



## (12) FASCICULE DE BREVET

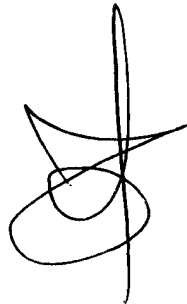
- (11) N° de publication : **MA 32205 B1** (51) Cl. internationale : **C08K 5/37; C08L 95/00**
- (43) Date de publication : **01.04.2011**

- 
- (21) N° Dépôt : **33220**
- (22) Date de Dépôt : **06.10.2010**
- (30) Données de Priorité : **08.04.2008 FR 0801928**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/FR2009/000403 06.04.2009**
- (71) Demandeur(s) : **TOTAL RAFFINAGE MARKETING, 24 Cours Michelet F-92800 Puteaux (FR)**
- (72) Inventeur(s) : **BOTEL, Romuald ; DREESSEN, Sylvia ; CHAVEROT, Pierre ; GODIVIER, Charlotte**
- (74) Mandataire : **CABINET CHARDY**

- 
- (54) Titre : **PROCEDE DE RETICULATION DE COMPOSITIONS BITUME / POLYMERE PRESENTANT DES EMISSIONS REDUITES D'HYDROGENE SULFURE**
- (57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées à émissions réduites d'hydrogène sulfuré, dans lequel on met en contact, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C et sous agitation, pendant une durée d'au moins dix minutes, au moins un bitume ou mélange de bitumes avec au moins un polymère et au moins un agent réticulant, ledit agent réticulant étant représenté par la formule générale HS-R-SH où R représente un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, cyclique et/ou aromatique, de 2 à 40 atomes de carbones, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, et ne comprenant pas de fonction carbonyle C=O et/ou de fonction carboxylate O-C=O.

ABREGE

L'invention concerne un procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées à émissions réduites d'hydrogène sulfuré, dans lequel on met en contact, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C et sous agitation, pendant une durée d'au moins dix minutes, au moins un bitume ou mélange de bitumes avec au moins un polymère et au moins un agent réticulant, ledit agent réticulant étant représenté par la formule générale HS-R-SH où R représente un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, cyclique et/ou aromatique, de 2 à 40 atomes de carbones, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, et ne comprenant pas de fonction carbonyle C=O et/ou de fonction carboxylate O-C=O.



VINGTIÈME ET DERNIER FEUILLET  
RABAT, LE . . .

5                   **PROCEDE DE RETICULATION DE COMPOSITIONS  
BITUME/POLYMERE PRESENTANT DES EMISSIONS REDUITES  
D'HYDROGENE SULFURE**

10   **DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention appartient au domaine des bitumes. Plus spécifiquement, elle concerne un procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées présentant des émissions réduites d'hydrogène sulfuré.

L'invention concerne également des compositions bitume/polymère  
15 comprenant un agent réticulant permettant d'obtenir des compositions bitume/polymère réticulées avec des émissions réduites d'hydrogène sulfuré.

L'invention concerne aussi l'utilisation d'agents réticulants pour réticuler des compositions bitume/polymère en limitant les émissions d'hydrogène sulfuré.

**CONTEXTE TECHNIQUE**

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

Pour pouvoir être utilisé comme liant dans ces différentes applications, le bitume doit présenter certaines propriétés physico-chimiques et mécaniques. Il est  
25 bien connu que les propriétés mécaniques des bitumes purs peuvent être modifiées par l'addition de polymères.

De nombreux polymères ont été utilisés dans des compositions bitume/polymère, comme par exemple les copolymères de styrène et de butadiène, pour améliorer les propriétés rhéologiques des bitumes purs. Il est également bien  
30 connu que les propriétés physico-chimiques des compositions bitume/polymère sont encore améliorées lorsque les polymères sont réticulés au soufre par exemple.

Cependant, lors de la préparation des compositions bitume/polymère réticulées au soufre, la réticulation s'accompagne d'émissions d'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S ou encore sulfure d'hydrogène). Le sulfure d'hydrogène est un gaz incolore et toxique,  
35 présentant une odeur caractéristique à très basse concentration. Les contraintes d'ordre environnemental rendent nécessaire la réduction voire la suppression des émissions de sulfure d'hydrogène lors notamment de la réticulation des polymères dans les compositions bitume/polymère.

**ART ANTERIEUR**

Pour réduire les émissions d'hydrogène sulfuré, de nombreux brevets décrivent l'ajout d'inhibiteurs lors de la réticulation au soufre de compositions bitume/polymère. Dans le brevet FR2254609, un procédé pour réduire l'émission  
5 d'hydrogène sulfuré par des mélanges chauds contenant du soufre et du bitume est revendiqué. Pour réduire les émissions d'hydrogène sulfuré, un agent de suppression de l'hydrogène sulfuré est ajouté à un mélange bitume/soufre. Cet agent de suppression est choisi parmi des inhibiteurs à radicaux libres et des catalyseurs rédox. On peut citer par exemple comme inhibiteur à radicaux libres le disulfure de  
10 tétraméthylthiuram et comme catalyseur rédox le chlorure de fer.

Dans le brevet EP0121377, un procédé de préparation d'un mélange comprenant du bitume et du soufre élémentaire permettant de diminuer le dégagement de sulfure d'hydrogène est décrit. Dans ce procédé, l'agent permettant de diminuer le dégagement de sulfure est un carboxylate ou un naphthénate de métal.  
15 Le stéarate de zinc est un des composés préférés.

Dans la demande WO2005059016, des granulés de soufre comprenant un agent supprimant le sulfure d'hydrogène sont décrits. L'agent est choisi parmi des inhibiteurs à radicaux libres et des catalyseurs rédox. L'agent préféré est le chlorure de fer.  
20

Dans la demande WO2005065177, un procédé de réduction des émissions de sulfure d'hydrogène est décrit. Dans ce procédé, un sel métallique est ajouté au bitume et au soufre. L'oxyde de zinc est un des composés préférés.

Dans le brevet EP0907687, on décrit un procédé de réticulation de compositions bitume/polymère où différents agents de fonctionnalisation sont utilisés.  
25 Ces agents de fonctionnalisations sont choisis parmi des polythioesters carboxyliques et/ou des polythioéthers, rien n'indique que les agents de fonctionnalisation décrits permettent de réduire les émissions d'hydrogène sulfuré.

**RESUME DE L'INVENTION**

Dans ces circonstances, le but de la présente invention est de proposer un  
30 nouveau procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées présentant des émissions réduites d'hydrogène sulfuré, notamment une diminution des émissions d'hydrogène sulfuré dans la première phase du procédé, ledit procédé étant basé sur l'utilisation de nouveaux agents réticulants.

Un autre objectif de l'invention est de proposer un procédé simple de  
35 préparation de compositions bitume/polymère réticulées sans émissions d'hydrogène sulfuré permettant l'obtention de compositions présentant des caractéristiques rhéologiques satisfaisantes notamment au niveau de l'élasticité et de la consistance.

Un autre objectif de l'invention est l'utilisation d'agents réticulants permettant la réticulation de compositions bitume/polymère avec des émissions

minimales d'hydrogène sulfuré tout en obtenant des compositions présentant des caractéristiques rhéologiques satisfaisantes notamment au niveau de l'élasticité et de la consistance.

Un objectif de l'invention est de proposer de nouvelles compositions bitume/polymère réticulées présentant des caractéristiques rhéologiques équivalentes à des compositions bitume/polymère réticulées au soufre, notamment au niveau de l'élasticité et de la consistance, et présentant des émissions réduites voire nulles d'hydrogène sulfuré, lors de leur réticulation.

L'invention vise un procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées à émissions réduites d'hydrogène sulfuré, dans lequel on met en contact, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C et sous agitation, pendant une durée d'au moins dix minutes, au moins un bitume ou mélange de bitumes avec au moins un polymère et au moins un agent réticulant, ledit agent réticulant étant représenté par la formule générale HS-R-SH où R représente un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, cyclique et/ou aromatique, de 2 à 40 atomes de carbones, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, et ne comprenant pas de fonction carbonyle C=O et/ou de fonction carboxylate O-C=O.

De préférence, les hétéroatomes sont des atomes d'oxygène.

De préférence, le nombre d'atomes d'oxygène varie de 0 à 5, de préférence de 1 à 4, de préférence de 2 à 3.

De préférence, le groupe R représente un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, cyclique et/ou aromatique, de 4 à 20 atomes de carbones, de préférence de 6 à 18 atomes de carbones, de préférence de 8 à 12 atomes de carbones.

Dans un premier mode de réalisation, le groupe R représente un groupe exclusivement hydrocarboné, saturé, linéaire, de 2 à 40 atomes de carbones, de préférence de 4 à 20 atomes de carbones, de préférence de 6 à 18 atomes de carbones, de préférence de 8 à 12 atomes de carbones.

Dans un deuxième mode de réalisation, le groupe R représente un groupe hydrocarboné, saturé, linéaire, comprenant un ou plusieurs hétéroatomes.

De préférence, le groupe R a pour formule générale  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_n-$  avec m et n des entiers variant de 1 à 20, de préférence de 2 à 10.

De préférence, le groupe R a pour formule générale  $-(CH_2)_p-O-(CH_2)_q-O-(CH_2)_r-$  avec p, q et r des entiers variant de 1 à 10, de préférence de 2 à 6.

Dans un troisième mode de réalisation, le groupe R représente un groupe insaturé, comprenant au moins un noyau aromatique, de préférence au moins deux noyaux aromatiques.

La quantité d'agent réticulant de formule générale HS-R-SH est comprise entre 0,05 et 5% en masse.

Le polymère est un copolymère à base de motifs diène conjugué et de motifs hydrocarbure monovinyl aromatique.

5 Le motif diène conjugué est choisi parmi ceux comportant de 4 à 8 atomes de carbone par monomère, par exemple le butadiène, le 2-méthyl-1,3-butadiène (isoprène), le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène et le 1,2-hexadiène, chloroprène, butadiène carboxylé, isoprène carboxylé, en particulier le butadiène et l'isoprène, et leurs mélanges.

10 Le motif hydrocarbure monovinyl aromatique est 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 naphthalène, le vinyl toluène, le vinyl xylène, et analogues ou leurs mélanges, en particulier le styrène.

15 La quantité de polymère est comprise entre 0,5 et 20% en masse, de préférence entre 1 et 10%, de préférence entre 2 et 5%.

Le bitume est choisi parmi les résidus de distillation atmosphérique, les résidus de distillation sous vide, les résidus viscoréduits, les résidus soufflés, les résidus désasphaltés leurs mélanges et leurs combinaisons.

Le bitume comprend en outre au moins un fluxant.

20 L'invention concerne aussi, l'utilisation d'un agent réticulant de formule générale HS-R-SH, tel que définit ci-dessus, pour réduire les émissions d'hydrogène sulfuré lors de la préparation de compositions bitume/polymère réticulées.

25 L'invention concerne aussi, l'utilisation des compositions bitume/polymère réticulées obtenues par le procédé, tel que définit ci-dessus, pour fabriquer un liant bitumineux sous forme anhydre ou sous forme d'une émulsion.

30 L'invention concerne aussi, l'utilisation des compositions bitume/polymère réticulées obtenues par le procédé, tel que définit ci-dessus, en mélange avec des granulats pour fabriquer un enduit superficiel, un enrobé à chaud, un enrobé à froid, un enrobé coulé à froid, une grave émulsion, utilisables en tant que couche de base, couche de liaison et/ ou couche de roulement.

L'invention concerne aussi, l'utilisation des compositions bitume/polymère réticulées obtenues par le procédé, tel que définit ci-dessus, pour fabriquer un revêtement d'étanchéité, une membrane ou une couche d'imprégnation.

35 L'invention concerne enfin, une composition bitume/polymère comprenant au moins un bitume, au moins un polymère et au moins un agent réticulant 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, de préférence un ou plusieurs atomes d'oxygène, ledit

groupe R excluant la présence d'une fonction carbonyle C=O et/ou carboxylate O-C=O.

De préférence, le nombre d'atomes d'oxygène varie de 0 à 5, de préférence de 1 à 4, de préférence de 2 à 3.

5 De préférence, le groupe R est tel que défini ci-dessus.

De préférence, la quantité d'agent réticulant de formule générale HS-R-SH est comprise entre 0,05 et 5% en masse.

De préférence, le polymère est un copolymère à base de motifs diène conjugué et de motifs hydrocarbure monovinyl aromatique.

10 De préférence, le motif diène conjugué est choisi parmi ceux comportant de 4 à 8 atomes de carbone par monomère, par exemple le butadiène, le 2-méthyl-1,3-butadiène (isoprène), le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène et le 1,2-hexadiène, chloroprène, butadiène carboxylé, isoprène carboxylé, en particulier le butadiène et l'isoprène, et leurs mélanges.

15 De préférence, le motif hydrocarbure monovinyl aromatique est 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, le vinyl xylène, et analogues ou leurs mélanges, en particulier le styrène.

De préférence, la quantité de polymère est comprise entre 0,5 et 20% en masse, 20 de préférence entre 1 et 10%, de préférence entre 2 et 5%.

De préférence, le bitume est choisi parmi les résidus de distillation atmosphérique, les résidus de distillation sous vide, les résidus viscoréduits, les résidus soufflés, les résidus désasphaltés, leurs mélanges et leurs combinaisons.

De préférence, le bitume comprend en outre au moins un fluxant.

## 25 DESCRIPTION DETAILLEE

L'agent réticulant utilisé dans le procédé selon l'invention a pour formule générale HS-R-SH où R représente un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, cyclique et/ou aromatique, de 2 à 40 atomes de carbones, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, tels que l'oxygène et ne 30 comprenant pas de fonction carbonyle C=O et/ou de fonction carboxylate O-C=O. L'agent réticulant selon l'invention possède à chacune de ses extrémités, une fonction thiol, permettant de lier les polymères entre eux, séparées par le groupe R définit précédemment.

Le groupe R est de préférence un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, 35 linéaire ou ramifié, cyclique et/ou aromatique, comprenant de 4 à 20 atomes de carbones, de préférence de 6 à 18 atomes de carbones, de préférence de 8 à 12 atomes de carbones.

Lorsque le groupe R est substitué par des hétéroatomes, on préfère les atomes d'oxygène. Lorsque le groupe R est substitué par des atomes d'oxygène, le nombre

d'atomes d'oxygène peut varier de un à cinq, de préférence de un à quatre, de préférence de deux à trois.

On préfère aussi les groupes R ne comprenant pas de fonctions carbonyle C=O et/ou de fonctions carboxylate O-C=O, comme on peut en trouver par exemple dans  
5 les acides carboxyliques ou les esters. En effet, la présence de ces fonctions peut entraîner et/ou augmenter la formation d'hydrogène sulfuré. L'absence de fonctions carbonyle C=O et/ou de fonctions carboxylate O-C=O permet d'obtenir des compositions bitume/polymère réticulées ayant de bonnes propriétés élastiques, notamment en termes de retour élastique et de traction, tout en minimisant les  
10 quantités d'hydrogène sulfuré dégagées lors du procédé de préparation desdites compositions bitume/polymère réticulées.

Dans un premier mode de réalisation, le groupe R est un groupe hydrocarboné saturé, ne comportant aucune double liaison. Le groupe R pourra être saturé et linéaire ou saturé et ramifié ; on préfère les groupes R saturés et linéaires.  
15 Lorsque le groupe R est un groupe saturé et linéaire, il peut comporter ou non des hétéroatomes, tels que l'oxygène. Lorsque le groupe R ne comporte pas d'hétéroatomes, le groupe R est un groupe saturé, exclusivement hydrocarboné.

On préfère d'une part, les groupes R saturés, linéaires, exclusivement hydrocarbonés, de 2 à 40 atomes de carbones, de préférence de 4 à 20 atomes de carbones, de préférence de 6 à 18 atomes de carbones, de préférence de 8 à 12 atomes de carbones. Lorsque R est un groupe exclusivement hydrocarboné, saturé, linéaire, les agents réticulants selon l'invention sont 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. L'agent réticulant préféré est le 1,8  
25 octanedithiol où R est un groupe exclusivement hydrocarboné, saturé, linéaire de 8 atomes de carbones.

On préfère d'autre part, les groupes R saturés, linéaires, comprenant un ou plusieurs hétéroatomes, tels que l'oxygène. De préférence, le groupe R est substitué par un atome ou deux atomes d'oxygène.

30 Lorsque le groupe R est substitué par un seul atome d'oxygène, l'agent réticulant HS-R-SH a pour formule générale HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SH avec R représentant le groupe -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- avec n et m des entiers variant de 1 à 20, de préférence de 2 à 10. On peut citer par exemple le bis-(2-mercaptoéthyl)éther, le bis-(3-mercaptoéthyl)éther, le bis-(4-mercaptoéthyl)éther respectivement avec m et n  
35 ayant une valeur de 2, 3 et 4. On peut aussi citer par exemple le (2-mercaptoéthyl) (3-mercaptobutyl)éther avec m ayant une valeur de 2 et mn une valeur de 3 ; le (2-mercaptoéthyl) (4-mercaptobutyl)éther avec m ayant une valeur de 2 et n une valeur de 4.



Lorsque le groupe R est substitué par deux atomes d'oxygène l'agent réticulant HS-R-SH a pour formule générale  $HS-(CH_2)_p-O-(CH_2)_q-O-(CH_2)_r-SH$  avec R représentant le groupe  $-(CH_2)_p-O-(CH_2)_q-O-(CH_2)_r-$  avec p, q et r des entiers variant de 1 à 10, de préférence de 2 à 6. Des agents réticulants préférés sont tels que p et r ont une valeur de 2 et q une valeur de 1, ou p, q et r ont une valeur de 2 (comme par exemple dans le 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctane).

Dans un deuxième mode de réalisation, le groupe R est un groupe insaturé. Le groupe R peut comporter une ou plusieurs doubles liaisons, le long d'une chaîne carbonée ou bien dans des cycles de 5 à 6 atomes de carbones par exemple. Le groupe R peut aussi être aromatique, c'est-à-dire comprendre au moins un noyau aromatique. Le groupe R comprend au moins un noyau aromatique, de préférence au moins deux noyaux aromatiques.

Lorsque le groupe R comprend un seul noyau aromatique, les agents réticulants préférés sont le benzène-1,2-dithiol, le benzène-1,3-dithiol, le benzène-1,4-dithiol ou le toluène-3,4-dithiol.

Le groupe R peut aussi comprendre au moins 2 noyaux aromatiques. Les noyaux aromatiques du groupe R pourront être condensés ou non, ils sont de préférence vicinaux. Ils pourront être éventuellement substitués par des groupes alkyles ou alkoxy. Lorsque le groupe R comprend deux noyaux aromatiques vicinaux, un des agents réticulants préféré est le biphenyl-4,4'-dithiol.

La quantité d'agent réticulant mise en oeuvre dans le procédé de l'invention est comprise entre 0,05 et 5% en masse, de préférence entre 0,1 et 2%, de préférence entre 0,2 et 1%, de préférence entre 0,3 et 0,5% en masse.

On pourra envisager d'utiliser les agents réticulants tels que définis ci-dessus pris seuls ou en mélange.

Les polymères utilisables dans le procédé selon l'invention sont les polymères classiquement utilisables dans le domaine des bitumes/polymères comme par exemple les polybutadiènes, les polyisoprènes, les caoutchoucs butyle, les polyacrylates, les polyméthacrylates, les polychloroprènes, les polynorbornènes, les polybutènes, les polyisobutènes, les polyoléfines telles que les polyéthylènes ou les polyéthylènes haute densité, les polypropylènes, les copolymères 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 (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 peuvent également être les polymères décrits dans les brevets EP1572807, EP0837909 et EP1576058 de la société demanderesse.

5 Les polymères préférés sont les copolymères à base de motifs diène conjugué et de motifs hydrocarbure monovinyl aromatique. Les polymères selon l'invention comprennent un ou plusieurs copolymères à base de motifs diène conjugué et de motifs hydrocarbure monovinyl aromatique.

10 Le diène conjugué est choisi parmi ceux comportant de 4 à 8 atomes de carbone par monomère, par exemple le butadiène, le 2-méthyl-1,3-butadiène (isoprène), le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène et le 1,2-hexadiène, chloroprène, butadiène carboxylé, isoprène carboxylé, en particulier le butadiène et l'isoprène, et leurs mélanges.

15 L'hydrocarbure monovinyl aromatique est 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, le vinyl xylène, et analogues ou leurs mélanges, en particulier le styrène.

20 Plus particulièrement, le polymère 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 de styrène et d'isoprène carboxylé. Un polymère préféré est un copolymère à base de motifs butadiène et de motifs styrène tel que le copolymère bloc styrène/butadiène SB ou le copolymère bloc styrène/butadiène/styrène SBS.

25 Le copolymère de styrène et de diène conjugué, en particulier le copolymère de styrène et de butadiène, possède avantageusement une teneur pondérale en styrène allant de 5 à 50%, de préférence de 20 à 50%.

Le copolymère de styrène et de diène conjugué, en particulier le copolymère de styrène et de butadiène, possède avantageusement une teneur pondérale en butadiène (1-2 et 1-4) allant de 50 à 95%.

30 Le copolymère de styrène et de diène conjugué, en particulier le copolymère de styrène et de butadiène, possède avantageusement une teneur pondérale en butadiène 1-2 allant de 5 à 70%. Les motifs butadiène 1-2 sont les motifs qui résultent de la polymérisation via l'addition 1-2 des motifs butadiène.

35 La masse moléculaire moyenne du copolymère de styrène et de diène conjugué, et notamment celle du copolymère de styrène et de butadiène, peut être comprise, par exemple, entre 10 000 et 500 000, de préférence entre 50 000 et 200 000 et plus préférentiellement de 50 000 à 150 000 daltons.

La quantité de polymère mise en oeuvre dans le procédé de l'invention est comprise entre 0,5 et 20% en masse, de préférence entre 1 et 10%, de préférence entre 2 et 5%.

Les bitumes utilisés dans le procédé de l'invention sont des bitumes issus de différentes origines. On peut citer tout d'abord les bitumes d'origine naturelle, ceux contenus dans des gisements de bitume naturel, d'asphalte naturel ou les sables bitumineux.

Les bitumes selon l'invention sont aussi les bitumes provenant du raffinage du pétrole brut. Les bitumes proviennent de la distillation atmosphérique et/ou sous vide du pétrole. Ces bitumes pouvant être éventuellement soufflés, viscoréduits et/ou désasphaltés. Les bitumes peuvent être des bitumes de grade dur ou de grade mou. Les différents bitumes obtenus par les procédés de raffinage peuvent être combinés entre eux pour obtenir le meilleur compromis technique.

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. Ces bitumes contiennent peu ou pas d'asphaltènes et peuvent être par conséquent colorés. Ces bitumes synthétiques sont à base de résine de pétrole et/ou de résine indène-coumarone et d'huile lubrifiante comme décrit par exemple dans le brevet EP179510.

#### **EXEMPLES**

##### Composition bitumineuse T<sub>1</sub> (témoin)

On prépare une composition bitumineuse témoin T<sub>1</sub> dans laquelle le polymère n'est pas réticulé (mélange physique bitume et polymère).

La composition bitumineuse témoin T<sub>1</sub> est préparée de la manière suivante :

On introduit dans un réacteur hermétique de 2 litres sous agitation (300 tours/min) et à 195°C:

- 95% en masse d'un bitume de distillation directe de pénétrabilité 50 1/10 mm selon la norme NF EN 1426 et

- 5% en masse d'un copolymère séquencé styrène/butadiène, à 25% en poids de styrène et à 75% en poids de butadiène ayant une masse moléculaire en poids, Mw de 128 000 Dalton.

Le mélange est agité à 300 tours/min et chauffé à 195°C pendant 2 heures.

Les quantités utilisées sont les suivantes : 1772,2 grammes de bitume et 93,3 grammes de copolymère séquencé styrène/butadiène.

##### Composition bitumineuse T<sub>2</sub> (témoin)

On prépare une composition bitumineuse témoin T<sub>2</sub> dans laquelle le polymère est réticulé au soufre (vulcanisation).

La composition bitumineuse témoin T<sub>2</sub> est préparée de la manière suivante :

On introduit dans un réacteur hermétique de 2 litres sous agitation (300 tours/min) et à 195°C:

- 94,87 % en masse d'un bitume de distillation directe de pénétrabilité 50 1/10 mm selon la norme NF EN 1426 et
- 5 % en masse d'un copolymère séquencé styrène/butadiène, à 25% en poids de styrène et à 75% en poids de butadiène ayant une masse moléculaire en poids, Mw de 128 000 Dalton.

Le mélange bitume/polymère est agité à 300 tours/min et chauffé à 195°C pendant environ 2 heures.

On ajoute ensuite 0,13 % en masse de soufre (soufre en fleur).

Le mélange est agité à 300 tours/min et chauffé à 195°C pendant 2 heures.

Les quantités utilisées sont les suivantes : 1037,1 grammes de bitume, 54,7 grammes de copolymère séquencé styrène/butadiène et 1,42 grammes de soufre.

#### 15 Composition bitumineuse T<sub>3</sub> (témoin)

On prépare une composition bitumineuse témoin T<sub>3</sub> dans laquelle le polymère est réticulé avec de l'acide dimercaptosuccinique de formule générale HS-CH<sub>2</sub>(COOH)-CH<sub>2</sub>(COOH)-SH.

La composition bitumineuse témoin T<sub>3</sub> est préparée de la manière suivante :

20 On introduit dans un réacteur hermétique de 2 litres sous agitation (300 tours/min) et à 195°C:

- 94,87 % en masse d'un bitume de distillation directe de pénétrabilité 50 1/10 mm selon la norme NF EN 1426 et
- 5 % en masse d'un copolymère séquencé styrène/butadiène, à 25% en poids de styrène et à 75% en poids de butadiène ayant une masse moléculaire en poids, Mw de 128 000 Dalton.

Le mélange bitume/polymère est agité à 300 tours/min et chauffé à 195°C pendant environ 2 heures.

On ajoute ensuite 0,13 % en masse d'acide dimercaptosuccinique.

30 Le mélange est agité à 300 tours/min et chauffé à 195°C pendant 2 heures.

Les quantités utilisées sont les suivantes : 1082,4 grammes de bitume, 57,05 grammes de copolymère séquencé styrène/butadiène et 1,47 grammes d'acide dimercaptosuccinique.

#### Composition bitumineuse T<sub>4</sub> (témoin)

35 On prépare une composition bitumineuse témoin T<sub>4</sub> dans laquelle le polymère est réticulé avec du β-mercaptopropionate de pentaerythryle de formule générale C[CH<sub>2</sub>OOCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH]<sub>4</sub>.

La composition bitumineuse témoin T<sub>4</sub> est préparée de la manière suivante :

On introduit dans un réacteur hermétique de 2 litres sous agitation (300 tours/min) et à 195°C:

- 94,87 % en masse d'un bitume de distillation directe de pénétrabilité 50 1/10 mm selon la norme NF EN 1426 et

- 5 - 5 % en masse d'un copolymère séquencé styrène/butadiène, à 25% en poids de styrène et à 75% en poids de butadiène ayant une masse moléculaire en poids, Mw de 128 000 Dalton.

Le mélange bitume/polymère est agité à 300 tours/min et chauffé à 195°C pendant environ 2 heures.

- 10 On ajoute ensuite 0,13 % en masse  $\beta$ -mercaptopropionate de pentaerythrityle.

Le mélange est agité à 300 tours/min et chauffé à 195°C pendant 2 heures.

Les quantités utilisées sont les suivantes : 1101,96 grammes de bitume, 58,08 grammes de copolymère séquencé styrène/butadiène et 1,51 grammes de  $\beta$ -mercaptopropionate de pentaerythrityle.

- 15 Compositions bitumineuses selon l'invention C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>

On prépare plusieurs compositions bitumineuses selon l'invention C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> en utilisant différents agents réticulants (avec différents groupes R), à différentes concentrations.

- 20 Les compositions bitumineuses selon l'invention C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> sont préparées de la manière suivante :

On introduit dans un réacteur hermétique de 2 litres sous agitation (300 tours/min) et à 195°C:

- le bitume de distillation directe de pénétrabilité 50 1/10 mm selon la norme NF EN 1426 et

- 25 - le copolymère séquencé styrène/butadiène, à 25% en poids de styrène et à 75% en poids de butadiène ayant une masse moléculaire en poids, Mw de 128 000 Dalton.

Le mélange est agité à 300 tours/min et chauffé à 195°C pendant environ 2 heures.

- 30 On ajoute ensuite l'agent réticulant HS-R-SH.

Le mélange est agité à 300 tours/min et chauffé à 195°C pendant 2 heures.

Dans le tableau I ci-dessous, sont indiquées les natures chimiques des différents agents réticulants HS-R-SH utilisés :

Tableau I

Compositions bitumineuses	Agent réticulant	R
C <sub>1</sub> à C <sub>4</sub>	1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctane	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
C <sub>5</sub>	1,8 octanedithiol	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -
C <sub>6</sub>	Biphenyl-4,4'-dithiol	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -
C <sub>7</sub>	2 mercaptoethylether	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
C <sub>8</sub>	1,4 butanedithiol	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -

L'agent réticulant est introduit à différentes concentrations (de 0,05 % à 0,3% en masse). Le copolymère séquencé styrène/butadiène est toujours introduit à raison de 5% en masse. Le bitume étant introduit pour arriver à un total de 100% en masse. Les quantités en pourcentages (pour l'agent réticulant) et en grammes (pour les trois constituants) utilisées sont indiquées dans le tableau II ci-dessous :

Tableau II

Compositions bitumineuses	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>
Agent réticulant (% - grammes)	0,13 - 1,27	0,05 - 0,84	0,2 - 3,07	0,3 - 5,04	0,13 - 0,68	0,13 - 0,63	0,15 - 0,7	0,15 - 0,7
Bitume (grammes)	924,5	1590,3	1455,8	1597,2	474	460	526	482
Polymère (grammes)	48,72	83,7	76,8	84,33	25	24,3	27,6	25,5

Le Tableau III ci-après présente les caractéristiques physiques des compositions bitume/polymère réticulées selon l'invention C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> et le Tableau IV ci-après présente les caractéristiques physiques des compositions bitume/polymère témoins T<sub>1</sub> à T<sub>4</sub>.

Tableau III

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>
Pénétrabilité (0,1 mm) <sup>(1)</sup>	37	41	39	41	36	31	39	38
TBA (°C) <sup>(2)</sup>	62,4	61,2	63,2	62,6	64,8	66,6	62,6	63,6
Retour élastique <sup>(3)</sup>	76	73	82	78	83	80	82	85
<b>Traction <sup>(4)</sup></b>								
Contrainte seuil (MPa)	1,58	1,73	1,8	1,67	1,63	1,66	1,50	1,56
Elongation seuil (%)	11,8	11,9	10,7	12,9	14,1	14,2	17,6	13,1
Energie conventionnelle à 400 % d'élongation (J/cm <sup>2</sup> ) <sup>(3)</sup>	12,3	13,1	13,4	13,5	14,4	17,4	12,8	13,6
Contrainte max (MPa)	1,58	1,81	1,8	1,67	1,64	1,66	1,51	1,58
Contrainte élongation max (MPa)	0,3	0,28	0,4	0,42	0,61	1,01	0,38	0,51
Elongation max (%)	671	423	700	700	700	638	700	700
Energie totale (J)	1,93	1,57	2,64	2,33	2,75	3,30	2,21	2,37
Tendance à la gélification après 14 jours <sup>(5)</sup>	S0	S0	S0	S0	-	-	-	-

<sup>(1)</sup> Selon la norme NF EN 1426.

<sup>(2)</sup> Température Bille et Anneau, selon la norme NF EN1427.

<sup>(3)</sup> Retour élastique à 25°C selon la norme NF EN 13398.

5 <sup>(4)</sup> Test de traction à 5°C, selon la norme NF EN 13587, avec une vitesse d'étirement de 500 mm/min.

<sup>(5)</sup> L'essai de gélification consiste à laisser une boîte de 1kg de liant à 180°C pendant 14 jours. A chaque temps de mesure, on plonge une baguette de bois dans la boîte et on examine la façon dont s'écoule le liant. Une échelle de 0 à 4 permet de décrire

10 l'état du liant.

- S0: liant fluide, s'écoule goutte à goutte
- S1: liant liquide, s'écoule en un mince filet continu
- S2: liant visqueux, s'écoule en un large filet continu
- S3: liant très visqueux, s'écoule en une nappe

15 - S4: liant solide

Tableau IV

	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>
Pénétrabilité (0,1 mm) <sup>(1)</sup>	46	45	45	45
TBA (°C) <sup>(2)</sup>	60,2	62	60,2	58
Retour élastique <sup>(3)</sup>	66	91	66	57
<b>Traction<sup>(4)</sup></b>				
Contrainte seuil (MPa)	1,75	1,32	-	-
Elongation seuil (%)	9,98	11,4	-	-
Energie conventionnelle à 400 % d'élongation (J/cm <sup>2</sup> )	0,5	13,4	-	-
Contrainte max (MPa)	1,75	1,32	-	-
Contrainte élongation max (MPa)	0,18	0,93	-	-
Elongation max (%)	180	>700	-	-
Energie totale (J)	0,86	3,04	-	-
Tendance à la gélification après 14 jours <sup>(5)</sup>	S0	-	-	-

(1) à (5) Voir Tableau III

5 Au vu des résultats rassemblés dans les tableaux III et IV, nous pouvons faire les remarques suivantes :

L'ensemble des agents réticulants décrits selon l'invention permet de réticuler les compositions bitume/polymère. En effet les valeurs de Température Bille et Anneau, pénétrabilité, retour élastique, traction des compositions C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> sont proches de celles du témoin T<sub>2</sub>.

10 La réticulation des compositions C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> conduit à une augmentation de la consistance (augmentation de la température Bille et Anneau et diminution de la pénétrabilité).

15 La réticulation des compositions C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> conduit à une amélioration des caractéristiques d'élasticité (augmentation de l'élongation en traction et de la contrainte à l'élongation maximale, augmentation du retour élastique). La réticulation des compositions T<sub>3</sub> et T<sub>4</sub> n'est pas optimale comme en témoignent les valeurs de retour élastique proches de celle de la composition T<sub>1</sub>.

Les compositions C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> sont stables et ne gélifient pas.

20 Lorsqu'on introduit l'agent réticulant dans le mélange bitume/polymère, la réticulation du copolymère dans le bitume démarre. Elle s'accompagne pour la réticulation au soufre de dégagements d'hydrogène sulfuré. Pour évaluer la quantité d'hydrogène sulfuré dégagées lors de la réticulation avec les agents HS-R-SH selon l'invention, les dégagements d'hydrogène sulfuré sont mesurés en phase gazeuse à l'aide d'une sonde placée dans le milieu réactionnel, pendant 2 heures.

25 A des temps donnés (5 min, 10 min, 20 min, 60 min, 120 min), on calcule en pourcentage les diminutions d'émissions d'H<sub>2</sub>S obtenues lors de la réticulation de



deux compositions bitumineuses selon l'invention ( $C_1$  et  $C_5$ ) par rapport au témoin  $T_2$  et les diminutions d'émissions d' $H_2S$  obtenues lors de la réticulation des deux compositions bitumineuses témoin  $T_3$  et  $T_4$  par rapport au témoin  $T_2$  (Tableau V).

5 Tableau V

Temps (min)	5	10	20	60	120
$(T_2 - C_1)/T_2$	95%	97%	94%	87%	69%
$(T_2 - C_5)/T_2$	95%	97%	96%	96%	85%
$(T_2 - T_3)/T_2$	28%	-176%	-153%	-275%	-592%
$(T_2 - T_4)/T_2$	95%	97%	92%	68%	23%

On constate une diminution importante des dégagements d' $H_2S$  pour les compositions  $C_1$  et  $C_5$ . Ainsi par exemple pour  $C_1$  et  $C_5$  à 10 minutes, la diminution des émissions d' $H_2S$  est de 97% par rapport au témoin  $T_2$ .

10 Les compositions  $C_6$ ,  $C_7$  et  $C_8$  testées dans les mêmes conditions montrent de la même façon une très nette diminution des dégagements d' $H_2S$  par rapport à la composition  $T_2$ .

Les dégagements d' $H_2S$  sont par contre beaucoup plus importants dans le procédé de préparation de la composition  $T_3$  (il n'y a pas une diminution des quantités d'hydrogène sulfuré, mais une augmentation par rapport à  $T_2$ ). Les  
15 dégagements d' $H_2S$  dans le procédé de préparation de la composition  $T_4$  sont moins importants que dans celui de  $T_2$  de 5 minutes à 20 minutes comme pour le procédé selon l'invention, mais de 60 minutes à 120 minutes, le procédé selon l'invention permet de diminuer plus nettement les dégagements d' $H_2S$ . De plus, il semble que,  
20 d'après la valeur du retour élastique de la composition  $C_4$ , celle-ci ne soit pas aussi bien réticulée que les compositions  $C_1$  à  $C_8$  (valeur de 57 % contre de valeurs de 73% à 85%).

Les agents réticulants du procédé mis en œuvre selon l'invention permettent donc d'obtenir des compositions bitume/polymère réticulées ayant de bonnes  
25 propriétés notamment au niveau de l'élasticité sans avoir le désavantage du réticulant classique (le soufre) au niveau des dégagements d'hydrogène sulfuré. Notamment les agents réticulants du procédé mis en œuvre selon l'invention permettent de diminuer de manière substantielle les dégagements d'hydrogène sulfuré lors du procédé de réticulation des compositions bitume/polymère tout en conservant de bonnes  
30 propriétés élastiques.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées à émissions réduites d'hydrogène sulfuré, dans lequel on met en contact, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C et sous agitation, pendant une durée d'au moins dix minutes, au moins un bitume ou mélange de bitumes avec au moins un polymère et au moins un agent réticulant, ledit agent réticulant étant représenté par la formule générale HS-R-SH où R représente un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, cyclique et/ou aromatique, de 2 à 40 atomes de carbones, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, et ne comprenant pas de fonction carbonyle C=O et/ou de fonction carboxylate O-C=O.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les hétéroatomes sont des atomes d'oxygène.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le nombre d'atomes d'oxygène varie de 0 à 5, de préférence de 1 à 4, de préférence de 2 à 3.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le groupe R représente un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, cyclique et/ou aromatique, de 4 à 20 atomes de carbones, de préférence de 6 à 18 atomes de carbones, de préférence de 8 à 12 atomes de carbones.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le groupe R représente un groupe exclusivement hydrocarboné, saturé, linéaire, de 2 à 40 atomes de carbones, de préférence de 4 à 20 atomes de carbones, de préférence de 6 à 18 atomes de carbones, de préférence de 8 à 12 atomes de carbones.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le groupe R représente un groupe hydrocarboné, saturé, linéaire, comprenant un ou plusieurs hétéroatomes.
7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le groupe R a pour formule générale :  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_n-$  avec m et n des entiers variant de 1 à 20, de préférence de 2 à 10.
8. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le groupe R a pour formule générale :  $-(CH_2)_p-O-(CH_2)_q-O-(CH_2)_r-$  avec p, q et r des entiers variant de 1 à 10, de préférence de 2 à 6.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le groupe R représente un groupe insaturé, comprenant au moins un noyau aromatique, de préférence au moins deux noyaux aromatiques.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel la quantité d'agent réticulant de formule générale HS-R-SH est comprise entre 0,05 et 5% en masse.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel le polymère est un copolymère à base de motifs diène conjugué et de motifs hydrocarbure monovinyl aromatique.
12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le motif diène conjugué est choisi parmi ceux comportant de 4 à 8 atomes de carbone par monomère, par exemple le butadiène, le 2-méthyl-1,3-butadiène (isoprène), le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène et le 1,2-hexadiène, chloroprène, butadiène carboxylé, isoprène carboxylé, en particulier le butadiène et l'isoprène, et leurs mélanges.
13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, dans lequel le motif hydrocarbure monovinyl aromatique est 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, le vinyl xylène, et analogues ou leurs mélanges, en particulier le styrène.
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, dans lequel la quantité de polymère est comprise entre 0,5 et 20% en masse, de préférence entre 1 et 10%, de préférence entre 2 et 5%.
15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, dans lequel le bitume est choisi parmi les résidus de distillation atmosphérique, les résidus de distillation sous vide, les résidus viscoréduits, les résidus soufflés, les résidus désasphaltés leurs mélanges et leurs combinaisons.
16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, dans lequel le bitume comprend en outre au moins un fluxant.
17. Utilisation d'un agent réticulant de formule générale HS-R-SH telle que définie dans les revendications 1 à 16, pour réduire les émissions d'hydrogène sulfuré lors de la préparation de compositions bitume/polymère réticulées.
18. Utilisation selon la revendication 17 dans laquelle les compositions bitume/polymère réticulées sont destinées à fabriquer un liant bitumineux sous forme anhydre ou sous forme d'une émulsion.
19. Utilisation selon la revendication 17 ou 18 dans laquelle les compositions bitume/polymère réticulées sont destinées, en mélange avec des granulats, à fabriquer un enduit superficiel, un enrobé à chaud, un enrobé à froid, un enrobé coulé à froid, une grave émulsion, utilisables en tant que couche de base, couche de liaison et/ ou couche de roulement.

20. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 17 à 19 dans laquelle les compositions bitume/polymère réticulées sont destinées à fabriquer un revêtement d'étanchéité, une membrane ou une couche d'imprégnation.
- 5 21. Composition bitume/polymère comprenant au moins un bitume, au moins un polymère et au moins un agent réticulant 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, de préférence un ou plusieurs atomes d'oxygène, ledit groupe R excluant la présence d'une fonction carbonyle C=O et/ou carboxylate O-C=O.
- 10 22. Composition bitume/polymère selon la revendication 21 dans laquelle le nombre d'atomes d'oxygène varie de 0 à 5, de préférence de 1 à 4, de préférence de 2 à 3.
23. Composition bitume/polymère selon la revendication 21 ou 22 dans laquelle le groupe R est tel que défini dans les revendications 5 à 10.
- 15 24. Composition bitume/polymère selon l'une des revendications 21 à 23 dans laquelle la quantité d'agent réticulant de formule générale HS-R-SH est comprise entre 0,05 et 5% en masse.
25. Composition bitume/polymère selon l'une des revendications 21 à 24 dans laquelle le polymère est un copolymère à base de motifs diène conjugué et de motifs hydrocarbure monovinyl aromatique.
- 20 26. Composition bitume/polymère selon la revendication 25 dans laquelle le motif diène conjugué est choisi parmi ceux comportant de 4 à 8 atomes de carbone par monomère, par exemple le butadiène, le 2-méthyl-1,3-butadiène (isoprène), le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène et le 1,2-hexadiène, chloroprène, butadiène carboxylé, isoprène carboxylé, en particulier le butadiène et l'isoprène,
- 25 et leurs mélanges.
- 30 27. Composition bitume/polymère selon la revendication 25 ou 26 dans laquelle le motif hydrocarbure monovinyl aromatique est 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 naphthalène, le vinyl toluène, le vinyl xylène, et analogues ou leurs mélanges, en particulier le styrène.
28. Composition bitume/polymère selon l'une des revendications 21 à 27 dans laquelle la quantité de polymère est comprise entre 0,5 et 20% en masse, de préférence entre 1 et 10%, de préférence entre 2 et 5%.
- 35 29. Composition bitume/polymère selon l'une des revendications 21 à 28 dans laquelle le bitume est choisi parmi les résidus de distillation atmosphérique, les

**résidus de distillation sous vide, les résidus viscoréduits, les résidus soufflés, les résidus désasphaltés, leurs mélanges et leurs combinaisons.**

**30. Composition bitume/polymère selon l'une des revendications 21 à 29 dans laquelle le bitume comprend en outre au moins un fluxant.**