selon l'invention sont utilisables directement ou après mise en émulsion aqueuse, pour la réalisation de revêtements et notamment de revêtements routiers du type enduits superficiels, pour la production d'enrobés mis en place à chaud ou à froid, ou
15 encore pour la réalisation de revêtements d'étanchéité.

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

Les caractéristiques rhéologiques et mécaniques des bitumes ou des compositions bitume-polymère auxquelles on
20 fait référence dans ces exemples sont celles définies précédemment, à savoir, pénétration, point de ramollissement, point de Fraass et caractéristiques rhéologiques par traction.

EXEMPLE 1 :

25 Préparation d'une composition bitume-polymère témoin par incorporation directe d'un copolymère diséquence styrene/butadiène et d'un agent de couplage au bitume

En opérant à 170°C sous agitation, on mélangeait 1 000 parties en poids d'un bitume de distillation directe
30 ayant une pénétration de 82, un point de ramollissement Bille et Anneau de 48°C, un point de Fraass égal à - 18,5°C et une viscosité cinématique à 160°C de $1,7 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ avec 20 parties en poids d'un copolymère diséquence commercial de styrène et de butadiène présentant une masse moléculaire
35 moyenne en poids égale à environ 75 000 et renfermant 25% en poids de styrène.

Après 3 heures 10 minutes de mélange sous agitation, on obtenait une masse homogène.

A cette masse maintenue à 170°C, on ajoutait alors 1 partie en poids de soufre cristallisé et on agitait encore l'ensemble pendant 60 minutes pour former la composition bitume-polymère.

5 Dans le tableau I on donne les principales caractéristiques de la composition bitume-polymère ainsi obtenue avant et après l'avoir soumise à l'essai de vieillissement dit "Rolling Film Oven Test" défini dans la norme ASTM D 2872. Les compositions bitume-polymère avant et
10 après essai de vieillissement sont désignées respectivement par "Produit Ia1" et "Produit Ia2".

Le tableau I donne également les caractéristiques correspondantes du bitume de départ avant et après l'essai de vieillissement (respectivement "Produit Ib1" et "Produit
15 Ib2").

En se reportant aux valeurs inscrites au tableau I, on peut voir que l'utilisation d'un agent de couplage constitué de soufre cristallisé conduit à une composition bitume-polymère, dont les caractéristiques élastomériques la
20 différencient nettement du bitume (comparer les résultats de l'essai de traction). Par ailleurs, la stabilité au vieillissement de la composition bitume-polymère est améliorée par rapport à celle observée pour le bitume pur.

TABLEAU I

Caractéristiques Produit	Pénétrabilité à 25 °C (1/10 mm)	Point de ramollissement TBA (°C)	Point de Fraass (°C)	ESSAI DE TRACTION					
				Tempé- rature (°C)	vitesse mm/mn	σ_s (bars)	σ_r (bars)	ϵ_s (%)	ϵ_r (%)
Ia1	71	51	- 19,5	20	500	1,65	0,50	22,2	> 900
				5	500	16,60	4,90	15,50	820
Ia2	56	57	- 17	20	500	3,30	0,75	24,30	> 900
				5	500	17,55	6,10	16,95	444
Ib1	82	48	- 18,5	20	500	1,2	0	15	> 900
				5	500	FRAGILE			
Ib2	51	50	- 15	20	500	1,8	0	15	> 900
				5	500	FRAGILE			

EXEMPLE 2 :

Préparation d'une composition bitume-polymère selon l'invention par incorporation directe d'un copolymère diséquencé styrène/butadiène et d'un agent de couplage au bitume

On opérait comme décrit dans l'exemple 1 en utilisant toutefois comme copolymère, un copolymère diséquencé styrène/butadiène selon l'invention ayant la structure A-B et les caractéristiques données ci-après:

- 10 . $\overline{M}_w$: 181 000
 . Teneur pondérale en butadiène : 86 %
 . Teneur pondérale en styrène
 sous forme de bloc polystyrène : 14 %

Ce copolymère diséquencé était obtenu en faisant
15 appel à une technique de polymérisation anionique comparable à celle enseignée par la citation EP-A-0457647.

Préparation du copolymère diséquencé :

Dans un réacteur de 20 litres en acier inoxydable équipé d'une régulation de température et d'un agitateur du
20 type double ruban couplé à un moteur de 0,55 kW, on introduisait, après une purge à l'azote et plusieurs lavages avec une solution de n-BuLi (n-butyl lithium) dans l'éthylbenzène, 2000g d'éthylbenzène sec et 0,96g de n-BuLi.

25 On chargeait alors dans le réacteur 400g de styrène, en moins de 10 minutes, ce qui entraînait, du fait de la réaction, une élévation de la température à une valeur d'environ 45°C que l'on maintenait pendant 1 heure pour s'assurer d'une consommation totale du styrène. Au contenu
30 du réacteur, on ajoutait alors 2460g de butadiène liquide, en réalisant cette addition en continu dans un temps inférieur à 3 heures et de telle sorte qu'au bout de 30 minutes le milieu réactionnel était à une température de 70°C, ladite température étant ensuite maintenue jusqu'à la
35 fin de la polymérisation. La pression dans le réacteur était égale à 4 bars.

Lorsque la viscosité du milieu, mesurée à 70°C, atteignait sensiblement 580 Pa.s, le réacteur était placé

pendant 30 minutes sous une pression de 4 bars de CO₂, après quoi on y introduisait 1,5g d'eau et maintenait son contenu pendant 30 minutes à 90°C.

Au contenu du réacteur on ajoutait alors, à la
5 température de 90°C, 0,3% en poids d'antioxydant IRGANOX 1520^(R) et 0,6% en poids de trinonylphénylphosphite, après quoi le copolymère était dégazé en une seule étape flash dans un dispositif conventionnel constitué d'une chambre de dévolatilisation malaxée. Cette opération était réalisée à
10 150°C sous une pression de 2000 Pa. et permettait de récupérer, par l'intermédiaire d'une vis d'extraction et d'un équipement de granulation, des granulés du copolymère ayant une teneur résiduelle finale en solvant inférieure à 1000 ppm.

15 Le copolymère obtenu avait les caractéristiques définies plus haut. La masse moléculaire en poids était déterminée à partir de courbes GPC (chromatographie par perméation de gel ou gel perméation chromatography) tandis que le rapport styrène bloc:styrène total et les teneurs
20 pondérales en styrène et en butadiène étaient obtenues par spectroscopie infrarouge.

Dans le tableau II on donne, pour les compositions bitume-polymère obtenues dans les exemples 1 et 2, des caractéristiques analogues à celles figurant dans le
25 tableau I. Les mêmes notations symbolisent les caractéristiques correspondant aux compositions bitume-polymère avant et après l'essai de vieillissement.

Comme il ressort des résultats présentés au tableau II, l'utilisation du copolymère diséquencé linéaire
30 styrène/butadiène selon l'invention conduit à l'obtention d'une composition bitume-polymère présentant des caractéristiques élastomériques substantiellement améliorées, notamment à basse température, après vieillissement par rapport à celles observées pour la
35 composition bitume-polymère témoin.

TABLEAU II

Caractéristiques Produit	Pénétrabilité à 25 °C (1/10 mm)	Point de ramollissement TBA (°C)	Point de Fraass (°C)	ESSAI DE TRACTION					ϵ_s (%)	ϵ_r (%)
				Tempé- rature (°C)	Vitesse mm/mn	V_s (bars)	V_r (bars)			
Ia1	71	51	- 19,5	20	500	1,65	0,50		22,2	> 900
				5	500	16,60	4,90		15,50	820
Ia2	50	57	- 17	20	500	3,30	0,75		24,30	> 900
				5	500	17,55	6,10		16,95	444
IIa1	73	53	- 20	20	500	1,70	0,60		21,62	> 900
				5	500	14,42	5,11		24,1	> 900
IIa2	52	57	- 18	20	500	2,73	1		23,40	> 900
				5	500	18,90	6,05		23,40	700

EXEMPLES 3 A 5 :

Préparation de compositions bitume-polymère selon l'invention par incorporation directe du copolymère et de l'agent de couplage au bitume

5 On opérerait comme décrit dans l'exemple 2 avec toutefois certaines variations qui sont définies ci-après, les autres conditions générales étant celles de l'exemple 2.

Dans l'exemple 3, le copolymère était un copolymère triséquencé linéaire styrène/butadiène selon l'invention
10 ayant la structure A-B-A et les caractéristiques suivantes :

. $\overline{M}_w$: 192 000

. Teneur pondérale en styrène
sous forme de bloc polystyrène : 14,2 %

. Teneur pondérale en butadiène : 85,8 %

15 Ce copolymère triséquencé linéaire était obtenu en faisant appel à une technique de polymérisation anionique comparable à celle enseignée par la citation EP-A-0457647.

Dans l'exemple 4, le copolymère était un copolymère diséquencé linéaire styrène/butadiène à charnière
20 statistique (tapered copolymer) selon l'invention ayant la structure A-B et les caractéristiques suivantes :

. $\overline{M}_w$: 191000

. $\overline{M}_n$: 172000

. Indice de polydispersité ($\overline{M}_w : \overline{M}_n$) : 1,11

25 . Teneur pondérale en styrène total : 12 %

. Teneur pondérale en butadiène : 88 %

. Teneur pondérale en styrène sous forme
de bloc polystyrène : 5,5 %

Ce copolymère diséquencé linéaire à charnière
30 statistique était préparé en faisant appel à une technique de polymérisation anionique comparable à celle enseignée par la citation FR-A-1230077.

Dans l'exemple 5, le copolymère était un copolymère diséquencé linéaire styrène/butadiène à charnière statistique (tapered copolymer) selon l'invention ayant la structure A-B et les caractéristiques suivantes :

5	. $\overline{M}_w$	:	200000
	. Teneur pondérale en styrène total	:	17 %
	. Teneur pondérale en butadiène	:	83 %
	. Teneur pondérale en styrène sous forme de bloc polystyrène	:	10,7 %

10 Ce copolymère diséquencé linéaire à charnière statistique était préparé en faisant appel à une technique de polymérisation anionique comparable à celle enseignée par la citation FR-A-1230077.

Préparation du copolymère triséquencé de l'exemple 3

15 On opérait comme décrit dans l'exemple 2 jusqu'à la fin de l'introduction du butadiène dans le réacteur. La pression dans le réacteur était égale à 4 bars. On utilisait 2,80g de n-BuLi.

Lorsque la viscosité du milieu, mesurée à 70°C,
20 atteignait sensiblement 580 Pa.s, on ajoutait au contenu du réacteur, maintenu à 70°C, une quantité d'acétate d'éthyle égale à 2,6g, puis on maintenait le tout à ladite température pendant 30 minutes de manière à ce que l'acétate d'éthyle puisse agir comme agent de couplage de chaînes
25 copolymériques diséquencées en chaînes copolymériques triséquencées, la viscosité du produit couplé atteignant sensiblement 600 Pa.s à la température de 70°C au bout de ladite durée. Le réacteur était alors placé pendant 30 minutes sous une pression de 4 bars de CO₂, après quoi on
30 y introduisait 3g d'eau et maintenait son contenu pendant 30 minutes à 90°C.

Le contenu du réacteur était ensuite traité comme indiqué dans l'exemple 2, avec en finale obtention d'un copolymère triséquencé ayant les caractéristiques définies
35 plus haut et une teneur résiduelle finale en solvant inférieure à 1000 ppm, lesdites caractéristiques étant déterminées comme indiqué dans l'exemple 2.

Préparation du copolymère diséquencé à charnière statistique de l'exemple 4 :

Dans un réacteur vertical agité en acier inoxydable, préalablement soumis à une purge à l'azote et à plusieurs lavages avec une solution de n-BuLi (n-butyl lithium) dans le cyclohexane, on introduisait 7000g de cyclohexane sec et 0,90g de n-BuLi.

On chargeait alors dans le réacteur 162g de styrène en moins de 10 minutes et polymérisait cette charge de styrène à une température inférieure à 60°C. Après polymérisation du styrène, on introduisait conjointement dans le réacteur 198g de styrène et 200g de butadiène, en réalisant cette introduction conjointe des monomères styrène et butadiène en continu avec maintien du milieu de polymérisation à une température de 70°C. Après consommation totale des monomères, 2440g de butadiène étaient introduits dans le réacteur et polymérisés à 70°C en moins de 3 heures.

A l'issue de la polymérisation du butadiène, on terminait la polymérisation en ajoutant au contenu du réacteur une solution à 5% d'isopropanol dans le toluène renfermant également 0,3% en poids d'antioxydant IRGANOX 1520^(R) et 0,6% en poids de trinonylphosphite, après quoi le copolymère produit était séparé de sa solution dans le cyclohexane par précipitation à l'aide d'isopropanol.

Le copolymère diséquencé obtenu à charnière statistique avait les caractéristiques définies plus haut, lesdites caractéristiques étant déterminées comme indiqué dans l'exemple 2.

Préparation du copolymère diséquencé à charnière statistique de l'exemple 5 :

On opérait comme décrit pour la préparation du copolymère diséquencé à charnière statistique de l'exemple 4, avec toutefois polymérisation de 320g de styrène dans la première phase, copolymérisation de 190g de styrène et 200g de butadiène dans la deuxième phase et polymérisation de 2290g de butadiène dans la troisième phase.

Le copolymère diséquencé obtenu à charnière statistique avait les caractéristiques définies plus haut,

lesdites caractéristiques étant déterminées comme indiqué dans l'exemple 2.

On donne dans le tableau III les caractéristiques des compositions bitume-polymère obtenues, avant et après
5 l'essai de vieillissement, pour l'exemple 3 (produits IIIa1 et IIIa2), l'exemple 4 (produits IVa1 et IVa2) et l'exemple
5 (produits Va1 et Va2).

L'utilisation des copolymères selon l'invention conduit encore à des compositions bitume-polymère, dont le
10 point de ramollissement Bille et Anneau est augmenté, ce qui permet l'utilisation de ces compositions dans une gamme plus large de température.

TABLEAU III

Caractéristiques		Pénétrabilité à 25 °C (1/10 mm)	Point de ramollissement TBA (°C)	Point de Fraass (°C)	ESSAI DE TRACTION					
					Tempé- rature (°C)	Vitesse mm/mn	V _s (bars)	V _r (bars)	ε _s (%)	ε _r (%)
Produit					20	500	1,8	0,71	24	> 900
					5	500	15,1	6,3	16,2	> 900
IIIa1		74	54	- 23	20	500	2,8	1,3	27,2	> 900
					5	500	18	7,3	17,9	> 900
IIIa2		56	59	- 21	20	500	1,9	0,83	22,9	> 900
					5	500	14,5	6,7	17,6	> 900
IVa1		79	58	- 18	20	500	1,45	0,70	23,4	> 900
					5	500	14,1	6,2	18,6	> 900
Va1		71	55	- 20	20	500	2,55	1,21	25,8	> 900
					5	500	19	7,0	15,7	> 900
Va2		51	58	- 19	20	500				
					5	500				

EXEMPLES 6-7 :Préparation de compositions bitume-polymère selon l'invention par incorporation directe du copolymère et de l'agent de couplage au bitume

5 Dans l'exemple 6, on opérait comme décrit dans l'exemple 2, mais en utilisant 25 parties en poids du copolymère diséquencé styrène/butadiène au lieu de 20 parties en poids.

10 Dans l'exemple 7, on opérait comme décrit dans l'exemple 2, mais en utilisant 25 parties en poids du copolymère diséquencé styrène/butadiène au lieu de 20 parties en poids et en constituant l'agent de couplage d'un mélange de 0,1 partie en poids de soufre cristallisé et de 0,02 partie en poids d'un accélérateur de vulcanisation
15 donneur de soufre consistant en disulfure de tétraméthylthiurame.

 On donne dans le tableau IV les caractéristiques des compositions bitume-polymère ainsi obtenues, avant et après les avoir soumises à l'essai de vieillissement, pour
20 l'exemple 6 (produits VIa1 et VIa2) et l'exemple 7 (produits VIIa1 et VIIa2).

TABLEAU IV

Caractéristiques Produit	Pénétrabilité à 25 °C (1/10 mm)	Point de ramollissement TBA (°C)	Point de Fraass (°C)	ESSAI DE TRACTION					
				Tempé- rature (°C)	Vitesse mm/mn	σ_s (bars)	σ_r (bars)	ϵ_s (%)	ϵ_r (%)
V1a1	65	54	- 19,5	20	500	1,8	0,6	24,6	> 900
				5	500	13,7	5,4	23,4	> 900
V1a2	46,8	58,2	- 18	20	500	2,8	1,2	27,7	> 900
				5	500	18	7,1	23,4	730
V1Ia1	64	55	- 20	20	500	1,6	0,7	24	> 900
				5	500	13,6	5,1	24	> 900
V1Ia2	48,7	58,2	- 19	20	500	2,7	1,2	26,5	> 900
				5	500	18,6	8	20,3	> 900

EXEMPLE 8Préparation d'une composition bitume-polymère témoin par la technique de la solution mèrea - Préparation de la solution mère :

5 On opérait dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un agitateur et d'une double enveloppe susceptible d'être parcourue par un fluide caloporteur.

L'huile hydrocarbonée utilisée comme solvant pour former la solution mère était une coupe pétrolière de
10 caractère naphténo/aromatique présentant les caractéristiques suivantes :

- . point initial de distillation ASTM égal à 176°C
- . point final de distillation ASTM égal à 352°C (mesurés suivant la norme ASTM D 86-67)
- 15 . point éclair (norme Luchaire NF T 60103) de 79°C
- . masse volumique (norme ASTM D 1657-64) égale à 0,956.

On introduisait dans le réacteur 233 parties en poids de la coupe pétrolière et chauffait cette coupe pétrolière, tout en l'agitant, jusqu'à une température
20 d'environ 100°C par circulation d'un fluide chaud dans la double enveloppe du réacteur.

En maintenant cette température et l'agitation, on introduisait alors dans le réacteur 2 parties en poids de soufre cristallisé et 54 parties en poids d'une poudre,
25 antimottée par 2% en poids de silice, d'un copolymère diséquencé commercial de styrène et de butadiène renfermant en poids 25% de styrène et possédant une masse moléculaire moyenne viscosimétrique d'environ 75 000.

Après une heure d'agitation à la température
30 d'environ 100°C, on obtenait une solution homogène et fluide à température ordinaire caractérisée par les valeurs suivantes de viscosité cinématique :

- . viscosité cinématique mesurée à 50°C : $12,10 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$
- . viscosité cinématique mesurée à 100°C : $2,92 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$

35 Cette solution constituait la solution mère utilisée pour la préparation de la composition bitume-polymère.

b - Préparation de la composition bitume-polymère

Dans une cuve équipée d'agitateurs et pourvue de réchauffeurs à vapeur, on pompait à 170°C, 1 700 parties d'un bitume de distillation directe présentant les
5 propriétés physiques initiales suivantes :

- . point de ramollissement (essai B & A) : 48°C
- . point de Fraass : - 18,5°C
- . pénétration : 82 1/10 mm
- . viscosité cinématique à 160°C : $1,70 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$

10 Au contenu de la cuve, maintenu à 170°C sous agitation, on ajoutait ensuite 300 parties de la solution mère préparée comme décrit ci-dessus.

Après 30 minutes d'agitation à la température de 170°C, on obtenait une composition fluide bitume-polymère
15 présentant une viscosité dynamique à 160°C égale à 0,098 Pa.s, c'est-à-dire une viscosité comparable à celle d'un bitume ayant une pénétration dans l'intervalle 180-220, et pouvant être chargée directement dans une répandeuse moyenne pression classique.

20 EXEMPLE 9 :

Préparation d'une composition bitume-polymère selon l'invention par la technique de la solution mère

On opérait comme dans l'exemple 8, mais en formant toutefois la solution mère avec 233 parties en poids de la
25 coupe pétrolière, 42,7 parties en poids du copolymère déséquilibré styrène/butadiène selon l'invention utilisé dans l'exemple 2 et 1,7 partie en poids de soufre cristallisé.

La composition bitume-polymère témoin de l'exemple 8 et la composition bitume-polymère selon l'invention de
30 l'exemple 9 étaient soumises à un traitement thermique consistant à porter à 50°C, dans une étuve, un récipient métallique ouvert renfermant un échantillon de la composition bitume-polymère concernée et à maintenir ledit
35 récipient à cette température pendant 15 jours, cet essai permettant de simuler l'évaporation des produits légers de la coupe pétrolière et d'évaluer le produit après stabilisation.

On donne dans le tableau V les caractéristiques des compositions bitume-polymère obtenues, avant et après traitement thermique, pour l'exemple 8 témoin (produits VIIIIa1 et VIIIIa2) et pour l'exemple 9 selon l'invention 5 (produits IXa1 et IXa2).

Comme il ressort des résultats présentés dans le tableau V, l'utilisation du copolymère selon l'invention conduit à l'obtention de compositions bitume-polymère présentant des caractéristiques élastomériques nettement 10 améliorées en particulier à basse température.

TABLEAU V

Caractéristiques Produit	Pseudo- viscosité à 50°C (s)	Pénétrabilité à 25°C (1/10 mm)	Point de ramollis- sment TBA (°C)	Ductilité à 5°C (cm)	ESSAI DE TRACTION					
					Tempé- rature (°C)	Vitesse mm/mn	V _s (bars)	V _r (bars)	ε _s (%)	ε _r (%)
VIII a1	115	-	-	-	10	500	6,8	2,00	-	> 900
VIII a2	-	137	48	30	5	500	6,13	3,38	-	> 900
					-10	100	FRAGILE			
IX a 1	115	-	-	-	10	500	7,5	2,35	-	> 900
IX a2	-	146	49	65	5	500	6,2	4,30	-	> 900
					-10	100	8,2	3,5	-	100

*) Déterminée selon la norme NF T 66 005

EXEMPLE 10 :

Préparation de compositions bitume-polymère témoins ou selon l'invention par incorporation directe du copolymère et de l'agent de couplage au bitume

5 A partir de quatre bitumes de distillation directe, référencés respectivement a, b, c et d et présentant les caractéristiques figurant au tableau VI, on préparait, d'une part, des compositions bitume-polymère témoins, respectivement X.1a, X.1b, X.1c et X.1d, et, d'autre part,
 10 des compositions selon l'invention, respectivement X.2a, X.2b, X.2c et X.2d.

TABLEAU VI

15	Bitume	Pénétration à 25°C (1/10mm)	Point de ramollissement Bille & Anneau (°C)	Viscosité à 60°C *) (Pa.s)
	a	62	47,9	196
	b	72	48	199,5
20	c	82	46,4	178,5
	d	97	44,2	61,6

*) Déterminée selon la norme ASTM D 2171

Préparation des compositions bitume-polymère témoins ;

On opérait comme indiqué dans l'exemple 1, en
 25 mélangeant 938 parties en poids du bitume choisi avec 60 parties en poids du copolymère commercial déséquilibré de styrène et de butadiène utilisé dans l'exemple 1.

Après 5 heures de mélange sous agitation, on obtenait une masse parfaitement homogène.

30 A cette masse maintenue à 170°C, on ajoutait alors 2 parties en poids de soufre cristallisé et on agitait encore l'ensemble pendant 90 minutes pour former une composition bitume-polymère.

Cette composition bitume-polymère était ensuite
 35 diluée à 170°C soit par 1000 parties en poids du bitume de départ pour obtenir une composition bitume-polymère renfermant 3% en poids de copolymère déséquilibré, soit par 2000 parties en poids du bitume de départ pour obtenir une

composition bitume-polymère à 2% en poids de copolymère diséquencé.

Préparation des compositions bitume-polymère selon l'invention

- 5 On opérait comme pour la préparation des compositions bitume-polymère témoins en utilisant toutefois un copolymère selon l'invention consistant en le copolymère diséquencé de styrène et de butadiène employé dans l'exemple 2.
- 10 A partir d'éprouvettes formées à l'aide de chacune des compositions bitume-polymère obtenues, à savoir compositions bitume-polymère témoins et compositions bitume-polymère selon l'invention, on a mesuré la ductilité de ces diverses compositions en réalisant cette mesure à 4°C selon
- 15 la norme NF T 66-006.
- La ductilité est mesurée par l'allongement, à l'instant précis de sa rupture, d'une éprouvette de forme déterminée que l'on étire à une vitesse et à une température normalisées.
- 20 Les valeurs de ductilité mesurées pour les compositions bitume-polymère et pour les bitumes de départ sont données dans le tableau VII.

TABLEAU VII

	Bitume	Teneur en polymère (% poids)	Ductilité à 4°C (mm)
5	a	0	< 15
	b	0	< 15
	c	0	< 10
	d	0	< 10
10	Composition bitume-polymère	Teneur en polymère (% poids)	Ductilité (mm)
	X.1a	2 3	100 150
	X.1b	2 3	170 210
15	X.1c	2 3	250 310
	X.1d	2 3	120 180
20	X.2a	2 3	240 240
	X.2b	2 3	230 280
	X.2c	2 3	470 510
25	X.2d	2 3	270 300

Comme il ressort des résultats figurant au tableau VII, l'utilisation du copolymère diséquencé linéaire de styrène et de butadiène selon l'invention conduit à l'obtention de compositions bitume-polymère présentant une homogénéité structurale et des caractéristiques élastomériques nettement améliorées par rapport aux compositions témoins, comme l'indiquent les valeurs mesurées de l'essai de ductilité à 4°C.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de préparation de compositions bitume-polymère, dans lequel on réalise, à température comprise entre 100°C et 230°C, un mélange de bitume avec un copolymère séquencé linéaire de styrène et de diène conjugué ayant une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 120000 et 400000 et présentant une structure de type A-B ou A-B-A, A désignant une séquence polymérique consistant en un bloc polystyrène seul ou prolongé, du côté de B, par un copolymère statistique de styrène et du diène conjugué et B représentant une séquence polymérique formée de motifs du diène conjugué, ledit copolymère séquencé étant utilisé en quantité allant de 0,5% à 25% en poids du bitume, et avec un agent de couplage renfermant au moins un composé donneur de soufre et l'on maintient le mélange obtenu à une température comprise entre 100°C et 230°C et sous agitation, pendant une durée d'au moins dix minutes, caractérisé en ce que le copolymère séquencé de styrène et de diène conjugué possède une teneur en styrène sous forme de bloc polystyrène dans la ou les séquences polymériques A comprise entre 5,2% et 14,7% en poids du copolymère et en ce que, lorsque la ou les séquences A du copolymère séquencé A-B ou A-B-A consistent en un bloc polystyrène prolongé du côté de B par un copolymère statistique de styrène et du diène conjugué, la teneur pondérale totale du copolymère séquencé en styrène est au plus égale à 20%
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la masse moléculaire moyenne en poids du copolymère séquencé de styrène et de diène conjugué va de 150000 à 350000 et plus spécialement de 170000 à 250000.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le copolymère séquencé de styrène et de diène conjugué possède une teneur pondérale en diène conjugué au plus égale à 90%.

- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la quantité de copolymère séquencé de styrène et de diène conjugué ajoutée au bitume représente 0,5% à 15% et plus spécialement 0,7% à 10% en poids dudit bitume.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le copolymère séquencé de styrène et de diène conjugué est tel que sa composante diène conjugué est choisie parmi butadiène, isoprène, chloroprène, butadiène carboxylé et isoprène carboxylé et tout spécialement parmi butadiène et isoprène.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'agent de couplage est un produit choisi dans le groupe formé par le soufre élémentaire, les polysulfures d'hydrocarbyle, les accélérateurs de vulcanisation donneurs de soufre, les mélanges de tels produits entre eux ou/et avec des accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre.
- 7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'agent de couplage est choisi parmi (i) les produits M, qui renferment, en poids, de 0% à 100% d'une composante D consistant en un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation donneurs de soufre et de 100% à 0% d'une composante E consistant en un ou plusieurs agents de vulcanisation choisis parmi le soufre élémentaire et les polysulfures d'hydrocarbyle et (ii) les produits N, qui renferment une composante C consistant en un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre et un produit M dans un rapport pondéral de la composante C au produit M allant de 0,01 à 1 et de préférence de 0,05 à 0,5.
- 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'agent de couplage est utilisé en proportion propre à fournir une quantité de soufre

représentant, en poids, 0,1 à 10% et de préférence 0,4 à 8% du poids du copolymère séquencé linéaire de styrène et de diène conjugué.

- 5 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le bitume est choisi parmi les bitumes et mélanges de bitumes ayant une viscosité cinématique à 100°C comprise entre $0,5 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ et $3 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$ et de préférence entre $1 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ et $2 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$.
10
- 10- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le bitume a une pénétration supérieure à 5 et plus particulièrement comprise entre 5 et 500 et plus
15 spécialement entre 20 et 400.
- 11- Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le mélange formé du bitume, du copolymère séquencé linéaire de styrène et de diène conjugué et de l'agent de couplage est additionné, à un
20 moment quelconque de sa constitution, de 1 à 40% et plus particulièrement de 2 à 30%, en poids du bitume, d'un agent fluxant.
- 12- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit agent fluxant consiste en une huile hydrocarbonée présentant un intervalle de distillation à pression atmosphérique, déterminé selon la norme ASTM D 86-67, compris entre 100°C et 600°C et situé plus spécialement
25 entre 150°C et 400°C.
30
- 13- Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'huile hydrocarbonée est choisie parmi les coupes pétrolières de caractère aromatique, les coupes
35 pétrolières de caractère naphténo-aromatique, les coupes pétrolières de caractère naphténo-paraffinique, les coupes pétrolières de caractère paraffinique, les huiles de houille et les huiles d'origine végétale.

- 14- Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que le copolymère séquencé et l'agent de couplage sont incorporés au bitume sous la forme d'une solution mère de ces produits dans l'huile hydrocarbonée.
- 5
- 15- Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la solution mère est préparée par mise en contact des ingrédients la composant, sous agitation, à des températures comprises entre 10°C et 170°C et de
- 10 préférence entre 40°C et 120°C.
- 16- Procédé selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que la solution mère renferme 5% à 40%, de préférence 10% à 35%, de copolymère et 0,02% à 15%, de préférence
- 15 0,1% à 5%, d'agent de couplage comptés en poids de l'huile hydrocarbonée.
- 17- Procédé selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que l'on met en contact, à une
- 20 température comprise entre 100°C et 230°C et sous agitation, de 80 à 95% en poids de bitume avec 20 à 5% en poids de la solution mère, cette dernière renfermant, en poids de l'huile hydrocarbonée servant de solvant, 10 à 35% de copolymère séquencé et 0,1 à 5% d'agent de
- 25 couplage, puis on maintient le mélange ainsi obtenu sous agitation à une température comprise entre 100°C et 230°C, et de préférence à la température utilisée pour la mise en contact du bitume avec la solution mère, pendant une durée au moins égale à 10 minutes, et de
- 30 préférence comprise entre 10 et 60 minutes.
- 18- Application des compositions bitume-polymère obtenues par le procédé selon l'une des revendications 1 à 17, directement ou après mise en émulsion aqueuse, à la
- 35 réalisation de revêtements et notamment de revêtements routiers du type enduits superficiels, à la production d'enrobés mis en place à chaud ou à froid, ou encore à la réalisation de revêtements d'étanchéité.

- 19- Solution mère de polymère, utilisable notamment pour la préparation de compositions bitume-polymère, comprenant (i) une huile hydrocarbonée, qui présente un intervalle de distillation à pression atmosphérique, déterminé selon la norme ASTM D 86-67, compris entre 100°C et 600°C, et, en solution dans cette huile, (ii) un copolymère séquencé linéaire de styrène et de diène conjugué ayant une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 120000 et 400000 et présentant une structure de type A-B ou A-B-A, A désignant une séquence polymérique consistant en un bloc polystyrène seul ou prolongé du côté de B par un copolymère statistique de styrène et du diène conjugué et B représentant une séquence polymérique formée de motifs du diène conjugué, et (iii) un agent de couplage, caractérisé en ce que le copolymère séquencé de styrène et de diène conjugué possède une teneur en styrène sous forme de bloc polystyrène dans la ou les séquences polymériques A comprise entre 5,2% et 14,7% en poids du copolymère et en ce que, lorsque la ou les séquences A du copolymère séquencé A-B ou A-B-A consistent en un bloc polystyrène prolongé du côté de B par un copolymère statistique de styrène et du diène conjugué, la teneur pondérale totale du copolymère séquencé en styrène est au plus égale à 20%.
- 20- Solution mère selon la revendication 19, caractérisée en ce que la masse moléculaire moyenne en poids du copolymère séquencé de styrène et de diène conjugué va de 150000 à 350000 et plus spécialement de 170000 à 250000.
- 21- Solution mère selon la revendication 19 ou 20, caractérisée en ce que le copolymère séquencé de styrène et de diène conjugué possède une teneur pondérale en diène conjugué au plus égale à 90%.

- 22- Solution mère selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisée en ce que la composante diène conjugué du copolymère séquencé de styrène et de diène conjugué est choisie parmi butadiène, isoprène, chloroprène, butadiène carboxylé et isoprène carboxylé, et tout spécialement parmi butadiène et isoprène.
- 23- Solution mère selon l'une des revendications 19 à 22, caractérisée en ce qu'elle renferme 5% à 40%, de préférence 10% à 35%, de copolymère et 0,02% à 15%, de préférence 0,1% à 5%, d'agent de couplage comptés en poids de l'huile hydrocarbonée.
- 24- Solution mère selon l'une des revendications 19 à 23, caractérisée en ce que l'huile hydrocarbonée présente un intervalle de distillation à pression atmosphérique situé entre 150°C et 400°C.
- 25- Solution mère selon l'une des revendications 19 à 24, caractérisée en ce que l'huile hydrocarbonée est choisie parmi les coupes pétrolières de caractère aromatique, les coupes pétrolières de caractère naphténo-aromatique, les coupes pétrolières de caractère naphténo-paraffinique, les coupes pétrolières de caractère paraffinique, les huiles de houille et les huiles d'origine végétale.
- 26- Solution mère selon l'une des revendications 19 à 25, caractérisée en ce que l'agent de couplage est un produit choisi dans le groupe formé par le soufre élémentaire, les polysulfures d'hydrocarbyle, les accélérateurs de vulcanisation donneurs de soufre, les mélanges de tels produits entre eux ou/et avec des accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre.
- 27- Solution mère selon la revendication 26, caractérisée en ce que l'agent de couplage est choisi parmi (i) les produits M, qui renferment, en poids, de 0% à 100% d'une composante D consistant en un ou plusieurs accélérateurs

- de vulcanisation donneurs de soufre et de 100% à 0% d'une composante E consistant en un ou plusieurs agents de vulcanisation choisis parmi le soufre élémentaire et les polysulfures d'hydrocarbyle et (ii) les produits N, qui renferment une composante C consistant en un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre et un produit M dans un rapport pondéral de la composante C au produit M allant de 0,01 à 1 et de préférence de 0,05 à 5.
- 10 28- Solution mère selon l'une des revendications 19 à 27, caractérisée en ce qu'elle est préparée par mise en contact des ingrédients qui la composent, sous agitation, à des températures comprises entre 10°C et 170°C et de préférence entre 40°C et 120°C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 93/00203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁵ C08L95/00; C10C3/02

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)

Int.Cl.⁵ 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 practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 360 656 (ELF FRANCE) 28 March 1990 cited in the application see page 4, line 65 - page 5, line 12 see claims 1,13-25	1-28
X	EP,A,0 096 638 (ELF FRANCE) 21 December 1983 see claims & FR,A,2 528 439 cited in the application	1-6, 8-26,28
X	EP,A,0 446 391 (THE DOW CHEMICAL COMP.) 18 September 1991 see claims 1,2,11,16 see page 2, line 35 - line 44 see page 2, line 49 - line 52 see page 3, line 15 - line 24 see page 4, line 4 - line 22	1-6,9, 10,18

☐ 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

14 July 1993 (14.07.93)

Date of mailing of the international search report

28 July 1993 (28.07.93)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9300203
SA 71061

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

14/07/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0360656	28-03-90	FR-A- 2636340	16-03-90
		AU-B- 628390	17-09-92
		AU-A- 4217689	02-04-90
		WO-A- 9002776	22-03-90
		JP-T- 3501035	07-03-91

EP-A-0096638	21-12-83	FR-A- 2528439	16-12-83
		AU-B- 557742	08-01-87
		AU-A- 1560283	15-12-83
		AU-B- 582284	16-03-89
		AU-A- 6468186	29-01-87
		CA-A- 1209293	05-08-86
		CH-A- 661051	30-06-87
		JP-B- 1013743	08-03-89
		JP-C- 1527650	30-10-89
		JP-A- 59004648	11-01-84
		US-A- 4554313	19-11-85
		US-A- 4567222	28-01-86

EP-A-0446391	18-09-91	AU-B- 623752	21-05-92
		AU-A- 5129390	19-09-91

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 93/00203

Demande Internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB CIB 5 C08L95/00; C10C3/02		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	C08L	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie ^o	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
X	EP,A,0 360 656 (ELF FRANCE) 28 Mars 1990 cité dans la demande voir page 4, ligne 65 - page 5, ligne 12 voir revendications 1,13-25 ---	1-28
X	EP,A,0 096 638 (ELF FRANCE) 21 Décembre 1983 voir revendications & FR,A,2 528 439 cité dans la demande ---	1-6, 8-26,28
X	EP,A,0 446 391 (THE DOW CHEMICAL COMP.) 18 Septembre 1991 voir revendications 1,2,11,16 voir page 2, ligne 35 - ligne 44 voir page 2, ligne 49 - ligne 52 voir page 3, ligne 15 - ligne 24 voir page 4, ligne 4 - ligne 22 -----	1-6,9, 10,18
^o Catégories spéciales de documents cités:¹¹ "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 postérieurement à la date de dépôt international ou à 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 "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		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 14 JUILLET 1993		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 2 8. 07. 93
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS		Signature du fonctionnaire autorisé GIRARD Y.A.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9300203
SA 71061

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

14/07/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0360656	28-03-90	FR-A- 2636340	16-03-90
		AU-B- 628390	17-09-92
		AU-A- 4217689	02-04-90
		WO-A- 9002776	22-03-90
		JP-T- 3501035	07-03-91

EP-A-0096638	21-12-83	FR-A- 2528439	16-12-83
		AU-B- 557742	08-01-87
		AU-A- 1560283	15-12-83
		AU-B- 582284	16-03-89
		AU-A- 6468186	29-01-87
		CA-A- 1209293	05-08-86
		CH-A- 661051	30-06-87
		JP-B- 1013743	08-03-89
		JP-C- 1527650	30-10-89
		JP-A- 59004648	11-01-84
		US-A- 4554313	19-11-85
		US-A- 4567222	28-01-86

EP-A-0446391	18-09-91	AU-B- 623752	21-05-92
		AU-A- 5129390	19-09-91

EPO FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82