



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2003/06/13  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2004/01/08  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2004/12/30  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2003/001795  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2004/003083  
(30) Priorités/Priorities: 2002/07/01 (60/392,767) US;  
2002/11/22 (02/14678) FR

(51) Cl.Int.<sup>7</sup>/Int.Cl.<sup>7</sup> C08L 95/00, C08K 3/32, C08K 9/12,  
C08K 9/02

(71) Demandeur/Applicant:  
INNOPHOS, INC., US

(72) Inventeurs/Inventors:  
DUPUIS, DOMINIQUE, FR;  
ORANGE, GILLES, FR

(74) Agent: RIDOUT & MAYBEE LLP

(54) Titre : PRODUIT BITUMEUX ET SON PROCEDE DE PREPARATION  
(54) Title: BITUMINOUS PRODUCT AND METHOD FOR PREPARING SAME

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un produit bitumineux caractérisé en ce qu'il utilise un composé à base d'un acide phosphorique ou polyphosphorique supporté sur un oxyde minéral de grande porosité. L'invention a également pour objet un produit bitumineux susceptible d'être obtenu par le procédé ci-dessus ainsi que ses utilisations.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
8 janvier 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/003083 A1(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C08L 95/00, C08K 9/12, 9/02, 3/32(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/001795

(22) Date de dépôt international : 13 juin 2003 (13.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
60/392,767 1 juillet 2002 (01.07.2002) US  
02/14678 22 novembre 2002 (22.11.2002) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-**  
**DIA CONSUMER SPECIALTIES LIMITED** [GB/GB];  
Oak House, Reeds Crescent, Watford WD24 4QP (GB).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DUPUIS,**  
**Dominique** [FR/FR]; 11, rue Louis Couperin, F-60800  
Creppey-en-Valois (FR). **ORANGE, Gilles** [FR/FR]; 7, Villa  
du Bois Joli, F-95230 Soisy sous Montmorency (FR).(74) Mandataire : **ANDRIEU, Isabelle**; Rhodia Services, Di-  
rection de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq,  
F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: BITUMINOUS PRODUCT AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) Titre : PRODUIT BITUMEUX ET SON PROCEDE DE PREPARATION

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing a bituminous product characterized in that it consists in using a compound based on a phosphoric or polyphosphoric acid supported on a highly porous mineral oxide. The invention also concerns a bituminous product obtainable by using said method and its uses.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un produit bitumineux caractérisé en ce qu'il utilise un composé à base d'un acide phosphorique ou polyphosphorique supporté sur un oxyde minéral de grande porosité. L'invention a également pour objet un produit bitumineux susceptible d'être obtenu par le procédé ci-dessus ainsi que ses utilisations.



WO 2004/003083 A1

## PRODUIT BITUMINEUX ET SON PROCEDE DE PREPARATION

La présente invention a pour objet un produit bitumineux et ainsi que son procédé de préparation.

5 Par produit bitumineux, on entend les bitumes ou toutes les compositions à base de bitumes.

Les produits bitumineux sont notamment utilisés dans les domaines des chaussées, des matériaux de toitures, des revêtements, de l'étanchéité. On peut d'ailleurs citer l'utilisation de l'asphalte pour la réalisation des chaussées.

10 En général, les produits bitumineux comportent des agrégats ou des charges. Il peut s'agir de granulats ou cailloux, de sable, et de fines.

Toutefois, de tels produits présentent de nombreux inconvénients lorsqu'ils sont utilisés en tant que tels pour différentes applications : on peut citer notamment une sensibilité importante à la température, une adhérence limitée vis à vis des agrégats, des propriétés médiocres à basses températures, une faible résistance à la fatigue et  
15 aux chocs.

De plus les produits bitumineux sont difficiles à manipuler, et nécessitent des technologies spécifiques.

Ainsi dans le cas d'une chaussée, notamment dans le cas de la bande roulante d'une route, les constituants principaux sont des enrobés bitumineux qui sont constitués  
20 de 95 % en masse de granulés et de 5 % en masse de bitume qui sert de liant. Dans ce cas le rôle du bitume en tant que liant est prépondérant sur les propriétés de la route qui est soumise à diverses contraintes d'origine mécanique : fracture thermique, fatigue et orniérage.

En effet à basse température (environ inférieure à  $-10^{\circ}\text{C}$ ), le liant, c'est à dire le  
25 bitume, se trouve dans un état vitreux et devient cassant. Il peut alors se former de longues fissures transversales dues aux contraintes thermiques (fractures thermiques) qui sont des microfissures à cause de l'hétérogénéité du matériau.

A plus haute température (environ au moins  $0^{\circ}\text{C}$ ), la chaussée peut toujours se fissurer sous l'effet de la fatigue. Il en résulte une multitude de fissures principalement  
30 longitudinales interconnectées.

Enfin, à des températures plus élevées (environ  $60^{\circ}\text{C}$ ), le bitume passe de l'état de solide à l'état visqueux, de plus en plus fluide. Aussi le passage répété de masses élevées que constituent les véhicules, dont les poids-lourds, sur la chaussée contribuent à déformer le bitume de façon permanente et donc la chaussée. Ce phénomène est à  
35 l'origine des ornières.

Le liant assure en outre l'imperméabilisation de la chaussée, protégeant ainsi les soubassements de la route.

Les principales caractéristiques demandées à la chaussée d'une route et donc aux produits bitumineux qui servent de liant sont donc :

- une bonne résistance aux fissurations à basse température (typiquement  $-15^{\circ}\text{C}$ ),
- une faible déformation à haute température (typiquement  $+60^{\circ}\text{C}$ ),
- 5 - une bonne résistance à la fatigue pour améliorer la durabilité.

Les industriels utilisent généralement des additifs pour palier aux déficiences des produits bitumineux et ainsi améliorer leurs propriétés.

Notamment il est connu d'ajouter à ces produits bitumineux des acides phosphoriques ou des acides polyphosphoriques.

10 Cependant l'utilisation de ces acides est peu aisée car ces produits sont très visqueux et donc difficilement manipulables. Il s'en suit des pertes de produit non négligeables ce qui impliquent des coûts plus élevés.

De plus ces acides peuvent cristalliser au cours de leur stockage, aussi ils ne sont plus utilisables en l'état à moins de leur faire subir un traitement thermique, ce qui  
15 implique des manipulations supplémentaires et une augmentation des coûts due à l'étape de traitement thermique.

Afin de répondre aux exigences des industriels il est devenu nécessaire de trouver des additifs qui pallient les inconvénients des acides phosphoriques ou des acides polyphosphoriques.

20 Aussi le problème que se propose de résoudre la présente invention est de fournir un additif pour produits bitumineux facilement manipulable comparativement aux acides phosphoriques ou des acides polyphosphoriques.

Dans ce but l'invention propose un procédé de préparation d'un produit bitumineux caractérisé en ce qu'il utilise un composé à base d'un acide phosphorique  
25 ou polyphosphorique supporté sur un oxyde minéral de grande porosité.

L'invention propose également un produit bitumineux susceptible d'être obtenu par le procédé décrit ci-dessus.

L'avantage du composé à base d'un acide phosphorique ou polyphosphorique supporté sur un oxyde minéral de grande porosité est qu'il est sous forme de poudre et  
30 donc est très facilement manipulable par rapport aux solutions d'acides citées ci-dessus qui sont très visqueuses.

Un autre avantage de ce composé est qu'il permet de renforcer les produits bitumineux dans lesquels il est incorporé, notamment au niveau de la rigidité à haute température.

35 Enfin ce composé conserve les mêmes propriétés que celles des acides phosphoriques ou polyphosphoriques.

D'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront clairement à la lecture de la description et des exemples donnés à titre purement illustratif et non limitatif, qui vont suivre.

L'invention concerne tout d'abord un procédé de préparation d'un produit  
5 bitumineux caractérisé en ce qu'il utilise un composé à base d'un acide phosphorique ou polyphosphorique supporté sur un oxyde minéral de grande porosité.

Le composé utilisé selon l'invention comprend un oxyde minéral.

L'oxyde minéral doit être de grande porosité cela signifie que son volume poreux est d'au moins 1 ml/g et de préférence d'au moins 3 ml/g.

10 L'oxyde minéral peut également être de grande surface.

L'oxyde minéral de grande porosité peut être choisi notamment parmi les silices, les alumines, les silicoaluminates.

De préférence l'oxyde minéral est une silice. De préférence ladite silice est une silice précipitée. Il peut s'agir par exemple d'une silice Tixosil 38A, Tixosil 38D, Tixosil  
15 38X ou Tixosil 365 de la société Rhodia.

L'oxyde minéral peut également être lamellaire ou exfolié.

L'oxyde minéral peut également être obtenu à partir d'un précurseur d'oxyde.

Le composé utilisé selon l'invention comprend également un acide phosphorique ou polyphosphorique.

20 De préférence l'acide phosphorique est l'acide orthophosphorique.

L'acide orthophosphorique encore appelé acide monophosphorique correspond à  $H_3PO_4$ .

Les acides polyphosphoriques selon l'invention peuvent être choisis parmi ceux décrits dans le livre intitulé « Phosphorus an outline of its Chemistry, Biochemistry and  
25 Uses », fifth Edition, D.E.C. Corbridge, Elsevier, 1995 page 170 et 180 à 182.

L'acide polyphosphorique est choisi de préférence parmi l'acide pyrophosphorique ou acide diphosphorique de formule  $H_4P_2O_7$ , l'acide triphosphorique de formule  $H_5P_3O_{10}$ , les acides polyphosphoriques de formule  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ , les acides métaphosphoriques de formule  $H_nP_nO_{3n}$  ou leur mélange.

30 Comme indiqué à la page 181 du document « Phosphorus an outline of its Chemistry, Biochemistry and Uses » mentionné ci-dessus, l'acide phosphorique ou les acides polyphosphoriques commerciaux sont caractérisés par leur équivalent en  $P_2O_5$  ou  $H_3PO_4$  exprimés en pourcentage par rapport au poids.

Ainsi il existe une classe d'acides dits superphosphoriques dont l'équivalent en  
35  $H_3PO_4$  est supérieur à 100. Ces acides superphosphoriques sont les acides polyphosphoriques préférés.

Le composé mis en œuvre selon l'invention peut être réalisé par mise en contact de l'oxyde minéral avec l'acide phosphorique ou polyphosphorique.

La quantité maximale d'acide phosphorique ou polyphosphorique mise en œuvre correspond à la quantité maximale dudit acide absorbable par l'oxyde minérale.

Le composé mis en œuvre selon l'invention peut être réalisé par un procédé qui comprend une étape de séchage après la mise en contact de l'oxyde minéral et de  
5 l'acide phosphorique ou polyphosphorique.

De plus le composé mis en œuvre selon l'invention peut être hydrophobé. Dans ce cas on préférera utiliser des hydrophobants choisis parmi les silicones ou les acides gras.

Plusieurs modes de réalisation sont possibles pour l'incorporation du composé selon la présente invention dans la composition de bitume.

10 Parmi ceux-ci un mode de réalisation concerne un procédé comprenant les étapes suivantes :

1-on chauffe la composition de bitume à une température comprise entre 120 et 190°C ;

2-on ajoute, sous agitation, une quantité suffisante de composé selon l'invention à la composition de bitume de l'étape 1.

15 L'invention concerne ensuite un produit bitumineux susceptible d'être obtenu par le procédé décrit ci-dessus.

Le produit bitumineux selon l'invention peut être préparé selon un procédé de préparation d'enrobés à chaud qui met en œuvre le composé selon l'invention.

20 Ce procédé d'enrobés à chaud comprend une étape supplémentaire au procédé précédent. Cette étape consiste à ajouter sous agitation et à une température comprise entre 120 et 190°C des granulats dans la composition de bitume avant, pendant, simultanément, ou après l'ajout de composés selon l'invention.

Par exemple ce procédé d'enrobés à chaud peut comprendre les étapes suivantes :

25 1-on chauffe la composition de bitume à une température comprise entre 120 et 190°C ;

2-on ajoute, sous agitation, une quantité suffisante de composé selon l'invention à la composition de bitume de l'étape 1 ;

3- On ajoute sous agitation des granulats dans la composition de bitume de l'étape 2.

30 En général, les granulats sont préalablement chauffés à une température supérieure à 120°C, et généralement comprise entre 120 et 190°C.

L'invention concerne aussi le produit bitumineux susceptible d'être obtenu par le procédé d'enrobés à chaud décrit ci-dessus.

Le produit bitumineux selon l'invention peut aussi être préparé selon un procédé de préparation d'enrobés à froid qui met en œuvre le composé selon l'invention.

35 Ce deuxième mode de réalisation possible pour l'incorporation du composé selon l'invention s'effectue à température ambiante.

Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- 1- On prépare une émulsion de bitume en mélangeant de l'eau, du bitume et un émulsifiant à température ambiante;
- 2- On incorpore une quantité suffisante de composé selon l'invention dans une émulsion de bitume sous agitation à température ambiante ;
- 5 3-on épand l'émulsion obtenue à l'étape 2 pour obtenir une couche uniforme du mélange obtenu à l'étape 2;
- 4-on casse l'émulsion de bitume.

L'invention concerne aussi le produit bitumineux susceptible d'être obtenu par le procédé d'enrobés à froid décrit ci-dessus. Il est également possible d'ajouter sous agitation et à une température ambiante des granulats dans la composition de bitume après l'ajout de composé selon l'invention de l'étape 2.

Enfin un troisième mode de réalisation est possible également qui allie les deux modes de réalisation précédents « à chaud » et « à froid ».

Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- 15 1-on chauffe la composition de bitume à une température comprise entre 120 et 190°C ;
- 2-on ajoute une quantité suffisante de composé selon l'invention à la composition de bitume de l'étape 1 sous agitation;
- 3- On prépare une émulsion du bitume obtenu à l'étape 2 en mélangeant de l'eau, ledit bitume et un émulsifiant;
- 20 4-on épand l'émulsion obtenue à l'étape 3 pour obtenir une couche uniforme du mélange obtenu à l'étape 3;
- 5-on casse l'émulsion de bitume.

Ce procédé peut comprendre une étape supplémentaire qui consiste à ajouter sous agitation et à une température ambiante des granulats dans l'émulsion de bitume obtenue à l'étape 3 du procédé.

Il faut noter que des exemples de bitumes auxquels le composé selon la présente invention peut être ajoutée comprennent les bitumes naturels, les pyrobitumes et les bitumes artificiels. Des bitumes particulièrement préférés sont ceux utilisés pour les chaussées, tels que l'asphalte ou la malthe. De manière encore plus préférentielle on utilise l'asphalte.

Le produit bitumineux selon l'invention peut également contenir d'autres additifs habituellement utilisés dans le domaine du bitume.

On peut citer à titre d'additifs convenables selon l'invention les élastomères, les plastomères, ou tout agent chimique connu de l'homme du métier afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques et la résistance à la décohesion, seuls ou en mélanges.

Les émulsifiants utilisés pour émulsionner le bitume sont des émulsifiants habituellement utilisés par l'homme du métier dans ce domaine technique.

On peut également prévoir que le bitume utilisé sera préalablement oxydé à chaud par contact avec de l'air.

Enfin l'invention concerne l'utilisation du produit bitumineux selon l'invention pour  
5 la fabrication de mortier, de revêtement notamment de revêtement routier.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

10

### EXEMPLES :

15 **1/ Mode Opérateur pour la préparation d'un additif pour bitume de type acide phosphorique sur support silice.**

#### 1.1/ Détermination du volume poreux total du support

20 Il s'agit d'introduire une quantité d'eau nécessaire pour remplir tous les pores du support. Notre support ici est la silice T38A lot 0012191 de Rhodia.

On pèse un gramme de silice et y introduit de l'eau au moyen d'une burette. Le volume nécessaire pour remplir les pores est de 2,1 ml.

Donc :

25 Volume poreux total de T38A = 2,1ml/g

#### 1.2/ Imprégnation à sec de l'acide orthophosphorique à 85% à température ambiante

On imprègne 200g de silice. L'appareil utilisé est un bol tournant.

30

Sachant que la densité de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 85% est de 1.7, il faut donc (2,1 x 1,7)g x 200g = 714g d'acide H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 85%.

En pratique, on n'a pu imprégner que 658g d'acide.

35

Lorsque l'imprégnation est finie, on laisse la poudre saturée « mouillée » mûrir pendant une heure et on sèche ensuite la poudre en étuve à 50°C pendant 72 heures.

Taux maximal d'acide orthophosphorique imprégné (pourcentages en poids)

Le taux d'acide orthophosphorique à 85 % =  $658g/(658+200) = 76.7\%$

5 Le taux d'acide orthophosphorique à 100% =  $(658 \times 0.85)/(658+200) = 65.2\%$

**2/ Propriétés rhéologiques de bitumes en présence ou non de l'additif préparé dans l'exemple 1/.**

10 Le bitume de grade 70/100 (Pen) a été utilisé pour les essais. Il s'agit d'un bitume de provenance SHELL Petit Couronne (France).

**2.1/ Préparation du bitume additivé**

15 Le bitume est prélevé dans un fût, puis placé dans un bûcher : le bûcher est alors chauffé sur une plaque chauffante jusqu'à 170°C.

L'incorporation de l'additif sous forme poudre est alors effectuée.

20 Le mélange est alors maintenu à 170°C pendant environ 25 minutes en agitant vivement à l'aide d'un agitateur rotatif (260 tours/min). La température est maintenue strictement en dessous de 180°C, afin de ne pas altérer les caractéristiques du bitume.

Après le malaxage, le mélange est maintenu 5 minutes à environ 170°C sous brassage à vitesse lente afin d'éliminer les bulles d'air qui auraient pu se former.

Le mélange est alors terminé, et prêt à être utilisé.

25

**2.2/ Essais de rhéologie**

30 La caractérisation rhéologique du bitume additivé est faite selon une procédure dérivée des normes SHRP (AASHTO TP5-98) : essais DSR : Dynamic Shear Rheometer.

Le domaine de fréquence utilisé va de 7,8 Hz à 200 Hz, pour un domaine de température de 25°C à 60°C.

35 Les essais de rhéologie sont réalisés en cisaillement annulaire, à l'aide d'un viscoélasticimètre Metravib RDS VA 2000.

Le bitume liquide est introduit dans la cellule de cisaillement préalablement chauffée à 110°C. Lorsque la température est descendue vers 45°C, le bitume

ne coule plus et l'ensemble de la structure est alors serré et prêt pour les mesures.

L'échantillon de bitume, qui est cylindrique a une épaisseur de 1mm.

Les essais sont réalisés à différentes températures (30, 40, 50 et 60°C) et dans un domaine de fréquences permettant de mettre en évidence le comportement du matériau : 7,8 ; 15,6 ; 31,2 ; 62,5 ; 125 et 200 Hz.

### 2.3/ Résultats obtenus

Les résultats obtenus concernent le module de Coulomb (module complexe)  $G^*$ , les composantes élastiques  $G'$  et visqueuses  $G''$ , et l'angle de phase  $\delta$ . Ces résultats peuvent être représentés soit à iso-fréquence en fonction de la température, soit à iso-température (isothermes) en fonction de la fréquence.

15

Trois produits ont été comparés :

- i) Bitume de référence sans additif
- ii) Bitume additivé poudre minérale traitée acide orthophosphorique selon l'invention
- iii) A titre de comparaison : Bitume additivé avec 1,2% acide polyphosphorique sous forme liquide

20

Le tableau suivant (Tableau 1) rassemble les valeurs mesurées à 60°C, pour une fréquence de 7,8 Hz.

25

Tableau 1 :

	$G^*$ (Pa)	$G'$ (Pa)	$G''$ (Pa)	$\delta$
Shell 70/100 (Bitume i)	10.950	880	10.950	85,4
Shell + poudre minérale (Bitume ii)	18.500	3550	18.050	78,5
Shell + Acide APP (1,2%) (Bitume iii)	21.250	4750	20.900	77,2

On voit clairement l'effet de renforcement (rigidification) apporté par l'additif poudre : augmentation du module complexe  $G^*$ , et surtout de la composante élastique  $G'$ .

30

L'angle de phase  $\delta$  est sensiblement réduit, ce qui traduit un comportement plus élastique du bitume additivé.

Le tableau suivant (Tableau 2) rassemble les valeurs mesurées à 25°C (et 40°C pour l'angle de phase  $\delta$ ), pour une fréquence de 7,8 Hz.

La température critique  $T_c$  est déterminée selon le critère décrit dans la procédure SHRP :

$T_c$  est la température pour laquelle le rapport  $G^*/\sin \delta$  est supérieur à 1000 Pa.

10

La susceptibilité thermique du bitume est déterminée par un indice IS : indice de susceptibilité thermique.

IS est défini par la pente  $a$  de la droite  $\log G^* = f(T)$  à 7,8 Hz.

$$\frac{20 - IS}{10 + IS} = 50 \cdot |a|$$

15

Tableau 2 :

	$G^*$ 25°C (10 <sup>6</sup> Pa)	$G'$ 25°C (10 <sup>6</sup> Pa)	$G''$ 25°C (10 <sup>6</sup> Pa)	$\delta$ 40°C	$T_c$ (°C)	IS
Shell 70/100 (Bitume i)	2,57	1,02	2,35	78,0	74,5	- 3,18
Shell + poudre minérale (Bitume ii)	3,72	1,91	3,19	71,1	78,1	- 3,05
Shell + Acide APP (1,2%) (Bitume iii)	3,33	1,73	2,84	69,5	80,7	- 2,75

La température critique  $T_c$  a fortement augmentée en présence de l'additif poudre.

20

De même, on constate une baisse sensible de la susceptibilité thermique IS.

L'angle de phase  $\delta$  (à 40°C) est fortement réduit, ce qui traduit un comportement plus élastique du bitume additivé.

25

**REVENDICATIONS**

1. Procédé de préparation d'un produit bitumineux caractérisé en ce qu'il utilise un composé à base d'un acide phosphorique ou polyphosphorique supporté sur un oxyde minéral de grande porosité.  
5
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'oxyde minéral de grande porosité est un oxyde minéral ayant un volume poreux d'au moins 1 ml/g.
- 10 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'oxyde minéral de grande porosité est un oxyde minéral ayant un volume poreux d'au moins 3 ml/g.
- 15 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'oxyde minéral de grande porosité est choisi parmi les silices, les alumines, les silicoaluminates.
- 20 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'oxyde minéral de grande porosité est choisi parmi les silices,
- 25 6. Procédé selon l'une la revendication 5 caractérisé en ce que l'oxyde minéral de grande porosité est une silice précipitée.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'acide phosphorique est l'acide orthophosphorique.
- 30 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'acide polyphosphorique est choisi parmi l'acide pyrophosphorique ou acide diphosphorique de formule  $H_4P_2O_7$ , l'acide triphosphorique de formule  $H_5P_3O_{10}$ , les polyphosphoriques acides de formule  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ , les acides métaphosphoriques de formule  $H_nP_nO_{3n}$  ou leur mélange.
- 35 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la quantité maximale d'acide phosphorique ou polyphosphorique mise en œuvre correspond à la quantité maximale dudit acide absorbable par l'oxyde minérale.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé est réalisé par un procédé qui comprend une étape de déshydratation

après la mise en contact de l'oxyde minéral et de l'acide phosphorique ou polyphosphorique.

- 5 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé est un composé hydrophobé.
12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que le composé hydrophobé comprend un hydrophobant choisi parmi les silicones, les acides gras.
- 10 13. Produit bitumineux susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 12.
- 15 14. Utilisation du produit selon la revendication 13 pour la fabrication de mortier, de revêtement notamment de revêtement routier.