



(72) DURAND, GRAZIELLA, FR

(72) POIRIER, JEAN-ERIC, FR

(71) COLAS, FR

(51) Int.Cl.⁷ C08L 95/00, C08J 3/03

(30) 1998/09/02 (98/10983) FR

(54) **EMULSION DE BITUME A VISCOSITE CONTROLEE,
COMPOSITION D'AGENTS EMULSIFIANTS ET PROCEDE
DE FABRICATION**

(54) **BITUMEN EMULSION WITH CONTROLLED VISCOSITY,
EMULSIFYING AGENT COMPOSITION AND PREPARATION
METHOD**

(57) Emulsion bitumineuse à viscosité contrôlée comportant un premier type d'agent émulsifiant cationique et un second type d'agent émulsifiant non ionique et une fraction d'eau incluse comprise entre 1 à 15 % de l'eau totale. L'émulsion est stable dans le temps du fait de la présence de couche émulsifiante à chacune des interfaces huile dans l'eau et eau dans l'huile. L'émulsion ainsi obtenue peut être utilisée dans la réalisation des revêtements routiers. Composition d'agents émulsifiants et procédé de fabrication d'émulsion bitumineuse.

(57) The invention concerns a bitumen emulsion with controlled viscosity comprising a first type of cationic emulsifier and a second type of non-ionic emulsifier and an included water fraction ranging between 1 and 15 % of the total water. The emulsion is stable in time owing to the presence of an emulsifying layer at each of the oil-in-water and water-in-oil interfaces. The resulting emulsion can be used for road surfacing. The invention also concerns an emulsifying agent composition and a method for making bitumen emulsion.

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

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

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C08L 95/00, C08J 3/03	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/14161 (43) Date de publication internationale: 16 mars 2000 (16.03.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02081 (22) Date de dépôt international: 1er septembre 1999 (01.09.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/10983 2 septembre 1998 (02.09.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): COLAS [FR/FR]; 7, place René Clair, F-92653 Boulogne Billan- court Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DURAND, Graziella [FR/FR]; 14, rue Diderot, F-78460 Chevreuse (FR). POIRIER, Jean-Eric [FR/FR]; 2, allée de l'Hermine, F-78180 Montigny le Bretonneux (FR). (74) Mandataires: MICHELET, Alain etc.; Cabinet Harlé & Phélip, 7, rue de Madrid, F-75008 Paris (FR).		(81) Etats désignés: CA, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: BITUMEN EMULSION WITH CONTROLLED VISCOSITY, EMULSIFYING AGENT COMPOSITION AND PREPARATION METHOD (54) Titre: EMULSION DE BITUME A VISCOSITE CONTROLEE, COMPOSITION D'AGENTS EMULSIFIANTS ET PROCEDE DE FABRICATION (57) Abstract The invention concerns a bitumen emulsion with controlled viscosity comprising a first type of cationic emulsifier and a second type of non-ionic emulsifier and an included water fraction ranging between 1 and 15 % of the total water. The emulsion is stable in time owing to the presence of an emulsifying layer at each of the oil-in-water and water-in-oil interfaces. The resulting emulsion can be used for road surfacing. The invention also concerns an emulsifying agent composition and a method for making bitumen emulsion. (57) Abrégé Emulsion bitumineuse à viscosité contrôlée comportant un premier type d'agent émulsifiant cationique et un second type d'agent émulsifiant non ionique et une fraction d'eau incluse comprise entre 1 à 15 % de l'eau totale. L'émulsion est stable dans le temps du fait de la présence de couche émulsifiante à chacune des interfaces huile dans l'eau et eau dans l'huile. L'émulsion ainsi obtenue peut être utilisée dans la réalisation des revêtements routiers. Composition d'agents émulsifiants et procédé de fabrication d'émulsion bitumineuse.		

EMULSION DE BITUME A VISCOSITE CONTROLEE, COMPOSITION D'AGENTS EMULSIFIANTS ET PROCEDE DE FABRICATION

L'invention concerne une émulsion bitumineuse à viscosité contrôlée, une composition d'agents émulsifiants et un procédé de fabrication d'une émulsion bitumineuse. Elle a des applications dans la réalisation d'émulsions à base de bitume, pour l'utilisation dans les techniques routières, le génie civil ou encore
5 dans des emplois industriels.

L'utilisation d'émulsions de bitume pour la réalisation des revêtements routiers est bien connue. La mise en oeuvre, à cet effet, se fait actuellement par répandage ou enrobage. Avant emploi, ces émulsions doivent pouvoir être stockées dans des cuves. Afin que la mise en oeuvre de l'émulsion se fasse
10 dans de bonnes conditions, en particulier pour éviter que des coulures sur des routes en déclivités, routes de montage par exemple, ou simplement bombées, entraînent un déversement de l'émulsion sur les bas côtés ou n'entraînent des inhomogénéités du revêtement et aussi pour que le stockage puisse se faire sur
15 de longues périodes sans risque de sédimentation des particules de l'émulsion et sans nécessité d'agitation de l'émulsion, la viscosité de l'émulsion bitumineuse doit être suffisamment élevée.

Par ailleurs, des normes ont été définies et des spécifications peuvent être exigées par les maîtres d'ouvrage en ce qui concerne la viscosité de l'émulsion bitumineuse. Il est donc nécessaire de pouvoir la contrôler.

20 On connaît quatre moyens utilisables pour agir sur la viscosité : l'augmentation de la teneur en bitume, l'ajout d'un viscosifiant, l'ajout de sels dans le bitume et le contrôle la granulométrie de l'émulsion. Cependant, ces divers moyens présentent des limitations :

L'augmentation de la teneur en bitume n'est pas intéressante
25 économiquement. D'autre part, au-delà d'une certaine concentration en bitume, la fabrication devient difficile et il est en pratique nécessaire de travailler sous pression. Par ailleurs, les spécifications de concentration en bitume qui sont souvent imposées limitent les possibilités d'agir sur ce paramètre.

L'ajout d'un viscosifiant entraîne une augmentation des coûts et son effet
30 n'est pas permanent puisque la viscosité a, alors, tendance à décroître au cours

du temps. Par ailleurs, la plupart des viscosifiants efficaces se trouvent sous forme solide et sont donc difficiles d'emploi dans les installations de fabrication. Une telle technique est par exemple décrite dans le document EP-425 380 qui propose une émulsion de liant bitumineux à viscosité contrôlée par addition de
5 scléroglycane.

L'ajout de sels dans les bitumes semble intéressant car d'un coût relativement réduit. Cependant, l'effet produit est transitoire car des phénomènes osmotiques se développent au cours du temps et entraînent une modification de la viscosité. D'autre part, il n'est pas possible d'augmenter la
10 quantité de sel dans le bitume sans nuire aux propriétés d'usage de l'émulsion bitumineuse. Le document FR-2 665 709, par exemple, décrit l'utilisation d'un sel métallique dans une émulsion de bitume.

Enfin, l'action sur la granulométrie de l'émulsion consiste à réduire la taille des particules. Plus les particules sont fines et monodispersées, plus la
15 viscosité de l'émulsion est élevée. Cette action est limitée par les contraintes mécaniques imposées par la majorité des matériels de fabrication usuellement utilisée. Le document EP-283 246 décrit un tel procédé de préparation d'émulsion de bitume.

Le but de la présente invention est de proposer des moyens permettant la
20 réalisation d'une émulsion bitumineuse présentant une viscosité élevée et contrôlée sans les inconvénients précités.

A cet effet, l'invention concerne une émulsion bitumineuse à viscosité contrôlée comportant une phase organique type huile et une phase aqueuse type eau et des agents émulsifiants dans laquelle les moyens suivants sont mis
25 en oeuvre, lesdits moyens pouvant être combinés dans diverses formes de réalisation techniquement possibles :

- un premier type d'agent émulsifiant favorise l'émulsion type huile dans l'eau.
- un second type d'agent émulsifiant favorise l'émulsion type eau dans
30 l'huile.

- la phase organique forme des particules au sein de la phase aqueuse, lesdites particules pouvant inclure en leur sein une ou plusieurs phases aqueuses, la fraction d'eau incluse étant comprise entre 1 % à 15 % de l'eau totale.

5 - le premier type d'agent émulsifiant est cationique.

- le second type d'agent émulsifiant est non ionique.

- l'agent émulsifiant cationique est choisi parmi les sels d'alkyl diamine, les sels d'alkyl polyamine, les sels d'alkylpolyaminoamide, les sels d'ammonium quaternaire à chaîne grasse....

10 - l'agent émulsifiant non ionique est choisi dans la famille des alcools gras éthoxylés, la partie hydrophobe de la molécule pouvant être de type nonylphénol-, octylphénol-, cétylique, oléique..., la partie hydrophile étant constituée de plusieurs groupes éthoxy.

- l'émulsion peut comporter en outre un ou plusieurs acides.

15 - l'émulsion peut comporter en outre un ou plusieurs sels.

L'invention concerne une composition d'agents émulsifiants dans laquelle les moyens suivants sont mis en oeuvre pour contrôler la viscosité des émulsions bitumineuses comportant une fraction d'eau incluse comprise entre 1 % à 15 % de l'eau totale, lesdits moyens pouvant être combinés dans diverses
20 formes de réalisation techniquement possibles :

- la composition d'agents émulsifiants comporte un agent cationique et un agent non ionique.

- l'agent cationique est choisi parmi les sels d'alkyl diamine, les sels d'alkyl polyamine, les sels d'alkylpolyaminoamide, les sels d'ammonium quaternaire à
25 chaîne grasse...,

- l'agent non ionique est choisi dans la famille des alcools gras éthoxylés, la partie hydrophobe de la molécule pouvant être de type nonylphénol-, octylphénol-, cétylique, oléique..., la partie hydrophile est constituée de plusieurs groupes éthoxy.

30 - la composition peut comporter en outre un ou plusieurs acides.

- la composition peut comporter en outre un ou plusieurs sels.

L'invention concerne un procédé de fabrication d'émulsion bitumineuse à viscosité contrôlée, dans lequel les moyens suivants sont mis en oeuvre, lesdits moyens pouvant être combinés dans diverses formes de réalisation
5 techniquement possibles :

- le procédé de fabrication comporte les étapes suivantes : une première phase aqueuse comportant de l'eau, un ou plusieurs émulsifiants cationiques, pouvant comporter un ou plusieurs émulsifiants non ioniques solubles, est réalisée ;

10 une seconde phase anhydre chauffée, pouvant comporter un ou plusieurs émulsifiants non ioniques est réalisée ;

les deux phases sont introduites dans un moulin colloïdal,

la fraction d'eau incluse est comprise entre 1 % à 15 % de l'eau totale.

- les émulsifiants cationiques sont choisis parmi les sels d'alkyl diamine, 15 les sels d'alkyl polyamine, les sels d'alkylpolyaminoamide, les sels d'ammonium quaternaire à chaîne grasse..., les émulsifiants non ioniques sont choisis parmi la famille des alcools gras éthoxylés, la partie hydrophobe de la molécule pouvant être de type nonylphénol-, octylphénol-, cétylique, oléique..., la partie hydrophile est constituée de plusieurs groupes éthoxy.

20 La présente invention sera mieux comprise à la lecture d'exemples de mise en oeuvre et de comparaison à l'état de la technique antérieure. Un tableau comparatif entre diverses formulations de l'état de la technique antérieurement et selon l'invention pour divers paramètres d'émulsions est donné en annexe.

Une première émulsion A, de type connue, est réalisée, c'est une émulsion
25 de bitume cationique d'un type classique, le taux de bitume, grade 180/220, est de 69 % et l'émulsifiant cationique est une dodécylamine à une concentration de 65 mmol/l de phase aqueuse, de l'acide chlorhydrique étant rajouté pour salification.

Une deuxième émulsion B, de type connue, est réalisée, c'est une
30 émulsion de bitume non ionique, le taux de bitume, grade 180/220, est de 69 %,

et l'émulsifiant non ionique du type alcool cétoestéarylique éthoxylé à 25 moles est à une concentration de 30 mmol/l de phase aqueuse.

Une troisième émulsion C est réalisée, c'est une émulsion de bitume, du type mixte cationique et non ionique selon l'invention, le taux de bitume, grade 180/220, est de 69 %, l'émulsifiant cationique est une dodécylamine à une concentration de 50 mmol/l de phase aqueuse, la salification étant obtenue par l'acide chlorhydrique, et un émulsifiant non ionique du type alcool cétoestéarylique éthoxylé à 25 moles est à une concentration de 20 mmol/l de phase aqueuse.

Une quatrième émulsion D est réalisée, c'est une émulsion de bitume, émulsion mixte cationique et non ionique selon l'invention, le taux de bitume, grade 180/220, est à 69 %, l'émulsifiant cationique étant une dodécylamine est à une concentration de 50 mmol/l de phase aqueuse, la salification étant obtenue par l'acide chlorhydrique, et un émulsifiant non ionique du type alcool cétoestéarylique éthoxylé à 25 moles est à une concentration de 30 mmol/l de phase aqueuse.

Sur ces quatre émulsions bitumineuses, cinq mesures ont été faites.

- une mesure de refus tamis de 630 μ m selon la norme NF T 66 016.
- une mesure du diamètre médian des particules par mesure par granulométrie laser.
- une mesure de l'indice de rupture de l'émulsion cationique selon la norme NF T 66 017 (IREC) et qui correspond à la quantité de fines siliceuses conduisant à la rupture de 100 g d'émulsion cationique de bitume. On considère généralement qu'une émulsion à rupture rapide a de façon usuelle un IREC < 80.
- une mesure adhésivité de l'émulsion cationique selon la norme NF T 66 018, les résultats étant discrétisés.
- une mesure de la viscosité à 25°C par un appareillage BROOKFIELD.

A la lecture du tableau représenté en annexe, on peut constater que l'émulsion A témoin faiblement visqueuse présente de bonnes caractéristiques

de rupture et d'adhésivité. L'émulsion B témoin est visqueuse mais peu adhésive. Les émulsions C et D possèdent de très bonnes caractéristiques résultant de la combinaison des propriétés liées aux caractères cationique et non ionique de l'émulsion : adhésivité, vitesse de rupture rapide de l'émulsion, 5 viscosité élevée. Les caractéristiques sont donc bien supérieures à la simple addition des résultats produits indépendamment par les émulsifiants.

ANNEXE

5

émulsion (taux de bitume 69 %)	refus tamis 630 µm (%)	diamètre médian (µm)	IREC	adhésivité granulat type quartzite	Viscosité à 25°C (mPas)
témoin A	0.01 %	4.7	65	très bonne	150
témoin B	0.05 %	9.7	-	mauvaise	800
C	0.01%	8.2	56	très bonne	900
D	0.03 %	8.2	65	bonne	1 700

REVENDICATIONS

1. Emulsion bitumineuse à viscosité contrôlée comportant une phase organique type huile et une phase aqueuse type eau et des agents émulsifiants caractérisée en ce qu'un premier type d'agent émulsifiant favorise l'émulsion type huile dans l'eau et qu'un second type d'agent émulsifiant favorise l'émulsion type eau dans l'huile, la phase organique formant des particules au sein de la phase aqueuse, lesdites particules pouvant inclure en leur sein une ou plusieurs phases aqueuses, la fraction d'eau incluse étant comprise entre 1 % à 15 % de l'eau totale.

2. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le premier type d'agent émulsifiant est cationique.

3. Emulsion selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le second type d'agent émulsifiant est non ionique.

4. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent émulsifiant cationique est choisi parmi les sels d'alkyl diamine, les sels d'alkyl polyamine, les sels d'alkylpolyaminoamide, les sels d'ammonium quaternaire à chaîne grasse.

5. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent émulsifiant non ionique est choisi dans la famille des alcools gras éthoxylés, la partie hydrophobe de la molécule pouvant être de type nonylphénol-, octylphénol-, cétylique, oléique, et la partie hydrophile étant constituée de plusieurs groupes éthoxy.

6. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle peut comporter en outre un ou plusieurs acides et qu'elle peut comporter en outre un ou plusieurs sels.

7. Composition d'agents émulsifiants, caractérisée en ce qu'elle est utilisée pour contrôler la viscosité des émulsions bitumineuses comportant une fraction d'eau incluse comprise entre 1% et 15 % de l'eau totale et comportant un agent cationique et un agent non ionique.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'agent cationique est choisi parmi les sels d'alkyl diamine, les sels d'alkyl polyamine, les sels d'alkylpolyaminoamide, les sels d'ammonium quaternaire à chaîne grasse, et que l'agent non ionique est choisi dans la famille des alcools gras éthoxylés, la partie hydrophobe de la molécule pouvant être de type nonylphénol-, octylphénol-, cétylique, oléique.

9. Composition selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce qu'elle peut comporter en outre un ou plusieurs acides et qu'elle peut comporter en outre un ou plusieurs sels.

10 10. Procédé de fabrication d'émulsion bitumineuse à viscosité contrôlée, caractérisé en ce qu'une première phase aqueuse comportant de l'eau, comportant un ou plusieurs émulsifiants cationiques, pouvant comporter un ou plusieurs émulsifiants non ionique solubles, est réalisée ;

15 qu'une seconde phase anhydre chauffée, pouvant comporter un ou plusieurs émulsifiants non ionique est réalisée ;

que les deux phases sont introduites dans un moulin colloïdal

et que la fraction d'eau incluse est comprise entre 1 % à 15 % de l'eau totale.

11. Procédé de fabrication selon la revendication 10, caractérisé en ce que
20 les émulsifiants cationiques sont choisis parmi les sels d'alkyl diamine, les sels d'alkyl polyamine, les sels d'alkylpolyaminoamide, les sels d'ammonium quaternaire à chaîne grasse, et que les émulsifiants non ioniques sont choisis dans la famille des alcools gras éthoxylés, la partie hydrophobe de la molécule pouvant être de type nonylphénol-, octylphénol-, cétylique, oléique.