

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑳ Date de dépôt : 10.02.99.

㉑ Priorité : 13.02.98 US 00023730.

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 20.08.99 Bulletin 99/33.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY — US.

⑦② Inventeur(s) : CLITES JEAN STEININGER, COLVIN HOWARD ALLEN et FIEDLER RONALD DAVID.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤④ PROCÉDE DE SYNTHÈSE D'UN POLYMÈRE STYRÈNE-BUTADIÈNE, POLYMÈRE AINSI OBTENU, BETON ET CIMENT ASPHALTIQUES LE CONTENANT ET PROCÉDE DE PRÉPARATION D'UN CIMENT ASPHALTIQUE MODIFIÉ PAR CE POLYMÈRE.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé continu de synthèse d'un polymère styrène-butadiène particulièrement utile pour modifier de l'asphalte afin d'en améliorer la force-ductilité, la reprise élastique, la résistance au choc et la ténacité.

Le procédé de l'invention implique la polymérisation du styrène avec du 1, 3-butadiène et du divinylbenzène.

Ce procédé est caractérisé en ce qu'il comprend trois étapes essentielles à savoir:

- une étape préliminaire de polymérisation du 1, 3-butadiène en présence d'un composé organolithié et d'un modificateur polaire;

- la polymérisation de ce prépolymère avec du divinylbenzène; puis,

- la polymérisation du copolymère résultant avec du styrène.



L'importance des routes et voies publiques a été reconnue depuis l'époque de l'Empire Romain. C'est vers 300 avant J.C. que fut construite la première section de la Voie Appienne allant de Rome à Capua. Plus de 80 450 km de
5 voies finalement construites dans l'Empire Romain furent en partie réalisées en pierre lourde. Cependant, la technique de construction des routes n'a pas fait de grands progrès depuis l'époque de l'Empire Romain jusqu'à l'avènement des véhicules à moteur tels que les automobiles et les camions.

10 Pendant des siècles, des blocs de pierre, des blocs de bois, de la brique vitrifiée et de l'asphalte naturel (bitume) ont été utilisés pour former la chaussée des routes et voies publiques. Cependant, au début de l'ère de l'auto-
15 mobile, la plupart des revêtements de surface des routes de campagne consistaient en pierre concassée ou en gravier. Ces routes étaient souvent rugueuses, dégageaient de la poussière et étaient clairement inadaptées au trafic moderne des automobiles et camions.

A l'heure actuelle, les États-Unis d'Amérique
20 possèdent le réseau routier le plus étendu au monde avec environ 3 218 000 km de routes à revêtement de chaussée. Napoléon a reconnu l'importance des réseaux routiers et a réalisé un tel réseau en France qui possède actuellement le second réseau le plus étendu de routes à revêtement de
25 chaussée du monde, couvrant environ 804 500 km. L'Allemagne, le Japon, la Grande-Bretagne, l'Inde et l'Australie ont aussi actuellement des réseaux de routes à revêtement de chaussée qui dépassent largement les 160 900 km. En plus de ces routes publiques, il existe d'innombrables chemins
30 carrossables et terrains de stationnement revêtus partout dans le monde.

Actuellement, les routes, les voies publiques, les chemins carrossables et les terrains de stationnement sont souvent revêtus avec du béton asphaltique. La chaussée peut
35 être réalisée avec des bétons asphaltiques qui ne dégagent

pas de poussière, qui sont lisses et qui offrent la résistance mécanique nécessaire pour le trafic moderne des automobiles et des camions lourds. Le béton asphaltique est généralement préparé en mélangeant un granulat (sable et
5 gravier ou pierraille) avec la quantité correcte d'un ciment asphaltique à une température élevée. Le béton asphaltique chaud est ensuite placé au moyen d'une machine d'étendage sur la surface à revêtir et bien passé au rouleau compresseur avant que le mélange de béton asphaltique refroidisse.
10 Le béton asphaltique est normalement appliqué en une épaisseur variant d'environ 25 à environ 100 millimètres.

Les chaussées en béton asphaltique peuvent être réalisées de manière à être très lisses, en offrant une remarquable résistance de frottement pour les véhicules qui
15 y circulent. Une telle chaussée en béton asphaltique peut également être réparée simplement en ajoutant un supplément de béton asphaltique chaud dans les trous et autres types de défauts qui se développent à la surface. Les chaussées en béton asphaltique peuvent également être améliorées
20 facilement en ajoutant d'autres couches de béton asphaltique chaud sur les surfaces anciennes qui ont besoin d'être réparées.

Même si le béton asphaltique offre de nombreux avantages comme matériau de revêtement routier, son utilisation n'est pas sans inconvénients. Un problème principal
25 rencontré avec les chaussées en béton asphaltique est la perte de la liaison adhésive entre la surface du granulat et le ciment asphaltique. Cette rupture de la liaison adhésive entre le ciment asphaltique et la surface du granulat est
30 appelée le "désenrobage". Le désenrobage du liant asphaltique des surfaces du granulat entraîne un raccourcissement de la vie de la chaussée et nécessite des travaux d'entretien des routes dont les coûts annuels sont très élevés. La réduction de cette tendance au désenrobage est d'un grand
35 intérêt lorsqu'on tente d'améliorer l'état des routes tout en réduisant les frais d'entretien.

Au cours des années, diverses techniques ont été élaborées pour réduire les tendances au désenrobage. Par exemple, on sait que les amines et la chaux agissent comme agents anti-désenrobage et sont souvent appliquées à la surface du granulat avant son mélange avec le ciment asphaltique dans la fabrication du béton asphaltique. Le brevet des E.U.A. N° 5 219 901 enseigne une technique pour réduire les tendances au désenrobage qui consiste à enduire le granulat d'une mince couche continue d'un polymère organique de haut poids moléculaire, insoluble dans l'eau, tel qu'un polymère acrylique ou un polymère styrène-acrylique.

Le brevet des E.U.A. N° 5 262 240 enseigne une excellente technique pour conférer au granulat un haut degré de résistance au désenrobage par l'eau, qui consiste à :

- (1) mélanger le granulat avec un latex pour former un mélange latex/granulat qui est constitué d'environ 0,005 pour cent en poids à environ 0,5 pour cent en poids de polymère sec ;
- (2) chauffer le mélange latex/granulat à une température d'environ 66°C à environ 232°C ;
- (3) maintenir le mélange latex/granulat à ladite température élevée pendant un temps suffisant pour réduire la teneur en humidité du mélange latex/granulat au-dessous d'environ 0,7 pour cent en poids et pour permettre au polymère du latex de se réticuler sur la surface du granulat pour produire le granulat enduit.

Aux hautes températures de service, comme celles rencontrées pendant les jours d'été chauds, le béton asphaltique peut subir un orniérage et un plissement. Par ailleurs, aux basses températures de service, comme celles rencontrées pendant les nuits d'hiver froides, le béton asphaltique peut également subir une fissuration à basse température. Pour remédier à ces problèmes, il est connu, dans la technologie, de modifier les ciments asphaltiques avec des polymères caoutchouteux tels qu'un caoutchouc styrène-butadiène (SBR). Selon certaines stratégies, le SBR est ajouté à l'asphalte sous forme d'un caoutchouc sec,

tandis que selon d'autres, il est ajouté sous forme d'un latex. Ces techniques de modification peuvent améliorer beaucoup la résistance à l'orniérage, au plissement et à la fissuration à basse température. Cependant, les polymères caoutchouteux utilisés dans ces applications ont tendance à
5 subir une séparation de phases avec les ciments asphaltiques chauds à cause d'une mauvaise compatibilité. La technique enseignée dans le brevet des E.U.A. N° 5 002 987 apporte une solution au problème de la mauvaise compatibilité.

10 Le brevet des E.U.A. N° 5 002 987 concerne un ciment asphaltique modifié contenant environ 90 à environ 99 parties en poids sec d'un ciment asphaltique et environ 1 à environ 10 parties en poids sec d'un latex de caoutchouc ayant un poids moléculaire moyen en poids inférieur à 250 000 et une
15 viscosité Mooney inférieure à 50. Le latex est un polymère statistique comprenant environ 60 à 100 pour cent en poids d'au moins une dioléfine conjuguée contenant 4 à 6 atomes de carbone et environ 0 à 40 pour cent en poids de styrène. Ce polymère de latex est hautement compatible avec l'asphalte
20 et assure une bonne ductilité qui se traduit par une bonne résistance à la fissuration à basse température. Cependant, l'utilisation des polymères caoutchouteux décrits dans le brevet des E.U.A. N° 5 002 987 dans les ciments asphaltiques apporte peu d'amélioration de la reprise élastique ou de
25 la résistance au choc. Ainsi, leur utilisation n'est guère favorable aux caractéristiques de résistance à la résistance à l'orniérage et au plissement. Il existe donc actuellement un besoin d'un modificateur qui soit compatible avec le ciment asphaltique et qui améliore la résistance du béton
30 asphaltique, préparé avec ce ciment asphaltique, à l'orniérage, au plissement et à la fissuration à basse température.

Le brevet des E.U.A. N° 5 534 568 fait connaître un béton asphaltique qui est constitué de (A) environ 90 pour cent en poids à environ 99 pour cent en poids d'un granulat
35 et (B) environ 1 pour cent en poids à environ 10 pour cent en poids d'un ciment asphaltique modifié qui est constitué

de (1) environ 90 pour cent en poids à environ 99 pour cent en poids d'asphalte et (2) environ 1 pour cent en poids à environ 10 pour cent en poids d'un polymère caoutchouteux qui est constitué de motifs récurrents dérivés de (a) environ
5 64 pour cent en poids à environ 84,9 pour cent en poids d'un monomère dioléfinique conjugué, (b) environ 15 pour cent en poids à environ 33 pour cent en poids d'un monomère vinylique aromatique et (c) environ 0,1 pour cent en poids à environ 3 pour cent en poids d'isobutoxyméthylacrylamide.

10 Le brevet des E.U.A. N° 4 145 322 enseigne un procédé de fabrication d'une composition de bitume-polymère qui consiste à mettre en contact, à une température comprise entre 130°C et 230°C, 80 à 98 pour cent en poids d'un bitume ayant un indice de pénétration compris entre 30 et 220 et
15 2 à 20 pour cent en poids d'un copolymère séquencé ayant un poids moléculaire moyen compris entre 30 000 et 330 000, ayant la formule théorique S_x-B_y où S correspond aux groupes à structure de styrène, B correspond aux groupes à structure de diène conjugué et x et y sont des nombres entiers, agiter
20 le mélange obtenu pendant au moins deux heures, puis ajouter 0,1 à 3 pour cent en poids de soufre élémentaire par rapport au bitume et maintenir le mélange ainsi obtenu sous agitation pendant au moins 20 minutes.

Des techniques de polymérisation discontinue sont
25 normalement employées pour la synthèse des copolymères séquencés qui sont utilisés dans la modification de l'asphalte afin de parvenir aux caractéristiques fonctionnelles désirées. Cependant, il serait très souhaitable, d'un point de vue économique, de pouvoir synthétiser ces
30 polymères en utilisant des techniques de polymérisation continue. Il serait également très souhaitable d'augmenter la force-ductilité, la reprise élastique, la résistance au choc et la ténacité de l'asphalte qui est modifié par ces polymères.

35 La demande de brevet des E.U.A. N° 08/864 098, déposée le 28 mai 1997, enseigne une technique de synthèse,

par un procédé de polymérisation continue, d'un polymère styrène-butadiène qui est très approprié pour la modification d'asphalte. De fait, il est mentionné que l'asphalte modifié par ce polymère styrène-butadiène présente des

5 caractéristiques améliorées de force-ductilité, de reprise élastique, de résistance au choc et de ténacité. Le procédé enseigné dans la demande de brevet des E.U.A. N° 08/864 098 comprend les étapes suivantes : (1) introduire en continu du

10 1,3-butadiène monomère, un composé organolithié, un modificateur polaire et un solvant organique dans une première zone de polymérisation, (2) laisser le 1,3-butadiène monomère se polymériser dans cette première zone de polymérisation jusqu'à un taux de conversion d'au moins environ

15 90 pour cent pour produire une solution de polymère vivant qui est constituée dudit solvant organique et de chaînes de polybutadiène vivant ayant un poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 20 000 et environ 60 000,

(3) retirer en continu ladite solution de polymère vivant de ladite première zone de réaction, (4) introduire en continu

20 du styrène monomère, du divinylbenzène et la solution de polymère vivant retirée de la première zone de polymérisation dans une deuxième zone de polymérisation, (5) laisser le styrène monomère et le divinylbenzène monomère se polymériser dans cette deuxième zone de polymérisation pour

25 produire une solution de polymère styrène-butadiène ayant un poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 30 000 et environ 85 000 et (6) retirer en continu la solution dudit polymère styrène-butadiène de la deuxième zone de polymérisation. Cependant, il se produit habituellement un encrassement du réacteur lorsque ce procédé est

30 mis en oeuvre à une grande échelle industrielle.

La demande de brevet des E.U.A. N° 08/864 098 propose en outre un béton asphaltique qui est constitué de (A) environ 90 pour cent en poids à environ 99 pour cent

35 en poids d'un granulat et (B) environ 1 pour cent en poids à environ 10 pour cent en poids d'un ciment asphaltique

modifié qui est constitué de (i) environ 90 pour cent en poids à environ 99 pour cent en poids d'asphalte ; (ii) environ 1 pour cent en poids à environ 10 pour cent en poids d'un polymère styrène-butadiène préparé par un procédé qui comprend les étapes suivantes : (1) introduire en continu du 1,3-butadiène monomère, un composé organolithié, un modificateur polaire et un solvant organique dans une première zone de polymérisation, (2) laisser le 1,3-butadiène monomère se polymériser dans ladite première zone de polymérisation jusqu'à un taux de conversion d'au moins environ 90 pour cent pour produire une solution de polymère vivant qui est constituée dudit solvant organique et de chaînes de polybutadiène vivant ayant un poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 20 000 et environ 60 000, (3) retirer en continu ladite solution de polymère vivant de ladite première zone de réaction, (4) introduire en continu du styrène monomère, du divinylbenzène et la solution de polymère vivant retirée de la première zone de polymérisation dans une deuxième zone de polymérisation, (5) laisser le styrène monomère et le divinylbenzène monomère se polymériser dans ladite deuxième zone de polymérisation pour produire une solution de polymère styrène-butadiène ayant un poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 30 000 et environ 85 000 et (6) retirer en continu la solution dudit polymère styrène-butadiène de la deuxième zone de polymérisation ; et (iii) environ 0,1 partie en poids à environ 5 parties en poids de soufre pour 100 parties en poids du polymère styrène-butadiène.

La demande de brevet des E.U.A. N° 08/864 098 propose également un polymère styrène-butadiène qui est particulièrement utile pour modifier l'asphalte afin d'en améliorer la force-ductilité, la reprise élastique, la résistance au choc et la ténacité, ledit polymère styrène-butadiène étant constitué d'une portion butadiène et d'une portion styrène, ladite portion butadiène étant constituée de motifs récurrents dérivés de 1,3-butadiène et

ayant une teneur en microstructure vinylique comprise entre environ 35 pour cent et environ 80 pour cent, ladite portion butadiène ayant un poids moléculaire moyen en nombre compris dans l'intervalle d'environ 20 000 à environ 60 000, ladite
5 portion styrène se divisant en multiples branches en des points de ramification qui sont dérivés de divinylbenzène, et ledit polymère styrène-butadiène ayant un poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 30 000 et environ 85 000.

10 En utilisant le procédé de la présente invention, un polymère styrène-butadiène qui est particulièrement utile pour modifier l'asphalte afin d'améliorer la force-ductilité, la reprise élastique, la résistance au choc et la ténacité peut être synthétisé en continu à grande échelle
15 industrielle sans encrassement du réacteur. Le polymère styrène-butadiène préparé par ce procédé est constitué d'une portion butadiène et d'une portion styrène, ladite portion butadiène étant constituée de motifs récurrents dérivés de 1,3-butadiène, ladite portion butadiène ayant une teneur
20 en microstructure vinylique comprise entre environ 35 pour cent et environ 80 pour cent, ladite portion butadiène ayant un poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 20 000 et environ 60 000, et ledit polymère styrène-butadiène ayant un poids moléculaire moyen en nombre compris entre
25 environ 30 000 et environ 85 000.

La présente invention concerne plus particulièrement un procédé de synthèse d'un polymère styrène-butadiène qui est particulièrement utile pour modifier l'asphalte afin d'améliorer la force-ductilité, la reprise élastique, la
30 résistance au choc et la ténacité, ledit procédé comprenant les étapes suivantes : (1) introduire en continu du 1,3-butadiène monomère, un composé organolithié, un modificateur polaire et un solvant organique dans une première zone de polymérisation, (2) laisser le 1,3-butadiène monomère se
35 polymériser dans ladite première zone de polymérisation jusqu'à un taux de conversion d'au moins environ 90 pour

cent pour produire une solution de polymère vivant qui est constituée dudit solvant organique et de chaînes de polybutadiène vivant ayant un poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 20 000 et environ 60 000, (3) retirer
5 en continu ladite solution de polymère vivant de ladite première zone de polymérisation, (4) introduire en continu du divinylbenzène et la solution de polymère vivant retirée de la première zone de polymérisation dans une deuxième zone de polymérisation, (5) laisser le divinylbenzène monomère
10 réagir avec les chaînes de polybutadiène vivant dans ladite deuxième zone de polymérisation pour réaliser une augmentation de la viscosité en solution diluée du ciment de polymère d'au moins environ 0,15 dl/g pour produire une solution de polymère vivant de butadiène modifié par du
15 divinylbenzène, (6) retirer en continu la solution dudit polymère de butadiène modifié par du divinylbenzène de la deuxième zone de polymérisation, (7) introduire en continu du styrène et le polymère vivant de butadiène modifié par du divinylbenzène retiré de la deuxième zone de polymérisation dans une troisième zone de polymérisation, (8) laisser le styrène se polymériser dans la troisième zone de polymérisation pour produire une solution de polymère styrène-butadiène ayant un poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 30 000 et environ 85 000 et (9) retirer en
25 continu la solution de polymère styrène-butadiène de la troisième zone de polymérisation.

Le polymère caoutchouteux qui est utilisé pour modifier le ciment asphaltique selon la présente invention est préparé par une technique de polymérisation continue
30 en solution. Dans la première étape du procédé utilisé, du 1,3-butadiène monomère, un initiateur organolithié, un modificateur polaire et un solvant organique sont introduits en continu dans une première zone de polymérisation. La première zone de polymérisation est habituellement un
35 réacteur de polymérisation ou un autre type de récipient réactionnel.

Le solvant organique peut être constitué d'un ou plusieurs composés aromatiques, paraffiniques ou cycloparaffiniques. Ces solvants organiques contiennent normalement 4 à 10 atomes de carbone par molécule et sont liquides dans les conditions de la polymérisation. Quelques exemples représentatifs de solvants organiques appropriés comprennent le pentane, l'isooctane, le cyclohexane, l'hexane normal, le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, etc., individuellement ou en mélange. Il est souvent souhaitable d'utiliser un mélange de différents isomères d'hexane comme solvant organique. Un tel mélange d'isomères d'hexane est souvent mentionné simplement comme "des hexanes".

Dans les polymérisations en solution de la présente invention, il y a normalement environ 5 à environ 35 pour cent en poids de monomères et de polymère dans le milieu de polymérisation de la première zone de polymérisation et de la deuxième zone de polymérisation. Ces milieux de polymérisation en régime stable sont évidemment constitués du solvant organique, des monomères, du polymère, du modificateur polaire, de l'initiateur organolithié et, facultativement, d'un agent inhibiteur de gel. Dans la plupart des cas, il est préférable que le milieu de polymérisation contienne 10 à 30 pour cent en poids de monomères et de polymère. Il est généralement encore préférable que le milieu de polymérisation contienne 20 à 25 pour cent en poids de monomères et de polymère.

Un modificateur polaire est ajouté à la première zone de polymérisation en une quantité qui est suffisante pour produire une chaîne de polybutadiène vivant ayant une teneur microstructure vinylique comprise entre environ 35 pour cent et environ 80 pour cent. La chaîne de polybutadiène vivant a de préférence une teneur en microstructure vinylique comprise entre environ 40 pour cent et environ 60 pour cent, et mieux encore entre environ 45 pour cent et environ 55 pour cent. Le segment ou séquence du polymère styrène-butadiène de la présente invention

qui est dérivé de butadiène aura évidemment la même teneur en microstructure vinylique que la chaîne de polybutadiène vivant.

Des exemples représentatifs de modificateurs polaires que l'on peut utiliser sont des éthers et des amines tertiaires qui agissent comme des bases de Lewis. Quelques exemples particuliers de modificateurs polaires représentatifs comprennent l'éther de diéthyle, l'éther de di-*n*-propyle, l'éther de diisopropyle, l'éther de di-*n*-butyle, le tétrahydrofuranne, le dioxanne, l'éther diméthylrique d'éthylène-glycol, l'éther diéthylique d'éthylène-glycol, l'éther diméthylrique de diéthylène-glycol, l'éther diéthylique de diéthylène-glycol, l'éther diméthylrique de triéthylène-glycol, la triméthylamine, la triéthylamine, la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA), la N-méthylmorpholine, la N-éthylmorpholine, la N-phénylmorpholine, etc. Des exemples représentatifs de modificateurs très préférés sont le dipipéridinoéthane, le dipyrrolidinoéthane, l'éther diméthylrique de diéthylène-glycol, TMEDA et le tétrahydrofuranne. Le brevet des E.U.A. N° 4 022 959 décrit plus en détail l'utilisation d'éthers et d'amines tertiaires comme modificateurs polaires.

Il est généralement recommandable d'inclure un agent inhibiteur de gel dans le milieu de polymérisation. Ainsi, il est normalement recommandable d'introduire un agent inhibiteur de gel dans la première zone de polymérisation. Dans la plupart des cas, du 1,2-butadiène est introduit dans la première zone de polymérisation en tant qu'agent inhibiteur de gel.

La polymérisation est déclenchée par l'addition d'un composé organolithié au milieu de polymérisation contenu dans la première zone de polymérisation. Les composés organolithiés qui peuvent être utilisés sont normalement des composés organomonolithiés. Les composés organolithiés préférés sont des alkylolithiums qui sont représentés par la formule R-Li, où R représente un radical alkyle

contenant 1 à environ 20 atomes de carbone. En général, ces composés organolithiés monofonctionnels contiennent 1 à environ 10 atomes de carbone. Quelques exemples représentatifs de composés organolithiés qui peuvent être utilisés
5 comprennent le méthyllithium, l'éthyllithium, l'isopropyllithium, le *n*-butyllithium, le *sec*-butyllithium, le *n*-octyllithium, le *tert*-octyllithium, le *n*-décyllithium, le phényllithium, le 1-naphtyllithium, le 4-butylphényllithium, le *p*-tollyllithium, le 4-phénylbutyllithium, le cyclohexyl-
10 lithium, le 4-butylcyclohexyllithium et le 4-cyclohexylbutyllithium.

En règle générale, dans toutes les polymérisations anioniques, le poids moléculaire (viscosité Mooney) du polymère produit est inversement proportionnel à la quantité
15 d'initiateur utilisée. En règle générale, on utilise environ 0,01 à environ 1 pcm (parties pour cent parties en poids de monomère) du composé organolithié. Dans la plupart des cas, il est préférable d'utiliser environ 0,015 à environ 0,4 pcm du composé organolithié, et très préférablement environ
20 0,13 pcm à 0,25 pcm du composé organolithié.

Dans tous les cas, la quantité d'initiateur organolithié utilisée est ajustée de manière à produire dans la première zone de polymérisation des chaînes de polybutadiène vivant ayant un poids moléculaire moyen en nombre compris
25 entre environ 20 000 et environ 60 000. Il est normalement préférable d'utiliser une quantité d'initiateur organolithié qui donne des chaînes de polybutadiène vivant ayant un poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 30 000 et environ 50 000. Il est généralement encore préférable
30 d'utiliser une quantité d'initiateur organolithié qui donne des chaînes de polybutadiène vivant ayant un poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 35 000 et environ 45 000 lorsque celles-ci sont retirées en continu de la première zone de polymérisation. Ceci correspond
35 habituellement à une viscosité en solution diluée (VSD) qui se situe entre environ 0,5 et environ 0,7. La solution

de polymère vivant retirée de la première zone de polymérisation a de préférence une viscosité en solution diluée comprise entre environ 0,6 et 0,7.

Le procédé de la présente invention est habituellement exécuté à une température comprise entre environ -10°C et environ 150°C. Il est normalement préférable de maintenir le milieu de polymérisation à une température comprise entre environ 40°C et environ 110°C durant tout le procédé de la présente invention. Il est habituellement très préférable de conduire le procédé de la présente invention à une température comprise entre environ 60°C et environ 95°C. La pression utilisée est normalement suffisante pour maintenir une phase sensiblement liquide dans les conditions de la réaction de polymérisation.

Le temps de séjour dans la première zone de polymérisation est suffisante pour qu'il s'y produise une polymérisation sensiblement totale du 1,3-butadiène monomère en polymère. Le taux de conversion du monomère en polymère dans la première zone de polymérisation est habituellement d'au moins environ 90 pour cent. Il est normalement préférable que le taux de conversion du monomère dans la première zone de polymérisation soit d'au moins environ 95 pour cent, les taux de conversion les plus appréciés étant d'au moins environ 97 pour cent. Le temps de séjour dans la première zone de polymérisation est habituellement d'environ 0,1 heure à environ 2 heures. Un temps de séjour d'environ 0,2 heure à environ 1 heure est normalement préférable et un temps de séjour d'environ 0,3 heure à environ 0,7 heure est normalement très préférable.

La solution de polybutadiène vivant préparée dans la première zone de polymérisation est retirée de la première zone de polymérisation et introduite dans la deuxième zone de polymérisation d'une manière continue. Du divinylbenzène (DVB) est également introduit en continu dans la deuxième zone de polymérisation. Le divinylbenzène est normalement introduit dans la deuxième zone de réaction à raison

d'environ 0,1 à environ 1,5 mole par mole de composé organolithié introduit dans la première zone de réaction. Il est normalement préférable d'introduire environ 0,2 à environ 0,8 mole de divinylbenzène par mole de l'initiateur organolithié. Il est normalement encore préférable d'introduire environ 0,3 à environ 0,7 mole de divinylbenzène par mole de l'initiateur organolithié.

Le temps de séjour dans la deuxième zone de polymérisation est normalement d'environ 0,2 heure à environ 4 heures. Un temps de séjour d'environ 0,4 heure à environ 3 heures est normalement préférable et un temps de séjour d'environ 0,7 heure à environ 1,5 heure est normalement très préférable. La viscosité en solution diluée de la solution de polymère (ciment de polymère) augmente d'au moins 0,15 dl/g dans la deuxième zone de polymérisation. La viscosité en solution diluée de la solution de polymère styrène-butadiène modifié par du divinylbenzène retirée de la deuxième zone de polymérisation est de préférence supérieure d'au moins 0,2 dl/g à celle de la solution de polymère vivant provenant de la première zone de polymérisation.

La solution de polybutadiène vivant modifié par du divinylbenzène préparée dans la deuxième zone de polymérisation est retirée en continu de la deuxième zone de polymérisation et introduite dans la troisième zone de polymérisation. Du styrène est également introduit en continu dans la troisième zone de polymérisation. La quantité de styrène introduite représente habituellement environ 15 pour cent en poids à environ 35 pour cent en poids de la charge totale de monomères. Ainsi, le polymère styrène-butadiène synthétisé contient habituellement environ 65 pour cent en poids à environ 85 pour cent en poids de motifs récurrents qui sont dérivés de 1,3-butadiène et environ 15 pour cent en poids à environ 35 pour cent en poids de motifs récurrents qui sont dérivés de styrène.

Il est normalement préférable d'introduire environ 20 pour cent en poids à environ 30 pour cent en poids de styrène, par rapport à la charge totale de monomères. Il est normalement très préférable d'introduire environ 24 pour cent en poids à environ 28 pour cent en poids de styrène, par rapport à la charge totale de monomères. Ainsi, le polymère styrène-butadiène synthétisé contient de préférence environ 70 pour cent en poids à environ 80 pour cent en poids de motifs récurrents qui sont dérivés de 1,3-butadiène et environ 20 pour cent en poids à environ 30 pour cent en poids de motifs récurrents qui sont dérivés de styrène. Il est très préférable que le polymère styrène-butadiène synthétisé contienne environ 72 pour cent en poids à environ 76 pour cent en poids de motifs récurrents qui sont dérivés de 1,3-butadiène et environ 24 pour cent en poids à environ 28 pour cent en poids de motifs récurrents qui sont dérivés de styrène.

Ainsi, selon l'invention, la charge totale de monomères comprend environ 65 % en poids à environ 85 % en poids de 1,3-butadiène et environ 15 % en poids à environ 55 % en poids de styrène.

Mieux encore, la charge totale de monomères comprend environ 70 % en poids à environ 80 % en poids de 1,3-butadiène et environ 20 % en poids à environ 30 % en poids de styrène.

Le temps de séjour dans la troisième zone de polymérisation est suffisant pour qu'il s'y produise une polymérisation sensiblement totale du monomère en polymère. Le taux de conversion du monomère en polymère dans la troisième zone de polymérisation est habituellement d'au moins environ 90 pour cent. Il est normalement préférable que le taux de conversion de monomère dans la troisième zone de polymérisation soit d'au moins environ 95 pour cent, des taux de conversion d'au moins environ 97 pour cent étant très préférables. Le temps de séjour dans la troisième zone de polymérisation est habituellement d'environ 0,2 heure

à environ 4 heures. Un temps de séjour d'environ 0,4 heure à environ 3 heures est normalement préférable et un temps de séjour d'environ 0,7 heure à environ 1,5 heure est normalement très préférable.

5 Le polymère styrène-butadiène formé a habituellement un poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 30 000 et environ 85 000. Le polymère styrène-butadiène formé a de préférence un poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 40 000 et environ 75 000, et il a très
10 préférablement un poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 50 000 et environ 65 000.

 Une solution du polymère styrène-butadiène est retirée en continu de la troisième zone de polymérisation. Le polymère styrène-butadiène formé peut ensuite être séparé
15 du solvant organique par des techniques classiques ; par exemple une extraction à la vapeur d'eau, suivie de décantation, filtration, centrifugation, etc. Il est souvent souhaitable de précipiter le polymère du solvant organique par addition d'alcools inférieurs contenant 1 à environ
20 4 atomes de carbone à la solution de polymère. Des alcools inférieurs appropriés pour la précipitation du polymère caoutchouteux à partir du ciment de polymère comprennent le méthanol, l'éthanol, l'alcool isopropylique, l'alcool *n*-propylique et l'alcool *t*-butylique. L'utilisation
25 d'alcools inférieurs pour précipiter le polymère du ciment de polymère a également pour effet de "tuer" les chaînes de polymère vivant par inactivation des groupes lithiés terminaux. Après que le polymère a été séparé du solvant organique, une extraction à la vapeur d'eau peut être
30 effectuée pour réduire la teneur en composés organiques volatils dans le polymère styrène-butadiène. Le polymère styrène-butadiène peut ensuite être utilisé pour préparer les compositions d'asphalte modifié de la présente invention.

 Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne
35 le polymère styrène-butadiène préparé selon le procédé de l'invention.

Le ciment asphaltique peut être modifié par le polymère styrène-butadiène de la présente invention en incorporant simplement le polymère styrène-butadiène par mélange dans l'asphalte chaud. Le polymère styrène-butadiène est habituellement incorporé à l'asphalte à une température d'environ 130°C à environ 230°C. Le polymère styrène-butadiène de la présente invention peut être ajouté à l'asphalte en une quantité d'environ 1 partie en poids à environ 10 parties en poids. De préférence, on ajoute environ 1 partie en poids à environ 6 parties en poids du polymère styrène-butadiène, les quantités comprises entre environ 2 parties en poids et environ 4 parties en poids étant particulièrement préférées. Pour assurer une bonne dispersion du polymère styrène-butadiène dans la totalité de l'asphalte, cette opération mélange prend normalement au moins environ 2 heures. Après que le polymère styrène-butadiène a été bien dispersé dans tout l'asphalte, on ajoute du soufre élémentaire au mélange polymère/asphalte. On ajoute normalement environ 0,1 à environ 5 parties en poids de soufre pour 100 parties en poids du polymère styrène-butadiène. Dans la plupart des cas, il est préférable d'utiliser environ 1 à environ 4 parties en poids de soufre pour 100 parties en poids du polymère styrène-butadiène. Il est habituellement encore préférable d'utiliser environ 2 à environ 3 parties en poids de soufre pour 100 parties en poids du polymère styrène-butadiène. Après que le polymère styrène-butadiène et le soufre ont été mélangés intimement avec le ciment asphaltique, il faut conserver le ciment asphaltique modifié à des températures élevées pour éviter sa solidification avant l'emploi.

On peut utiliser pratiquement n'importe quel type d'asphalte pour préparer les compositions de ciment asphaltique de la présente invention. L'asphalte est défini par l'ASTM comme une matière cimenteuse brun foncé à noir dont les constituants prédominants sont des bitumes qui existent dans la nature ou sont obtenus dans le traitement du pétrole.

Les asphaltes contiennent de façon caractéristique des hydrocarbures de très haut poids moléculaire appelés asphaltènes. Ceux-ci sont essentiellement solubles dans le bisulfure de carbone et les hydrocarbures aromatiques et chlorés. Le terme "bitume" est un terme générique défini par l'ASTM comme désignant une classe de substances cimentées de couleur noire ou foncée (solides, semi-solides ou visqueuses), naturelles ou artificielles, constituées principalement d'hydrocarbures de haut poids moléculaire dont des représentants typiques sont les asphaltes, goudrons, brais et asphaltites. L'ASTM classe en outre les asphaltes ou les matières bitumineuses dans des catégories solides, semi-solides ou liquides en utilisant un essai de pénétration pour déterminer la consistance ou la viscosité. Dans ce classement, les solides sont ceux qui présentent une pénétration non supérieure à 1 millimètre, à 25°C sous une charge de 100 grammes appliquée pendant 5 secondes. Les semi-solides sont ceux qui présentent une pénétration supérieure à 1 millimètre à 25°C sous une charge de 100 grammes appliquée pendant 5 secondes, et une pénétration non supérieure à 35 millimètres à 25°C sous une charge de 50 grammes appliquée pendant 1 seconde. Les asphaltes semi-solides et liquides prédominent actuellement dans la pratique industrielle.

Les asphaltes destinés à une même industrie sont habituellement répartis en plusieurs classes qui diffèrent par la dureté et la viscosité. Les spécifications des ciments asphaltiques routiers se répartissent généralement en cinq classes qui diffèrent soit par la viscosité à 60°C, soit par la pénétration. La sensibilité de la viscosité à la température est habituellement déterminée dans le ciment asphaltique par ses limites de viscosité à une température supérieure, par exemple 135°C, et une limite de pénétration ou de viscosité à une température inférieure, par exemple 25°C. Pour les ciments asphaltiques, la plus récente désignation de la classe de viscosité est le point médian de l'intervalle de viscosité.

Les matières asphaltiques qui peuvent être utilisées dans la présente invention sont celles qui sont habituellement utilisées pour le revêtement, la réparation et l'entretien des routes. Les asphaltes de pétrole sont la source la plus courante de ciments asphaltiques. Les asphaltes de pétrole sont produits par le raffinage du pétrole et sont utilisés principalement dans des applications de revêtement des routes et des toitures. Les asphaltes de pétrole, comparés aux asphaltes naturels, sont organiques et ne contiennent que des traces de matières minérales. Quelques exemples représentatifs de ciments asphaltiques qui peuvent être utilisés dans la présente invention sont ceux des classes ASTM AC-2.5, AC-5, AC-10, AC-20 et AC-40. Les ciments asphaltiques préférés comprennent AC-5, AC-10 et AC-20.

En plus du polymère styrène-butadiène, du soufre et du ciment asphaltique, le ciment asphaltique modifié de la présente invention peut contenir d'autres additifs classiques. Des exemples d'additifs classiques comprennent des composés anti-désenrobage, des fibres, des agents anti-adhérents et des charges. Quelques exemples particuliers d'additifs qui peuvent être utilisés comprennent le kaolin, le carbonate de calcium, la bentonite, la poussière de ponçage et des fibres de cellulose.

Après sa modification, le ciment asphaltique peut être mélangé avec un granulat pour préparer du béton asphaltique en utilisant un appareillage et des techniques classiques utilisées dans la fabrication du béton asphaltique. En général, le béton asphaltique contient environ 1 pour cent en poids à environ 10 pour cent en poids du ciment asphaltique modifié et environ 90 pour cent en poids à environ 99 pour cent en poids de granulat. Il est plus courant que le béton asphaltique contienne environ 3 pour cent en poids à environ 8 pour cent en poids du ciment asphaltique modifié et environ 92 pour cent en poids à environ 97 pour cent en poids du granulat. Il est normalement

préférable que le béton asphaltique contienne environ 4 pour cent en poids à environ 7 pour cent en poids du ciment asphaltique modifié et environ 93 pour cent en poids à environ 96 pour cent en poids du granulat.

5 Le granulat est mélangé à l'asphalte de manière à former un béton asphaltique essentiellement homogène. Le granulat est mélangé au ciment asphaltique en utilisant des techniques et appareils classiques. Par exemple, le granulat peut être mélangé à l'asphalte pour produire
10 du béton asphaltique de façon continue dans un mélangeur classique.

Un granulat classique peut être utilisé dans la pratique de la présente invention. Le granulat est essentiellement un mélange contenant des roches, pierres, pierres
15 concassées, du gravier et/ou du sable. Le granulat a habituellement une large distribution granulométrique qui s'étend depuis des dimensions de poussière et jusqu'à celles d'une balle de golf. La meilleure distribution granulométrique varie d'une application à une autre. Dans
20 beaucoup de cas, il est avantageux d'enduire le granulat avec un latex selon les enseignements du brevet des E.U.A. N° 5 262 240 afin d'améliorer la résistance au désenrobage par l'eau.

Le béton asphaltique produit en utilisant le ciment
25 asphaltique modifié de la présente invention peut ensuite être utilisé pour revêtir des routes, voies publiques, rampes de sortie, rues, allées privées, terrains de stationnement, pistes d'aéroport ou voies de taxis d'aéroport, en utilisant des techniques classiques. Cependant, les
30 chaussées formées en utilisant les bétons asphaltiques de la présente invention offrent de la résistance à l'orniérage, au plissement et à la fissuration aux basses températures. En outre, ils peuvent être appliqués sans rencontrer de difficultés opératoires dues à l'incompatibilité avec
35 l'asphalte du latex utilisé pour la modification.

Ainsi, l'invention concerne également :

- un béton asphaltique caractérisé en ce qu'il est constitué de (A) environ 90 pour cent en poids à environ 99 pour cent en poids d'un granulat et (B) environ 1 pour cent en poids à environ 10 pour cent en poids d'un ciment asphaltique modifié qui est constitué de (1) environ 90 pour cent en poids à environ 99 pour cent en poids d'asphalte ; (2) environ 1 pour cent en poids à environ 10 pour cent en poids du polymère styrène-butadiène préparé selon le procédé de l'invention, et (3) environ 0,1 parties en poids à environ 5 parties en poids de soufre pour cent parties en poids du polymère styrène-butadiène ;
- un ciment asphaltique modifié caractérisé en ce qu'il est constitué de (1) environ 90 pour cent en poids à environ 99 pour cent en poids d'asphalte et (2) environ 1 pour cent en poids à environ 10 pour cent en poids du polymère styrène-butadiène préparé selon le procédé de l'invention ;
- un procédé pour préparer un ciment asphaltique modifié, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes : (1) incorporer environ 1 à environ 10 parties en poids du polymère styrène-butadiène préparé selon le procédé de l'invention par mélange dans environ 90 à environ 99 parties en poids d'asphalte à une température d'environ 130°C à environ 230°C pour produire un mélange polymère-asphalte et (2) incorporer environ 0,1 à environ 5 parties en poids de soufre pour 100 parties en poids du polymère styrène-butadiène dans le mélange polymère-asphalte pour produire le ciment asphaltique modifié.

L'invention est illustrée par les exemples suivants qui sont donnés simplement à titre illustratif et ne doivent pas être considérés comme limitant le cadre de l'invention ni la manière dont on peut la mettre en pratique. Sauf mention contraire, les parties et les pourcentages sont tous exprimés en poids.

Exemple 1 Comparatif

Dans cette expérience, un polymère styrène-butadiène est synthétisé en utilisant la technique de polymérisation continue décrite dans la demande de brevet des E.U.A. 5 N° 08/864 098. On utilise un système de deux réacteurs consistant en un premier réacteur de 3,8 litres (1 gallon) et un second réacteur de 7,6 litres (2 gallons), la température de polymérisation étant maintenue à environ 88°C (190°F). Dans le mode opératoire suivi, du 1,3-butadiène est 10 introduit dans le premier réacteur à raison de 115,2 grammes par minute, du *n*-butyllithium est introduit dans le premier réacteur sous forme d'une solution 0,25M à raison de 1,6 gramme par minute et de la TMEDA est introduite dans le premier réacteur sous forme d'une solution 0,25M à raison 15 de 1,04 gramme par minute. Le 1,3-butadiène monomère est introduit dans le réacteur sous forme d'une solution prémélangée à 16 pour cent en poids dans l'hexane. Le temps de séjour dans le premier réacteur est de 0,51 heure.

La solution de polybutadiène vivant préparée dans le 20 premier réacteur est introduite dans le deuxième réacteur. Une solution prémélangée de styrène dans l'hexane et du divinylbenzène sont également introduits dans le second réacteur. Le styrène est introduit dans le second réacteur à raison de 27,9 grammes par minute et le divinylbenzène est 25 introduit dans le second réacteur sous forme d'une solution 0,5M à raison de 0,80 gramme par minute. Le styrène monomère est introduit dans le second réacteur sous forme d'une solution à 22 pour cent en poids dans l'hexane. Le temps de séjour dans le second réacteur est de 0,82 heure. 30 Le polymère styrène-butadiène retiré du second réacteur est mélangé avec une solution contenant 5 pour cent en poids d'un antioxydant et 5 pour cent en poids d'alcool isopropylique ajoutée à raison de 4,91 grammes par minute. Le polymère styrène-butadiène préparé dans cette expérience 35 a une viscosité Mooney ML-4 à 100°C de 25 et une température de transition vitreuse d'environ -63°C. On détermine

également que le polymère styrène-butadiène a un poids moléculaire moyen en nombre d'environ 55 000 et un poids moléculaire moyen en poids d'environ 338 000.

Un grave inconvénient de ce procédé de polymérisation est qu'il se produit un encrassement des réacteurs après une opération continue prolongée. Cet encrassement des réacteurs est si important qu'il finit par obstruer le système de réacteurs et rend impossible la poursuite de l'opération continue. Ce degré inacceptable d'encrassement des réacteurs est habituellement atteint au bout de quelques jours d'opération continue. La crasse des réacteurs est également extrêmement difficile à éliminer des parois des réacteurs et de l'agitateur où elle tend à s'accumuler. En fait, dans des réacteurs à échelle industrielle, il serait nécessaire d'éliminer l'accumulation de matière polymère au moyen de marteaux pneumatiques ou matériels similaires. C'est une opération très laborieuse et qui ne peut être tolérée dans un procédé de polymérisation à l'échelle industrielle.

20

Exemple 2

Dans cette expérience, un polymère styrène-butadiène est synthétisé en utilisant la technique de polymérisation continue de la présente invention durant une période de six jours sans aucun signe d'encrassement des réacteurs. On utilise un système de trois réacteurs consistant en un premier réacteur de 3,8 litres (1 gallon), un deuxième réacteur de 7,6 litres (2 gallons) et un troisième réacteur de 7,6 litres (2 gallons), la température de polymérisation étant maintenue à environ 85°C (185°F). Dans le mode opératoire suivi, du 1,3-butadiène est introduit dans le premier réacteur à raison de 117,55 grammes par minute, du *n*-butyllithium est introduit dans le premier réacteur sous forme d'une solution 0,25M à raison de 1,2769 gramme par minute et de la TMEDA est introduite dans le premier réacteur sous forme d'une solution 0,25M à raison de 1,2067 gramme par minute. Le 1,3-butadiène monomère est introduit dans

le réacteur sous forme d'une solution prémélangée à 16 pour cent en poids dans l'hexane. Le temps de séjour dans le premier réacteur est de 0,25 heure.

La solution de polybutadiène vivant préparée dans le premier réacteur est introduite dans le second réacteur. Du divinylbenzène est également introduit dans le second réacteur sous forme d'une solution 0,5M à raison de 1,245 grammes par minute. Le temps de séjour dans le deuxième réacteur est de 1 heure et la température est maintenue à 85°C. La solution de polybutadiène modifié par du divinylbenzène préparée dans le second réacteur est retirée en continu et introduite dans le troisième réacteur.

Du styrène est également introduit en continu dans le troisième réacteur à raison de 27,9 grammes par minute. Le styrène monomère est introduit dans le troisième réacteur sous forme d'une solution à 22 pour cent en poids dans l'hexane. Le temps de séjour dans le troisième réacteur est de 1 heure. Le polymère styrène-butadiène retiré du troisième réacteur est mélangé avec une solution contenant 5 pour cent en poids d'un antioxydant et 5 pour cent en poids d'alcool isopropylique qui est ajoutée à raison de 5,0316 grammes par minute. Le polymère styrène-butadiène préparé dans cette expérience a une viscosité Mooney ML-4 à 100°C de 29,4 et une température de transition vitreuse d'environ -67°C. On détermine également que le polymère styrène-butadiène a un poids moléculaire moyen en nombre d'environ 51 000 et un poids moléculaire moyen en poids d'environ 120 000.

Exemple 3 Comparatif

Dans cette expérience, on modifie de l'asphalte avec le polymère styrène-butadiène préparé dans l'Exemple 1 et avec un copolymère séquencé styrène-butadiène classique (à titre comparatif). Le copolymère séquencé styrène-butadiène classique qui est évalué est le copolymère séquencé linéaire styrène-butadiène à 25/75 Solprene®. On utilise dans cette expérience un asphalte Texas Fuel & Asphalt AC-20

ayant une viscosité absolue de 200 Pa.s à 60°C. Dans le mode opératoire suivi, 15,5 grammes du polymère styrène-butadiène de la présente invention ou 15,5 grammes du copolymère séquencé Solprene® 1205 sont incorporés par lente agitation
5 dans l'asphalte en une période d'environ 45 minutes à une température d'environ 177°C-182°C (350-360°F). Ensuite, les mélanges polymère/asphalte sont mélangés pendant environ 15 minutes dans un mélangeur Ross à grande vitesse fonctionnant à une vitesse de 4200 tr/min. Du soufre élémentaire
10 est ensuite incorporé au mélange polymère/asphalte en une période d'environ 2 minutes et le mélange est ensuite agité lentement durant une période de 1 heure à une température de 177°C-182°C (350-360°F).

Les propriétés physiques des ciments asphaltiques
15 modifiés préparés sont ensuite déterminées des techniques d'essai classiques. La résistance mécanique et la flexibilité du ciment liant asphaltique à des températures basses ou modérées sont mesurées par la force-ductilité, la résistance au choc et la ténacité. Ces propriétés
20 mesurent la résistance à la déformation. L'augmentation de la résistance mécanique et de la résistance au choc donne une plus grande résistance à l'abrasion superficielle et à l'usure et assure une meilleure rétention du granulat. La ductilité est déterminée selon ASTM D113. La force-
25 ductilité, la reprise élastique, la résistance au choc et la ténacité des deux échantillons d'asphalte modifié sont rapportées au Tableau I.

On détermine également que le polymère styrène-butadiène possède une excellente compatibilité avec
30 l'asphalte. Ceci est déterminé en effectuant un test de séparation dans lequel l'échantillon d'asphalte modifié est placé dans un tube ayant un diamètre de 2,54 cm (1 pouce) et une longueur de 14 cm (5,5 pouces) et chauffé dans une étuve à 163°C (325°F) pendant 48 heures. Le tube est
35 maintenu en position verticale durant toute l'étape de chauffage. Le tube contenant l'échantillon d'asphalte est

ensuite placé dans un congélateur à environ -7°C (20°F) pendant un minimum de 4 heures. Ensuite, l'échantillon est retiré du congélateur et coupé en trois portions de même longueur. Le point de ramollissement par la méthode bille et anneau des portions supérieure et inférieure de l'échantillon est ensuite déterminé par la méthode ASTM D36. La compatibilité est considérée comme excellente si la différence entre les points de ramollissement des portions supérieure et inférieure n'est pas supérieure à 2°C . Dans le cas présent, cette différence de température n'est que de $0,4^{\circ}\text{C}$, ce qui indique une excellente compatibilité.

TABLEAU I

	Polymère styrène-butadiène	Polymère séquencé classique
Force-ductilité, 800 %	12,14 N (2,73 lbs)	7,70 N (1,73 lbs)
15 Force-ductilité, 1000 %	12,68 N (2,85 lbs)	7,56 N (1,70 lbs)
Reprise élastique à 10°C	62,5 %	65,0 %
20 Résistance au choc à 25°C	13,78 J (122 lbs-in)	10,85 J (96 lbs-in)
Ténacité à 25°C	10,28 J (91 lbs-in)	6,78 J (60 lbs-in)

Comme on peut le voir d'après le Tableau I, l'asphalte modifié avec le polymère styrène-butadiène préparé par le procédé de la demande de brevet des E.U.A. N° 08/864 098 présente une meilleure force-ductilité à un allongement de 800 pour cent, une meilleure force-ductilité à un allongement de 1000 pour cent, une reprise élastique comparable, une meilleure résistance au choc et une meilleure ténacité que l'asphalte modifié par le copolymère séquencé styrène-butadiène classique.

Exemple 4

Dans cette expérience, l'asphalte est modifié avec le polymère styrène-butadiène préparé dans l'Exemple 2 et avec un copolymère séquencé styrène-butadiène classique (à titre comparatif). Le copolymère séquencé styrène-butadiène classique qui est évalué est le copolymère séquencé linéaire styrène/butadiène à 25/75 Solprene®. On utilise dans cette expérience l'asphalte Albina AC-20. Dans le mode opératoire suivi, 15,5 grammes du polymère styrène-butadiène de la présente invention ou 15,5 grammes du copolymère séquencé Solprene® 1025 sont incorporés par lente agitation dans l'asphalte en une période d'environ 45 minutes à une température d'environ 177°C-182°C (350-360°F). Ensuite, les mélanges polymère/asphalte sont mélangés pendant environ 15 minutes dans un mélangeur Ross à grande vitesse fonctionnant à une vitesse de 4200 tr/min. Du soufre élémentaire est ensuite incorporé au mélange polymère/asphalte en une période d'environ 2 minutes et le mélange est ensuite agité lentement durant une période de 1 heure à une température de 177°C-182°C (350-360°F).

Les propriétés physiques des ciments asphaltiques modifiés préparés sont ensuite déterminées en utilisant des méthodes d'essai classiques. La résistance mécanique et la flexibilité du ciment liant asphaltique à des températures basses ou modérées sont mesurées par la force-ductilité, la résistance au choc et la ténacité. Ces propriétés mesurent la résistance à la déformation. L'augmentation de la résistance mécanique et de la résistance au choc donne une plus grande résistance à l'abrasion superficielle et à l'usure et assure une meilleure rétention du granulat. La ductilité est déterminée par la méthode ASTM D113. La force-ductilité, la reprise élastique, la résistance au choc et la ténacité des deux échantillons d'asphalte modifié sont rapportées au Tableau II.

On détermine également que le polymère styrène-butadiène possède une excellente compatibilité avec

l'asphalte. Ceci est déterminé en utilisant un test de séparation dans lequel l'échantillon d'asphalte modifié est placé dans un tube ayant un diamètre de 2,54 cm (1 pouce) et une longueur de 14 cm (5,5 pouces) et chauffé dans une étuve à 163°C (325°F) pendant 48 heures. Le tube est maintenu en position verticale durant toute l'étape de chauffage. Le tube contenant l'échantillon d'asphalte est ensuite placé dans un congélateur à environ -7°C (20°F) pendant un minimum de 4 heures. Ensuite, l'échantillon est retiré du congélateur et coupé en trois portions de même longueur. Le point de ramollissement par la méthode bille et anneau des portions supérieure et inférieure de l'échantillon est ensuite déterminé par la méthode ASTM D36. La compatibilité est considérée comme excellente si la différence entre les points de ramollissement des portions supérieure et inférieure n'est pas supérieure à 2°C. Dans le cas présent, cette différence de température n'est que de 0,4°C, ce qui indique une excellente compatibilité.

TABLEAU II

	Polymère styrène-butadiène	Polymère séquencé classique
Ductilité, cm à 4°C	76	60
Force-Ductilité, 1000 %	5,07 N (1,14 lbs)	5,07 N (1,14 lbs)
Reprise élastique à 10°C	63 %	70 %
Résistance au choc à 25°C	11,52 J (102 lbs-in)	6,55 J (58 lbs-in)
Ténacité à 25°C	10,06 J (89 lbs-in)	5,20 J (46 lbs-in)

Comme on peut le voir d'après le Tableau II, l'asphalte modifié avec le polymère styrène-butadiène de la présente invention offre une résistance au choc et

une ténacité bien meilleures que celles de l'asphalte qui est modifié par le copolymère séquencé styrène-butadiène classique. Il offre en outre une ductilité et une reprise élastique comparables à celles de l'asphalte préparé avec
5 le copolymère séquencé classique.

Bien que certaines formes de réalisation et détails représentatifs aient été présentés pour illustrer l'invention, il sera évident pour l'homme de l'art que divers changements et diverses modifications peuvent être apportés
10 sans s'écarter du cadre de la présente invention.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de synthèse d'un polymère styrène-butadiène qui est particulièrement utile pour modifier de l'asphalte afin d'en améliorer la force-ductilité, la reprise élastique, la résistance au choc et la ténacité, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

5 (1) introduire en continu du 1,3-butadiène monomère, un composé organolithié, un modificateur polaire et un solvant organique dans une première zone de polymérisation,

10 (2) laisser le 1,3-butadiène monomère se polymériser dans ladite première zone de polymérisation jusqu'à un taux de conversion d'au moins environ 90 pour cent pour produire une solution de polymère vivant qui est constituée dudit solvant organique et de chaînes de polybutadiène vivant ayant un

15 poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 20 000 et environ 60 000, (3) retirer en continu ladite solution de polymère vivant de ladite première zone de polymérisation, (4) introduire en continu du divinylbenzène et la solution de polymère vivant retirée de la première

20 zone de polymérisation dans une deuxième zone de polymérisation, (5) laisser le divinylbenzène monomère réagir avec les chaînes de polybutadiène vivant dans ladite deuxième zone de polymérisation pour réaliser une augmentation de la viscosité en solution diluée du ciment polymère

25 d'au moins environ 0,15 dl/g pour produire une solution de polymère vivant de butadiène modifié par du divinylbenzène, (6) retirer en continu la solution dudit polymère de butadiène modifié par du divinylbenzène de la deuxième zone de polymérisation, (7) introduire en continu du styrène

30 et le polymère vivant de butadiène modifié par du divinylbenzène retiré de la deuxième zone de polymérisation dans une troisième zone de polymérisation, (8) laisser le styrène se polymériser dans la troisième zone de polymérisation pour produire une solution de polymère styrène-butadiène

35 ayant un poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 30 000 et environ 85 000 et (9) retirer en continu

la solution de polymère styrène-butadiène de la troisième zone de polymérisation.

2. Polymère styrène-butadiène, caractérisé en ce qu'il est préparé par le procédé spécifié dans la revendication 1.

3. Béton asphaltique caractérisé en ce qu'il est constitué de (A) environ 90 pour cent en poids à environ 99 pour cent en poids d'un granulat et (B) environ 1 pour cent en poids à environ 10 pour cent en poids d'un ciment asphaltique modifié qui est constitué de (1) environ 90 pour cent en poids à environ 99 pour cent en poids d'asphalte ; (2) environ 1 pour cent en poids à environ 10 pour cent en poids du polymère styrène-butadiène spécifié dans la revendication 2 et (3) environ 0,1 parties en poids à environ 5 parties en poids de soufre pour cent parties en poids du polymère styrène-butadiène .

4. Ciment asphaltique modifié caractérisé en ce qu'il est constitué de (1) environ 90 pour cent en poids à environ 99 pour cent en poids d'asphalte et (2) environ 1 pour cent en poids à environ 10 pour cent en poids du polymère styrène-butadiène spécifié dans la revendication 2.

5. Procédé pour préparer un ciment asphaltique modifié, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes : (1) incorporer environ 1 à environ 10 parties en poids du polymère styrène-butadiène spécifié dans la revendication 2 par mélange dans environ 90 à environ 99 parties en poids d'asphalte à une température d'environ 130°C à environ 230°C pour produire un mélange polymère-asphalte et (2) incorporer environ 0,1 à environ 5 parties en poids de soufre pour 100 parties en poids du polymère styrène-butadiène dans le mélange polymère-asphalte pour produire le ciment asphaltique modifié.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé organolithié est un alkyllithium de formule R-Li où R représente un groupe alkyle contenant 1 à environ 20 atomes de carbone.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit modificateur polaire est choisi parmi les éthers et les amines tertiaires agissant comme bases de Lewis.

5 8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit modificateur polaire est choisi parmi l'éther de diéthyle, l'éther de di-*n*-propyle, l'éther de diisopropyle, l'éther de di-*n*-butyle, le tétrahydrofurane, le dioxane, l'éther diméthylque d'éthylène-glycol, l'éther
10 diéthylique d'éthylène-glycol, l'éther diméthylque de diéthylène-glycol, l'éther diéthylique de diéthylène-glycol, l'éther diméthylque de triéthylène-glycol, la triméthylamine, la triéthylamine, la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA), la N-méthylmorpholine, la N-éthylmorpholine
15 et la N-phénylmorpholine.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit modificateur polaire est choisi parmi le dipipéridinoéthane, le dipyrrolidinoéthane, l'éther diméthylque de diéthylène-glycol, le tétrahydrofurane
20 et la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la viscosité en solution diluée du polymère de butadiène modifié par du divinylbenzène retiré la deuxième zone de polymérisation est supérieure d'au moins environ
25 0,2 dl/g à la viscosité en solution diluée du polymère de butadiène vivant introduit en continu dans la deuxième zone de polymérisation.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il est conduit à une température comprise entre
30 environ 40°C et environ 110°C.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le temps de séjour dans la première zone de polymérisation est d'environ 0,1 heure à 2 heures, le temps de séjour dans la deuxième zone de polymérisation est d'environ
35 0,2 heure à environ 4 heures et le temps de séjour dans la troisième zone de polymérisation est d'environ 0,2 heure à 4 heures.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le 1,3-butadiène est polymérisé dans la première zone de polymérisation jusqu'à un taux de conversion d'au moins environ 95 pour cent.

5 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la charge totale de monomères comprend environ 65 pour cent en poids à environ 85 pour cent en poids de 1,3-butadiène et environ 15 pour cent en poids à environ 35 pour cent en poids de styrène.

10 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que les chaînes de polymère vivant préparées dans la première zone de polymérisation ont un poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 30 000 et environ 50 000.

15 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le polymère styrène-butadiène a un poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 40 000 et environ 75 000.

20 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que ladite polymérisation est effectuée en présence de 1,2-butadiène comme agent inhibiteur de gel.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il est conduit à une température comprise entre environ 60°C et environ 95°C.

25 19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le temps de séjour dans la première zone de polymérisation est d'environ 0,2 heure à 1 heure, le temps de séjour dans la deuxième zone de polymérisation est d'environ 0,4 heure à environ 3 heures et le temps de séjour
30 dans la troisième zone de polymérisation est d'environ 0,4 heure à 3 heures.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que la charge totale de monomères comprend environ 70 pour cent en poids à environ 80 pour cent en poids de
35 1,3-butadiène et environ 20 pour cent en poids à environ 30 pour cent en poids de styrène.

21. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'un agent d'arrêt est ajouté à la solution du polymère styrène-butadiène après qu'elle a été retirée de la troisième zone de polymérisation.

5 22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que l'agent d'arrêt est l'alcool isopropylique.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US 4 371 661 A (NICHOLSON HAROLD L) 1 février 1983 * revendications 1,3 * ---	1
A	US 5 587 423 A (BRANDSTETTER FRANZ ET AL) 24 décembre 1996 * colonne 3, ligne 7; revendication 1 * ---	1
A	DE 19 45 025 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 11 mars 1971 * revendications 7,8 * ---	1
A	EP 0 317 025 A (SHELL INT RESEARCH) 24 mai 1989 * le document en entier * ---	3
A	WO 97 10304 A (SHELL INT RESEARCH) 20 mars 1997 * page 3, ligne 30-34 * -----	3
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08F C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
7 mai 1999		Meulemans, R
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1