

UTILISATION DE DERIVES D'ACIDES GRAS DANS DES COMPOSITIONS BITUMINEUSES POUR AMELIORER LEUR RESISTANCE AUX AGRESSIONS CHIMIQUES ET COMPOSITIONS BITUMINEUSES COMPRENANT LESDITS DERIVES

5

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne l'utilisation d'additifs dérivés d'acides gras dans des compositions bitumineuses pour améliorer leur résistance aux agressions chimiques. L'invention concerne aussi les compositions bitumineuses comprenant lesdits additifs. L'invention concerne également le procédé de préparation desdites compositions bitumineuses. L'invention concerne enfin les enrobés comprenant lesdites compositions bitumineuses et des granulats et leur procédé de préparation.

ART ANTERIEUR

Il est connu d'utiliser des compositions bitumineuses, notamment des compositions bitume/polymère réticulées, comme revêtements de surfaces diverses et, en particulier, comme revêtements routiers, à condition que ces compositions présentent en combinaison un certain nombre de caractéristiques mécaniques.

Pour maintenir et/ou améliorer les caractéristiques et notamment les propriétés mécaniques d'un bitume conventionnel, on utilise depuis longtemps des compositions bitumineuses dans lesquelles le bitume (formé d'un ou plusieurs types de bitumes) est mélangé avec un ou plusieurs polymères fonctionnels, notamment des élastomères de styrène et de butadiène, ces élastomères étant éventuellement réticulées chimiquement in situ, éventuellement à l'aide d'un agent de couplage ou de réticulation, par exemple le soufre ou l'un au moins de ses précurseurs.

Des caractéristiques mécaniques optimisées sont notamment cruciales pour les applications revêtements routiers.

Au-delà des propriétés mécaniques, il convient de tenir compte pour les bitumes, de leur sensibilité à certains agents chimiques. Ces agents chimiques agressifs peuvent être, par exemple des solvants hydrocarbonés, en particulier des solvants pétroliers tels que les kérosènes, les gazoles et/ou les essences ou bien encore des produits, en particulier des fluides, utilisés pour le déverglaçage et/ou le dégivrage et/ou le déneigement des avions et des zones de roulage. Ces fluides sont par exemple des solutions aqueuses salines de potassium, sodium, magnésium et/ou calcium, et/ou des compositions à base d'éthylène glycol et/ou à base de propylène glycol.

L'effet agressif de tels agents chimiques se cumule avec les contraintes de trafic intense, notamment de lourds véhicules, et des intempéries; ce qui a pour effet néfaste d'accroître la dégradation rapide des chaussées, en particulier des chaussées aéronautiques.

Cette sensibilité des bitumes à ces agents chimiques agressifs, aux agressions chimiques est plus spécialement gênante pour les bitumes constituant par exemple les tarmacs et les revêtements de pistes d'aéroport, qui sont réalisés en enrobés bitumineux (conglomérat bitume/granulats). En effet, ces tarmacs et revêtements d'aéroport sont fréquemment souillés
5 par des égouttures de kérosène, lors du remplissage des réservoirs des avions, par des fuites ou autres déversements accidentels de produits pétroliers. En outre, ils sont également exposés aux différents fluides utilisés par temps froids pour éliminer la glace, le givre et/ou la neige sur les avions et sur les pistes.

Les stations services ainsi que les locaux industriels de dépôts d'hydrocarbures peuvent
10 être également sujets à ce même problème de résistance des revêtements bitumineux aux agents chimiques agressifs que sont les solvants hydrocarbonés et/ou les fluides de déverglacage/dégivrage/déneigement.

Les chaussées routières conventionnelles sont naturellement elles aussi exposées à ce type d'agressions chimiques.

15 Pour tenter de remédier à cela, il a été proposé d'incorporer divers additifs dans des bitumes. Ainsi le brevet EP1311619 décrit l'utilisation de cires dans des bitumes pour augmenter leur résistance aux hydrocarbures. Les cires sont en particulier des cires synthétiques issues du procédé de synthèse Fischer Tropsch. Lesdits bitumes peuvent éventuellement contenir des polymères qui ne sont pas réticulés.

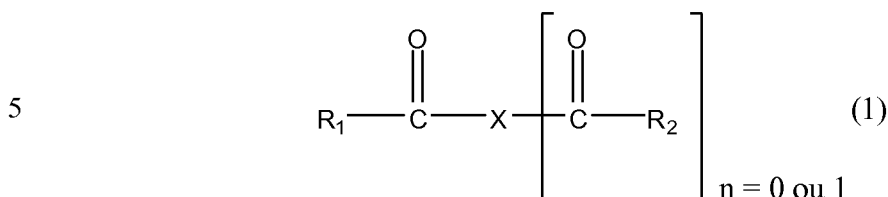
20 Le brevet EP1756227 décrit des compositions bitumineuses fluxées à l'aide d'un ester monoalkylique d'une huile végétale ou d'une huile animale. Le problème de résistance aux agressions chimiques des compositions bitumineuses n'est pas évoqué.

RESUME DE L'INVENTION

La société demanderesse s'est intéressée à un autre type de cires et a découvert de
25 manière surprenante que la sélection d'une catégorie bien particulière de cires, dans un domaine de concentration bien défini, permettait d'augmenter la résistance des compositions bitumineuses et des compositions bitume/polymère réticulées aux agressions chimiques, aux agents chimiques agressifs, en particulier aux hydrocarbures, tels que les essences, les kérosènes et/ou les gazoles, l'augmentation de la résistance vis-à-vis de ces agents chimiques
30 dans le cas des compositions bitume/polymère réticulées étant encore plus prononcée.

Ainsi la société demanderesse s'est aperçue que la sélection de dérivés d'acides gras, répondant à la formule générale (1) ci-dessous, dans une composition bitumineuse à une concentration entre 2% et 6% en masse, par rapport à la masse de la composition bitumineuse, permettait d'accroître la résistance des compositions bitumineuses aux agressions chimiques
35 telles que celles causées par les hydrocarbures tels que les essences, les kérosènes et/ou les gazoles ou par les produits de déverglacage/dégivrage/déneigement. Un effet de synergie a aussi été observé dans le cas d'une utilisation conjointe de dérivés d'acides gras de formule

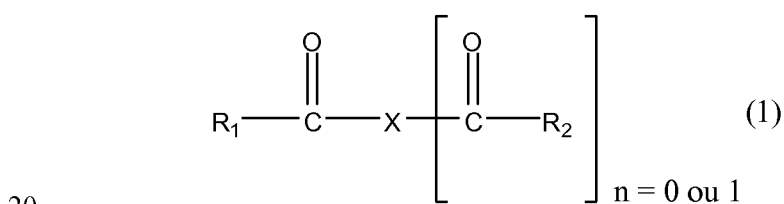
générale (1) et de polymère réticulé, en particulier de copolymère réticulé de styrène et de butadiène. La formule générale (1) est la suivante :



avec lorsque n est égal à 0, un groupe X choisi parmi les groupes NH₂ ou NHR₃, et lorsque n est égal à 1, un groupe X qui représente le groupe -NH-(CH₂)_m-NH-, les groupes R₁, R₂, R₃ étant, indépendamment les uns des autres, des groupes hydrocarbonés linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés de 8 à 24 atomes de carbone, m étant compris entre 1 et 8.

BREVE DESCRIPTION

L'invention concerne, l'utilisation d'au moins un dérivé d'acides gras dans une composition bitumineuse pour améliorer la résistance aux agents chimiques agressifs de ladite composition bitumineuse, le dérivé d'acides gras ayant pour formule générale (1) :



avec lorsque n est égal à 0, un groupe X choisi parmi les groupes NH₂ ou NHR₃ et lorsque n est égal à 1, un groupe X qui représente le groupe -NH-(CH₂)_m-NH-, les groupes R₁, R₂, R₃ étant, indépendamment les uns des autres, des groupes hydrocarbonés linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés de 8 à 24 atomes de carbone, m étant compris entre 1 et 8, la quantité de dérivé d'acides gras de formule générale (1) dans la composition bitumineuse étant comprise entre 2% et 6% en masse, par rapport à la masse de la composition bitumineuse.

De préférence, la quantité de dérivé d'acides gras de formule générale (1) dans la composition bitumineuse est comprise entre 2% et 4% en masse, par rapport à la masse de la composition bitumineuse, de préférence entre 2,5% et 3,5%.

De préférence, la composition bitumineuse comprend un polymère.

De préférence, le polymère est un copolymère de styrène et de butadiène.

De préférence, le copolymère de styrène et de butadiène possède une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du butadiène, comprise entre 5% et 50% en masse, par rapport à la masse totale des motifs butadiène, de préférence entre 10% et 40%, plus préférentiellement entre 15% et 30%, encore plus préférentiellement entre 20% et 25%, encore plus préférentiellement entre 18% et 23%.

De préférence, la composition bitumineuse comprend un agent réticulant.

De préférence, les groupes R_1 , R_2 , R_3 sont indépendamment les uns des autres, des groupes hydrocarbonés linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés de 12 à 22 atomes de carbone, de préférence de 14 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 17 atomes de carbone.

5 De préférence, n est égal 1.

De préférence, m est égal 2.

De préférence, le dérivé d'acides gras de formule générale (1) est l'éthylène bis-stéaramide.

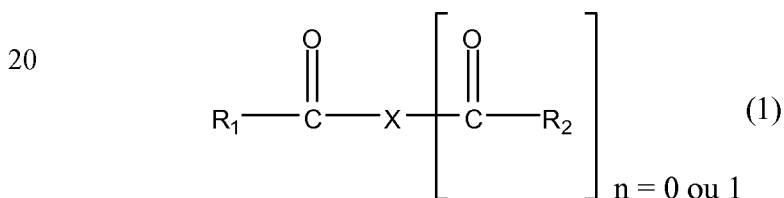
De préférence, les agents chimiques agressifs sont des hydrocarbures, en particulier des hydrocarbures pétroliers, tels que les kérosènes, les essences et/ou les gazoles.

10 De préférence, les agents chimiques agressifs sont des produits utilisés pour le déverglaçage, le dégivrage et/ou le déneigement, tels que des solutions salines et/ou des compositions à base d'éthylène glycol et/ou à base de propylène glycol.

De préférence, la résistance aux agents chimiques agressifs de la composition bitumineuse est améliorée lorsque celle-ci est utilisée en application routière comme couche de surface.

15 De préférence, la résistance aux agents chimiques agressifs de la composition bitumineuse est améliorée lorsque celle-ci est en mélange avec des granulats dans un enrobé bitumineux.

L'invention concerne aussi une composition bitume/polymère réticulée comprenant au moins un bitume, au moins un dérivé d'acides gras ayant pour formule générale (1) :



avec lorsque n est égal à 0, un groupe X choisi parmi les groupes NH_2 ou NHR_3 et lorsque n

25 est égal à 1, un groupe X qui représente le groupe $-NH-(CH_2)_m-NH-$, les groupes R_1 , R_2 , R_3 étant, indépendamment les uns des autres, des groupes hydrocarbonés linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés de 8 à 24 atomes de carbone, m étant compris entre 1 et 8, au moins un copolymère réticulé d'un hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un diène conjugué, de préférence de styrène et de butadiène, la quantité de dérivé d'acides gras de formule générale

30 (1) étant comprise entre 2% et 6% en masse, par rapport à la masse de la composition bitume/polymère réticulée, la quantité de copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, de préférence de styrène et de butadiène, étant comprise entre 1% et 10% en masse, par rapport à la masse de la composition bitume/polymère réticulée, ladite composition bitume/polymère réticulée étant exempte d'huile d'origine pétrolière, d'huile
35 d'origine végétale et/ou animale.

De préférence, le copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, de préférence de styrène et de butadiène, possède une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2

issus du diène conjugué, de préférence issus du butadiène, comprise entre 5% et 50% en masse, par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué, de préférence des motifs butadiène, de préférence entre 10% et 40%, plus préférentiellement entre 15% et 30%, encore plus préférentiellement entre 20% et 25%, encore plus préférentiellement entre 18% et 23%.

5 De préférence, la composition bitume/polymère réticulée comprend un agent réticulant.

De préférence, la composition bitume/polymère réticulée comprend entre 2% et 4% en masse de dérivé d'acides gras de formule générale (1), par rapport à la masse de la composition bitume/polymère réticulée, de préférence entre 2,5% et 3,5%.

De préférence, le dérivé d'acides gras de formule générale (1) est l'éthylène bis-stéaramide.

10 De préférence, la composition bitume/polymère réticulée comprend entre 2% et 8% en masse de copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier de styrène et de butadiène, par rapport à la masse de la composition bitume/polymère réticulée, de préférence entre 3% et 7%, plus préférentiellement entre 4% et 5%.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'une composition
15 bitume/polymère réticulée telle que définie ci-dessus, dans lequel on met d'abord en contact entre 120°C et 220°C, de préférence entre 140°C et 200°C, plus préférentiellement entre 160°C et 180°C, pendant une période de 1 heure à 48 heures, de préférence de 4 heures à 24 heures, plus préférentiellement de 8 heures à 16 heures, au moins un bitume, entre 1% et 10% en masse de copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, de
20 préférence de styrène et de butadiène, au moins un agent réticulant, l'agent réticulant pouvant être omis lorsque le copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, de préférence de styrène et de butadiène est le copolymère comprenant une quantité particulière de motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué, de préférence issus du butadiène, puis on met en contact entre 120°C et 220°C, de préférence entre 140°C et 200°C,
25 plus préférentiellement entre 160°C et 180°C, pendant une période de 30 minutes à 48 heures, de préférence de 1 heure à 24 heures, plus préférentiellement de 4 heures à 16 heures, entre 2% et 6% en masse de dérivé d'acides gras de formule générale (1).

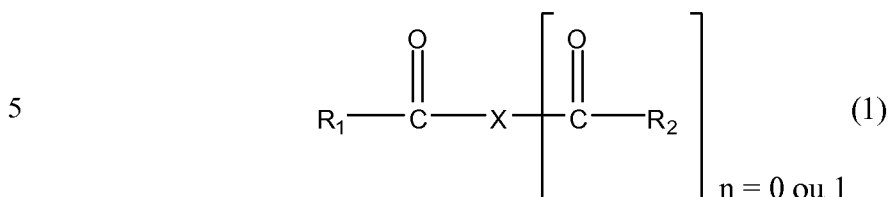
L'invention concerne aussi un enrobé bitumineux comprenant la composition bitume/polymère réticulée telle que définie ci-dessus en mélange avec des granulats.

30 L'invention concerne aussi le procédé de préparation d'un enrobé bitumineux tel que défini ci-dessus dans lequel on mélange les granulats et la composition bitume/polymère réticulée selon l'une quelconque des revendications 15 à 20 entre 120°C et 220°C, de préférence entre 140°C et 200°C, plus préférentiellement entre 160°C et 180°C.

DESCRIPTION DETAILLEE

35 Les additifs permettant d'améliorer la résistance aux agressions chimiques, et en particulier aux hydrocarbures, des compositions bitumineuses, et présents dans lesdites compositions bitumineuses selon l'invention, sont des additifs d'origine naturelle, et sont en

particulier des dérivés d'acides gras, et en particulier des dérivés amides d'acides gras. Ces additifs sont représentés par la formule générale (1) suivante :



avec lorsque n est égal à 0, un groupe X choisi parmi les groupes NH₂ ou NHR₃, et lorsque n est égal à 1, un groupe X qui représente le groupe -NH-(CH₂)_m-NH-, les groupes R₁, R₂, R₃ étant, indépendamment les uns des autres, des groupes hydrocarbonés linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés de 8 à 24 atomes de carbone, m étant compris entre 1 et 8.

De préférence, les groupes R₁, R₂ et R₃ sont indépendamment les uns des autres, des groupes hydrocarbonés linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés de 12 à 22 atomes de carbone, de préférence de 14 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 17 atomes de carbone.

Lorsque n est égal à 0, l'additif est choisi parmi, les amides primaires de formule générale R₁-CONH₂ (2) ou les amides secondaires de formule générale R₁-CONH-R₃ (3), les groupes R₁ et R₃ étant, indépendamment l'un de l'autre, des groupes hydrocarbonés linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés de 8 à 24 atomes de carbone, de préférence de 12 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement de 14 à 20 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 17 atomes de carbone.

Parmi les amides primaires de formule générale R₁-CONH₂ (2), on utilisera de préférence des amides primaires dans lesquelles, le groupe R₁ est un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé de 8 à 24 atomes de carbone, de préférence de 12 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement de 14 à 20 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 17 atomes de carbone.

On peut citer par exemple l'érucamide dans laquelle R₁ est un groupe hydrocarboné linéaire et insaturé de 21 atomes de carbone de formule CH₃-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₁₁-, l'oléamide dans laquelle R₁ est un groupe hydrocarboné linéaire et insaturé de 17 atomes de carbone de formule CH₃-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇-, la stéaramide dans laquelle R₁ est un groupe hydrocarboné linéaire et saturé de 17 atomes de carbone de formule CH₃-(CH₂)₁₆-, la docosanamide dans laquelle R₁ est un groupe hydrocarboné linéaire et saturé de 21 atomes de carbone de formule CH₃-(CH₂)₂₀-. Ces amides primaires sont commerciaux.

Parmi les amides secondaires de formule générale R₁-CONH-R₃ (3), on utilisera de préférence des amides secondaires dans lesquelles, les groupes R₁ et R₃ sont indépendamment l'un de l'autre, des groupes hydrocarbonés linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés de 8 à 24 atomes de carbone, de préférence de 12 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement de 14

à 20 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 17 atomes de carbone.

On peut citer par exemple l'oléyl palmitamide dans laquelle R_1 est un groupe hydrocarboné linéaire et saturé de 15 atomes de carbone de formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$ et R_3 est un
5 groupe hydrocarboné linéaire et insaturé de 18 atomes de carbone de formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-$, la stéaryl erucamide dans laquelle R_1 est un groupe hydrocarboné linéaire et insaturé de 21 atomes de carbone de formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{11}-$ et R_3 est un groupe hydrocarboné linéaire et saturé de 18 atomes de carbone de formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-$. Ces amides secondaires sont commerciaux.

10 De préférence, n est égal à 1 et l'additif a donc pour formule générale $R_1\text{-CO-X-CO-R}_2$ (4) avec X le groupe $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-$ où m est compris entre 1 et 8, les groupes R_1 et R_2 étant, indépendamment l'un de l'autre, des groupes hydrocarbonés linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés de 8 à 24 atomes de carbone, de préférence de 12 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement de 14 à 20 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 16 à
15 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 17 atomes de carbone. Les additifs de formule générale (4) sont les additifs préférés.

De préférence, les groupes R_1 et R_2 sont indépendamment l'un de l'autre, des groupes hydrocarbonés linéaires, saturés ou insaturés comprenant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement de 14 à 20 atomes de
20 carbone, encore plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 17 atomes de carbone.

De préférence, les groupes R_1 et R_2 sont indépendamment l'un de l'autre, des groupes hydrocarbonés linéaires et saturés comprenant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement de 14 à 20 atomes de carbone, encore plus
25 préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 17 atomes de carbone.

De préférence, m est compris entre 2 et 6, plus préférentiellement entre 3 et 5.

De préférence, lorsque m est égal à 2, l'additif a alors pour formule générale $R_1\text{-CO-NH}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-CO-R}_2$ (5). Dans ce cas les groupes R_1 et R_2 , sont toujours, indépendamment
30 l'un de l'autre, des groupes hydrocarbonés linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés de 8 à 24 atomes de carbone, de préférence de 12 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement de 14 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 17 atomes de carbone. Les additifs de formule générale (5) sont les additifs particulièrement préférés.

35 De préférence, dans la formule générale $R_1\text{-CO-NH}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-CO-R}_2$ (5), les groupes R_1 et R_2 ont la même signification, ce qui fait que l'additif a pour formule générale $R_1\text{-NH-CO}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-CO-R}_1$ (6). Les additifs de formule générale (6) sont les additifs plus

particulièrement préférés. Dans ce cas, R_1 est un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé de 8 à 24 atomes de carbone, de préférence de 12 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement de 14 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 17 atomes de carbone. De préférence, R_1 est un groupe hydrocarboné linéaire, saturé ou insaturé de 8 à 24 atomes de carbone, de préférence de 12 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement de 14 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 17 atomes de carbone. De préférence, R_1 est un groupe hydrocarboné linéaire et saturé de 8 à 24 atomes de carbone, de préférence de 12 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement de 14 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 17 atomes de carbone.

Les additifs préférés de formule générale (6) sont par exemple l'éthylène bis-stéaramide avec R_1 un groupe hydrocarboné linéaire et saturé de 17 atomes de carbone de formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-$ ou l'éthylène bis-oléamide avec R_1 un groupe hydrocarboné linéaire et insaturé de 17 atomes de carbone de formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-$. Ces bis-amides sont commerciaux. La résistance aux agressions chimiques, notamment la résistance aux hydrocarbures pétroliers tels que les essences, les gazoles et/ou les kérosènes, est très nettement améliorée avec l'éthylène bis-stéaramide.

On peut utiliser un des additifs (1) à (6) seul ou en mélange dans les compositions bitumineuses.

La quantité d'additifs de formule générale (1) à ajouter aux compositions bitumineuses est essentielle à l'invention.

Ainsi, la quantité d'additifs de formule générale (1) est comprise entre 2% et 6% en masse, par rapport à la masse de la composition bitumineuse, de préférence entre 2% et 4%, plus préférentiellement entre 2,5% et 3,5%, encore plus préférentiellement autour de 3%. La quantité préférée d'additifs de formule générale (1) est comprise entre 2% et 3,5% en masse, par rapport à la masse de la composition bitumineuse. La société demanderesse s'est aperçue qu'une quantité inférieure à 2% en masse d'additifs de formule générale (1) dans la composition bitumineuse ne permettait pas d'améliorer la résistance de la composition bitumineuse aux agressions chimiques et en particulier aux hydrocarbures. De même une quantité supérieure à 6% en masse d'additifs de formule générale (1), voire de préférence supérieure à 3,5%, dans la composition bitumineuse, induit une fragilité au niveau des compositions bitumineuses et notamment des compositions bitume/polymère réticulées qui deviennent cassantes. Cela se traduit par une dégradation des propriétés de retour élastique, de traction et de comportement à basse température, par exemple au niveau du point de Fraass.

Par composition bitumineuse, on entend une composition bitumineuse comprenant du bitume, une composition bitume/polymère comprenant du bitume et un polymère (mélange

physique) ou une composition bitume/polymère réticulée comprenant du bitume et un polymère réticulé au sein du bitume.

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

La composition bitumineuse peut aussi comprendre au moins un polymère. Les polymères utilisables selon l'invention sont les polymères classiquement utilisables dans le domaine des bitumes comme par exemple les polybutadiènes, les polyisoprènes, les caoutchoucs butyle, les polyacrylates, les polymétacrylates, les polychloroprènes, les polynorbornènes, les polybutènes, les polyisobutènes, les polyéthylènes, les copolymères
20 d'éthylène et d'acétate de vinyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate de méthyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate de butyle, les copolymères d'éthylène et d'anhydride maléique, les copolymères d'éthylène et de méthacrylate de glycidyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate de glycidyle, les copolymères d'éthylène et de propène, les terpolymères éthylène/propène/diène (EPDM), les terpolymères acrylonitrile/butadiène/styrène
25 (ABS), les terpolymères éthylène/acrylate ou méthacrylate d'alkyle/acrylate ou méthacrylate de glycidyle et notamment terpolymère éthylène/acrylate de méthyle/méthacrylate de glycidyle et terpolymères éthylène /acrylate ou méthacrylate d'alkyle/anhydride maléique et notamment terpolymère éthylène/acrylate de butyle/anhydride maléique.

Les polymères préférés sont les copolymères à base de motifs diène conjugué et de
30 motifs hydrocarbure monovinyl aromatique, qui peuvent notamment être réticulés.

Le diène conjugué sera de préférence choisi parmi ceux comportant de 4 à 8 atomes de carbone, tel que le 1-3 butadiène (butadiène), le 2-méthyl-1,3-butadiène (isoprène), le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 1,2-hexadiène, le chloroprène, le butadiène carboxylé et/ou l'isoprène carboxylé. De préférence, le diène conjugué est le butadiène.

L'hydrocarbure monovinyl aromatique sera de préférence choisi parmi le styrène, l'o-méthyl styrène, le p-méthyl styrène, le p-tert-butylstyrène, le 2,3 diméthyl- styrène, l'α-méthyl

styrène, le vinyl naphtalène, le vinyl toluène et/ou le vinyl xylène. De préférence, l'hydrocarbure monovinyl est le styrène.

Plus particulièrement, le copolymère consiste en un ou plusieurs copolymères choisis parmi les copolymères d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier de styrène et de butadiène, linéaires ou étoilés, sous forme de dibloc, tribloc et/ou multibranchés, éventuellement avec ou sans charnière statistique, de préférence avec charnière statistique.

De préférence le copolymère est un copolymère dibloc d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier un copolymère dibloc de styrène et de butadiène, en particulier un copolymère dibloc de styrène et de butadiène ayant une charnière statistique.

Le copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier de styrène et de butadiène, a une masse moléculaire moyenne M_w comprise entre 10 000 et 500 000 daltons, de préférence entre 50 000 et 200 000, plus préférentiellement entre 80 000 et 150 000, encore plus préférentiellement entre 100 000 et 130 000, encore plus préférentiellement entre 110 000 et 120 000. La masse moléculaire du copolymère est mesurée par chromatographie GPC avec un étalon polystyrène selon la norme ASTM D3536.

Le copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier de styrène et de butadiène, possède avantageusement une teneur pondérale en hydrocarbure monovinyl aromatique, en particulier en styrène allant de 5% à 50% en masse, par rapport à la masse de copolymère, de préférence de 20% à 40%.

Le copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier de styrène et de butadiène, possède avantageusement une teneur pondérale en diène conjugué, en particulier en butadiène, allant de 50% à 95% en masse, par rapport à la masse de copolymère, de préférence de 60% à 80%.

Parmi les motifs diène conjugué, on distingue les motifs à doubles liaisons 1-4 issus du diène conjugué et les motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué. Par motifs à doubles liaisons 1-4 issus du diène conjugué, on entend les motifs obtenus via une addition 1,4 lors de la polymérisation du diène conjugué. Par motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué, on entend les motifs obtenus via une addition 1,2 lors de la polymérisation du diène conjugué. Le résultat de cette addition 1,2 est une double liaison vinylique dite « pendante ».

Le copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier de styrène et de butadiène, possède une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué, en particulier issus du butadiène, comprise entre 5% et 50% en masse, par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué, en particulier butadiène, de préférence entre 10% et 40%, plus préférentiellement entre 15% et 30%, encore plus préférentiellement entre 20% et 25%, encore plus préférentiellement entre 18% et 23%. Le copolymère d'hydrocarbure

monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier de styrène et de butadiène, possédant une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué, en particulier issus du butadiène telle que définie ci-dessus pourra être utilisé avec ou sans agent réticulant, car il a la propriété d'être « auto-réticulant », les branches de copolymère sont réticulées, liées entre elles via ces doubles liaisons vinyliques dite « pendantes ».

La composition bitumineuse comprend de 1% à 10% en masse de polymère, en particulier de copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier de copolymère de styrène et de butadiène, par rapport à la masse de la composition bitumineuse, de préférence de 2% à 8%, encore plus préférentiellement de 3% à 5%.

La réticulation du polymère, en particulier du copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier du copolymère de styrène et de butadiène, dans la composition bitumineuse, est réalisée grâce à l'utilisation d'un polymère, en particulier d'un copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier d'un copolymère de styrène et de butadiène, tel que défini ci-dessus et d'un agent réticulant, ou grâce à l'utilisation d'un polymère, en particulier d'un copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier d'un copolymère de styrène et de butadiène ayant une quantité particulière de motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué, en particulier de butadiène, cette quantité de motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué, en particulier du butadiène, étant comprise entre 5% et 50% en masse, par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué, en particulier butadiène, de préférence entre 10% et 40%, plus préférentiellement entre 15% et 30%, encore plus préférentiellement entre 20% et 25%, encore plus préférentiellement entre 18% et 23%, ou bien encore grâce à l'utilisation dudit polymère, en particulier du copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier du copolymère de styrène et de butadiène, ayant la quantité particulière de motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué, en particulier du butadiène, en combinaison avec un agent réticulant.

De préférence, l'agent réticulant est choisi parmi le soufre et les polysulfures d'hydrocarbyle, pris seuls ou en mélange, en présence éventuelle d'accélérateurs de vulcanisation donneurs de soufre ou non donneurs de soufre, pris seuls ou en mélange.

Le soufre est notamment du soufre en fleur ou encore du soufre cristallisé alpha.

Les polysulfures d'hydrocarbyle sont par exemple, choisis parmi les disulfures de dihexyle, les disulfures de dioctyle, les disulfures de didodécyle, les disulfures de ditertiododécyle, les disulfures de dihexadécyle, les trisulfures de dihexyle, les trisulfures de dioctyle, les trisulfures de dinonyle, les trisulfures de ditertiododécyle, les trisulfures de dihexadécyle, les trisulfures de diphényle, les trisulfures de dibenzyle, les tétrasulfures de dihexyle, les tétrasulfures de dioctyle, les tétrasulfures de dinonyle, les tétrasulfures de ditertiododécyle, les tétrasulfures de dihexadécyle, les tétrasulfures de diphényle, les

tétrasulfures d'orthotolyle, les tétrasulfures de dibenzyle, les pentasulfures de dihexyle, les pentasulfures de dioctyle, les pentasulfures de dinonyl, les pentasulfures de ditertiodécyle, les pentasulfures de dihexadécyle, les pentasulfures de dibenzyle, les pentasulfures de diallyle.

Les accélérateurs de vulcanisation donneurs de soufre, peuvent être choisis parmi les polysulfures de thiurame, comme par exemple, les disulfures de tétrabutylthiurame, les disulfures de tétraéthylthiurame et les disulfures de tétraméthylthiurame, les disulfures de dipentaméthylènthiurame, les tétrasulfures de dipentaméthylènthiurame ou les hexasulfures de dipentaméthylènthiurame.

Les accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre utilisables selon l'invention peuvent être choisis notamment parmi le mercaptobenzothiazole et ses dérivés, les dithiocarbamates et ses dérivés, et les monosulfures de thiurame et ses dérivés, pris seuls ou en mélange. On peut citer comme exemples d'accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre, le 2-mercaptobenzothiazole de zinc, le benzothiazolethiolate de zinc, le benzothiazolethiolate de sodium, le disulfure de benzothiazyle, le benzothiazolethiolate de cuivre, le N, N'-diéthylthiocarbamylesulfure de benzothiazyle et les benzothiazolesulfénamides comme le 2-benzothiazole-diéthylsulfénamide, le 2-benzothiazole-pentaméthylènesulfénamide, le 2-benzothiazole-cyclohexylsulfénamide, le N-oxydiéthylène 2-benzothiazolesulfénamide, le N-oxydiéthylène 2-benzothiazolethiosulfénamide, le 2-benzothiazole-dicyclohexylsulfénamide, le 2-benzothiazole-diisopropylsulfénamide, le 2-benzothiazole-tert-butylsulfénamide, le diméthyl-dithiocarbamate de bismuth, le diamyl-dithiocarbamate de cadmium, le diéthyl-dithiocarbamate de cadmium, le diméthyl-dithiocarbamate de cuivre, le diamyl-dithiocarbamate de plomb, le diméthyl-dithiocarbamate de plomb, le pentaméthylène-dithiocarbamate de plomb, le diméthyl-dithiocarbamate de sélénium, le diéthyl-dithiocarbamate de tellure, le diamyl-dithiocarbamate de zinc, le dibenzyl-dithiocarbamate de zinc, le diéthyl-dithiocarbamate de zinc, le diméthyl-dithiocarbamate de zinc, le dibutyl-dithiocarbamate de zinc, le pentaméthylène-dithiocarbamate de zinc, le monosulfure de dipentaméthylènthiurame, le monosulfure de tétrabutylthiurame, le monosulfure de tétraéthylthiurame et le monosulfure de tétraméthylthiurame.

L'agent réticulant peut aussi être choisi parmi les composés de formule générale HS-R-SH où R représente un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, de 2 à 40 atomes de carbones, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, tels que l'oxygène. Parmi les composés répondant à cette formule générale, on peut citer par exemple, le 1,2 éthanedithiol, le 1,3 propanedithiol, le 1,4 butanedithiol, le 1,5 pentanedithiol, le 1,6 hexanedithiol, le 1,7 heptanedithiol, le 1,8 octanedithiol, le bis-(2-mercaptopéthyl)éther, le bis-(3-mercaptopéthyl)éther, le bis-(4-mercaptopéthyl)éther, le (2-mercaptopéthyl) (3-mercaptopbutyl)éther, le (2-mercaptopéthyl) (4-mercaptopbutyl)éther, le 1,8-dimercapto-3,6-

dioxaoctane, le benzène-1,2-dithiol, le benzène-1,3-dithiol, le benzène-1,4-dithiol ou le toluène-3,4-dithiol, le biphenyl-4,4'-dithiol.

On utilise en général une quantité d'agent réticulant entre 0,05% et 5% en masse, par rapport à la masse de la composition bitumineuse, de préférence entre 0,1% et 2%, plus
5 préférentiellement entre 0,2% et 1%, encore plus préférentiellement entre 0,3% et 0,5%.

De préférence, les quantités de polymère et d'agent réticulant sont fixées de manière à obtenir un ratio polymère/agent réticulant (ou copolymère de styrène et de butadiène/agent réticulant) compris entre 50 :1 et 150 :1, de préférence entre 60 :1 et 100 :1, plus
préférentiellement entre 70 :1 et 80 :1.

10 La réticulation des compositions bitumineuses peut être mise en évidence en effectuant sur ces compositions bitumineuses, des tests de traction selon la norme NF EN 13587. Les compositions bitumineuses réticulées, ont une résistance à la traction plus élevée que les compositions bitumineuses non réticulées. Une résistance à la traction plus élevée se traduit par un allongement à la rupture ou élongation maximale (ϵ max en %) élevée, une contrainte à la
15 rupture ou contrainte à l'élongation maximale (σ ϵ max en MPa) élevée, une énergie conventionnelle à 400% (E 400% en J/cm²) élevée et/ou une énergie totale (E totale en J) élevée.

Les compositions bitumineuses, en particulier les compositions bitume/polymère réticulées, ont une élongation maximale, selon la norme NF EN 13587, supérieure ou égale à 400%, de préférence supérieure ou égale à 500%, plus préférentiellement supérieure ou égale
20 à 600%, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 700%.

Les compositions bitumineuses, en particulier les compositions bitume/polymère réticulées, ont une contrainte à l'élongation maximale, selon la norme NF EN 13587, supérieure ou égale à 0,4 MPa, de préférence supérieure ou égale à 0,6 MPa, plus
préférentiellement supérieure ou égale à 0,8 MPa, encore plus préférentiellement supérieure
25 ou égale à 1,2 MPa.

Les compositions bitumineuses, en particulier les compositions bitume/polymère réticulées, ont une énergie conventionnelle à 400%, selon la norme NF EN 13587, supérieure ou égale à 3 J/cm², de préférence supérieure ou égale à 5 J/cm², plus préférentiellement
supérieure ou égale à 10 J/cm², encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 15 J/cm².

30 Les compositions bitumineuses, en particulier les compositions bitume/polymère réticulées, ont une énergie totale, selon la norme NF EN 13587, supérieure ou égale à 1 J, de préférence supérieure ou égale à 2 J, plus préférentiellement supérieure ou égale à 4 J, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 5 J.

La composition bitumineuse peut aussi éventuellement comprendre des dopes
35 d'adhésivité et/ou des agents tensioactifs. Ils sont choisis parmi les dérivés d'alkylamines, les dérivés d'alkyl-polyamines, les dérivés d'alkylamidopolyamines, les dérivés d'alkylamidopolyamines et les dérivés de sels d'ammonium quaternaire, pris seuls ou en mélange.

Les plus utilisés sont les propylènes-diamines de suif, les amido-amines de suif, les ammoniums quaternaires obtenus par quaternisation des propylènes-diamines de suif, les propylènes-polyamines de suif. La quantité de dopes d'adhésivité et/ou des agents tensioactifs dans la composition bitumineuse est comprise entre 0,1% et 2% en masse, par rapport à la

5 masse de la composition bitumineuse, de préférence entre 0,2% et 1%.

La composition bitumineuse, en particulier la composition bitume/polymère réticulée selon l'invention est exempte d'huile d'origine pétrolière, d'huile d'origine végétale et/ou d'origine animale car la présence d'une huile pourrait altérer les propriétés de résistance aux agressions chimiques, et en particulier aux hydrocarbures de la composition bitumineuse, en

10 particulier de la composition bitume/polymère réticulée en ramollissant trop fortement la composition bitumineuse, en particulier la composition bitume/polymère réticulée.

La composition bitumineuse est préparée par mélange de l'additif de formule générale (1) à la composition bitumineuse à une température de 120°C à 220°C, de préférence de 140°C à 200°C, plus préférentiellement de 160°C à 180°C, pendant une durée de 30 minutes à

15 48 heures, de préférence de 1 heure à 24 heures, plus préférentiellement de 2 heures à 16 heures, encore plus préférentiellement de 4 heures à 8 heures.

Pour la préparation de la composition bitume/polymère réticulée, on prépare tout d'abord la composition bitume/polymère réticulée sans l'additif de formule générale (1), en mélangeant le bitume, le polymère, en particulier le copolymère d'hydrocarbure monovinyl

20 aromatique et de diène conjugué, en particulier le copolymère de styrène et de butadiène, et éventuellement l'agent réticulant à une température de 120°C à 220°C, de préférence de 140°C à 200°C, plus préférentiellement de 160°C à 180°C, pendant une durée de 1 heure à 48 heures, de préférence de 4 heures à 24 heures, plus préférentiellement de 8 heures à 16 heures.

Lorsque la composition bitume/polymère est réticulée, on ajoute alors l'additif de formule

25 générale (1) à la composition bitume/polymère réticulée à une température de 120°C à 220°C, de préférence de 140°C à 200°C, plus préférentiellement de 160°C à 180°C, pendant une durée de 30 minutes à 48 heures, de préférence de 1 heure à 24 heures, plus préférentiellement de 2 heures à 16 heures, encore plus préférentiellement de 4 heures à 8 heures.

Les compositions bitumineuses et les compositions bitume/polymère réticulées

30 comprenant l'additif de formule générale (1) sont essentiellement destinées à produire des enrobés bitumineux ou des enduits superficiels pour les applications routières.

Dans le cas des enrobés bitumineux, les compositions bitumineuses et les compositions bitume/polymère réticulées comprenant l'additif de formule générale (1) seront mélangées avec des granulats pour fournir des enrobés bitumineux résistants aux agressions chimiques,

35 en particulier résistants aux hydrocarbures. La quantité de composition bitumineuse comprenant l'additif de formule générale (1) dans l'enrobé bitumineux est comprise entre 1 et

10 % en masse, par rapport à la masse d'enrobé bitumineux, de préférence entre 2 et 8%, plus préférentiellement entre 3 et 5%, le reste étant constitués par les granulats.

Les enrobés bitumineux seront utilisés comme couche de surface dans des zones où la surface peut entrer en contact avec des agents chimiques agressifs tels que les hydrocarbures pétroliers ou les produits de déverglaçage, dégivrage et/ou déneigement, par exemple, en raison, d'écoulements. De telles surfaces comprennent par exemple les parcs de stationnement, les tarmacs et pistes d'aéroports, les stations-service, les ronds-points, les dépôts d'hydrocarbures.

L'additif de formule générale (1) sera utilisé pour améliorer la résistance des compositions bitumineuses aux agressions chimiques engendrées par les hydrocarbures, en particulier les hydrocarbures pétroliers tels que les essences, les carburants, les supercarburants, les kérosènes, les carburéacteurs, les gazoles, les fuels. De même l'additif de formule générale (1) sera utilisé pour améliorer la résistance des compositions bitumineuses aux agressions chimiques engendrées par les produits de déverglaçage, dégivrage et/ou déneigement tels que les solutions salines aqueuses de potassium, sodium, magnésium et/ou calcium, et/ou les compositions à base d'éthylène glycol et/ou à base de propylène glycol. L'additif de formule générale (1) est particulièrement efficace pour améliorer la résistance des compositions bitumineuses aux hydrocarbures, en particulier aux hydrocarbures pétroliers tels que les essences, les kérosènes et/ou les gazoles.

EXEMPLES

La résistance aux hydrocarbures des compositions bitumineuses est évaluée selon une méthode interne proche de la méthode utilisée pour mesurer la Température Bille et Anneau des bitumes (EN 1427).

Les anneaux remplis de compositions bitumineuses sont placés dans les supports habituellement utilisés dans la méthode EN 1427, des billes de 5 g sont placées sur ces supports. Les supports sont placés dans un bécher rempli de kérosène, au lieu de l'eau habituellement utilisée dans la méthode EN 1427 standard. La résistance des compositions bitumineuses au kérosène est évaluée à température ambiante et sous agitation. On évalue la durée, le temps de ramollissement des deux disques bitumineux jusqu'à ce que chaque bille, enveloppée de compositions bitumineuses, descende d'une hauteur de $(25,0 \pm 0,4)$ mm. Le problème de la dissolution des compositions bitumineuses dans le kérosène se pose. Le liquide dans le bécher devient alors opaque, et il est impossible de savoir visuellement quand les billes tombent. Nous avons procédé par inspection en sortant les supports à intervalles de temps réguliers.

Différentes compositions bitumineuses sont préparées à partir de :

- bitume de pénétrabilité égale à 41 1/10 mm et de température Bille et Anneau égale à 51,8°C,

- copolymère dibloc de styrène et de butadiène comprenant 25% en masse de styrène, par rapport à la masse du copolymère, et 12% de motifs à double liaison 1-2 issus du butadiène, par rapport à la masse de butadiène et une masse moléculaire M_w de 115000 daltons,

- soufre en fleur,

- 5 - un additif de formule générale (1) dans laquelle n est égal à 1, m est égal à 2, R_1 et R_2 sont identiques et sont des groupes hydrocarbonés linéaires et saturés de 17 atomes de carbone (éthylène bis-stéaramide),

dans les quantités en % indiquées au Tableau I ci-dessous.

Tableau I

Compositions bitumineuses	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
Bitume	100	99	98	97	95,9	94,9	93,9	92,9
Copolymère SB	-	-	-	-	4	4	4	4
Soufre	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1
Ethylène bis-stéaramide	-	1	2	3	-	1	2	3

- 10 Les compositions bitumineuses sont préparées de la manière suivante :

Pour les compositions bitumineuses C₂ à C₄, on introduit un bitume dans un réacteur maintenu à 185°C sous agitation à 300 tours/min. Le contenu du réacteur est maintenu à 185°C sous agitation à 300 tours/min pendant 10 minutes. On introduit ensuite dans le réacteur l'additif de formule générale (1). Le contenu du réacteur est maintenu à 185°C sous agitation à 300 tours/min pendant 1 heure.

- 15 Pour la composition bitume/polymère réticulée C₅, on introduit dans un réacteur maintenu à 185°C et sous agitation à 300 tours/min, le bitume et le copolymère styrène/butadiène SB. Le contenu du réacteur est ensuite maintenu à 185°C sous agitation à 300 tours/min pendant 4 heures. On introduit ensuite dans le réacteur le soufre en fleur. Le contenu du réacteur est maintenu à 185°C sous agitation à 300 tours/min pendant 2 heures, puis à 185°C sous agitation à 150 tours/min pendant 12 heures. Pour les compositions bitume/polymère réticulée C₆ à C₈, on procède de la même manière et on introduit ensuite dans le réacteur l'additif de formule générale (1). Le contenu du réacteur est maintenu à 185°C sous agitation à 300 tours/min pendant 1 heure.

- 25 Les compositions C₂ à C₄ correspondent des compositions bitumineuses constituées de bitume et d'un additif selon la formule générale (1). La composition bitumineuse C₁ est une composition bitumineuse témoin ne comprenant que du bitume et pas d'additif selon la formule générale (1). La composition bitumineuse C₂ est une composition bitumineuse témoin ne comprenant que 1% en masse d'additif selon la formule générale (1). Les compositions bitumineuses C₃ et C₄ sont des compositions bitumineuses selon l'invention comprenant 2% ou 3% en masse d'additif selon la formule générale (1).

Les compositions C₆ à C₈ correspondent à des compositions bitume/polymère réticulées constituées de bitume, d'un additif selon la formule générale (1) et d'un copolymère de styrène et de butadiène réticulé. La composition bitumineuse C₅ est une composition bitume/polymère réticulée témoin ne comprenant pas d'additif selon la formule générale (1).

5 La composition bitume/polymère réticulée C₆ est une composition témoin ne comprenant que 1% en masse d'additif de formule générale (1). Les compositions bitume/polymère réticulées C₇ et C₈ sont des compositions bitume/polymère réticulées selon l'invention comprenant 2% ou 3% en masse d'additif selon la formule générale (1).

Pour les compositions bitumineuses C₁ à C₈, on détermine les caractéristiques suivantes :

- 10 (1) pénétrabilité à 25°C notée P₂₅ (1/10 mm) mesurée selon la norme EN 1426,
 (2) température Bille et Anneau notée TBA (°C) mesurée selon la norme EN 1427,
 (3) indice de Pfeiffer noté IP défini par la formule ci-dessus :

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

15

- (4) retour élastique noté RE (%) mesuré à 25°C selon la norme NF EN 13398,
 (5) le temps nécessaire pour que la bille descende d'une hauteur de (25,0 ± 0,4) mm, les résultats sont consignés dans le Tableau II ci-dessous.

Tableau II

Compositions bitumineuses	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
P ₂₅ (1/10 mm)	41	35	29	25,2	28,4	23,3	26	25,7
TBA (°C)	51,8	62	83	100,5	74,0	74,0	86,4	97,0
IP	-1,19	0,57	3,38	5,04	2,09	1,68	3,56	4,72
RE (%)	-	-	-	-	82	80	69	57
Temps	30 min	40 min	7h	11h	1h30	1h30	10h	18h

20 On constate que la résistance au kérosène des compositions bitumineuses C₃ et C₄ est très nettement améliorée lorsque 2% ou 3% en masse d'additif de formule générale (1) sont ajoutées à la composition bitumineuse C₁. La résistance au kérosène est de 7 heures pour la composition bitumineuse C₃ et est de 11 heures pour la composition bitumineuse C₄ alors qu'elle n'est que de 40 minutes pour la composition bitumineuse C₂ comprenant 1% en masse
 25 d'additif de formule générale (1).

On constate aussi que la résistance au kérosène des compositions bitume/polymère réticulées C₇ et C₈ est très nettement améliorée lorsque 2% ou 3% en masse d'additif de formule générale (1) sont ajoutées à la composition bitume/polymère réticulée C₅. La résistance au kérosène est de 18 heures pour la composition bitume/polymère réticulée C₈ et
 30 est de 10 heures pour la composition bitume/polymère réticulée C₇, alors qu'elle n'est que de

1 heure et 30 minutes pour la composition bitume/polymère réticulée C₆ comprenant 1% en masse d'additif de formule générale (1).

Des essais de résistance aux hydrocarbures sont également effectués selon la norme EN12697-43 sur des enrobés bitumineux.

5 Les enrobés bitumineux E₁, E₄, E₅ et E₈ comprennent respectivement 5,6% en masse de composition bitumineuse C₁, C₄, C₅ ou C₈, par rapport à la masse de l'enrobé bitumineux, et 94,4% en masse de granulats (composition des granulats : 38% en masse de granulats 6/10, par rapport à la masse des granulats, 5% en masse de granulats 4/6, 5% en masse de granulats 2/4, 48% en masse de sable 0/2 et 4% en masse de charges, teneur en vides 8,5-9,5%).

10 Les enrobés sont préparés par mélange des compositions bitumineuses et des granulats à 180°C.

Les essais sont réalisés suivant la norme EN12697-43 dans du gazole et du kérosène. Les résultats sont consignés dans le Tableau III ci-dessous.

Tableau III

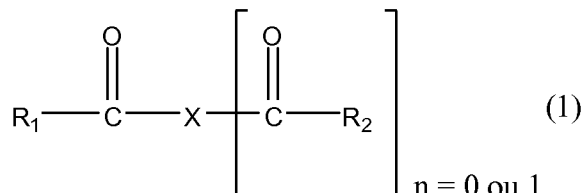
Enrobés bitumineux	E ₁	E ₄	E ₅	E ₈
Résistance gazole 24 h (A/B)	5/4	1/2	3/3	1/3
Résistance gazole 72 h (A/B)	-	1/5	4/7	1/5
Résistance kérosène 24 h (A/B)	13/11	2/4	6/5	1/4
Résistance kérosène 72 h (A/B)	-	1/10	9/10	3/8

15 On constate que l'enrobé bitumineux E₄ est plus résistant au gazole et au kérosène que l'enrobé bitumineux E₁, toutes les valeurs A et B de l'enrobé bitumineux E₄ étant inférieures à celles de l'enrobé bitumineux E₁. L'ajout de 3% en masse d'additif de formule générale (1) dans du bitume pur a donc amélioré très nettement la résistance du bitume pur vis-à-vis du gazole et du kérosène.

20 On constate que l'enrobé bitumineux E₈ est plus résistant au gazole et au kérosène que l'enrobé bitumineux E₅, toutes les valeurs A et B de l'enrobé bitumineux E₆ étant inférieures ou égales à celles de l'enrobé bitumineux E₅. L'ajout de 3% en masse d'additif de formule générale (1) dans une composition bitume/polymère réticulée a donc amélioré la résistance de la composition bitume/polymère réticulée vis-à-vis du gazole et du kérosène.

REVENDICATIONS

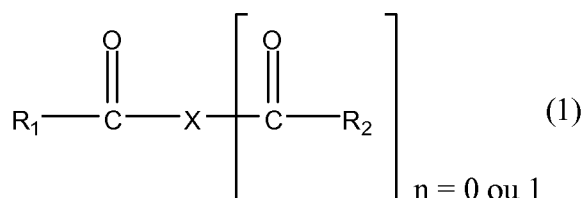
1. Utilisation d'au moins un dérivé d'acides gras dans une composition bitumineuse pour améliorer la résistance aux agents chimiques agressifs de ladite composition bitumineuse, le dérivé d'acides gras ayant pour formule générale (1) :



avec lorsque n est égal à 0, un groupe X choisi parmi les groupes NH₂ ou NHR₃ et lorsque n est égal à 1, un groupe X qui représente le groupe -NH-(CH₂)_m-NH- les groupes R₁, R₂, R₃ étant, indépendamment les uns des autres, des groupes hydrocarbonés linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés de 8 à 24 atomes de carbone, m étant compris entre 1 et 8, la quantité de dérivé d'acides gras de formule générale (1) dans la composition bitumineuse étant comprise entre 2% et 6% en masse, par rapport à la masse de la composition bitumineuse.

2. Utilisation selon la revendication 1 dans laquelle la quantité de dérivé d'acides gras de formule générale (1) dans la composition bitumineuse est comprise entre 2% et 4% en masse, par rapport à la masse de la composition bitumineuse, de préférence entre 2,5% et 3,5%.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle la composition bitumineuse comprend un polymère.
4. Utilisation selon la revendication 3 dans laquelle le polymère est un copolymère de styrène et de butadiène.
5. Utilisation selon la revendication 4 dans laquelle le copolymère de styrène et de butadiène possède une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du butadiène, comprise entre 5% et 50% en masse, par rapport à la masse totale des motifs butadiène, de préférence entre 10% et 40%, plus préférentiellement entre 15% et 30%, encore plus préférentiellement entre 20% et 25%, encore plus préférentiellement entre 18% et 23%.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 5 dans laquelle la composition bitumineuse comprend un agent réticulant.
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans laquelle les groupes R₁, R₂, R₃ sont indépendamment les uns des autres, des groupes hydrocarbonés linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés de 12 à 22 atomes de carbone, de préférence de 14 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 17 atomes de carbone.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans laquelle n est égal 1.
9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle m est égal 2.
10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans laquelle le dérivé d'acides gras de formule générale (1) est l'éthylène bis-stéaramide.
- 5 11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans laquelle les agents chimiques agressifs sont des hydrocarbures, en particulier des hydrocarbures pétroliers, tels que les kérosènes, les essences et/ou les gazoles.
12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans laquelle les agents chimiques agressifs sont des produits utilisés pour le déverglaçage, le dégivrage et/ou le
- 10 déneigement, tels que des solutions salines et/ou des compositions à base d'éthylène glycol et/ou à base de propylène glycol.
13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 pour améliorer la résistance aux agents chimiques agressifs de la composition bitumineuse lorsque celle-ci est utilisée en application routière comme couche de surface.
- 15 14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour améliorer la résistance aux agents chimiques agressifs de la composition bitumineuse lorsque celle-ci est en mélange avec des granulats dans un enrobé bitumineux.
15. Composition bitume/polymère réticulée comprenant au moins un bitume, au moins un dérivé d'acides gras ayant pour formule générale (1) :



avec lorsque n est égal à 0, un groupe X choisi parmi les groupes NH₂ ou NHR₃ et lorsque n est égal à 1, un groupe X qui représente le groupe -NH-(CH₂)_m-NH-, les groupes R₁, R₂, R₃ étant, indépendamment les uns des autres, des groupes hydrocarbonés linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés de 8 à 24 atomes de carbone, m étant compris entre 1 et 8, au moins un copolymère réticulé d'un hydrocarbure monovinyl aromatique et d'un diène conjugué, de préférence de styrène et de butadiène, la quantité de dérivé d'acides gras de formule générale (1) étant comprise entre 2% et 6% en masse, par rapport à la masse de la composition bitume/polymère réticulée, la quantité de copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, de préférence de styrène et de butadiène, étant comprise entre 1% et 10% en masse, par rapport à la masse de la composition bitume/polymère réticulée, ladite composition bitume/polymère réticulée étant exempte d'huile d'origine pétrolière, d'huile d'origine végétale et/ou animale.

16. Composition bitume/polymère réticulée selon la revendication 15 dans laquelle le copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, de préférence de styrène et de butadiène, possède une teneur en motifs à doubles liaisons 1-2 issus du diène conjugué, de préférence issus du butadiène, comprise entre 5% et 50% en masse, par rapport à la masse totale des motifs diène conjugué, de préférence des motifs butadiène, de préférence entre 10% et 40%, plus préférentiellement entre 15% et 30%, encore plus préférentiellement entre 20% et 25%, encore plus préférentiellement entre 18% et 23%.
17. Composition bitume/polymère réticulée selon la revendication 15 ou 16 comprenant un agent réticulant.
18. Composition bitume/polymère réticulée selon la revendication 15, 16 ou 17 comprenant entre 2% et 4% en masse de dérivé d'acides gras de formule générale (1), par rapport à la masse de la composition bitume/polymère réticulée, de préférence entre 2,5% et 3,5%.
19. Composition bitume/polymère réticulée selon l'une quelconque des revendications 15 à 18 dans laquelle le dérivé d'acides gras de formule générale (1) est l'éthylène bis-stéaramide.
20. Composition bitume/polymère réticulée selon l'une quelconque des revendications 15 à 19 comprenant entre 2% et 8% en masse de copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, en particulier de styrène et de butadiène, par rapport à la masse de la composition bitume/polymère réticulée, de préférence entre 3% et 7%, plus préférentiellement entre 4% et 5%.
21. Procédé de préparation d'une composition bitume/polymère réticulée selon l'une quelconque des revendications 15 à 20 dans lequel on met d'abord en contact entre 120°C et 220°C, de préférence entre 140°C et 200°C, plus préférentiellement entre 160°C et 180°C, pendant une période de 1 heure à 48 heures, de préférence de 4 heures à 24 heures, plus préférentiellement de 8 heures à 16 heures, au moins un bitume, entre 1% et 10% en masse de copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, de préférence de styrène et de butadiène, au moins un agent réticulant, l'agent réticulant pouvant être omis lorsque le copolymère d'hydrocarbure monovinyl aromatique et de diène conjugué, de préférence de styrène et de butadiène est le copolymère selon la revendication 16, puis on met en contact entre 120°C et 220°C, de préférence entre 140°C et 200°C, plus préférentiellement entre 160°C et 180°C, pendant une période de 30 minutes à 48 heures, de préférence de 1 heure à 24 heures, plus préférentiellement de 4 heures à 16 heures, entre 2% et 6% en masse de dérivé d'acides gras de formule générale (1).
22. Enrobé bitumineux comprenant la composition bitume/polymère réticulée selon l'une quelconque des revendications 15 à 20 en mélange avec des granulats.

22

23. Procédé de préparation d'un enrobé bitumineux selon la revendication 22 dans lequel on mélange les granulats et la composition bitume/polymère réticulée selon l'une quelconque des revendications 15 à 20 entre 120°C et 220°C, de préférence entre 140°C et 200°C, plus préférentiellement entre 160°C et 180°C.