



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

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C08L 95/00	A2	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/11321 (43) Date de publication internationale: 9 juillet 1992 (09.07.92)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR91/01018 (22) Date de dépôt international: 17 décembre 1991 (17.12.91) (30) Données relatives à la priorité: 90/15788 18 décembre 1990 (18.12.90) FR 90/15789 18 décembre 1990 (18.12.90) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF FRANCE [FR/FR]; Tour Elf, 2, place de la Coupole, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : CHAVEROT, Pierre [FR/FR]; 15, rue Salvador-Allende, F-69600 Oullins (FR). LACOUR, Claude [FR/FR]; 6, rue Lamark, Les Cèdres, F-38200 Vienne (FR).		(74) Mandataire: BOILLLOT, Marc; Société Nationale Elf Aquitaine (Production), Dépt. Propriété Industrielle, Tour Elf - Cédex 45, F-92078 Paris-La Défense (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), AU, BE (brevet européen), BR, CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), NO, SE (brevet européen), US. Publiée <i>Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.</i>
(54) Title: BITUMEN/POLYMER COMPONENT GIVING BITUMEN/POLYMER COMPOSITIONS WITH VERY LOW HEAT SENSITIVITY FOR USE IN SURFACING (54) Titre: COMPOSANTE BITUME/POLYMER PERMETTANT D'OBTENIR DES COMPOSITIONS BITUME/POLYMER A TRES FAIBLE SUSCEPTIBILITE THERMIQUE UTILISABLES POUR LA REALISATION DE REVETEMENTS (57) Abstract The bitumen/polymer component has a ball and ring penetration and softening temperature such that the PFEIFFER index, which links these values, is greater than 5 for the said component. This bitumen/polymer component is obtained by contacting a hydrocarbon fraction having a kinematic viscosity at 100° C from $0.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ and $3 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ with 5 to 25 % by weight of the said fraction and a sulphur cross-linked elastomer in the presence of an effective quantity of a sulphur producing coupling agent, at a temperature between 100 °C and 230 °C with agitation. The bitumen/polymer component may be used to provide bitumen/polymer compositions with very low heat sensitivity which may be used for road surfacings, coated materials or impervious facings. (57) Abrégé La composante bitume/polymère présente une pénétration et une température de ramollissement bille et anneau telles que l'indice de Pfeiffer qui relie ces grandeurs, est supérieur à 5 pour ladite composante. Cette composante bitume/polymère est obtenue par mise en contact d'une fraction hydrocarbonée de viscosité cinématique à 100 °C comprise entre $0,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ et $3 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ avec 5 à 25 %, en poids de ladite fraction, d'un élastomère réticulable au soufre, en présence d'une quantité efficace d'un agent de couplage donneur de soufre, en opérant sous agitation entre 100 °C et 230 °C. La composante bitume/polymère est utilisable pour former des compositions bitume/polymère à très faible susceptibilité thermique applicables à la réalisation de revêtements routiers, d'enrobés ou encore 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	ES	Espagne	MG	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mali
BB	Barbade	FR	France	MN	Mongolie
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	GR	Grèce	NO	Norvège
BR	Brésil	HU	Hongrie	PL	Pologne
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU ⁺	Union soviétique
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark				

+ Toute désignation de "SU" produit ses effets dans la Fédération de Russie. On ignore encore si une telle désignation produit ses effets dans les autres Etats de l'ancienne Union soviétique.

COMPOSANTE BITUME/POLYMERE PERMETTANT D'OBTENIR DES
COMPOSITIONS BITUME/POLYMERE A TRES FAIBLE SUSCEPTIBILITE
THERMIQUE UTILISABLES POUR LA REALISATION DE REVETEMENTS

5 L'invention concerne une composante bitume/polymère
utilisable pour former des compositions bitume/polymère à
très faible susceptibilité thermique. Elle se rapporte
encore aux compositions bitume/polymère formées et à
l'utilisation desdites composante et composition pour la
10 réalisation de revêtements et notamment de revêtements
routiers.

Une des principales causes de destruction des
chaussées réalisées en faisant appel à des enrobés préparés
en utilisant des liants bitumineux, est la perte d'uni
15 transversal par suite de la formation d'ornières dues à un
fluage irréversible du liant bitumineux composant l'enrobé.
Dans ce processus, les caractéristiques du liant bitumineux
deviennent insuffisantes pour maintenir la cohésion de la
construction et il s'ensuit une réduction, voire même une
20 annulation, de la teneur en vide de la couche d'enrobés.
Dans ces conditions le bitume agit plutôt comme un
lubrifiant que comme un agent de cohésion. Pour remédier à
cet inconvénient, qui présente de plus des dangers évidents
au niveau de la sécurité des usagers de la route, on a
25 proposé d'augmenter la dureté des liants bitumineux
utilisés, c'est-à-dire de faire appel, comme liants
bitumineux, à des bitumes de faible pénétration.

Un autre problème apparaît lorsque des fissurations
importantes se produisent dans les chaussées lors des
30 premiers jours de gel et surtout lorsque ce gel atteint les
couches profondes de la chaussée. Le refroidissement des
structures superficielles de la chaussée se faisant plus
rapidement que le refroidissement des structures situées
plus en profondeur, des contraintes de retrait thermique
35 très importantes prennent naissance. La capacité d'un bitume
à résister à de telles contraintes étant directement liée à
sa capacité à relaxer ces contraintes, il importe que la
matrice bitumineuse d'une chaussée réalisée à partir

d'enrobés possède une concentration élevée en fractions huileuses. Ceci entraîne l'utilisation de bitumes mous de pénétration élevée pour constituer le liant bitumineux de l'enrobé. Le problème réside alors dans la capacité de ces
5 bitumes à résister aux déformations permanentes.

Un liant bitumineux approprié pour la réalisation de chaussées doit donc posséder des propriétés qui forment le meilleur compromis possible entre deux tendances, à savoir résistance à la fragilité à froid, qui nécessite
10 l'utilisation de bitumes mous de forte pénétration pour former le liant bitumineux, et résistance aux déformations permanentes, qui nécessite l'emploi de bitume de faible pénétration pour constituer le liant bitumineux.

Ces propriétés d'un liant bitumineux peuvent
15 s'appréhender par la détermination de l'intervalle de plasticité, défini comme la différence entre la température de ramollissement bille et anneau (en abrégé TBA), révélatrice des propriétés à chaud du liant bitumineux, et le point de fragilité Fraass, révélateur des propriétés à
20 froid dudit liant. Le liant bitumineux résistera d'autant mieux aux sollicitations à chaud et à froid que l'intervalle de plasticité est plus large.

Les grandeurs pénétration, température de ramollissement bille et anneau (TBA) et point de fragilité
25 Fraass utilisées pour caractériser les liants bitumineux sont obtenues par des procédures normalisées comme indiqué ci-après :

- . pénétration : déterminée selon la norme NF T 66004 et exprimée en 1/10 de mm ;
- 30 . température de ramollissement bille et anneau : déterminée selon la norme NF T 66008 et exprimée en °C ;
- . point de fragilité Fraass : déterminé selon la norme IP 80/53 et exprimé en °C.

Les propriétés d'un liant bitumineux peuvent être
35 également appréhendées par la détermination de la susceptibilité thermique dudit liant à partir des courbes de variation de caractéristiques du liant en fonction de la

température, la susceptibilité thermique étant directement liée à la pente desdites courbes de variation.

On peut encore obtenir une indication de la susceptibilité thermique d'un liant bitumineux à partir d'une corrélation entre la pénétration (en abrégé pen) et la TBA du liant connue sous le nom d'indice de PFEIFFER (en abrégé PF).

Cet indice se calcule par la relation

$$PF = \frac{20 - 500 A}{1 + 50 A}$$

dans laquelle A est la pente de la droite représentée par l'équation

$$A = \frac{\log_{10} 800 - \log_{10} \text{pen}}{\text{TBA} - 25}$$

La susceptibilité thermique du liant bitumineux est d'autant plus faible que la valeur de l'indice de PFEIFFER est plus grande ou, ce qui revient au même, que la valeur de la grandeur A est plus faible.

Pour les bitumes classiques l'indice de PFEIFFER prend des valeurs se situant aux alentours de zéro. Les bitumes oxydés présentent des valeurs nettement plus élevées, comprises entre 3 et 7, d'indice de PFEIFFER, mais leur pénétration est inférieure à 50 et peut atteindre des valeurs aussi basses que zéro dans certains cas extrêmes, ce qui signifie que ces produits auront une résistance accrue aux déformations permanentes mais présenteront une très grande fragilité à froid.

Les liants bitumineux du type bitume/polymère, notamment du type bitume/élastomère ou encore du type bitume/plastomère, ont des valeurs d'indice de PFEIFFER supérieures à zéro et pouvant atteindre deux, ce qui représente un pas important pour l'amélioration des performances des chaussées soumises à des sollicitations de plus en plus sévères. Toutefois cette amélioration demeure encore insuffisante pour certaines zones particulièrement

agressées par un trafic très lourd et dans des régions présentant des écarts de température très importants entre l'été et l'hiver.

L'invention a pour objet une composante
5 bitume/polymère utilisable pour former des compositions bitume/polymère qui présentent des indices de PFEIFFER supérieurs à 5 et plus particulièrement d'au moins 7, ce qui correspond à une très faible susceptibilité thermique, et ce à des niveaux très élevés de pénétration. La conjonction de
10 ces deux facteurs conduit à des liants bitumineux du type bitume/polymère utilisables pour les situations décrites précédemment. De plus les compositions bitume/polymère obtenues présentent également d'excellentes caractéristiques d'élasticité.

15 La composante bitume/polymère selon l'invention est du type consistant en une matrice hydrocarbonée, dans laquelle un élastomère réticulé au soufre est distribué de manière homogène en quantité propre à représenter 5% à 20% en poids de la composante, et elle se caractérise en ce
20 qu'elle présente une pénétration, déterminée selon la norme NF T 66004, et une température de ramollissement bille et anneau, déterminée selon la norme NF T 66008, telles que l'indice de PFEIFFER, qui relie ces grandeurs, prenne pour ladite composante des valeurs supérieures à 5 et de
25 préférence au moins égales à 7.

Avantageusement, la composante bitume/polymère selon l'invention présente une pénétration comprise entre 80 et 500.

La composante bitume/polymère selon l'invention peut
30 être obtenue en mettant en contact, entre 100°C et 230°C, de préférence entre 120°C et 190°C, et sous agitation, une fraction hydrocarbonée ayant une viscosité cinématique à 100°C comprise entre $0,5 \times 10^{-4}$ m²/s et 3×10^{-4} m²/s, plus particulièrement allant de 1×10^{-4} m²/s à 2×10^{-4} m²/s, avec 5
35 à 25%, en poids de la fraction hydrocarbonée, d'un élastomère réticulable au soufre, en présence d'un agent de couplage donneur de soufre propre à fournir 0,5 à 10%, plus

particulièrement 1 à 8%, en poids de soufre par rapport à l'élastomère.

La composante bitume/polymère selon l'invention, dont la caractéristique principale est de présenter un indice de PFEIFFER supérieur à 5 et plus particulièrement au moins égal à 7 et dont une caractéristique avantageuse est de posséder une pénétration comprise entre 80 et 500, est utilisable pour former des compositions bitume/polymère présentant une très faible susceptibilité thermique et applicables, directement ou après mise en émulsion aqueuse, à la 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.

Lesdites compositions bitume/polymère peuvent consister seulement en la composante bitume/polymère ou encore résulter du mélange de ladite composante avec des proportions variables d'un bitume et notamment d'un bitume ayant une pénétration comprise entre 10 et 100 et plus particulièrement entre 20 et 60. Ainsi on peut faire appel à des compositions bitume/polymère formée, en poids, de 20% à 100% de la composante bitume/polymère selon l'invention et de 80% à 0% d'un bitume, par exemple bitume de distillation directe ou de distillation réduite ou encore bitume soufflé ou semi-soufflé, présentant une pénétration comprise entre 10 et 100 et plus particulièrement entre 20 et 60. Le mélange de la composante bitume/polymère avec le bitume peut être réalisé soit directement à la suite de l'obtention de ladite composante, lorsqu'une utilisation quasi immédiate de la composition bitume/polymère est requise, ou bien encore après une durée de stockage plus ou moins prolongée de la composante bitume/polymère, lorsqu'une utilisation différée de la composition bitume/polymère est envisagée.

Une composition bitume/polymère présentant un indice de PFEIFFER supérieur à 5, que l'on peut obtenir à partir de la composante bitume/polymère selon l'invention, est du type qui consiste en une matrice bitumineuse, dans laquelle un élastomère réticulé au soufre est distribué de façon

homogène en quantité propre à représenter 0,5% à 15% en poids de la composition, et qui possède une pénétration, déterminée selon la norme NF T 66004, comprise entre 80 et 400 et de préférence allant de 100 à 400 et une température de ramollissement bille et anneau, déterminée selon la norme NF T 66008, supérieure à 55°C et de préférence comprise entre 60°C et 120°C, et elle se caractérise en ce qu'elle présente un indice de PFEIFFER supérieur à 5 et de préférence au moins égal à 7.

10 Avantageusement le point de FRAASS de ladite composition bitume/polymère, déterminé selon la norme IP 80/53, est inférieur à -20°C et de préférence inférieur à -25°C et la contrainte à 900% d'élongation de cette composition, déterminée à partir d'essais de traction
15 réalisés selon la norme NF T 46002 avec une vitesse de 500mm/minute, est comprise entre 0,25 bar et 3 bars à 20°C et entre 2 bars et 20 bars à 5°C.

La composition bitume/polymère ci-dessus peut être obtenue (i) en formant une composante bitume/polymère selon
20 l'invention, par mise en contact, entre 100°C et 230°C et sous agitation, d'une fraction hydrocarbonée ayant une viscosité cinématique à 100°C comprise entre $0,5 \times 10^{-4}$ m²/s et 3×10^{-4} m²/s, plus particulièrement allant de 1×10^{-4} m²/s à 2×10^{-4} m²/s, avec 5 à 25%, en poids de la fraction
25 hydrocarbonée, d'un élastomère réticulable au soufre, en présence d'un agent de couplage donneur de soufre utilisé en quantité propre à fournir 0,5 à 10%, plus particulièrement 1 à 8%, en poids de soufre par rapport à l'élastomère et (ii) en mélangeant le produit de réaction obtenu, qui constitue
30 la composante bitume/polymère, avec une quantité appropriée d'un bitume ayant une pénétration comprise entre 10 et 100, plus particulièrement entre 20 et 60, en opérant entre 100°C et 230°C et sous agitation, pour produire une masse, constituant la composition bitume/polymère, dont la teneur
35 en élastomère réticulé est comprise entre 0,5 et 15% en poids et inférieure à la teneur correspondante en élastomère réticulé de la composante bitume/polymère.

Avantageusement la préparation de la composante bitume/polymère ainsi que la production de la composition bitume/polymère par mélange de la composante bitume/polymère et du bitume ayant une pénétration comprise entre 10 et 100
5 sont réalisées à des températures identiques ou différentes comprises entre 120°C et 190°C.

De préférence, la quantité de bitume ayant une pénétration comprise entre 10 et 100, que l'on mélange à la composante bitume/polymère pour former la composition
10 bitume/polymère, est telle que la dite composition renferme, en poids, 0,5% à 7% d'élastomère réticulé au soufre.

L'élastomère réticulable au soufre, que l'on utilise pour préparer la composante bitume/polymère et que l'on retrouve réticulé au soufre dans ladite composante, peut
15 être tel que polyisoprène, polynorbornène, polybutadiène, caoutchouc butyle, terpolymère éthylène/propène/diène (EPDM). Avantageusement ledit élastomère est choisi parmi les copolymères statistiques ou séquencés de styrène et d'un diène conjugué tel que butadiène, isoprène, chloroprène,
20 butadiène carboxylé, isoprène carboxylé, et plus particulièrement consiste en un ou plusieurs copolymères choisis parmi les copolymères séquencés de styrène et de butadiène, de styrène et d'isoprène, de styrène et de chloroprène, de styrène et de butadiène carboxylé ou encore
25 de styrène et d'isoprène carboxylé. Le copolymère de styrène et de diène conjugué, et en particulier chacun des copolymères précités, possède avantageusement une teneur pondérale en styrène allant de 5% à 50%. La masse moléculaire viscosimétrique moyenne du copolymère de styrène
30 et de diène conjugué, et notamment celle des copolymères mentionnés ci-dessus, peut être comprise, par exemple, entre 10000 et 600000 et se situe de préférence entre 30000 et 400000.

De préférence, le copolymère de styrène et de diène
35 conjugué est choisi parmi les copolymères di-ou triséquencés de styrène et de butadiène, de styrène et d'isoprène, de styrène et de butadiène carboxylé ou encore de styrène et d'isoprène carboxylé qui ont des teneurs en styrène et des

masses moléculaires viscosimétriques situées dans les intervalles définis précédemment.

La fraction hydrocarbonée, utilisée dans la préparation de la composante bitume/polymère, peut être
5 choisie parmi les diverses fractions hydrocarbonées, notamment coupes pétrolières ou encore mélanges de bitumes et de distillats sous vide, qui possèdent des viscosités cinématiques situées dans les intervalles définis précédemment.

10 La composante bitume/polymère peut être avantageusement formée en mélangeant tout d'abord la quantité choisie d'élastomère réticulable au soufre avec la fraction hydrocarbonée, en opérant sous agitation à une
15 température comprise entre 100°C et 230°C et plus particulièrement entre 120°C et 190°C, pendant une durée suffisante, généralement de l'ordre de quelques dizaines de minutes à quelques heures et par exemple de l'ordre de 1 heure à 5 heures, pour obtenir un mélange homogène, puis en incorporant audit mélange l'agent de couplage donneur de
20 soufre en quantité propre à fournir 0,5% à 10%, plus particulièrement 1% à 8%, en poids de soufre élémentaire ou/et radicalaire par rapport à l'élastomère utilisé et en maintenant le tout sous agitation à une température comprise entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et
25 190°C, et identique ou non à la température de mélange de l'élastomère avec la fraction hydrocarbonée, pendant une durée suffisante, par exemple quelques dizaines de minutes à quelques heures et notamment entre 30 minutes et 5 heures, pour former un produit de réaction constituant la composante
30 bitume/polymère.

L'agent de couplage donneur de soufre, que l'on utilise dans la préparation de la composante bitume/polymère, peut consister en un produit choisi dans le groupe formé par le soufre élémentaire, les polysulfures
35 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 les produits M, qui renferment, en poids, de 0% à 100% d'une composante A consistant en un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation donneurs de soufre et de 100% à 0% d'une composante B consistant en un ou
 5 plusieurs agents de vulcanisation choisis parmi le soufre élémentaire et les polysulfures d'hydrocarbyle, et 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
 10 composante C au produit M allant de 0,01 à 1 et de préférence de 0,05 à 0,5.

Le soufre élémentaire susceptible d'être utilisé pour constituer, en partie ou en totalité, l'agent de couplage donneur de soufre est avantageusement du soufre en
 15 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 utilisés pour former au moins une partie de l'agent de couplage donneur de soufre répondent à la formule générale
 20
$$R_7-(S)_v-[R_9-(S)_v]_w-R_8$$
 dans laquelle R_7 et R_8 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_2 à C_{20} , saturé ou insaturé,
 25 formant un cycle avec les autres groupements d'atomes associés dans la formule, R_9 est un radical hydrocarboné divalent, saturé ou insaturé, en C_1 à C_{20} , les $-(S)_v-$ représentent des groupements divalents formés chacun de v atomes de soufre, les v pouvant être différents de l'un
 30 desdits groupements à l'autre et désignant des nombres entiers allant de 1 à 6 avec au moins l'un des v égal ou supérieur à 2, et w représente un nombre entier prenant les valeurs de zéro à 10.

Dans la formule précitée, les radicaux hydrocarbonés
 35 monovalents R_7 et R_8 en C_1 à C_{20} ainsi que le radical hydrocarboné divalent R_9 en C_1 à C_{20} sont choisis notamment parmi les radicaux aliphatiques, alicycliques ou aromatiques. Lorsque les radicaux R_7 et R_8 sont reliés entre

eux pour constituer un radical hydrocarboné divalent en C_1 à C_{20} formant un cycle avec les autres groupements d'atomes associés dans la formule, ledit radical divalent est similaire au radical R_9 et peut être également du type
5 aliphatique, alicyclique ou aromatique. En particulier les radicaux R_7 et R_8 sont identiques et choisis parmi les radicaux alcoyles en C_1 à C_{20} , par exemple éthyle, propyle, hexyle, octyle, nonyle, décyle, dodécyle linéaire, tertiododécyle, hexadécyle, octadécyle et les radicaux
10 cycloalcoyles et aryles en C_6 à C_{20} , notamment benzyle, phényle, tolyle, cyclohexyle, tandis que le radical R_9 ou le radical divalent formé par la réunion de R_7 et R_8 sont choisis parmi les radicaux alcoylènes en C_1 à C_{20} ou les radicaux cycloalcoylènes ou arylènes, notamment phénylène,
15 tolylène, cyclohexylène, en C_6 à C_{20} .

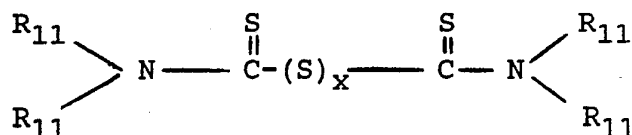
Des polysulfures utilisables suivant l'invention sont en particulier ceux définis par la formule $R_7-(S)_u-R_8$ dans laquelle R_7 et R_8 désignent chacun un radical hydrocarboné monovalent, saturé ou insaturé, en C_1 à C_{20} ou
20 sont reliés entre eux pour former un radical divalent R_9 en C_1 à C_{20} , R_7 , R_8 et R_9 ayant les significations précédentes, $-(S)_u-$ représente un groupement divalent formé par un enchaînement de u atomes de soufre, u étant un nombre entier allant de 2 à 6.

Des polysulfures préférés répondent à la formule générale $R_{10}-(S)_t-R_{10}$ dans laquelle R_{10} désigne un radical alcoyle en C_6 à C_{16} , et $-(S)_t-$ représente un groupement divalent formé par un enchaînement de t atomes de soufre, t étant un nombre entier allant de 2 à 5. Des
30 exemples de tels polysulfures sont notamment disulfure de dihexyle, disulfure de dioctyle, disulfure de didodécyle, disulfure de ditertiododécyle, disulfure de dihexadécyle, trisulfure de dihexyle, trisulfure de dioctyle, trisulfure de dinonyle, trisulfure de ditertiododécyle, trisulfure de
35 dihexadécyle, tétrasulfure de dihexyle, tétrasulfure de dioctyle, tétrasulfure de dinonyle, tétrasulfure de ditertio-dodécyle, tétrasulfure de dihexadécyle, pentasulfure de dihexyle, pentasulfure de dioctyle,

pentasulfure de dinonyle, pentasulfure de ditertiododécyle, pentasulfure de dihexa-décyle.

D'autres polysulfures, qui peuvent être utilisés suivant l'invention, sont par exemple tels que trisulfure de
 5 diphényle, trisulfure de dibenzyle, tétrasulfure de diphényle, tétrasulfure d'orthotolyle, tétrasulfure de dibenzyle, pentasulfure de dibenzyle, pentasulfure de diallyle, tétraméthyltétrathiane.

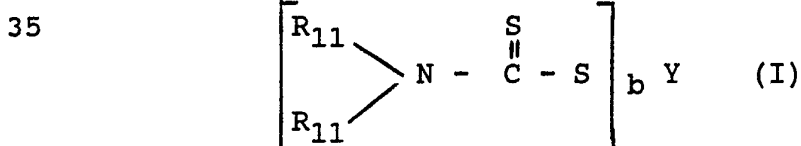
Les accélérateurs de vulcanisation donneurs de
 10 soufre peuvent être choisis, en particulier, parmi les polysulfures de thiurame de formule générale



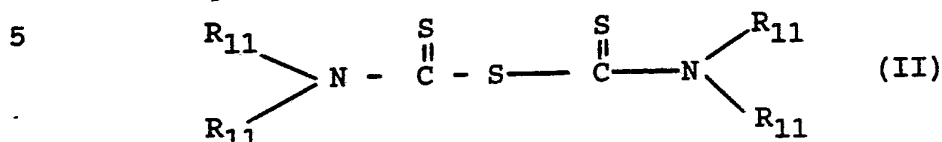
15 dans laquelle les R_{11} , identiques ou différents, représentent chacun un radical hydrocarboné en C_1 à C_{12} et de préférence en C_1 à C_8 , notamment un radical alcoyle, cycloalcoyle ou aryle, ou bien deux radicaux R_{11} fixés à un même atome d'azote sont reliés entre eux pour former un
 20 radical divalent hydrocarboné en C_2 à C_8 et x 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
 25 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
 30 disulfure de morpholine et N,N'-disulfure de caprolactame.

Les accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre peuvent être des composés soufrés choisis notamment parmi le mercaptobenzothiazole et ses dérivés, les dithiocarbamates de formule générale (I)



dans laquelle les R_{11} , identiques ou différents, ont la signification donnée plus haut, Y représente un métal et b désigne la valence de Y, et les monosulfures de thiurame de formule générale (II)



dans laquelle les R_{11} , identiques ou différents, ont la signification donnée plus haut.

- 10 Des exemples d'accélérateurs de vulcanisation du type des mercaptobenzothiazoles peuvent être tels que mercaptobenzothiazole, benzothiazole thiolate de zinc, benzothiazole thiolate de sodium, disulfure de benzothiazyle, benzothiazole thiolate de cuivre, N,N'-
15 diéthylthiocarbamyle sulfure de benzothiazyle et les benzothiazolesulfénamides telles que 2-benzothiazolediéthylsulfénamide, 2-benzothiazolepentaméthylène-sulfénamide, 2-benzothiazolecyclohexylsulfénamide, N-oxydiéthylène 2-benzothiazolesulfénamide, N-oxydiéthylène 2-
20 benzothiazolethiosulfénamide, 2-benzothiazoledicyclohexylsulfénamide, 2-benzothiazole-diisopropylsulfénamide, 2-benzothiazole-tert-butylsulfénamide, N-oxydiéthylène-thiocarbamyl N'-oxydiéthylènesulfénamide.

- Parmi les accélérateurs de vulcanisation du type des
25 dithiocarbamates de formule générale (I), on peut citer en particulier les composés diméthyldithiocarbamate de bismuth, diamyldithiocarbamate de cadmium, diéthyldithiocarbamate de cadmium, diméthyldithiocarbamate de cuivre, dibutyldithiocarbamate de zinc, diamyldithiocarbamate de
30 plomb, diméthyldithiocarbamate de plomb, pentaméthylènedithiocarbamate de plomb, diméthyldithiocarbamate de sélénium, diéthyldithiocarbamate de tellure, diamyldithiocarbamate de zinc, dibenzoyldithiocarbamate de zinc, diéthyldithiocarbamate de zinc, diméthyldithiocarbamate de
35 zinc et pentaméthylènedithiocarbamate de zinc.

A titre d'exemples de monosulfures de thiurame répondant à la formule (II), on peut citer les composés tels que monosulfure de dipentaméthylène-thiurame, monosulfure de

tétrabutylthiurame, monosulfure de tétraéthylthiurame et monosulfure de tétraméthylthiurame.

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 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 éthylcaproïque, acide laurique.

Avantageusement les accélérateurs de vulcanisation donneurs de soufre utilisables selon l'invention sont tels que disulfure de tétraméthylthiurame, disulfure de tétraéthylthiurame et tétrasulfure de dipentaméthyléthiurame et les accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre sont tels que 2-mercaptobenzothiazole, disulfure de dibenzothiazyle, benzothiazolethiolate de zinc, 2-benzothiazolecyclohexylsulfénamide, N-oxydiéthylène 2-benzothiazolesulfénamide, 2-benzothiazole-diisopropylsulfénamide, 2-benzothiazole-dicyclohexylsulfénamide, diméthyldithiocarbamate de zinc, diéthyldithiocarbamate de zinc, dibutyldithiocarbamate de zinc, monosulfure de tétraméthylthiurame, diorthotolylguanidine, disulfure de morpholine et oxyde de zinc.

De par sa composition, comme indiqué plus haut, l'agent de couplage donneur de soufre peut être du type monocomposante ou du 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 donneur de soufre du type multicomposante préformé ou du type monocomposante ou les composantes de l'agent de couplage donneur de soufre 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, qui peut être notamment un composé hydrocarboné et en particulier une partie de la fraction hydrocarbonée utilisée pour préparer la composante

bitume/polymère, ledit diluant représentant avantageusement 5 à 45% du poids de l'ensemble formé par l'agent de couplage et le diluant.

La composante bitume/polymère peut encore renfermer
5 des additifs divers et notamment des composés azotés du type des amines ou amides à titre de promoteurs d'adhésion du liant bitume/polymère final aux surfaces minérales, lesdits composés azotés étant de préférence greffés sur la composante bitume/polymère.

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

Dans ces exemples, les quantités et pourcentages sont exprimés en poids sauf indication contraire.

EXEMPLE 1 :

15 En opérant à 170°C et sous agitation, on mélangeait 907,3 parties d'une fraction hydrocarbonée, consistant en une coupe pétrolière ayant une viscosité cinématique à 100°C égale à $1,1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, avec 90 parties d'un copolymère diséquéncé de styrène et de butadiène possédant une masse
20 moléculaire viscosimétrique moyenne égale à 90000 environ et renfermant 23% de styrène. Après 3 heures de mélangeage, on ajoutait à la masse homogène ainsi obtenue 2,7 parties d'un agent de couplage donneur de soufre consistant en soufre cristallisé et maintenait le tout sous agitation à la
25 température de 170°C pendant encore 2 heures.

Le produit de réaction obtenu comme indiqué ci-dessus, qui constitue la composante bitume/polymère, présentait les caractéristiques suivantes :

	. pénétration	: 300
30	. TBA	: 65°C
	. Indice de PFEIFFER	: + 9,6

EXEMPLE 2 :

En opérant à 170°C et sous agitation, on mélangeait 921,8 parties d'une fraction hydrocarbonée, consistant en une
35 coupe pétrolière ayant une viscosité cinématique à 100°C égale à $1,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, avec 75 parties du copolymère utilisé dans l'exemple 1. Après 3 heures de mélangeage, on ajoutait à la masse homogène ainsi obtenue 3,2 parties d'un agent de

couplage donneur de soufre formé de 2,55 parties de soufre cristallisé et de 0,65 partie de disulfure de tétraméthylthiurame et maintenait le tout sous agitation à la température de 170°C pendant encore 2 heures.

- 5 Le produit de réaction obtenu comme indiqué ci-dessus, qui constitue la composante bitume/polymère, présentait les caractéristiques suivantes :

- . pénétration : 265
- . TBA : 66°C
- 10 . Indice de PFEIFFER : + 8,9

A partir de la composante bitume/polymère ci-dessus, on préparait deux compositions bitume/polymère par mélange de ladite composante, à 170°C sous agitation pendant 30 minutes, avec un bitume de distillation directe ayant une

15 pénétration dans l'intervalle 40-50, dans un rapport pondéral de la composante bitume/polymère au bitume égal à 1:1 pour l'une des compositions bitume/polymère (composition A) et à 3:1 pour l'autre (composition B).

Les compositions bitume/polymère obtenues présentaient les

20 caractéristiques suivantes :

	Composition A	Composition B
. pénétration	210	270
. TBA	63°C	64°C
. Indice de PFEIFFER	+ 7	+ 8,7
25 . Point de FRAASS	- 27°C	- 29°C
. Contrainte à 900% d'élongation		
(Vitesse 500mm/minute		
- à 5°C	2,9 bars	2,7 bars
30 - à 20°C	0,51 bar	0,45 bar

REVENDICATIONS

- 1 - Composante bitume/polymère du type consistant en une matrice hydrocarbonée, dans laquelle un élastomère réticulé au soufre est distribué de manière homogène en
5 quantité propre à représenter 5% à 20% en poids de la composante bitume/polymère, ladite composante se caractérisant en ce qu'elle présente une pénétration, déterminée selon la norme NF T 66004, et une température de ramollissement bille et anneau, déterminée selon la
10 norme NF T 66008, telles que l'indice de PFEIFFER, qui relie ces grandeurs, prenne pour la composante bitume/polymère des valeurs supérieures à 5.
- 2 - Composante bitume/polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente un indice de
15 PFEIFFER au moins égal à 7.
- 3 - Composante bitume/polymère selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que sa pénétration est comprise entre 80 et 500.
- 4 - Composante bitume/polymère selon l'une des
20 revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'élastomère réticulé au soufre est un copolymère réticulé au soufre de styrène et d'un diène conjugué et notamment un copolymère réticulé au soufre de styrène et d'un diène conjugué choisi parmi butadiène, isoprène,
25 chloroprène, butadiène carboxylé et isoprène carboxylé.
- 5 - Composante bitume/polymère selon la revendication 4, caractérisée en ce que le copolymère réticulé au soufre de styrène et d'un diène conjugué renferme 5 à 50% de styrène en poids.
- 30 6 - Composante bitume/polymère selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par mise en contact, entre 100°C et 230°C et sous agitation, d'une fraction hydrocarbonée ayant une viscosité cinématique à 100°C comprise entre $0,5 \times 10^{-4}$
35 m^2/s et $3 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ avec 5 à 25%, en poids de la fraction hydrocarbonée, d'un élastomère réticulable au soufre, en présence d'un agent de couplage donneur de

soufre propre à fournir 0,5 à 10% en poids de soufre par rapport à l'élastomère.

- 7 - Composante bitume/polymère selon la revendication 6, caractérisée en ce que la mise en contact de la fraction hydrocarbonée avec l'élastomère réticulable au soufre, en présence de l'agent de couplage donneur de soufre, est réalisée à une température comprise entre 120°C et 190°C.
- 8 - Composante bitume/polymère selon la revendication 6 ou 7, caractérisée en ce que la fraction hydrocarbonée possède une viscosité cinématique à 100°C allant de 1×10^{-4} m²/s à 2×10^{-4} m²/s.
- 9 - Composante bitume/polymère selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisée en ce que l'élastomère réticulable au soufre est un copolymère de styrène et d'un diène conjugué et notamment un copolymère de styrène et d'un diène conjugué choisi parmi butadiène, isoprène, chloroprène, butadiène carboxylé et isoprène carboxylé.
- 10- Composante bitume/polymère selon la revendication 9, caractérisée en ce que le copolymère de styrène et d'un diène conjugué possède une masse moléculaire moyenne viscosimétrique comprise entre 10000 et 600000 et de préférence entre 30000 et 400000.
- 11- Composante bitume/polymère selon la revendication 9 ou 10, caractérisée en ce que le copolymère de styrène et d'un diène conjugué renferme, en poids, 5% à 50% de styrène.
- 12- Composante bitume/polymère selon l'une des revendications 6 à 11, caractérisée en ce que l'agent de couplage donneur de soufre consiste en un produit choisi parmi 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.
- 13- Composante bitume/polymère selon l'une des revendications 6 à 12, caractérisée en ce que l'on

utilise une quantité d'agent de couplage donneur de soufre propre à fournir 1% à 8% en poids de soufre par rapport à l'élastomère réticulable au soufre.

14- Composante bitume/polymère selon l'une des
5 revendications 6 à 13, caractérisée en ce qu'elle est formée en mélangeant tout d'abord la quantité choisie d'élastomère réticulable au soufre avec la fraction hydrocarbonée, en opérant sous agitation à une température comprise entre 100°C et 230°C, plus
10 particulièrement entre 120°C et 190°C, pendant une durée suffisante, généralement de l'ordre de quelques dizaines de minutes à quelques heures et par exemple de l'ordre de 1 heure à 5 heures, pour obtenir un mélange homogène, puis en incorporant audit mélange l'agent de couplage
15 donneur de soufre en quantité propre à fournir 0,5% à 10%, plus particulièrement 1% à 8%, en poids de soufre élémentaire ou/et radicalaire par rapport à l'élastomère utilisé et en maintenant le tout sous agitation à une température comprise entre 100°C et 230°C, plus
20 particulièrement entre 120°C et 190°C, et identique ou non à la température de mélange de l'élastomère avec la fraction hydrocarbonée, pendant une durée suffisante, notamment quelques dizaines de minutes à quelques heures et par exemple entre 30 minutes et 5 heures, pour former
25 un produit de réaction constituant la composante bitume/polymère.

15- Composante bitume/polymère selon l'une des
revendications 1 à 14, utilisée pour former des
compositions bitume/polymère à très faible
30 susceptibilité thermique, qui sont applicables, directement ou après mise en émulsion aqueuse, à la réalisation de revêtements, notamment revêtements routiers du type enduits superficiels, à la production d'enrobés mis en place à chaud ou à froid, ou encore à
35 la réalisation de revêtements d'étanchéité.

16- Composante bitume/polymère selon l'une des revendications 1 à 15, utilisée pour constituer seule ou en mélange avec des proportions variables d'un bitume,

- notamment d'un bitume ayant une pénétration comprise entre 10 et 100 et plus particulièrement entre 20 et 60, des compositions bitume/polymère, qui sont applicables directement ou après mise en émulsion aqueuse, à la
- 5 réalisation de revêtements, notamment 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.
- 10 17- Composante bitume/polymère selon la revendication 16, caractérisée en ce qu'elle est utilisée pour former une composition bitume/polymère constituée, en poids, de 20% à 100% de la composante bitume/polymère et de 80% à 0% d'un bitume présentant une pénétration comprise entre 10 et 100 et plus particulièrement entre 20 et 60.
- 15 18 - Composition bitume/polymère à très faible susceptibilité thermique, du type qui consiste en une matrice bitumineuse, dans laquelle un élastomère réticulé au soufre est distribué de façon homogène en quantité propre à représenter 0,5% à 15% en poids de la
- 20 composition, et qui possède une pénétration, déterminée selon la norme NF T 66004, comprise entre 80 et 400 et une température de ramollissement bille et anneau, déterminée selon la norme NF T 66008, supérieure à 55°C, ladite composition se caractérisant en ce qu'elle
- 25 présente un indice de PFEIFFER supérieur à 5.
- 19- Composition selon la revendication 18, caractérisée en ce qu'elle présente un indice de PFEIFFER au moins égal à 7.
- 20- Composition selon la revendication 18 ou 19,
- 30 caractérisée en ce qu'elle présente une pénétration allant de 100 à 400.
- 21- Composition selon l'une des revendications 18 à 20, caractérisée en ce qu'elle présente une température de ramollissement bille et anneau comprise entre 60°C et
- 35 120°C.
- 22 - Composition selon l'une des revendications 18 à 21, caractérisée en ce qu'elle possède un point de FRAASS,

déterminé selon la norme IP 80/53, inférieur à -20°C et plus particulièrement inférieur à -25°C.

- 23- Composition selon l'une des revendications 18 à 22, caractérisée en ce qu'elle présente une contrainte à 5 900% d'élongation, déterminée à partir d'essais de traction réalisés selon la norme NF T 46002 avec une vitesse de 500mm/minute, comprise entre 0,25 bar et 3 bars à 20°C et entre 2 bars et 20 bars à 5°C.
- 24- Composition selon l'une des revendications 18 à 23, 10 caractérisée en ce que l'élastomère réticulé est un copolymère réticulé au soufre de styrène et d'un diène conjugué et notamment un copolymère réticulé au soufre de styrène et d'un diène conjugué choisi parmi butadiène, isoprène, chloroprène, butadiène carboxylé et 15 isoprène carboxylé.
- 25- Composition selon la revendication 24, caractérisée en ce que le copolymère réticulé au soufre de styrène et d'un diène conjugué renferme 5 % à 50% de styrène.
- 26- Composition selon l'une des revendications 18 à 25, 20 caractérisée en ce qu'elle renferme 0,5 % à 7%, en poids, d'élastomère réticulé au soufre.
- 27- Composition selon l'une des revendications 18 à 23, caractérisée en ce qu'elle est obtenue (i) en formant 25 une composante bitume/polymère par mise en contact, entre 100°C et 230°C et sous agitation, d'une fraction hydrocarbonée ayant une viscosité cinématique à 100°C comprise entre $0,5 \times 10^{-4}$ m²/s et 3×10^{-4} m²/s avec 5 à 25%, en poids de la fraction hydrocarbonée, d'un élastomère réticulable au soufre, en présence d'un agent 30 de couplage donneur de soufre utilisé en quantité propre à fournir 0,5 à 10% en poids de soufre par rapport à l'élastomère et (ii) en mélangeant le produit de réaction obtenu, qui constitue la composante bitume/polymère, avec une quantité appropriée d'un 35 bitume ayant une pénétration comprise entre 10 et 100, en opérant entre 100°C et 230°C et sous agitation, pour produire une masse, constituant la composition bitume/polymère, dont la teneur en élastomère réticulé

est comprise entre 0,5 et 15% en poids et inférieure à la teneur correspondante en élastomère réticulé de la composante bitume/polymère.

- 28- Composition selon la revendication 27, caractérisée en ce que la préparation de la composante bitume/polymère ainsi que la production de la composition bitume/polymère par mélange de la composante bitume/polymère et du bitume ayant une pénétration comprise entre 10 et 100 sont réalisées à des températures identiques ou différentes comprises entre 120°C et 190°C.
- 29- Composition selon la revendication 27 ou 28, caractérisée en ce que la quantité de bitume ayant une pénétration comprise entre 10 et 100, que l'on mélange à la composante bitume/polymère pour former la composition bitume/polymère, est telle que ladite composition renferme, en poids, 0,5% à 7% d'élastomère réticulé au soufre.
- 30- Composition selon l'une des revendications 27 à 29, caractérisée en ce que la fraction hydrocarbonée utilisée pour la préparation de la composante bitume/polymère possède une viscosité cinématique à 100°C allant de 1×10^{-4} m²/s à 2×10^{-4} m²/s.
- 31- Composition selon l'une des revendications 27 à 30, caractérisée en ce que le bitume, que l'on mélange à la composante bitume/polymère pour former la composition bitume/polymère, présente une pénétration comprise entre 20 et 60.
- 32- Composition selon l'une des revendications 27 à 31, caractérisée en ce que l'élastomère réticulable au soufre, utilisé pour la formation de la composante bitume/polymère, est un copolymère de styrène et d'un diène conjugué et notamment un copolymère de styrène et d'un diène conjugué choisi parmi butadiène, isoprène chloroprène, butadiène carboxylé et isoprène carboxylé.
- 33- Composition selon la revendication 32, caractérisée en ce que le copolymère de styrène et d'un diène conjugué possède une masse moléculaire viscosimétrique moyenne

comprise entre 10000 et 600000 et de préférence entre 30000 et 400000.

- 34- Composition selon la revendication 32 ou 33, caractérisée en ce que le copolymère de styrène et d'un diène conjugué renferme 5% à 50% en poids de styrène.
- 35- Composition selon l'une des revendications 27 à 34, caractérisée en ce que l'agent de couplage donneur de soufre consiste en un produit choisi parmi 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.
- 36- Composition selon l'une des revendications 27 à 35, caractérisée en ce que, dans la préparation de la composante bitume/polymère on utilise une quantité d'agent de couplage donneur de soufre propre à fournir 1% à 8% en poids de soufre par rapport à l'élastomère.
- 37- Composition selon l'une des revendications 27 à 36, caractérisée en ce que la composante bitume/polymère est formée en mélangeant tout d'abord la quantité choisie d'élastomère réticulable au soufre avec la fraction hydrocarbonée, en opérant sous agitation à une température comprise entre 100°C et 230°C et plus particulièrement entre 120°C et 190°C, pendant une durée suffisante, généralement de l'ordre de quelques dizaines de minutes à quelques heures, pour obtenir un mélange homogène, puis en incorporant audit mélange l'agent de couplage en proportion appropriée et en maintenant le tout sous agitation à une température comprise entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et 190°C, et identique ou non à la température de mélange de l'élastomère avec la fraction hydrocarbonée, pendant une durée suffisante, par exemple quelques dizaines de minutes à quelques heures, pour former un produit de réaction constituant la composante bitume/polymère.
- 38- Composition bitume/polymère selon l'une des revendications 18 à 26, utilisée directement ou après mise en émulsion aqueuse, pour la réalisation de

revêtements et notamment de revêtements routiers du type enduit superficiel, pour la production d'enrobés mis en place à chaud ou à froid, ou encore pour la réalisation de revêtements d'étanchéité.

- 5 39- Composition selon l'une des revendications 27 à 37
utilisée, directement ou après mise en émulsion aqueuse,
pour la réalisation de revêtements et notamment de
revêtements routiers du type enduit superficiel, pour la
production d'enrobés mis en place à chaud ou à froid, ou
10 encore pour la réalisation de revêtements d'étanchéité.