



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2006/07/28
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2007/02/01
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2013/09/17
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2008/01/25
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2006/064777
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2007/012665
(30) Priorité/Priority: 2005/07/28 (FR0552366)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08L 95/00* (2006.01),
C08J 9/10 (2006.01), *C08K 5/20* (2006.01),
C10C 3/04 (2006.01)

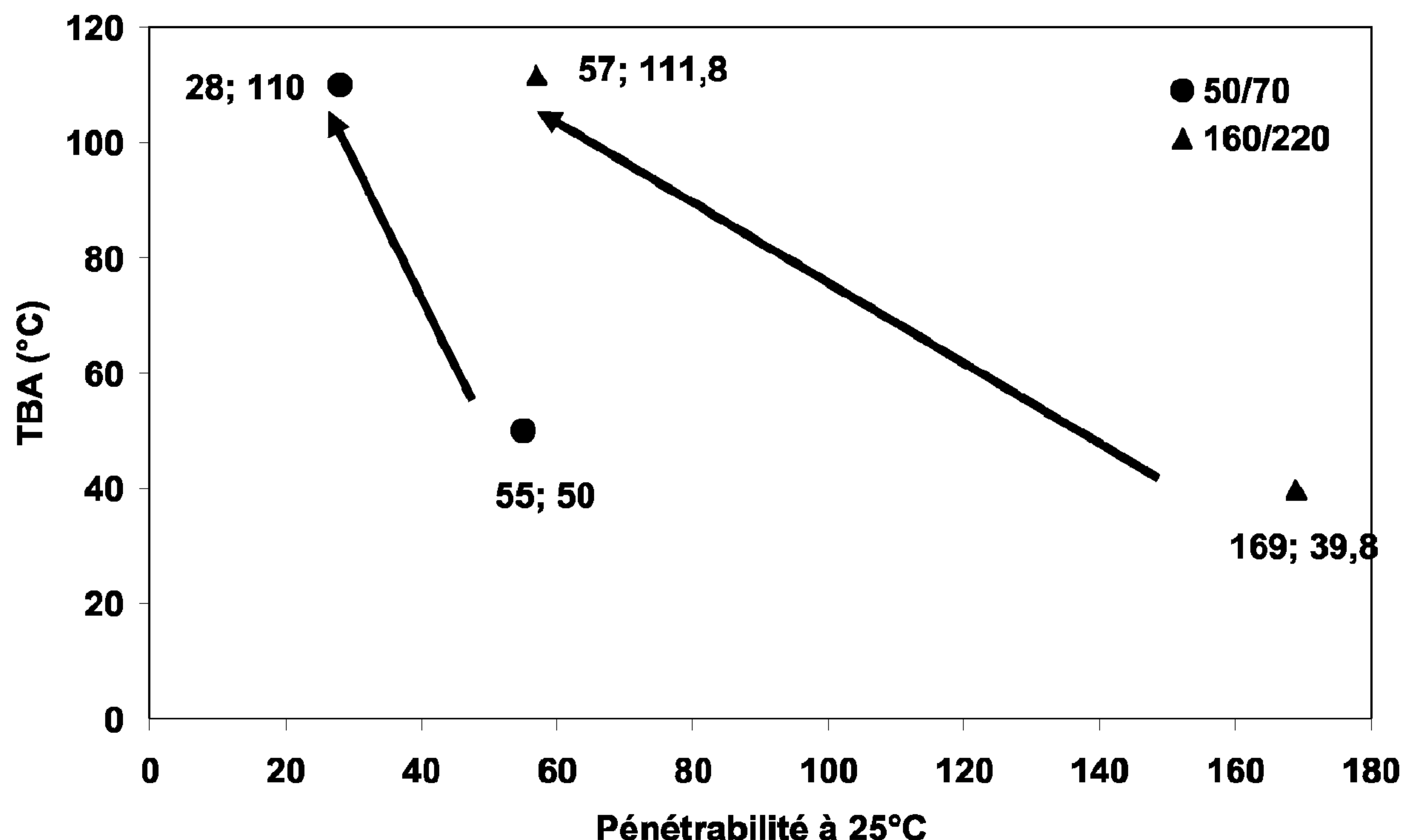
(72) Inventeurs/Inventors:
LAPALU, LAURENCE, FR;
VINCENT, REGIS, FR

(73) Propriétaire/Owner:
TOTAL FRANCE, FR

(74) Agent: GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE BASE BITUME

(54) Title: METHOD FOR PREPARING BITUMEN BASE



(57) Abrégé/Abstract:

La présente invention concerne un procédé de préparation d'une base bitume, comprenant les étapes essentielles suivantes : a) on introduit un bitume dans un récipient équipé de moyens de mélange, et on porte le bitume à une température de 120°C à 300°C, b) on introduit au moins un additif de soufflage chimique dans le récipient, et on mélange, ledit additif de soufflage chimique possédant la formule générale suivante : Ar1-R-Ar2 (I) où Ar1 et Ar2 représentent indépendamment l'un de l'autre un noyau benzène ou un système de noyaux aromatiques condensés de 6 à 20 atomes de carbones, substitués par au moins un groupe hydroxyle, et R représente un radical divalent éventuellement substitué, dont la chaîne principale comprend de 6 à 20 atomes de carbone et au moins un groupe amide et/ou ester. L'invention concerne également une base bitume obtenue lors de la mise en œuvre de ce procédé, ainsi que l'utilisation de telles bases-bitumes dans des applications routières et industrielles.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
1 février 2007 (01.02.2007)(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/012665 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08L 95/00 (2006.01) **C10C 3/04** (2006.01)**C08K 5/134** (2006.01) **C08K 5/20** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2006/064777

(22) Date de dépôt international : 28 juillet 2006 (28.07.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

0552366 28 juillet 2005 (28.07.2005) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **TOTAL FRANCE** [FR/FR]; 24 cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **LAPALU, Laurence** [FR/FR]; 3 rue Georges Courteline, F-69100Villeurbanne (FR). **VINCENT, Régis** [FR/FR]; 25 lotissement les Gruizards, F-69520 Grigny (FR).(74) Mandataire : **CABINET PLASSERAUD**; 52 Rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

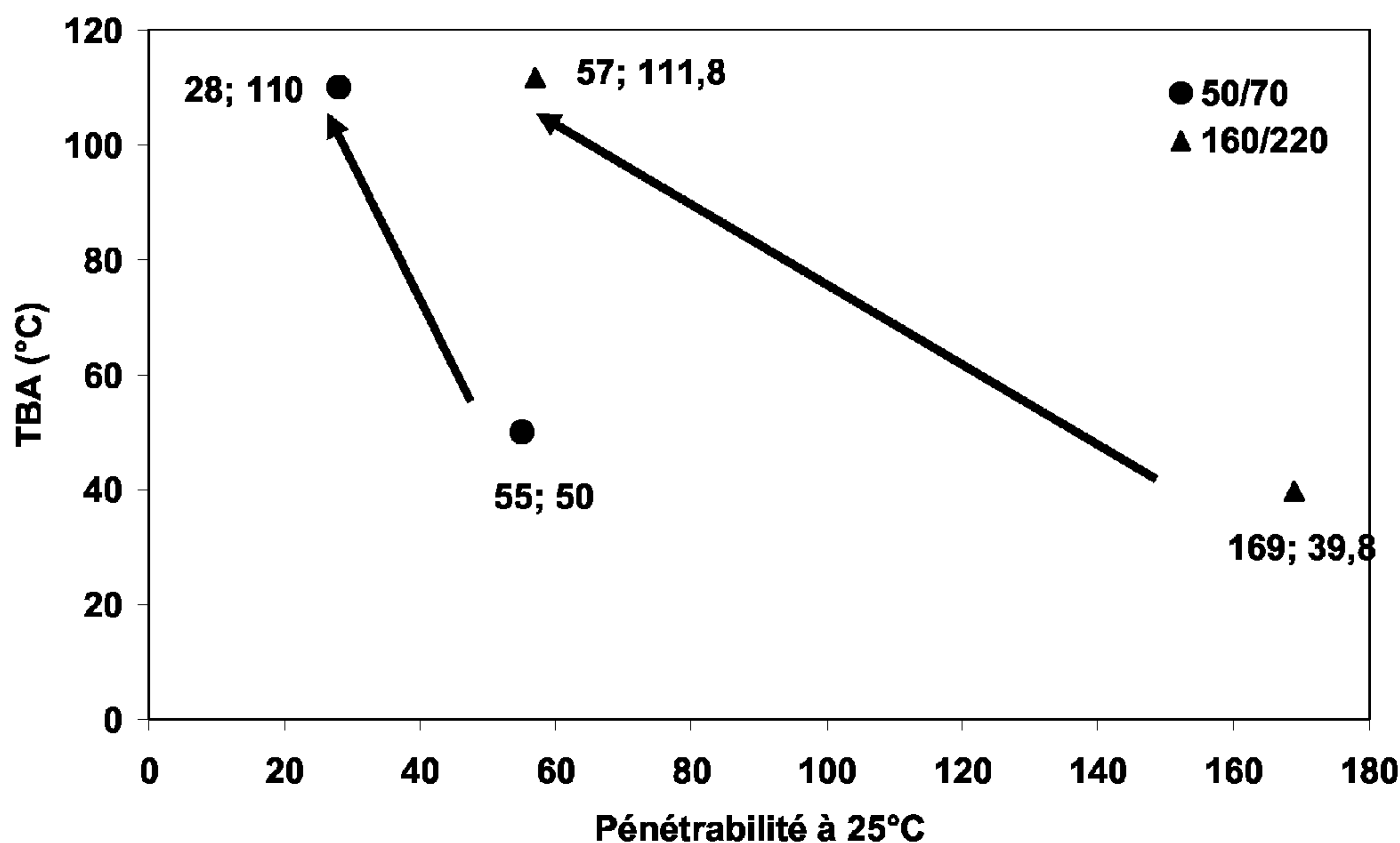
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING BITUMEN BASE

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE BASE BITUME



(57) **Abstract:** The invention concerns a method for preparing a bitumen base, including the following essential steps: a) introducing a bitumen in a container equipped with mixing means, and bringing the bitumen to a temperature of 120°C to 300°C; b) introducing at least one chemical blowing additive into the container, and mixing, said chemical blowing additive being of general formula Ar1-R-Ar2 (I) wherein Ar1 and Ar2 independently of each other represent a benzene ring or a system of condensed aromatic rings of 6 to 20 carbon atoms, substituted by at least one hydroxyl group, and R represents an optionally substituted divalent radical, whereof the main chain comprises 6 to 20 carbon atoms and at least one amide and/or ester group. The invention also concerns a bitumen base obtained by implementing said method, as well as the use of such bitumen bases in road surfacing and industrial applications.

[Suite sur la page suivante]

WO 2007/012665 A1

WO 2007/012665 A1

européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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.

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation d'une base bitume, comprenant les étapes essentielles suivantes : a) on introduit un bitume dans un récipient équipé de moyens de mélange, et on porte le bitume à une température de 120°C à 300°C, b) on introduit au moins un additif de soufflage chimique dans le récipient, et on mélange, ledit additif de soufflage chimique possédant la formule générale suivante : Ar1-R-Ar2 (I) où Ar1 et Ar2 représentent indépendamment l'un de l'autre un noyau benzène ou un système de noyaux aromatiques condensés de 6 à 20 atomes de carbones, substitués par au moins un groupe hydroxyle, et R représente un radical divalent éventuellement substitué, dont la chaîne principale comprend de 6 à 20 atomes de carbone et au moins un groupe amide et/ou ester. L'invention concerne également une base bitume obtenue lors de la mise en œuvre de ce procédé, ainsi que l'utilisation de telles bases-bitumes dans des applications routières et industrielles.

PROCEDE DE PREPARATION DE BASE BITUME

DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention se rapporte au domaine de la préparation de bases bitumes. Plus précisément, elle concerne la préparation d'une base bitume présentant certaines caractéristiques d'un bitume soufflé, à l'aide d'un additif organique, par opposition au soufflage par injection d'un gaz, comme de l'air ou de l'ozone.

10

CONTEXTE TECHNIQUE

Les bitumes soufflés sont une famille particulière de bases bitumineuses disponibles en raffinerie, qui sont utilisées en raison de leurs propriétés pour la
15 préparation de produits commerciaux. Les bitumes soufflés sont fabriqués dans une unité de soufflage, en faisant passer un flux d'air et/ou d'oxygène à travers une base bitumineuse de départ. Cette opération peut être menée en présence d'un catalyseur d'oxydation, par exemple de l'acide phosphorique. Généralement, le soufflage est réalisé à des températures élevées, de l'ordre de 200 à 300°C,
20 pendant des durées relativement longues typiquement comprises entre 30 minutes et 2 heures, en continu ou en batch. La durée et la température de soufflage sont ajustées en fonction des propriétés visées pour le bitume soufflé et en fonction de la qualité du bitume de départ.

Le principal objectif du soufflage d'un bitume est de diminuer sa
25 susceptibilité thermique, c'est à dire augmenter l'indice de pénétrabilité (ou indice Pfeiffer) du bitume soufflé par rapport au bitume de départ. L'opération de soufflage a pour effet de durcir le bitume traité par oxydation. Un bitume soufflé possède une température de ramollissement bille et anneau (TBA) supérieure à celle du bitume de départ et une pénétrabilité à l'aiguille (P_{25}) du même ordre de
30 grandeur que celle du bitume de départ.

Pour mémoire, plus la pénétrabilité à l'aiguille d'un bitume est élevée, meilleure est sa maniabilité et plus sa mise en œuvre est aisée. De plus, les risques d'orniérage à la température de service d'un bitume donné sont plus faibles lorsque la TBA du bitume augmente.

35 Les bitumes soufflés ont été beaucoup utilisés dans les années 70 car ils possèdent une TBA supérieure à celle des bitumes de départ tout en conservant

une pénétrabilité à l'aiguille satisfaisante. Ainsi, l'indice de pénétrabilité des bitumes soufflés se trouve amélioré par rapport à celui des bitumes de départ.

Cependant, les bitumes soufflés présentent une série d'inconvénients en raison desquels ils sont moins utilisés qu'auparavant. Tout d'abord, les bitumes soufflés sont
5 plus sensibles au vieillissement que les bitumes de départ.

Par ailleurs, les bitumes soufflés sont généralement plus fragiles à froid que le bitume de départ. Cela peut s'expliquer par le fait que le soufflage a pour effet de durcir le bitume.

Un autre inconvénient des bitumes soufflés est leur adhésivité parfois inadéquate
10 aux granulats : la réalisation d'enrobés bitumineux ou d'autres types d'associations bitume/granulats, est donc rendue plus difficile.

Enfin, les bitumes soufflés étant durcis par rapport au bitume de départ, leur viscosité à une température donnée est supérieure à celle du bitume de départ. Aussi, pour pouvoir mettre en œuvre facilement un bitume soufflé, il est nécessaire de le porter à
15 des températures supérieures, ce qui implique des dépenses énergétiques supplémentaires, la nécessité éventuelle de protections supplémentaires pour les opérateurs, et le risque de l'émission de fumées gênantes.

Par ailleurs, comme on l'a souligné ci-dessus, la fabrication de bitume soufflé nécessite une installation de soufflage spécialement prévue à cet effet.

20 La demande internationale de brevet WO 02/26889 A1 concerne une composition de bitume modifié par un polymère élastomère, par exemple un SBS, contenant en outre un additif tel que l'IRGANOX © MD-1024, l'IRGANOX © 1098, l'IRGANOX © 259 ou le NAUGARD^{MC} XL-1.

Les exemples de mise en œuvre illustrent une composition à base d'un bitume de
25 grade 160/210, d'un élastomère SBS, d'une charge (30% en poids) et d'IRGANOX © MD-1024. Comme le montrent ces exemples, la pénétrabilité à 50°C de ces compositions diminue par rapport à celle d'une composition témoin exemple d'IRGANOX © MD-1024. Cela signifie donc que les compositions visées sont plus dure à 50°C.

En revanche, on constate également que la viscosité à 180°C des compositions
30 bitume-polymère visées est supérieures à celle de la composition témoin. Cela dénote donc que la mise en œuvre de ces compositions est plus difficile que la mise en œuvre de la composition témoin. En d'autres termes, pour atteindre une viscosité voulue pour la mise en œuvre des compositions visées, il sera nécessaire de les chauffer à une température supérieure à la température nécessaire pour atteindre la même viscosité
35 avec la composition témoin.

Cela va à l'encontre des objectifs d'économie d'énergie, de diminution des températures de mise en œuvre, de réduction des émissions de fumées sur les chantiers et de protection des ouvriers.

5 BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

Un objectif de l'invention est de proposer un procédé de préparation d'une base bitume qui pallie les inconvénients précités d'un bitume soufflé. En particulier, un objectif de l'invention est de proposer un procédé de préparation d'une base bitume qui présente une faible susceptibilité thermique, voire une susceptibilité thermique améliorée par rapport à celle d'un bitume soufflé selon la méthode usuelle. Il s'agit notamment d'obtenir une base bitume dont la température de ramollissement bille et anneau est supérieure à celle d'un bitume soufflé obtenu à partir d'un même bitume de départ, et/ou dont la pénétrabilité à l'aiguille est inférieure à celle d'un bitume soufflé obtenu à partir d'un même bitume de départ. On peut donc évoquer la notion de soufflage chimique.

Un autre objectif de l'invention est de proposer un procédé de préparation d'une base bitume à partir d'un bitume de commodité, sans qu'il soit préalablement nécessaire de modifier le bitume de départ, par exemple à l'aide d'un fluxant, ce procédé permettant d'obtenir une base bitume de grade (pénétrabilité à l'aiguille) et de température de ramollissement bille et anneau visés.

Un autre objectif de l'invention est de proposer un procédé de préparation d'une base bitume dont le grade et la TBA sont atteints à ce jour essentiellement par l'adjonction d'un polymère.

Un objectif complémentaire de l'invention est de proposer un procédé de préparation d'une base bitume qui permet d'obtenir un bitume plus résistant au vieillissement qu'un bitume soufflé usuel.

Un objectif supplémentaire de l'invention est de proposer un procédé de préparation d'une base bitume qui permet d'obtenir un bitume moins fragile qu'un bitume soufflé usuel.

Un autre objectif de l'invention est de proposer un procédé de préparation d'une base bitume qui permet d'obtenir un bitume présentant une bonne adhésivité aux granulats, comparable à l'adhésivité d'un bitume non soufflé.

Encore un objectif de l'invention est de proposer un procédé de préparation d'une base bitume qui permet d'obtenir un bitume dont la viscosité à chaud est comparable à celle du bitume de départ.

Un objectif supplémentaire de l'invention est de proposer un procédé de préparation d'une base bitume durcie aux températures d'usage et qui conserve une maniabilité à chaud comparable à celle du bitume de départ.

Ainsi, il est du mérite des inventeurs d'avoir pu démontrer que l'addition de
 5 certains additifs organiques dans un bitume permet de résoudre les problèmes évoqués ci-dessus et de remplir les objectifs de l'invention. De tels additifs organiques permettent d'obtenir, à partir d'un bitume de départ donné, une base bitume présentant les caractéristiques principales d'un bitumes soufflé (augmentation de la TBA et diminution de la pénétrabilité à l'aiguille par rapport au bitume de départ), sans les inconvénients d'un
 10 bitume soufflé. Par exemple, une meilleure résistance au vieillissement par rapport à un bitume soufflé usuel et une fragilité à froid et une viscosité à chaud comparables à celles du bitume de départ.

L'invention se rapporte donc, selon un aspect, aux points (1) à (20) ci-dessous :

(1) Procédé de préparation d'une base bitume, comprenant les étapes essentielles
 15 suivantes : a) on introduit un bitume non modifié dans un récipient équipé de moyens de mélange, et on porte le bitume à une température de 120°C à 300°C, puis b) on introduit au moins un additif de soufflage chimique dans le récipient, et on mélange, ledit additif de soufflage chimique possédant la formule générale suivante :



20 où Ar1 et Ar2 représentent indépendamment l'un de l'autre un noyau benzène ou un système de noyaux aromatiques condensés de 6 à 20 atomes de carbones, substitués par au moins un groupe hydroxyle, et R représente un radical divalent éventuellement substitué, dont la chaîne principale comprend de 6 à 20 atomes de carbone et au moins un groupe amide et/ou ester ; l'additif de soufflage représentant de 0,4 à 5,0 % en poids
 25 rapporté au poids de bitume non modifié ; et dans lequel cette préparation s'effectue sans adjonction de polymères.

(2) Procédé selon (1), dans lequel Ar1 et/ou Ar2 sont substitués par au moins un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone.

(3) Procédé selon (2), dans lequel la substitution de Ar1 et/ou Ar2 par au moins
 30 un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone est en une ou des positions *ortho* par rapport au(x) groupe(s) hydroxyle(s).

(4) Procédé selon (1) à (3), dans lequel -R- est en position *para* par rapport à un groupe hydroxyle de Ar1 et/ou Ar2.

(5) Procédé selon (1) à (4), dans lequel Ar1 et Ar2 sont des groupes 3,5-dialkyl-4-
 35 hydroxyphényle.

(6) Procédé selon (5), dans lequel Ar1 et Ar2 sont des groupes 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle.

4a

(7) Procédé selon (1), dans lequel l'additif est le 2',3-bis[(3-[3, 5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyl)propionohydrazide.

(8) Procédé selon (1) à (7), dans lequel le mélange est effectué pendant une durée de 5 minutes à 1 heure.

5 (9) Base bitume obtenue par un procédé tel que défini selon (1) à (8).

(10) Base bitume comprenant un bitume non modifié et de 0,4 à 5% en poids rapporté au poids de bitume non modifié d'additif de soufflage chimique possédant la formule générale suivante :



10 où Ar1 et Ar2 représentent indépendamment l'un de l'autre un noyau benzène ou un système de noyaux aromatiques condensés de 6 à 20 atomes de carbones, substitués par au moins un groupe hydroxyle, et R représente un radical divalent éventuellement substitué, dont la chaîne principale comprend de 6 à 20 atomes de carbone et au moins un groupe amide et/ou ester, ladite base bitume étant préparée sans adjonction de
15 polymères.

(11) Base bitume selon la (9) ou (10), dont la pénétrabilité à l'aiguille à 25°C (P_{25}), mesurée selon la norme NF EN 1426, est comprise de 20 à 300 dixièmes de millimètres, et dont la température de ramollissement bille et anneau (TBA), mesurée selon la norme NF EN 1427, est comprise de 70 à 120°C, préparée sans l'adjonction de polymère.

20 (12) Base bitume selon (9) à (11), dont la pénétrabilité à l'aiguille à 25°C (P_{25}), mesurée selon la norme NF EN 1426, est comprise de 50 à 300 dixièmes de millimètres, et dont la température de ramollissement bille et anneau (TBA), mesurée selon la norme NF EN 1427, est comprise de 70 à 120°C, préparée sans l'adjonction de polymère.

(13) Utilisation d'une base bitume telle que définie selon (9) à (12), dans la
25 préparation d'un liant bitumineux.

(14) Utilisation selon (13), dans laquelle le liant bitumineux est une émulsion bitumineuse, un bitume fluxé ou un bitume polymère.

(15) Utilisation d'une base bitume telle que définie selon (9) à (12), dans la préparation d'une association entre un liant bitumineux et des granulats routiers.

30 (16) Utilisation selon (15), dans laquelle ladite association entre un liant bitumineux et des granulats routiers est un enduit superficiel, un enrobé à chaud, un enrobé à froid, un enrobé coulé à froid, une grave émulsion ou une couche de roulement.

(17) Utilisation d'une base bitume telle que définie selon (9) à (12), dans la préparation d'un revêtement d'étanchéité, d'une membrane anti-bruit, d'une membrane
35 d'isolation ou d'une couche d'imprégnation.

4b

(18) Association entre un liant bitumineux comprenant une base bitume telle que définie selon (9) à (12), et des granulats routiers.

(19) Association selon (18), ladite association étant un enduit superficiel, un enrobé à chaud, un enrobé à froid, un enrobé coulé à froid, une grave émulsion ou une
5 couche de roulement.

(20) Utilisation d'un composé de formule générale (I) comme additif de soufflage chimique à un bitume non modifié, l'additif de soufflage représentant de 0,4 à 5,0% en poids rapporté au poids de bitume non modifié, pour préparer une base bitume sans adjonction de polymère :

10
$$\text{Ar1-R-Ar2} \quad (\text{I})$$

où Ar1 et Ar2 représentent indépendamment l'un de l'autre un noyau benzène ou un système de noyaux aromatiques condensés de 6 à 20 atomes de carbones, substitués par au moins un groupe hydroxyle, et R représente un radical divalent éventuellement substitué, dont la chaîne principale comprend de 6 à 20 atomes de carbone et au moins
15 un groupe amide et/ou ester.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 représente l'évolution de la température de ramollissement bille et anneau (TBA) en °C, pour deux grades de bitumes, en fonction de la teneur en additif de soufflage chimique, exprimée en % en poids par rapport au poids de bitume.
20

La figure 2 représente l'évolution des deux principales caractéristique d'un bitume, la température de ramollissement bille et anneau (TBA) en °C et la pénétrabilité à 25°C, pour deux grades de bitumes, à la suite de l'ajout de 1% en poids d'additif de soufflage chimique.
25

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

On définit trois plages de températures :

- 30 - températures de fabrication ; températures auxquelles doit être chauffée le bitume pour préparer la composition bitumineuse, c'est-à-dire par exemple le mélange avec divers additifs, avec des charges, avec des granulats, éventuellement la mise en émulsion,
- températures de mise en œuvre : températures d'application de la composition bitumineuse sur un support, lors de la fabrication d'un produit fini (couche routière, film
35 d'étanchéité...),
- températures d'usage : températures ambiantes auxquelles le produit fini peut être exposé au cours du temps.

Les inventeurs ont mis au point un procédé qui permet d'obtenir une base bitume durcie aux températures d'usage, tout en conservant des températures de fabrication et de mise en œuvre comparables à celles du bitume de départ. Ainsi, la base bitume selon l'invention conserve une bonne maniabilité à chaud. Au contraire, la maniabilité à chaud d'un bitume soufflé classique est inférieure à celle d'un bitume non soufflé, notamment en raison de l'augmentation de la viscosité à chaud.

Ainsi, un premier objet de l'invention est un procédé de préparation d'une base bitume, comprenant les étapes essentielles suivantes :

10 a) on introduit un bitume dans un récipient équipé de moyens de mélange, et on porte le bitume à une température de 120°C à 300°C,

b) on introduit au moins un additif de soufflage chimique dans le récipient, et on mélange, ledit additif de soufflage chimique possédant la formule générale suivante :

15
$$\text{Ar1-R-Ar2} \quad (\text{I})$$

où Ar1 et Ar2 représentent indépendamment l'un de l'autre un noyau benzène ou un système de noyaux aromatiques condensés de 6 à 20 atomes de carbones, substitués par au moins un groupe hydroxyle, et R représente un radical divalent éventuellement substitué, dont la chaîne principale comprend de 6 à 20 atomes de carbone et au moins un groupe amide et/ou ester.

L'invention concerne également une base bitume susceptible d'être obtenue par un tel procédé.

Il s'agit plus particulièrement d'une base bitume dont la pénétrabilité à l'aiguille à 25°C (P_{25}), mesurée selon la norme NF EN 1426, est comprise de 20 à 300 dixièmes de millimètre, et plus particulièrement de 50 à 300 dixièmes de millimètre, et dont la température de ramollissement bille et anneau (TBA), mesurée selon la norme NF EN 1427, est comprise de 70 à 120°C. Avantageusement, une telle base bitume est préparée sans l'adjonction de polymère.

30 En outre, l'invention vise l'utilisation d'une base bitume ainsi obtenue dans la préparation d'un liant bitumineux, en particulier une émulsion bitumineuse, un bitume fluxé ou un bitume polymère.

L'invention concerne également l'utilisation d'une base bitume obtenue à l'issue de ce procédé, d'une part dans la préparation d'une association entre un liant bitumineux et des granulats routiers, et d'autre part dans des applications industrielles.

L'invention vise par ailleurs des associations entre un liant bitumineux comprenant un bitume selon l'invention et des granulats routiers, en tant que tels.

Finalement, l'invention concerne l'utilisation d'un composé de formule générale (I) telle que définit ci-dessus, comme additif de soufflage chimique pour
5 préparer une base bitume, en particulier à partir d'un bitume de commodité.

On appelle "bitume soufflé" une base bitumineuse obtenue à l'issue d'une opération de soufflage usuel. Le soufflage est réalisé en faisant circuler de l'air et/ou de l'oxygène à travers un bitume de départ. Cela conduit à la déshydrogénation des résidus courts présents dans le bitume de départ. Il en
10 résulte une oxydation et une polycondensation, notamment à partir des maltènes. Ainsi, de nouveaux asphaltènes sont formés et la taille moléculaire globale des asphaltènes présents dans le bitume de départ augmente.

Comme cela a été évoqué précédemment, un bitume soufflé est plus dur que le bitume de départ à partir duquel il a été fabriqué. En outre, les bitumes
15 soufflés ont une susceptibilité thermique inférieure à celle du bitume de départ. En d'autres termes, leur indice de pénétrabilité est supérieur à celui du bitume de départ. Cela est associé notamment à une TBA supérieure, et à une pénétrabilité à l'aiguille inférieure, à celle du bitume de départ.

Dans la présente demande, on désigne par "bitume de type soufflé" une
20 base bitume possédant des caractéristiques semblables à celle d'un bitume soufflé, en ce sens que la TBA et la pénétrabilité à l'aiguille d'un bitume de type soufflé sont respectivement supérieures et inférieures à celle du bitume de départ utilisé lors de la fabrication du bitume de type soufflé. Cependant, une telle base bitume, conformément à l'invention, n'est pas obtenue par un procédé de
25 soufflage usuel à l'air ou à l'oxygène.

Le bitume est un produit lourd pouvant être issu de différentes origines. Parmi les bases bitume utilisables selon l'invention, on entend les bitumes naturels, ou les bitumes provenant d'une huile minérale. Les bases bitumes sont généralement utilisées telles quelles (bitumes purs) seules et/ou en mélanges
30 entre bases d'origines différentes. On peut également envisager d'utiliser les bases bitume sous forme fluidifiée, fluxée et/ou oxydée, y compris soufflée classiquement, ainsi que des mélanges de ces différentes formes éventuellement avec des bitumes purs. De préférence, on utilise des bitumes naturels ou des bitumes provenant d'une huile minérale tels quels, ou en mélange.

35 Les brais obtenus par craquage ou les goudrons peuvent être utilisés comme base bitumineuse, ainsi que des mélanges de composants bitumineux. Comme exemple intéressant de base bitumineuse, on peut citer les bitumes de

distillation directe, les bitumes de précipitation, les bitumes de résidus de désasphaltage, de viscoréduction, les bitumes synthétiques, les asphaltes naturels, seuls ou en mélange, dont la pénétrabilité à l'aiguille P_{25} varie de 10 à 900 1/10 mm, en particulier de 20 à 280 1/10 mm et plus particulièrement de 50 à 250 1/10 mm.

Par "bitume de commodité", on désigne un bitume de grade classique, tel que défini dans la norme européenne EN 12591.

Dans toute la présente demande, les propriétés suivantes des bitumes sont mesurées comme indiqué dans le tableau 1 ci-dessous :

TABLEAU 1

Propriété	Abréviation	Unité	Norme de mesure
Pénétrabilité à l'aiguille à 25°C	P_{25}	1/10mm	NF EN 1426
Température de ramollissement bille et anneau	TBA	°C	NF EN 1427
Point de fragilité Fraass	PFF	°C	EN 12593
Test de vieillissement "Rolling Thin Film Oven Test"	RTFOT	-	EN 12607-1
Viscosité Brookfield	-	mPa.s	Cf. exemples
Adhésivité passive	-	%	EN 13614
Module complexe	G^*	Pa	Cf. exemples

En outre, l'indice de pénétrabilité PI (ou indice de Pfeiffer) est défini par la formule de calcul suivante :

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

Le procédé selon l'invention permet notamment d'obtenir une base bitume susceptible d'être utilisée de façon similaire à un bitume soufflé, dans diverses applications routières et industrielles.

Ainsi, pour les applications routières, on vise notamment des enrobés bitumineux comme matériaux pour la construction et l'entretien des corps de chaussée et de leur revêtement, ainsi que pour la réalisation de tous travaux de voiries. Ainsi, l'invention concerne par exemple les enduits superficiels, les enrobés à chaud, les enrobés à froid, les enrobés coulés à froid, les graves émulsions, les couches de bases, de liaison, d'accrochage et de roulement, et

d'autres associations d'un liant bitumineux et du granulat routier possédant des propriétés particulières, telles que les couches anti-orniérantes, les enrobés drainants, ou les asphaltes (mélange entre un liant bitumineux et une charge minérale fine telle que du sable).

5 Les liants bitumineux en tant que tels, utilisés notamment dans les applications routières, sont également visés. Ces liants comprennent une base bitume conforme à l'invention. Il s'agit par exemple de bitume fluxé ou d'émulsion bitumineuse.

10 Parmi les applications industrielles des bases bitumes selon l'invention, on peut citer la fabrication de membranes d'étanchéité, de membrane anti-bruit, de membranes d'isolation, des revêtements de surface, les dalles de moquette, les couches d'imprégnation, etc....

15 Lors de la mise en œuvre du procédé de préparation selon l'invention, on peut utiliser divers types de bitume. Par définition selon l'invention, on utilise un bitume non modifié comme bitume de départ, c'est-à-dire un bitume qui ne contient pas de polymère.

20 L'ajout d'un additif de soufflage chimique dans le bitume ou le mélange de bitumes, porté à haute température, permet d'obtenir une base bitume selon l'invention. Comme cela sera illustré par les exemples, l'additif de soufflage chimique agit rapidement au sein de la matrice bitumineuse, à de faible teneur, à des température réduite et sans dégagement nocif.

25 Plus précisément, l'additif de soufflage chimique est un composé organique de formule générale (I) :



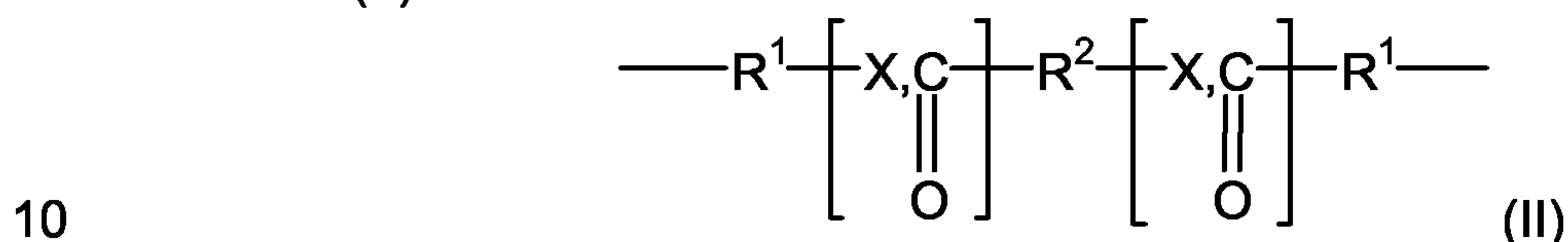
30 où Ar1 et Ar2 représentent indépendamment l'un de l'autre un noyau benzène ou un système de noyaux aromatiques condensés de 6 à 20 atomes de carbones, substitués par au moins un groupe hydroxyle, et R représente un radical divalent éventuellement substitué, dont la chaîne principale comprend de 6 à 20 atomes de carbone et au moins un groupe amide et/ou ester.

35 De préférence, Ar1 et Ar2 sont un noyau benzène ou un système de noyaux aromatiques condensés de 6 à 10 atomes de carbone. Il s'agit préférentiellement d'un noyau benzène. Le noyau benzène ou le système de noyaux aromatiques condensés est substitué par au moins un groupe hydroxyle, voire plusieurs groupes hydroxyles.

De préférence, -R- est en position *para* par rapport à un groupe hydroxyle de Ar1 et/ou de Ar2. En outre, Ar1 et/ou Ar2 peuvent être substitués par un ou plusieurs groupes alkyles comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence en une ou des positions *ortho* par rapport au(x) groupe(s) hydroxyle(s) de Ar1 et/ou Ar2.

Préférentiellement, Ar1 et Ar2 sont des groupes 3,5-dialkyl-4-hydroxyphényle et mieux encore des groupes 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle.

De préférence, leur radical divalent -R- possède la formule générale suivante (II):



où

- R¹ représente un groupe alkylène en C₁-C₄,
- R² représente une simple liaison ou un groupe alkylène éventuellement substitué dont la chaîne principale comprend de 1 à 10 atomes de carbone,
- $\left[\text{X}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\right]$ représente $\text{---X---}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{---}$ ou $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{---X---}$
- et X représente un groupement divalent NH ou un atome d'oxygène.

Préférentiellement, le groupe R¹ est un groupe éthylène et indépendamment, le groupe R² est une simple liaison covalente ou un groupe n-hexylène. Lorsque R² est substitué, il peut s'agir d'un ou plusieurs substituant tel que les groupes alkyles ou aralkyles, porteurs d'un groupe de type Ar1 et/ou Ar2.

De préférence, l'additif de soufflage chimique est le 2',3-bis[[3-[3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyl]]propionohydrazide.

L'additif de soufflage représente préférentiellement de 0,1 à 5,0% en poids par rapport au poids de bitume. Selon un ordre de préférence croissant, l'additif de soufflage représente au moins 0,1%, 0,4%, 0,5% ou 0,8% en poids par rapport au poids de bitume, et indépendamment, selon un ordre de préférence croissant, au plus 5,0%, 2,0% ou 1,0% en poids par rapport au poids de bitume. Une quantité inférieure à 0,1% en poids d'additif pourrait être insuffisante pour obtenir une base bitume selon l'invention, tandis qu'une quantité supérieure à 5,0% en poids d'additif n'est pas nécessaire, car l'additif agit à faible dose. Selon une mise en œuvre préférée, l'additif de soufflage chimique représente de 0,4% à 1,5% en

poids rapporté au poids du bitume, et mieux encore, de 0,5 à 1,0% en poids rapporté au poids du bitume.

5 Au cours du procédé de préparation selon l'invention, on porte le bitume à une température comprise de 120°C à 300°C et on le maintient à une température comprise dans cette plage. Dans de nombreux cas, comme cela sera illustré par les exemples, une température comprise entre 150°C et 180°C est suffisante pour obtenir une base bitume. Du point de vue du procédé, un avantage de l'invention, par rapport au procédé de soufflage usuel est qu'il n'est pas essentiel de contrôler
10 la température. En effet, au cours d'un procédé de soufflage usuel, les réactions d'oxydation qui se produisent sont exothermiques. Cela peut donc conduire à une surchauffe préjudiciable au bon fonctionnement de l'unité de soufflage ou à la qualité du bitume soufflé. Le procédé selon l'invention ne présente pas un tel inconvénient.

15 On introduit l'additif de soufflage chimique de préférence sous forme de poudre dans le bitume ou mélange de bitume chauffé.

En outre, la durée de mélange est réduite : le mélange du bitume et de l'additif de soufflage chimique est réalisé sur une durée d'au moins quelques minutes, par exemple 5 à 10 minutes et de préférence au moins 15 minutes, en
20 fonction du volume de bitume traité. Généralement, le mélange peut être mené en moins d'une heure, voire moins de 45 minutes ou même de 30 minutes, en fonction du volume de bitume traité.

Les conditions de mélange, en particulier les conditions d'agitation, influent peu sur le bon déroulement du procédé. On peut réaliser le mélange à l'aide d'une
25 ancre, d'une hélice, d'une hélice centripète, d'une turbine à haut cisaillement, etc...

On obtient à l'issu du procédé une base bitume qui présente certaines caractéristiques d'un bitume soufflé. En particulier, elle est durcie par rapport au
30 bitume de départ. En outre, la pénétrabilité à l'aiguille P₂₅ diminue par rapport à celle du bitume de départ et la TBA augmente par rapport à celle du bitume de départ. En revanche, contrairement au cas d'un bitume soufflé, les propriétés à basse température de la base bitume, tel que le point de Fraass, ne se dégradent pas. En outre, les bitumes de type soufflés présentent un meilleur comportement
35 au vieillissement, comme cela va être illustré dans les exemples à l'aide du test RTFOT. Par ailleurs, l'additif de soufflage chimique n'affecte pas la viscosité de la

base bitume, par rapport à celle du bitume de départ, aux températures de mise en œuvre (i.e. les températures d'utilisation, par exemple sur un chantier routier).

- Ainsi, l'invention concerne également une base bitume obtenue à l'issu d'un
- 5 procédé tel que décrit ci-dessus, qui possède les caractéristiques suivantes :
- pénétrabilité à l'aiguille à 25°C (P25), mesurée selon la norme NF EN 1426, comprise entre 20 et 300 dixièmes de millimètres, de préférence entre 50 et 300 dixièmes de millimètres,
 - température de ramollissement bille et anneau (TBA) : mesurée selon la
 - 10 norme NF EN 1427, comprise entre 70 et 120°C,
 - préparée sans adjonction de polymère.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir les grades de bitume indiqués ci-dessus, qui auparavant nécessitaient l'utilisation de polymères.

- En d'autres termes, l'invention vise une base bitume comprenant un bitume
- 15 non modifié et au moins additif de soufflage chimique possédant la formule générale suivante :



- où Ar1 et Ar2 représentent indépendamment l'un de l'autre un noyau benzène ou un système de noyaux aromatiques condensés de 6 à 20 atomes de carbones,
- 20 substitués par au moins un groupe hydroxyle, et R représente un radical divalent éventuellement substitué, dont la chaîne principale comprend de 6 à 20 atomes de carbone et au moins un groupe amide et/ou ester.

- L'additif de soufflage chimique est défini plus précisément ci-dessus dans la description. Une telle base bitume est préparée à partir d'un bitume de départ non
- 25 modifié, c'est-à-dire qu'il ne contient pas de polymère.

- Comme on le verra dans les exemples, il est particulièrement intéressant d'obtenir une base bitume durcie dont les qualités de mise en œuvre ne sont pas affectées par le durcissement aux températures d'usage. En effet, le fait de durcir
- 30 un bitume dégrade généralement la maniabilité à chaud dudit bitume, c'est-à-dire notamment que sa viscosité à chaud augmente. Or les bases bitumes obtenues conformément à l'invention sont durcies, comme en témoigne une diminution de la pénétrabilité à 25°C, mais leur viscosité à 160°C est comparable à celle du bitume de départ. Cela signifie qu'il ne sera pas nécessaire de "surchauffer" la base
- 35 bitume pour aboutir à une viscosité suffisamment basse pour la mise en œuvre.

Cela est intéressant tant pour les applications à chaud que pour les applications à froid. Par exemple, pour la mise en émulsion d'une base bitume obtenue conformément à l'invention, il sera inutile de "surchauffer" la base bitume lors de la fabrication et la mise en œuvre de la composition bitumineuse
5 comprenant une telle base bitume, malgré le fait qu'elle soit durcie aux températures d'usage.

Un avantage supplémentaire de l'invention réside dans la possibilité d'utiliser un grade de bitume mou pour des applications qui nécessitent actuellement un grade de bitume plus dur. En effet, la base bitume obtenue à
10 l'issue du procédé selon l'invention sera durcie. Elle pourra donc répondre aux spécifications relatives aux températures d'usage. En outre, le fait d'utiliser un bitume mou permettra une fabrication et une mise en œuvre à des températures plus basses que celles qui étaient nécessaires auparavant en raison de l'utilisation d'un bitume plus dur.

15 La base bitume selon l'invention peut-être utilisée de la même manière qu'un bitume soufflé usuel, dans des applications routières et/ou industrielles. Ainsi, il peut servir à la préparation d'un liant bitumineux tel qu'une émulsion bitumineuse, un bitume fluxé, ou un bitume polymère.

Les bitumes fluxés sont des compositions de bitume(s) obtenues à partir de
20 bitumes purs dont on a abaissé la viscosité par addition de solvants volatils. Les catégories les plus visqueuses de bitumes fluxés sont généralement réservées aux enduits superficiels, tandis que les plus fluides sont généralement utilisées pour l'imprégnation, la stabilisation des sols, pour la fabrication des émulsions et la préparation des enrobés à froid stockables.

25 Les bitumes fluidifiés sont obtenus par mélange de liants bitumineux avec des huiles carbochimiques ou pétrolières. Les bitumes fluxés diffèrent des bitumes fluidifiés, en particulier par la courbe de distillation de leurs fluxants, plus étendue vers le haut essentiellement.

Les émulsions de bitume sont une autre forme d'application des bitumes
30 permettant d'accéder à des formes liquides fluides manipulables à froid (c'est-à-dire par exemple à une température de l'ordre de 60 à 80°C). Ces émulsions sont obtenues en dispersant le bitume en globules de quelques microns de diamètre, dans une phase aqueuse additionnée d'émulsifiants. Les émulsions comprennent les émulsions anioniques (les premières connues) ainsi que les émulsions
35 cationiques qui représentent actuellement la majorité des fabrications. Dans chacune de ces catégories, les émulsions se distinguent par la teneur en liant bitumineux, la vitesse de rupture et la viscosité.

Selon la terminologie adoptée dans le cadre du présent exposé, les liants bitumineux fluidifiés et les liants bitumineux fluxés sont regroupés dans une seule et même catégorie, les termes "fluxés" et "fluidifiés" étant ainsi considérés comme synonymes.

5 Traditionnellement, les bitumes fluxés sont obtenus par mélange, par exemple à 150°C, d'une part, de liant bitumineux, et d'autre part, de fluxant. De manière générale, on connaît les fluxants d'origine pétrolière et les fluxants végétaux.

10 Il est également possible d'ajouter un polymère dans la base bitume obtenue à l'issu du procédé selon l'invention. Cela n'est pas incompatible avec la caractéristique selon laquelle la base bitume est préparée sans l'adjonction de polymère. En effet, les caractéristiques de pénétrabilité à l'aiguille et de TBA mentionnées sont celles de la base bitume obtenue à l'issu du procédé, avant l'adjonction éventuelle d'un polymère.

15 A titre d'exemples de polymères pour bitume, on peut citer les élastomères tels que les copolymères SB, SBS, SIS, SBS*, SBR, EPDM, polychloroprène, polynorbornène et éventuellement les polyoléfines tels que les polyéthylènes PE, PEHD, le polypropylène PP, les plastomères tels que les EVA, EMA, les copolymères d'oléfines et d'esters carboxyliques insaturés EBA, les copolymères
20 polyoléfines élastomères, les polyoléfines du type polybutène, les copolymères de l'éthylène et d'esters de l'acide acrylique, méthacrylique ou de l'anhydride maléique, les copolymères et terpolymères d'éthylène et de méthacrylate de glycidyle les copolymères éthylène-propylène, les caoutchoucs, les polyisobutylènes, les SEBS, les ABS.

25	SB	copolymère à blocs du styrène et du butadiène
	SBS	copolymère à blocs styrène- butadiène-styrène
	SBS*	copolymère à blocs styrène- butadiène-styrène en étoile
	EVA	copolymère polyéthylène-acétate de vinyle
	EBA	copolymère polyéthylène-acrylate de butyle
30	PE	polyéthylène
	EPDM	éthylène propylène diène modifié
	SIS	styrène-isoprène-styrène
	EMA	copolymère polyéthylène-acrylate de méthyle
	SEBS	copolymère du styrène, de l'éthylène, du butylène et du styrène
35	ABS	acrylonitrile-butadiène-styrène
	PEHD	polyéthylène haute densité
	SBR	styrène-b-butadiène-rubber

D'autres agents peuvent être ajoutés à la base bitume selon l'invention. Il s'agit par exemple d'agents de vulcanisation et/ou d'agents de réticulation susceptibles de réagir avec un polymère, lorsqu'il s'agit d'un élastomère et/ou d'un plastomère fonctionnalisé.

5 Parmi les agents de vulcanisation, on peut citer ceux à base de soufre et ses dérivés, utilisés pour réticuler un élastomère à des teneur de 0,01% à 30% par rapport au poids d'élastomère. De préférence, lorsque l'on emploie un polymère dans la base bitume, on utilise conjointement au moins un agent de vulcanisation à base de soufre ou de ses dérivés.

10 Parmi les agents de réticulation, on peut citer les agents de réticulation cationiques tels que les mono ou poly acides, ou anhydride carboxyliques, les esters d'acides carboxyliques, les acides sulfoniques, sulfurique, phosphoriques, voire les chlorures d'acides, les phénols, à des teneurs de 0,01% à 30% par rapport au polymère. Ces agents sont susceptibles de régir avec l'élastomère
15 et/ou le plastomère fonctionnalisé. Ils peuvent être utilisés en complément ou en remplacement des agents de vulcanisation.

Citons parmi ces agents de réticulation cationiques, à titre d'exemples non limitatifs

- acides carboxyliques tels que les acides 4,4'dicarboxydiphényléther,
20 sébacique,
- anhydrides tels que phtalique, oxydiphtalique, triméllitique, téréphtalique
- ester butyliques – acides des anhydrides phtalique ou oxydiphtalique,
- acides sulfoniques tels que les acides para toluène sulfonique, naphtalène sulfonique ou disulfonique, méthane sulfonique, 1 hexane sulfonique,
- 25 – acide phosphoniques tels que les acides benzène phosphonique, tert-butyl phosphoniques,
- acides phosphoriques tels que les acides phosphorique, polyphosphorique et alkyl phosphoriques tels que l'acide dodécylphosphorique ou encore diéthylphosphorique ou encore glycérophosphorique, ou même arylphosphoriques
30 comme l'acide phénylphosphorique.

EXEMPLES

L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif. Les caractéristiques rhéologiques et mécaniques des bitumes ou des compositions bitume-additif auxquelles on fait référence dans ces exemples sont mesurées de la façon indiquée dans le tableau 1.

Par ailleurs, la viscosité Brookfield est exprimée en mPa.s. La viscosité est mesurée au moyen d'un viscosimètre Brookfield CAP 2000+. Elle est mesurée à 160°C et à différentes vitesses de rotation (100 tr/min, 500 tr/min, 750 tr/min et 1000 tr/min). La lecture de la mesure est réalisée après 30 secondes pour chaque vitesse de rotation.

Le module complexe est mesuré au moyen d'un rhéomètre Rheometric Scientific RDA2. Il est mesuré à 10°C et 60°C et à la fréquence de 7,8 Hz.

Les produits mis en œuvre dans ces exemples sont :

- Bitumes : ce sont des bitumes commercialisés par Total France.
- Additif de soufflage chimique : il s'agit de composés phénoliques comportant des fonctions hydrazides. En particulier, le 2', 3-bis[[3-[3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyl]]propionohydrazide est utilisé. Il est désigné comme additif A.

Exemple 1 : Préparation d'une composition bitume + additif A à partir de bitumes de différentes origines.

Ce premier exemple concerne des compositions bitume + additif A selon l'invention. Cinq bitumes d'origines différentes, ont été utilisés dans cet exemple. Leurs caractéristiques respectives sont indiquées dans le tableau 2 ci-dessous.

Les préparations sont réalisées à 170°C, dans un réacteur sous agitation. On introduit 99% en poids d'un bitume dans le réacteur. Ensuite, on ajoute 1% en poids d'additif A dont le point de fusion est compris entre 221 et 232°C. Les mélanges sont agités pendant environ 15 minutes. Leur aspect final est homogène.

TABLEAU 2

	Avant ajout d'additif				
	Bitume A	Bitume B	Bitume C	Bitume D	Bitume E
Origine	Amérique Centrale	Moyen Orient	CEI	Moyen Orient	Moyen Orient
P ₂₅ (1/10mm)	200	153	187	55	169
TBA	40	40,6	40,7	50	39,8
	Ajout de 1% d'additif A				
P ₂₅ (1/10mm)	40	54	71	28	57
TBA	98	100	> 100	110	111,8

Comme le montrent les résultats de cet exemple, quelle que soit l'origine du bitume de départ, l'action de l'additif est équivalente. Elle se caractérise par une diminution de la pénétrabilité P₂₅ et une augmentation de la TBA. Cette action est

Ces résultats sont illustrés aux figures 1 et 2. La figure 1 montre qu'à partir d'une certaine teneur en additif, la TBA est pratiquement doublée, pour deux grades de bitumes (figuré diamant : grade 70/100 RN ; figuré carré : grade 160/220 RN). La figure 2 montre que la TBA et la pénétrabilité à 25°C de deux grades de bitumes différents (figuré rond : grade 50/70 ; figuré triangulaire : grade 160/220) sont modifiées. La TBA est pratiquement doublée, voire triplée, tandis que la pénétrabilité à 25°C diminue. On aboutit donc dans les deux cas à un bitume durci par rapport au bitume de départ. En outre, il semblerait que l'effet de durcissement soit plus important pour un bitume mou.

Exemple 2 : Préparation d'une composition bitume + additif A.

Cet exemple concerne des compositions bitume + additif A selon l'invention. Il illustre la rapidité d'action de l'additif ainsi que son effet bénéfique sur la viscosité à 160°C et le point de fragilité Fraass.

Cette préparation est réalisée à 160°C, dans un réacteur, sous agitation. On introduit 99,1% en poids d'un bitume C de pénétrabilité à 25°C de 187 1/10 mm et de température de ramollissement bille et anneau de 40.7°C dans le réacteur. Ensuite, on ajoute 0,9% en poids d'additif A dont le point de fusion est compris entre 221 et 232°C. Le mélange est agité pendant 20 minutes, 40 minutes ou 1 heure. Le mélange obtenu a un aspect homogène. On considère généralement qu'une variation de viscosité inférieure à 10% n'est pas significative.

Les caractéristiques sont mesurées après les différents temps d'agitation et reportée dans le tableau 3 ci-dessous.

TABLEAU 3

	Bitume C	Bitume C + 0.9% additif		
Température		160°C	160°C	160°C
Temps d'agitation		20 min	40 min	1 heure
P ₂₅ (1/10mm)	187	71	70	70
TBA (°C)	40,7	> 100	106	106
PI	-0,04		8,15	8,15
PFF (°C)	-19	-19	-17	-17
Viscosité Brookfield à 160°C (mPa.s)				
500 tr/min	75,4			76,6
750 tr/min	73,3	73,2	73,5	75,3
1000 tr/min	71,4		73,5	

5

Cet exemple montre bien que la viscosité à 160°C et le point de fragilité Fraas sont inchangés entre le bitume de départ et la base bitume obtenue après additivation, quelle que soit la durée du mélange. Ainsi, la maniabilité à chaud de la base bitume obtenue après additivation est comparable à celle du bitume de départ.

10

Exemple 3 : Préparation d'une composition bitume + additif A.

Cet exemple concerne des compositions bitume + additif A selon l'invention. Il illustre l'influence du grade du bitume de départ et l'effet d'un vieillissement simulé par un test RTFOT.

15

Les préparations sont réalisées à 170°C, dans un réacteur sous agitation. On introduit 99% en poids d'un bitume dans le réacteur. Ensuite, on ajoute 1% en poids d'additif A dont le point de fusion est compris entre 221 et 232°C. Les mélanges sont agités pendant environ 15 minutes. Leur aspect final est homogène. Leurs propriétés sont reportées dans le tableau 4. On évalue en particulier l'adhésivité passive de la base bitume par rapport à différents types de granulats.

20

TABLEAU 4

	Bitume D	Bitume D + 1% additif	Bitume E	Bitume E + 1% additif
P ₂₅ (1/10 mm)	55	28	169	57
TBA (°C)	50	110	39,8	111,8
IP	-0,99	6,16	-0,87	8,07
PFF (°C)		-11		-15
Viscosité Brookfield (mPa.s) (1)				
	203	188	135	128
Module complexe G* (Pa) (2)				
10°C	1,9 x 10 ⁷	3,2 x 10 ⁷	4,1 x 10 ⁶	1,5 x 10 ⁷
60°C	1,0 x 10 ⁴	1,8 x 10 ⁵	2,6 x 10 ³	1,4 x 10 ⁵
Adhésivité passive (%)				
Diorite		100		100
Quartzite		100		100
Calcaire		100		100
Silex		100		100
Après vieillissement RTFOT				
P ₂₅ (1/10 mm)			102	47
PR ₂₅ (%) (3)			60,3	82,4
TBA (°C)			44,4	106,8
Δ TBA (°C) (4)			4,6	-5
IP			0,9	7,1

(1) Viscosité Brookfield à 160°C et 100 tr/min (mPa.s)

(2) Module complexe G* mesuré à 7.8 Hz (Pa)

(3) Pénétrabilité résiduelle $PR_{25} = P_{25} \text{ après RTFOT} / P_{25} \text{ avant RTFOT} \times 100$

5 exprimée en %

(4) Variation de la température de ramollissement bille et anneau exprimée en °C,

Δ TBA = TBA après RTFOT – TBA avant RTFOT

10 Avec les deux bitumes D et E, on observe une diminution de la pénétrabilité et une augmentation de la TBA associée à l'additivation. De plus, cet exemple montre que le module complexe du bitume augmente lorsqu'il est additivé.

Le vieillissement du bitume est simulé par le test normalisé RTFOT. Généralement, en vieillissant, un bitume durcit : sa pénétrabilité à l'aiguille diminue tandis que sa température de ramollissement bille et anneau augmente.

La pénétrabilité résiduelle, exprimée en pourcentage, est le rapport entre la pénétrabilité à l'aiguille à 25°C (P_{25}) après vieillissement simulé par le test RTFOT et la P_{25} avant le test RTFOT. Plus elle est importante, meilleure est la résistance du bitume au vieillissement. Par ailleurs, plus la variation de la température de ramollissement est faible, meilleure est la résistance du bitume au vieillissement.

Le test RTFOT montre que la pénétrabilité diminue moins dans la base bitume additivée que dans le bitume de départ, après vieillissement simulé. De plus, même après vieillissement simulé, l'indice de pénétrabilité Pfeiffer de la base bitume additivée reste élevé. La pénétrabilité résiduelle du bitume additivé est plus importante que celle du bitume de départ. En outre, la variation de la température de ramollissement TBA est négative pour le bitume additivé. La base bitume additivée est donc moins sensible au vieillissement que le bitume de départ.

Les bases-bitumes additivées présentent une bonne adhésivité passive : on ne constate pas de désenrobage des granulats à l'issue du test d'adhésivité.

Etant données les propriétés de la base bitume additivée, celles-ci constituent des liants aptes aux applications anti-orniérage notamment.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une base bitume, comprenant les étapes
5 essentielles suivantes :

a) on introduit un bitume non modifié dans un récipient équipé de moyens de mélange, et on porte le bitume à une température de 120°C à 300°C, puis

b) on introduit au moins un additif de soufflage chimique dans le récipient, et on mélange, ledit additif de soufflage chimique possédant la formule générale
10 suivante :



où Ar1 et Ar2 représentent indépendamment l'un de l'autre un noyau benzène ou un système de noyaux aromatiques condensés de 6 à 20 atomes de carbones, substitués par au moins un groupe hydroxyle, et R représente un radical divalent
15 éventuellement substitué, dont la chaîne principale comprend de 6 à 20 atomes de carbone et au moins un groupe amide et/ou ester ;

l'additif de soufflage représentant de 0,4 à 5,0 % en poids rapporté au poids de bitume non modifié ;

et dans lequel cette préparation s'effectue sans adjonction de polymères.

20

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel Ar1 et/ou Ar2 sont substitués par au moins un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel la substitution de Ar1 et/ou
25 Ar2 par au moins un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone est en une ou des positions *ortho* par rapport au(x) groupe(s) hydroxyle(s).

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel -R- est en position *para* par rapport à un groupe hydroxyle de Ar1 et/ou Ar2.

30

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel Ar1 et Ar2 sont des groupes 3,5-dialkyl-4-hydroxyphényle.

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel Ar1 et Ar2 sont des groupes
35 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle.

7. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'additif est le 2',3-bis[(3-[3, 5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyl)propionohydrazide.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le
5 mélange est effectué pendant une durée de 5 minutes à 1 heure.

9. Base bitume obtenue par un procédé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

10. Base bitume comprenant un bitume non modifié et de 0,4 à 5% en poids rapporté au poids de bitume non modifié d'additif de soufflage chimique possédant la formule générale suivante :



où Ar1 et Ar2 représentent indépendamment l'un de l'autre un noyau benzène ou
15 un système de noyaux aromatiques condensés de 6 à 20 atomes de carbones, substitués par au moins un groupe hydroxyle, et R représente un radical divalent éventuellement substitué, dont la chaîne principale comprend de 6 à 20 atomes de carbone et au moins un groupe amide et/ou ester, ladite base bitume étant préparée sans adjonction de polymères.

20

11. Base bitume selon la revendication 9 ou 10, dont la pénétrabilité à l'aiguille à 25°C (P₂₅), mesurée selon la norme NF EN 1426, est comprise de 20 à 300 dixièmes de millimètres, et dont la température de ramollissement bille et anneau (TBA), mesurée selon la norme NF EN 1427, est comprise de 70 à 120°C,
25 préparée sans l'adjonction de polymère.

12. Base bitume selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, dont la pénétrabilité à l'aiguille à 25°C (P₂₅), mesurée selon la norme NF EN 1426, est comprise de 50 à 300 dixièmes de millimètres, et dont la température de
30 ramollissement bille et anneau (TBA), mesurée selon la norme NF EN 1427, est comprise de 70 à 120°C, préparée sans l'adjonction de polymère.

13. Utilisation d'une base bitume telle que définie selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, dans la préparation d'un liant bitumineux.

35

14. Utilisation selon la revendication 13, dans laquelle le liant bitumineux est une émulsion bitumineuse, un bitume fluxé, ou un bitume polymère.

15. Utilisation d'une base bitume telle que définie selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, dans la préparation d'une association entre un liant bitumineux et des granulats routiers.

5

16. Utilisation selon la revendication 15, dans laquelle ladite association entre un liant bitumineux et des granulats routiers est un enduit superficiel, un enrobé à chaud, un enrobé à froid, un enrobé coulé à froid, une grave émulsion ou une couche de roulement.

10

17. Utilisation d'une base bitume telle que définie selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, dans la préparation d'un revêtement d'étanchéité, d'une membrane anti-bruit, d'une membrane d'isolation ou d'une couche d'imprégnation.

15 18. Association entre un liant bitumineux comprenant une base bitume telle que définie selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, et des granulats routiers.

20 19. Association selon la revendication 18, ladite association étant un enduit superficiel, un enrobé à chaud, un enrobé à froid, un enrobé coulé à froid, une grave émulsion ou une couche de roulement.

25 20. Utilisation d'un composé de formule générale (I) comme additif de soufflage chimique à un bitume non modifié, l'additif de soufflage représentant de 0,4 à 5,0% en poids rapporté au poids de bitume non modifié, pour préparer une base bitume sans adjonction de polymère :



30 où Ar1 et Ar2 représentent indépendamment l'un de l'autre un noyau benzène ou un système de noyaux aromatiques condensés de 6 à 20 atomes de carbones, substitués par au moins un groupe hydroxyle, et R représente un radical divalent éventuellement substitué, dont la chaîne principale comprend de 6 à 20 atomes de carbone et au moins un groupe amide et/ou ester.

1 / 1

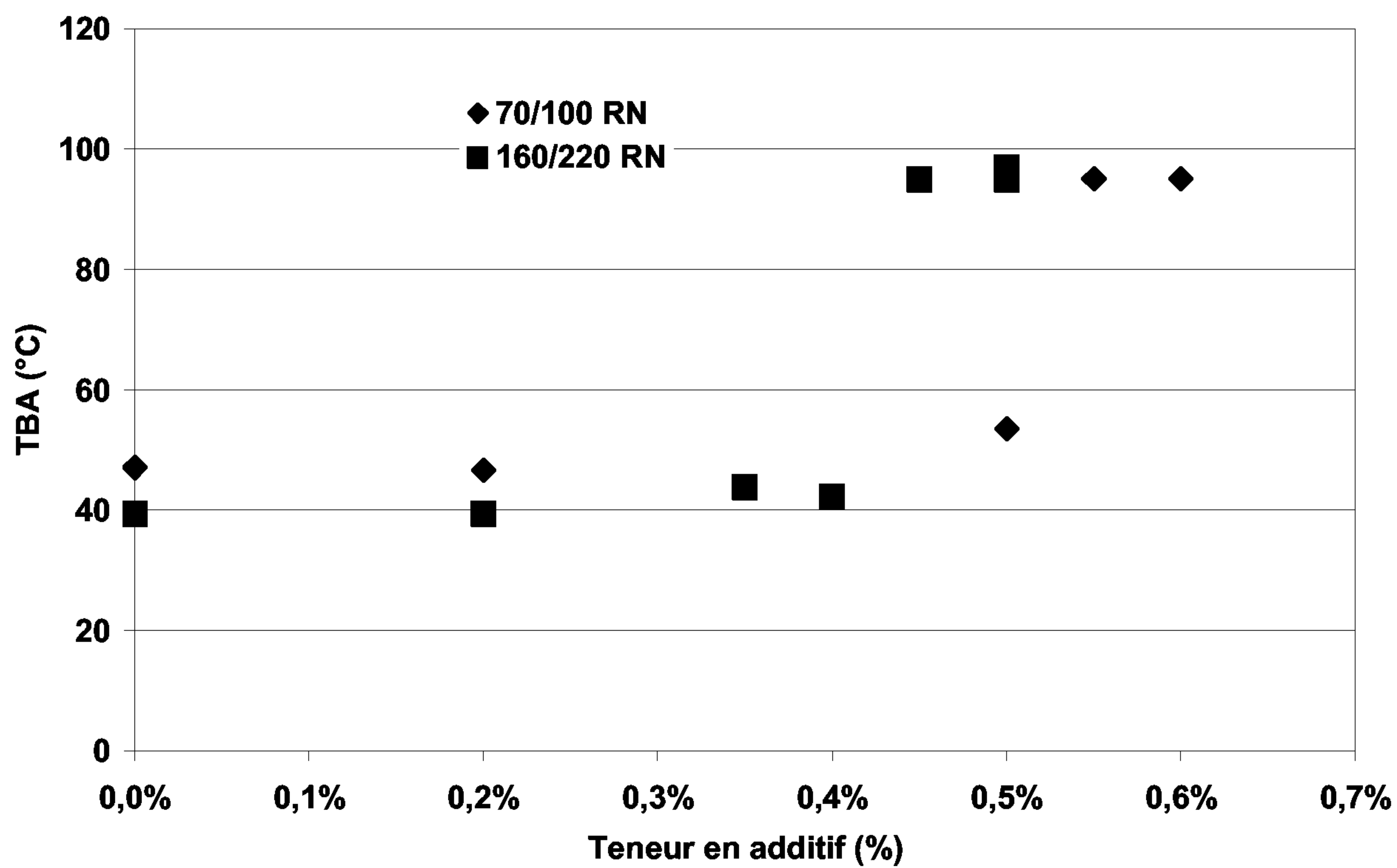


FIG. 1

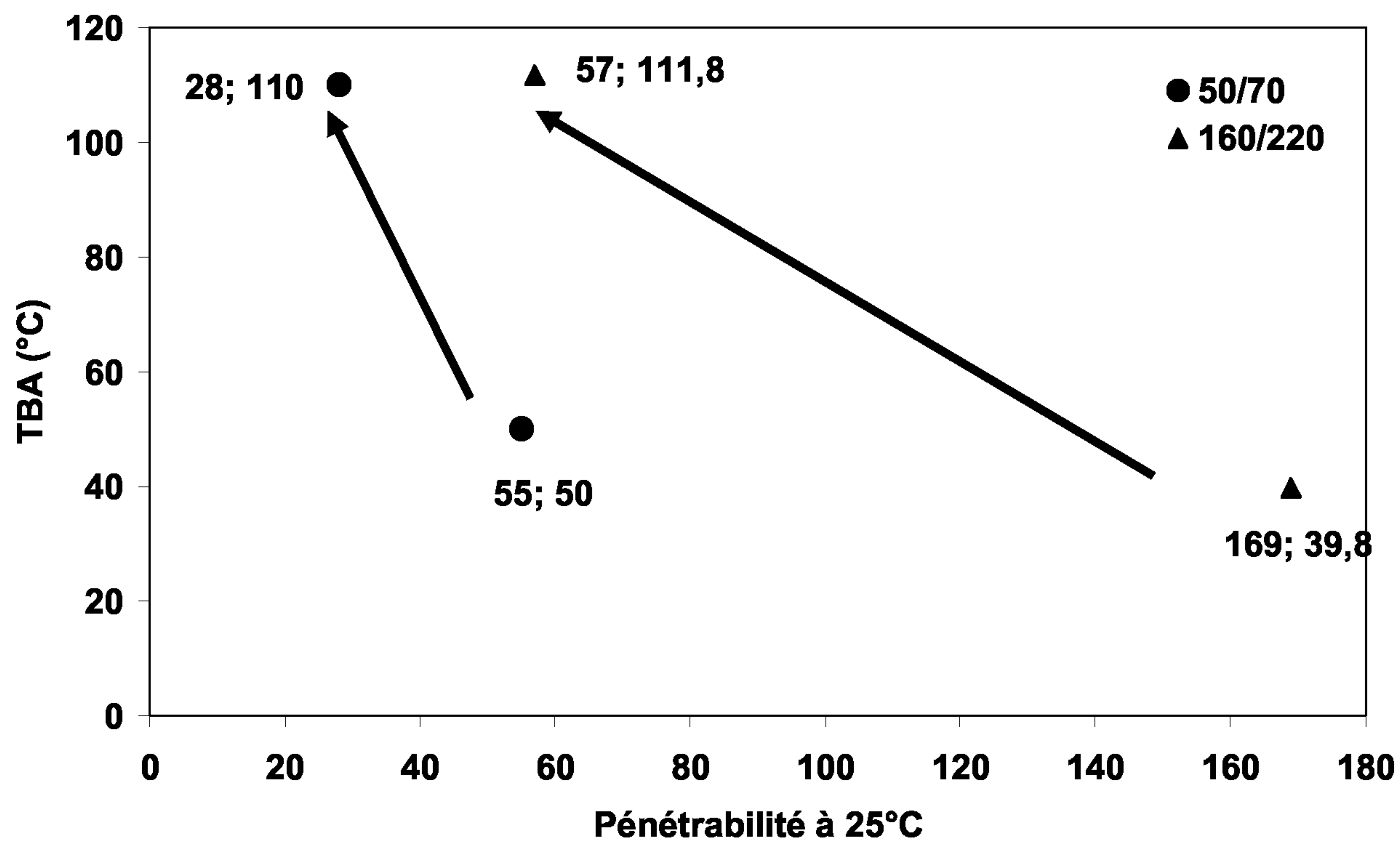


FIG. 2

