

## FASCICULE DE BREVET D'INVENTION

**21** Numéro de dépôt : 1201900089  
PCT/FR2017/052346

**22** Date de dépôt : 05/09/2017

**30** Priorité(s) :  
  
FR n° 1658335 du 08/09/2016

**24** Délivré le : 02/12/2020

**45** Publié le : 31.12.2020

**73** Titulaire(s) :

Total Marketing Services,  
24 Cours Michelet,  
92800 PUTEAUX (FR)

**72** Inventeur(s) :

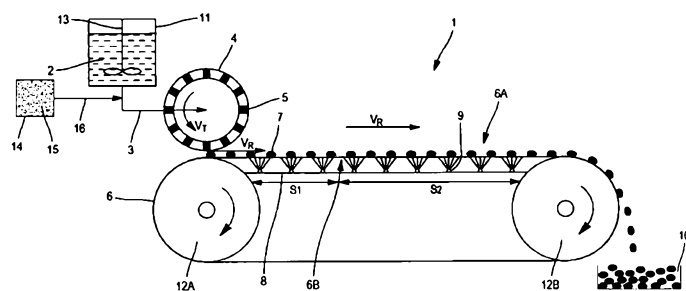
MOUAZEN, Mouhamad (FR);  
SCHRODER, Soenke (DE)

**74** Mandataire : SPOOR & FISHER Inc. NGWAFOR  
& PARTNERS, The House of Gideon, Golf/Bastos  
Quarters, Opposite The American Embassy,  
Entrance-Saint John Paul II Boulevard, P.O. Box  
8211, YAOUNDE (CM).

**54** Titre : Procédé de fabrication de matériaux sous forme de granulées utilisable comme liant routier ou liant d'étanchéité et dispositif pour sa fabrication.

**57** Abrégé :

Procédé de fabrication d'un matériau sous forme divisée, solide à température ambiante, utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, tel qu'un bitume routier, un brai, une solution mère pour composition bitume/polymère, un liant clair, ce procédé comprenant la mise en œuvre d'un dispositif (1) destiné à la granulation qui comporte au moins deux tambours coaxiaux (4A, 4B) et une bande de roulement horizontale (6) : un tambour intérieur fixe (4B) comportant au moins un orifice (5B) et un tambour extérieur rotatif (4A) comportant une pluralité d'orifices (5A), ce procédé comprenant au moins : (i) le chauffage d'une première composition (2) à une température à laquelle elle est fluide, (ii) l'introduction de la première composition (2) à l'état fluide dans le tambour intérieur (4B) du dispositif de granulation, (iii) la distribution de la première composition vers l'extérieur sous forme de gouttes (7) au travers des orifices (5A) du tambour rotatif extérieur (4A), (iv) le dépôt des gouttes (7) sur la bande de roulement (6), et (v) éventuellement, l'enrobage des gouttes (7) par la seconde composition. Dispositif pour la fabrication de ces matériaux.



**PROCEDE DE FABRICATION DE                      MATERIAU SOUS FORME DE**  
**GRANULES UTILISABLE COMME LIANT ROUTIER OU LIANT D'ETANCHEITE**  
**ET DISPOSITIF POUR SA FABRICATION**

5            La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau sous forme divisée, solide à température ambiante, utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, tel qu'un bitume routier, un brai, une solution mère pour composition bitume/polymère, un liant clair. Le matériau ainsi obtenu présente des propriétés avantageuses de résistance à la compression et au fluage lors de son transport et/ou de son stockage à température  
10            ambiante. Le procédé est économique et applicable à l'échelle industrielle. L'invention concerne également un dispositif pour la fabrication de ces matériaux.

**Etat de la technique antérieure**

15            De nombreux travaux ont porté sur la production de formes améliorées, des formes facilement manipulables, divisées, des matériaux utilisés pour la construction de chaussées afin de faciliter leur transport et leur mise en œuvre. Une autre contrainte lors de la formulation de ces matériaux est de maintenir leurs performances mécaniques, en particulier leur résistance aux fortes sollicitations routières, leur résistance au vieillissement.

20            La grande majorité du bitume est utilisée en construction, principalement pour la fabrication de chaussées routières ou dans l'industrie, par exemple pour des applications de toiture. Il se présente généralement sous la forme d'un matériau noir fortement visqueux, voire solide à température ambiante, qui se fluidifie en chauffant.

25            De manière générale, le bitume est stocké et transporté à chaud, en vrac, dans des camions-citernes ou par bateaux à des températures élevées de l'ordre de 120°C à 160°C. Or, le stockage et le transport du bitume à chaud présente certains inconvénients. D'une part, le transport du bitume à chaud sous forme liquide est considéré comme dangereux et il est très encadré d'un point de vue réglementaire. Ce mode de transport ne présente pas de difficultés particulières lorsque les équipements et les infrastructures de transport sont en bon état. Dans le cas contraire,  
30            il peut devenir problématique : si le camion-citerne n'est pas suffisamment calorifugé, la viscosité du bitume pourra augmenter durant un trajet trop long. Les distances de livraison du bitume sont donc limitées. D'autre part, le maintien du bitume à des températures élevées dans les cuves ou dans les camions-citernes consomme de l'énergie. En outre, le maintien du bitume à

des températures élevées pendant une longue période peut affecter les propriétés du bitume et ainsi changer les performances finales de l'enrobé.

Pour pallier les problèmes du transport et du stockage du bitume à chaud, des conditionnements permettant le transport et le stockage des bitumes à température ambiante ont été développés. Ce mode de transport du bitume en conditionnement à température ambiante ne représente qu'une fraction minime des quantités transportées dans le monde, mais il correspond à des besoins bien réels pour les régions géographiques d'accès difficile et coûteux par les moyens de transport traditionnels.

A titre d'exemples de conditionnement, on peut citer les bitumes sous forme de granules transportés et/ou stockés dans des sacs, souvent utilisés dans des endroits où la température ambiante est élevée. Ces granules présentent l'avantage d'être facilement manipulables.

La même difficulté est rencontrée avec les brais et les compositions bitumineuses les comprenant, les liants clairs, les compositions bitume/polymère, notamment les solutions-mères de compositions bitume/polymère.

US 3 026 568 décrit un procédé de fabrication de granules de bitume recouverts d'un matériau poudreux, tel que de la poudre de calcaire. Le matériau bitumineux est extrudé au travers d'une buse dans une tour d'atomisation. Ce procédé peut uniquement être mis en œuvre avec des poudres minérales et dans des quantités non compatibles avec une production industrielle. Un autre inconvénient réside dans le fait que l'enrobage des granules peut être réalisé uniquement par poudrage.

La demande WO2009/153324 décrit des granules de bitume produits par co-extrusion d'une base bitume et d'une composition anti-agglomérante polymérique, en particulier du polyéthylène.

La demande US 2011/0233105 décrit de l'asphalte solide à température ambiante sous forme de granules comprenant un cœur et une couche de revêtement, ces granules étant formés par extrusion au travers d'une filière.

L'inconvénient des procédés décrits ci-dessus est la mise en œuvre d'une étape d'extrusion qui est limitante du point de vue du rendement pour produire industriellement et à des coûts optimisés du bitume routier sous forme divisée et solide à température ambiante élevée. En outre, ce procédé est cher et ne permet que des cadences de production faibles.

Le document FR 2 998 896 décrit un procédé de production de granules de composition bitumineuse. Les granules sont formés par découpe par cisaillement. Ce procédé présente l'inconvénient de ne pas pouvoir être appliqué dans des conditions économiquement satisfaisantes à des quantités élevées de matériaux.

On connaît par le document US 4 279 579 un dispositif d'extrusion permettant, à partir d'une masse fondue de matériau, de produire des granulés. Toutefois, ce document ne décrit pas d'utilisation spécifique de cet équipement pour la production de granules de matériaux utilisables comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, tel qu'un bitume routier, un brai, une solution  
5 mère pour composition bitume/polymère, un liant clair. Lorsqu'un tel dispositif est utilisé avec une composition de ce type, il a été observé qu'en fonction des paramètres de structure et de fonctionnement de ce dispositif, on pouvait obtenir des granules ou une masse agglomérée de particules.

Le document US 2011/0185631 divulgue un dispositif et une méthode permettant la  
10 préparation de pastilles riches en asphaltènes par extrusion sous la forme de gouttes d'hydrocarbures lourds fondus puis par trempe des gouttes formées dans un milieu refroidissant.

Le document EP 0 511 197 divulgue un appareil permettant l'extrusion d'une masse fluide sur un support mobile. Cet appareil comprend notamment un premier cylindre fixe et un second cylindre disposé autour du premier cylindre et capable de tourner autour du premier cylindre, la  
15 masse fluide placée dans le premier cylindre est extrudée au travers de buses à la surface du second cylindre.

Le document WO 2016/110747 décrit un procédé de conditionnement de bitume sous la forme de pastilles caractérisé en ce que le bitume est chauffé puis écoulé au travers d'un cylindre rotatif perforé de façon à former des gouttelettes de bitume chaud qui sont ensuite refroidies sur  
20 une bande de roulement maintenue à une température de 8°C à 10°C.

Le document FR 2 765 229 divulgue des liants clairs et des liants bitumineux pouvant être mis sous la forme de pastilles ou de granulés.

La Demanderesse a donc cherché à mettre au point un procédé de fabrication de granules de matériaux utilisables comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, tel qu'un bitume routier, un brai, une solution mère pour composition bitume/polymère, un liant clair, notamment  
25 de granules de bitume, capables d'être soumis à des températures ambiantes élevées sans fluer, en particulier des matériaux, notamment des bitumes, sous forme de granules dont l'adhésion et l'agglomération lors de leur transport et/ou stockage et/ou manipulation à température ambiante élevée est réduite par rapport aux granules de l'art antérieur. On a cherché à mettre au point un  
30 procédé extrapolable à des quantités élevées de matériau, qui soit économique, reproductible et qui puisse être mis en œuvre sans difficulté à une échelle industrielle.

Un objectif de la présente invention est de fournir un matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, tel qu'un bitume routier, un brai, une solution mère pour composition bitume/polymère, un liant clair, en particulier un bitume routier, transportable et/ou

stockable et/ou manipulable à température ambiante élevée, et dont les propriétés sont conservées au cours du temps.

En particulier, le but de la présente invention est de fournir un matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, tel qu'un bitume routier, un brai, une solution mère pour composition bitume/polymère, en particulier un bitume routier, transportable et/ou stockable pendant une durée supérieure à 2 mois, de préférence à 3 mois, et à température ambiante élevée, notamment à une température inférieure à 100°C, de préférence de 20°C à 80°C.

Un autre objectif de l'invention est de proposer un matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, tel qu'un bitume routier, un brai, une solution mère pour composition bitume/polymère, un liant clair, en particulier un bitume routier, facilement manipulable, notamment à température ambiante élevée, en particulier à une température allant jusqu'à 100°C, de préférence de 20°C à 80°C.

En particulier, le but de la présente invention est de fournir un matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, tel qu'un bitume routier, un brai, une solution mère pour composition bitume/polymère, un liant clair, en particulier un bitume routier, facilement manipulable après une durée de transport et/ou de stockage prolongée à température ambiante élevée, notamment pendant une durée de transport et/ou de stockage supérieure à 2 mois, de préférence supérieure à 3 mois, et à une température allant jusqu'à 100°C, de préférence entre 20°C et 80°C.

Un objectif de la présente invention est de fournir un matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, tel qu'un bitume routier, un brai, une solution mère pour composition bitume/polymère, un liant clair, en particulier un bitume routier, sous une forme qui permette son écoulement sous forme solide à température ambiante, de façon à pouvoir le manipuler sans perte de matière. On a cherché à fournir un matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, tel qu'un bitume routier, un brai, une solution mère pour composition bitume/polymère, un liant clair, en particulier un bitume routier, qui soit sous une forme permettant de le conditionner dans un emballage, de le déconditionner, de le transvaser dans un équipement, même à une température ambiante élevée, sans avoir besoin de le chauffer, et sans perte de matière. Le matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, tel qu'un bitume routier, un brai, une solution mère pour composition bitume/polymère, en particulier le bitume proposé, est sous forme divisée et solide à température ambiante de telle sorte qu'il permet de résoudre de façon satisfaisante les problèmes évoqués ci-dessus.

Un autre objectif est de proposer un procédé industriel et économique pour fabriquer un matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, tel qu'un bitume routier, un

brai, une solution mère pour composition bitume/polymère, un liant clair, en particulier du bitume routier, transportable et/ou stockable à température ambiante.

Un autre objectif de l'invention est de proposer un procédé industriel et économique pour fabriquer des enrobés à partir de bitume routier transportable et/ou stockable à température  
5 ambiante.

Un autre objectif de l'invention est de proposer un procédé écologique et économique pour transporter et/ou stocker et/ou manipuler un matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, tel qu'un bitume routier, un brai, une solution mère pour composition bitume/polymère, un liant clair, en particulier un bitume routier, à température ambiante,  
10 permettant d'éviter l'utilisation de moyens supplémentaires pour le maintien en température dudit matériau lors du transport et/ou du stockage et/ou de la manipulation et permettant de minimiser la présence de déchets et/ou de résidus.

### Résumé de l'invention

L'invention concerne un procédé de fabrication de matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, solide à température ambiante sous forme de granules comprenant un cœur à base d'une première composition et optionnellement une couche de revêtement à base d'une seconde composition, la première composition comprenant au moins un matériau choisi  
20 parmi : une base bitume, un brai, un liant clair, ce procédé comprenant la mise en œuvre d'un dispositif destiné à la granulation qui comporte au moins deux tambours coaxiaux et une bande de roulement horizontale: un tambour intérieur fixe comportant au moins un orifice et un tambour extérieur rotatif comportant une pluralité d'orifices, les tambours étant placés au dessus d'une extrémité de la bande de roulement, horizontale, animée d'une vitesse  $V_R$ , ce procédé comprenant au moins :

- 25 (i) le chauffage de la première composition à une température à laquelle elle est fluide,
- (ii) l'introduction de la première composition à l'état fluide dans le tambour intérieur du dispositif de granulation,
- (iii) la distribution de la première composition vers l'extérieur, sous forme de gouttes  
30 au travers des orifices du tambour rotatif extérieur,
- (iv) le dépôt des gouttes sur la bande de roulement, et
- (v) optionnellement, l'enrobage des gouttes par la seconde composition.

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé comprend en outre, après l'étape (iv) entre les étapes (iv) et (v), une étape (iv') de refroidissement des gouttes de la première composition.

5            Selon un mode de réalisation préféré, le refroidissement (iv') est réalisé au moyen d'un gradient de température sur la bande de roulement.

10           Selon un mode de réalisation encore préféré, la bande de roulement est conditionnée à des températures différentes sur plusieurs sections (S1), ...(Si) de son parcours, avec i un entier allant de 2 à 8, de préférence de 2 à 4 par des moyens de conditionnement thermique.

15           Selon un mode de réalisation préféré, la bande de roulement est conditionnée à température ambiante sur une première section (S1) de son parcours, et à une température inférieure ou égale à 20 °C, préférentiellement inférieure ou égale à 15 °C, sur une seconde section S2.

20           Selon un mode de réalisation encore préféré, le ratio de la longueur de la première section (S1) rapporté à la longueur de la seconde section (S2) va de 25/75 à 75/25.

25           Selon un mode de réalisation préféré, le tambour extérieur rotatif du dispositif comporte des orifices de diamètre allant de 2 à 10 mm, de préférence de 2 à 8 mm, de préférence de 3 à 7 mm, encore mieux de 3,5 à 6 mm.

30           Selon un mode de réalisation préféré, à l'étape (i) la première composition est portée à une température allant de 100 à 270°C, de préférence de 100 à 180 °C, de préférence de 120 à 160°C, encore mieux de 130 à 150 °C.

35           Selon un mode de réalisation préféré, la vitesse  $V_R$  de la bande de roulement est inférieure à 4 m/min.

40           Selon un mode de réalisation préféré, le procédé comprend en outre après l'étape (v) au moins une étape (vi) de séchage des granules enrobés, de préférence à une température allant de 20 à 60 °C, pendant une durée allant de 5 minutes à 5 heures, de préférence de 5 minutes à 2 heures.

Selon un mode de réalisation préféré, le matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité est choisi parmi : une composition de bitume, un brai, un liant clair, une solution-mère bitume/polymère, une solution mère liant clair/polymère.

5 Selon un mode de réalisation préféré, la première composition comprend au moins un matériau choisi parmi : une base bitume, un brai, un liant clair, une composition bitume/polymère, une composition liant clair/polymère, une solution-mère bitume/polymère ; une solution-mère liant clair/polymère ; un mélange de ces matériaux.

10 Selon un mode de réalisation préféré, la seconde composition comprend au moins un composé anti-agglomérant.

Selon un mode de réalisation préféré, le composé anti-agglomérant est choisi parmi : le talc ; les fines généralement de diamètre inférieur à 125  $\mu\text{m}$ , telles que les fines silicieuses, à l'exception des fines calcaires ; le sable tel que le sable de fontainebleau ; le ciment ; le carbone ; les résidus de bois tels que la lignine, le lignosulfonate, les poudres d'aiguilles de conifères, les poudres de cônes de conifères, notamment de pin ; les cendres de balles de riz ; la poudre de verre ; les argiles telles que le kaolin, la bentonite, la vermiculite ; l'alumine telle que les hydrates d'alumine ; la silice ; les dérivés de silice tels que les fumées de silice, les fumées de silice fonctionnalisées, notamment les fumées de silice hydrophobe ou hydrophile, les silices pyrogénées, notamment les silices pyrogénées hydrophobes ou hydrophiles, les silicates, les hydroxydes de silicium et les oxydes de silicium ; la poudre de matière plastique ; la chaux ; le plâtre ; la poudrette de caoutchouc ; la poudre de polymères, tels que les copolymères styrène-butadiène (SB), les copolymères styrène-butadiène-styrène (SBS) et les mélanges de ces matériaux.

Selon un mode de réalisation préféré, la seconde composition comprend au moins 10% en masse d'un ou plusieurs composés viscosifiants par rapport à la masse totale de la seconde composition.

30 Selon un mode de réalisation préféré, le composé viscosifiant présente une viscosité dynamique supérieure ou égale à 50  $\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ , de préférence de 50  $\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$  à 550  $\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ , plus préférentiellement de 80  $\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$  à 450  $\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ , la viscosité étant une viscosité Brookfield mesurée à 65°C.



Selon un mode de réalisation encore préféré, le composé viscosifiant est choisi parmi :

- les composés gélifiants, de préférence d'origine végétale ou animale, tels que la gélatine, l'agar-agar, les alginates, les dérivés de cellulose, les amidons, les amidons modifiés et les gommes gellanes ;
- les polyéthylène glycols (PEG) tels que les PEG ayant un poids moléculaire compris entre 800 g.mol<sup>-1</sup> et 8000 g.mol<sup>-1</sup> ;
- les mélanges de tels composés.

Selon un mode de réalisation préféré, la seconde composition comprend de 10 à 90% en masse d'un ou plusieurs composés anti-agglomérants par rapport à la masse totale de la seconde composition, de préférence de 15 à 90 % en masse, et de 10 à 90% en masse d'au moins un composé viscosifiant par rapport à la masse totale de la seconde composition, de préférence de 10 à 85% en masse.

Selon un mode de réalisation préféré, la seconde composition est essentiellement constituée d'un ou plusieurs composés anti-agglomérants.

Selon un mode de réalisation préféré, la base bitume présente une pénétrabilité à l'aiguille mesurée à 25°C selon la norme EN 1426 de 5 à 330 1/10 mm, de préférence de 20 à 220 1/10 mm.

Selon un mode de réalisation préféré, la première composition comprend en outre au moins un additif chimique choisi parmi : un composé organique, une paraffine, un acide polyphosphorique et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, la première composition comprend :

- de 30 à 40% d'au moins un polymère,
  - de 4 à 6% d'au moins un agent compatibilisant,
  - de 3% à 15% d'au moins un agent anti-agglomérant,
- les pourcentages étant en masse par rapport à la masse totale de la première composition.

Selon un mode de réalisation préféré, la première composition présente une température de ramollissement bille et anneau (TBA) supérieure ou égale à 90°C, la TBA étant mesurée selon la norme EN 1427.

5 Selon un mode de réalisation préféré, la première composition présente une pénétrabilité à l'aiguille mesurée à 25°C selon la norme EN 1426 de 5 à 45 1/10mm.

10 L'invention concerne également l'utilisation du procédé tel que décrit ci-dessus et ci-dessous de façon détaillée, pour fabriquer une composition de matériau utilisable comme liant routier ou comme liant de revêtement, solide à température ambiante, qui présente une stabilité au transport et au stockage à une température allant de 20 à 80°C pendant une durée supérieure ou égale à 2 mois, de préférence supérieure ou égale à 3 mois.

15 L'invention concerne encore un dispositif utilisable pour la mise en œuvre d'un procédé tel que décrit ci-dessus et ci-dessous de façon détaillée, qui comprend au moins : un premier tambour cylindrique disposé au-dessus de la bande de roulement et capable d'une rotation autour d'un axe longitudinal, ledit premier tambour comprenant une pluralité de premiers passages à travers la périphérie du tambour, un second tambour cylindrique coaxial du premier tambour, comportant des moyens permettant d'admettre longitudinalement dans ledit second  
20 tambour la masse à extruder et comportant sur une partie de sa paroi une pluralité de seconds passages dirigés vers la bande de roulement et alignés radialement avec lesdits premiers passages, ladite partie de paroi étant disposée de façon adjacente audit premier tambour, ledit premier tambour étant monté pour permettre sa rotation continue sur 360 ° autour de l'axe longitudinal par rapport audit deuxième tambour de telle sorte que la rotation relative entre  
25 lesdits tambours produit de façon séquentielle un défaut d'alignement et un alignement des premiers passages et seconds passages pour permettre à la masse fluide de se déplacer radialement vers l'extérieur à travers les passages alignés, et sur la bande de roulement, ce dispositif comprenant en outre :

- un réservoir équipé de moyens de chauffage, et de moyens d'agitation,
- 30 - un canal, ou plusieurs canaux, d'injection permettant le transfert de la composition contenue dans le réservoir à l'intérieur du second tambour au travers des moyens d'admission, ce dispositif étant caractérisé en ce qu'il comprend :
- un réservoir dans lequel on peut introduire une composition d'additifs, le réservoir étant relié au canal d'injection au travers d'un injecteur et permettant une injection de la composition

d'additifs dans la composition de bitume au niveau du canal d'injection, situé en aval du réservoir et en amont du double tambour.

### Figures

Figure 1 : représentation schématique d'un dispositif 1 selon l'invention

Figure 2 : vue en coupe d'une partie du fonctionnement du double tambour 4 dans le dispositif 1 de l'invention

Figure 3 : représentation schématique en perspective des réservoirs et moyens d'injection de matériaux d'un dispositif 1 selon l'invention

### Description détaillée

Les objectifs que la demanderesse s'est fixés ont été atteints grâce à la mise en forme des gouttes de compositions de matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, tel qu'un bitume routier, un brai, une solution mère pour composition bitume/polymère, un liant clair, en particulier de bitume, au moyen d'un dispositif de granulation particulier, ce dispositif permettant de former le coeur des structures cœur/enveloppe, dans des conditions qui sont reproductibles, extrapolables à grande échelle, économiques et fournissent des granules ayant des propriétés améliorées par rapport aux granules des mêmes matériaux connus de l'art antérieur.

L'expression « compris entre X et Y », inclut les bornes. Cette expression signifie donc que l'intervalle visé comprend les valeurs X, Y et toutes les valeurs allant de X à Y.

Par « température ambiante », on entend la température résultante des conditions climatiques dans lesquelles est transporté et/ou stocké le matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, en particulier le bitume routier. Plus précisément, la température ambiante équivaut à la température atteinte lors du transport et/ou du stockage du matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, en particulier du bitume routier, étant entendu que la température ambiante implique qu'aucun apport de chaleur n'est apporté autre que celui résultant des conditions climatiques.

L'invention concerne des matériaux utilisables comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, en particulier les bitumes susceptibles d'être soumis à une température ambiante élevée, en particulier une température allant jusqu'à 100°C, de préférence de 20°C à 80°C.

Par « matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité » on entend au sens de la présente invention tout matériau susceptible d'être mis en œuvre pour cet usage, et notamment : les bases bitume, les compositions bitume/polymère, les compositions de bitume

additivées, les brais, les solutions mères bitume-polymère, les liants clairs, les solutions mères liant clair-polymère, les mélanges de ces matériaux en toutes proportions.

Par « matériau solide à température ambiante », on entend un matériau présentant un aspect solide à température ambiante quelles que soient les conditions de transport et/ou de stockage.

5 Plus précisément, on entend par matériau solide à température ambiante, un matériau qui conserve son aspect solide tout au long du transport et/ou du stockage à température ambiante, c'est-à-dire un matériau qui ne flue pas à température ambiante sous son propre poids et de plus, qui ne flue pas lorsqu'il est soumis à des forces de pressions issues des conditions de transport et/ou de stockage.

10 Par « bitume solide à température ambiante », on entend un bitume présentant un aspect solide à température ambiante quelles que soient les conditions de transport et/ou de stockage. Plus précisément, on entend par bitume solide à température ambiante, un bitume qui conserve son aspect solide tout au long du transport et/ou du stockage à température ambiante, c'est-à-dire un bitume qui ne flue pas à température ambiante sous son propre poids et de plus, qui ne flue  
15 pas lorsqu'il est soumis à des forces de pressions issues des conditions de transport et/ou de stockage.

Par « couche de revêtement recouvrant tout en partie de la surface du cœur », on entend que la couche de revêtement recouvre au moins 90% de la surface du cœur, de préférence au moins 95% de la surface du cœur, plus préférentiellement au moins 99% de la surface du cœur.

20 L'expression « consiste essentiellement en » suivie d'une ou plusieurs caractéristiques, signifie que peuvent être inclus dans le procédé ou le matériau de l'invention, outre les composants ou étapes explicitement énumérés, des composants ou des étapes qui ne modifient pas significativement les propriétés et caractéristiques de l'invention.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des granules de matériau utilisable comme  
25 liant routier ou comme liant d'étanchéité, notamment de bitume, solide comprenant une couche de revêtement qui est résistante aux conditions climatiques et aux conditions de transport et/ou de stockage des liants routiers et/ou des liants d'étanchéité, en particulier qui est résistante aux conditions climatiques et aux conditions de transport et/ou de stockage du bitume routier solide, qui se casse facilement sous un effet de cisaillement mécanique, comme par exemple sous l'effet  
30 d'un cisaillement mécanique appliqué dans une cuve telle qu'un malaxeur ou un tambour-malaxeur lors de la fabrication d'enrobés.

Plus particulièrement, la couche de revêtement résiste au transport et/ou au stockage des liants routiers et/ou des liants d'étanchéité, en particulier du bitume, à température ambiante dans

des « Big Bags » tout en étant cassante sous l'effet d'un cisaillement mécanique. Elle permet ainsi la libération du cœur en bitume lors de la fabrication d'enrobés.

Le procédé :

5 Le procédé de l'invention est mis en œuvre au moyen d'un dispositif qui est représenté sur les figures 1 à 3 et qui est illustré par la production d'une composition de bitume. Toutefois, le procédé pourrait être mis en œuvre, avec de simples adaptations des paramètres, à d'autres compositions telles que des brais, des liants clairs, des solutions-mères ou des mélanges de telles compositions en toutes proportions.

10 Une partie du dispositif tel que décrit sur la figure 1 est décrit de façon très détaillée dans le brevet US 4 279 579. Différents modèles de ce dispositif sont disponibles commercialement auprès de la société Sandvik sous le nom commercial de Rotoform. Ce dispositif 1 comprend un réservoir 11 équipé de moyens de chauffage (non représentés), et de moyens d'agitation 13, permettant de porter le contenant du réservoir 11, une composition de bitume 2, à l'état fluide. En

15 fonction des additifs éventuellement présents dans la base bitume, la première composition 2 est portée à une température choisie pour éviter de dégrader lesdits additifs. Un canal ou plusieurs canaux d'injection 3 permet(tent) le transfert de la composition de bitume 2 fluide à l'intérieur du double tambour de pastillation 4. Comme cela est décrit dans le brevet US 4 279 579, l'injection de la composition de bitume 2 à l'intérieur du double tambour de pastillation 4 se fait, comme

20 représenté sur la figure 3, au travers de moyens d'admission 17 placés à une extrémité latérale 18 du tambour 4. De façon innovante, le dispositif de l'invention comprend en outre un réservoir 14 dans lequel est placée une composition d'additifs 15. Ce réservoir 14 est relié au canal d'injection 3 au travers d'un injecteur 16 et permet une injection de la composition d'additifs 15 dans la composition de bitume 2 au niveau du canal 3, situé en aval du réservoir 11 et en amont du

25 double tambour 4. En effet, certains additifs se dégradent lorsqu'ils sont stockés à chaud dans une composition de bitume et leur introduction dans le réservoir 11 entraînerait leur destruction avant que la composition de bitume 2 n'ait atteint le double tambour de pastillation 4. D'autres additifs décantent au stockage et conduisent à la formation d'une composition inhomogène. Aussi, la présence d'un réservoir d'additifs 14 équipé d'un injecteur 16 débouchant dans le canal

30 d'injection 3 permet de surmonter ces difficultés et d'introduire dans le tambour de pastillage 4 une composition de bitume 2, de composition suffisamment stable dans le temps et suffisamment homogène pour former les granules de la composition souhaitée. Le tambour de pastillage 4 comprend un tambour interne fixe ou stator 4B équipé de moyens de chauffage (non représentés) permettant de maintenir la composition 2, éventuellement additivée, à l'état fluide. Il comporte

un tambour externe rotatif 4A, les deux tambours étant équipés de fentes, de buses et d'orifices permettant la pastillation de gouttes de bitume 7 au travers du premier tambour fixe et des orifices 5 du tambour externe rotatif. Par exemple, comme représenté sur la figure 2, le premier tambour fixe 4B peut comprendre une fente longitudinale 5B et le second tambour rotatif 4A comporte des orifices 5A de taille sensiblement identique, alignés régulièrement, comme illustré dans le brevet US 4 279 579. D'autres arrangements des orifices des deux tambours sont possibles. Sous l'effet de la pression interne sensiblement homogène à l'intérieur du double tambour 4 du dispositif 1, lorsque les orifices 5B et 5A des deux tambours sont en regard l'un de l'autre, les gouttes 7 sont pastillées de façon régulière au travers desdits orifices 5 et présentent ainsi des tailles sensiblement homogènes. Les gouttes de bitume 7 sont déposées sur la face supérieure 6A d'une bande de roulement 6, horizontale, entraînée par les rouleaux 12A et 12B, et dont une extrémité est placée sous le double tambour 4. Les dimensions des orifices 5 du tambour externe rotatif permettent de contrôler la taille des gouttes de bitume 7. Par exemple les orifices 5A peuvent consister en des orifices sensiblement circulaires de diamètre 4 mm. La vitesse tangentielle  $V_T$  du double tambour 4 est parallèle à la bande de roulement 6 et de même sens que la vitesse  $V_R$  de la bande de roulement 6. La vitesse  $V_R$  de la bande de roulement 6 est adaptée pour permettre un dépôt des gouttes 7 régulier et à distance suffisante les unes des autres pour éviter une agglomération ou une coalescence des gouttes 7.  $V_R$  et  $V_T$  sont sensiblement identiques. Par exemple, une vitesse  $V_T = 3$  m/minute donne des résultats satisfaisants. La bande de roulement 6 est équipée d'un premier dispositif de conditionnement thermique 8 sur une première section S1 de sa longueur et d'un second dispositif de conditionnement thermique 9 sur une seconde section S2 de sa longueur. Le conditionnement permet le refroidissement progressif et la solidification des gouttes de bitume 7. Les moyens de conditionnement thermique peuvent consister en des buses 8, 9 de vaporisation d'un fluide, tel que de l'eau, sur la face inférieure 6B de la bande de roulement 6, à une température choisie. Par exemple, la section S1 sur une longueur de 5 m conditionne la bande de roulement 6 à la température ambiante (22-28°C), et la section S2, sur une longueur de 5 m également, refroidit la bande de roulement à 20°C ou à 15°C. Selon une variante, la bande de roulement 6 peut être équipée d'un plus grand nombre (par exemple 3, 4, 5, 6) de dispositifs de conditionnement thermique successifs de façon à contrôler la température de la bande de roulement 6, section par section, de façon plus fine. La bande de roulement 6 peut présenter toutes dimensions adaptées afin de permettre le dépôt et le refroidissement progressif des gouttes de bitume 7. Par exemple, la bande de roulement 6 peut présenter une longueur de 10 m et une largeur de 60 cm. Les dimensions de la bande de roulement 6 sont adaptées notamment en fonction des dimensions du double tambour 4 (largeur

du double tambour 4 notamment), des quantités de matière à traiter, du gradient de température souhaité. A l'extrémité de la bande de roulement opposée au double tambour 4, les gouttes de bitume 7 sont transférées vers des moyens de réception 10 qui peuvent consister par exemple en un dispositif de stockage, tel que des « big bags », un dispositif d'enrobage, ou une seconde bande de roulement permettant leur transfert vers un équipement de traitement tel qu'un équipement d'enrobage des gouttes de bitume 7. De préférence, les gouttes de bitume 7 sont transférées vers un dispositif d'enrobage (non représenté) tel qu'un dispositif d'enrobage par trempage, par pulvérisation ou tout autre dispositif adapté, en fonction de la composition d'enrobage choisie.

Les gouttes de bitume 7 sont préparées à partir d'une première composition comprenant au moins un matériau choisi parmi : une base bitume, un brai, un liant clair, leurs mélanges. De préférence ladite première composition comprend au moins une ou plusieurs bases bitume. Le procédé de l'invention peut comprendre après l'étape de dépôt des gouttes 7 sur la bande de roulement 6 et avant une étape éventuelle d'enrobage, une étape (iv') de refroidissement des gouttes 7 de la première composition 2. Ce refroidissement peut être fait par tout moyen connu de l'homme du métier tel que stockage à une température basse, soufflage d'air froid, ...

Le procédé de l'invention comprend en outre de façon optionnelle l'enrobage des gouttes par la seconde composition. Cet enrobage peut optionnellement être suivi d'un séchage des granules enrobés à une température allant de 20 à 60 °C, pendant une durée allant de 5 minutes à 5 heures, de préférence de 5 minutes à 2 heures.

De préférence, lors de la mise en œuvre du procédé de l'invention, le ratio en masse de la composition d'enrobage (seconde composition) par rapport à la masse de la première composition comprenant la base bitume, éventuellement additivée, formant le cœur est de 0,1 à 1, avantageusement de 0,2 à 0,9.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, la composition d'enrobage, ou seconde composition, comprend un ou plusieurs composés anti-agglomérant.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, la composition d'enrobage, ou seconde composition, comprend au moins un composé viscosifiant et au moins un composé anti-agglomérant.

Le composé viscosifiant et le composé anti-agglomérant sont tels que décrits ci-dessous.

Ces différents enrobages peuvent être utilisés quelle que soit la nature chimique de la première composition, ils sont particulièrement adaptés aux compositions de bitume. Le cas

échéant, l'homme du métier sait adapter la seconde composition d'enrobage en fonction de la nature de la première composition pour produire un résultat optimisé.

#### Les granules :

5 Selon l'invention, le matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, notamment le bitume, solide à température ambiante est conditionné sous une forme divisée, c'est-à-dire sous forme d'unités de petite taille, que l'on nomme granules ou particules, comportant un cœur à base de bitume ou de brai ou de liant clair, ou d'un mélange des ces composants (première composition) et optionnellement une enveloppe ou coque ou enrobage ou  
10 couche de revêtement ou revêtement (seconde composition).

De préférence, les granules de matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, notamment de bitume solide, selon l'invention peuvent avoir au sein d'une même population de granules, une ou plusieurs formes choisies parmi une forme cylindrique, sphérique ou ovoïde. La taille des granules est telle que la dimension moyenne la plus longue est de  
15 préférence de 2 à 10 mm, de préférence de 2 à 8 mm, de préférence de 3 à 7 mm, encore mieux de 3,5 à 6 mm. La taille des granules peut varier selon les dimensions des orifices du tambour rotatif employé. Généralement, tous les orifices du tambour rotatif sont de dimensions sensiblement identiques, toutefois, on peut prévoir de faire varier ces dimensions.

De préférence, les granules de matériau utilisable comme liant routier ou comme liant  
20 d'étanchéité, notamment de bitume, selon l'invention présentent un poids compris entre 0,1 g et 50 g, de préférence entre 0,2 g et 10 g, plus préférentiellement entre 0,2 g et 5 g.

#### **Première variante :**

Selon une première variante, les granules de matériau utilisable comme liant routier ou  
25 comme liant d'étanchéité, sont préparés à partir d'une première composition de bitume comprenant une ou plusieurs bases bitumes.

De préférence, les granules de bitume sont préparés à partir d'une première composition de bitume comprenant :

- une ou plusieurs bases bitumes,
- 30 - de 0,1% à 5% en masse, de préférence de 0,5% à 4% en masse, plus préférentiellement de 0,5% à 2,8% en masse, et encore plus préférentiellement de 0,5% à 2,5% en masse d'au moins un additif chimique,

les pourcentages étant en masse par rapport à la masse totale de base bitume.

La base bitume et l'additif chimique sont tels que décrits ci-dessous.



De préférence, les granules de bitume sont préparés à partir d'une première composition de bitume comprenant :

- une ou plusieurs bases bitumes,
- de 0,1% à 5% en masse, de préférence de 0,5% à 4% en masse, plus préférentiellement de 0,5% à 2,8% en masse, et encore plus préférentiellement de 0,5% à 2,5% en masse d'au moins un additif chimique et,
- de 0,5% à 20% en masse, de préférence de 2% à 20% en masse, plus préférentiellement de 4% à 15% en masse d'au moins un agent anti-agglomérant,

les pourcentages étant en masse par rapport à la masse totale de base bitume.

Selon un autre mode de réalisation préféré, les granules sont préparés à partir d'une première composition comprenant :

- une ou plusieurs bases bitume,
- entre 0,1% et 5% en masse, de préférence entre 0,5% et 4% en masse, plus préférentiellement entre 0,5% et 2,8% en masse, et encore plus préférentiellement entre 0,5% et 2,5% en masse d'au moins un additif chimique,
- et entre 0,05% et 15% en masse, de préférence entre 0,1% et 10% en masse, plus préférentiellement entre 0,5% et 6% en masse d'au moins un adjuvant polymère oléfinique,

les pourcentages étant en masse par rapport à la masse totale de base bitume.

Selon un autre mode de réalisation préféré, les granules sont préparés à partir d'une première composition comprenant :

- une ou plusieurs bases bitume,
- de 30 à 40% d'au moins un polymère,
- de 4 à 6% d'au moins un agent compatibilisant,
- de 3% à 15% d'au moins un agent anti-agglomérant,

les pourcentages étant en masse par rapport à la masse totale de la première composition.

De façon optionnelle, les granules de bitume sont préparés à partir d'une première composition de bitume routier et recouvertes d'une seconde composition comprenant au moins un agent anti-agglomérant. Ce type de granules présente une structure cœur/enveloppe, également appelée cœur/couche de revêtement.

Selon ce mode de réalisation, les granules comprennent, ou mieux sont essentiellement composés :

- d'un cœur préparé à partir d'une première composition,

- d'une couche de revêtement préparée à partir d'une seconde composition comprenant au moins un composé anti-agglomérant.

5 Les granules de bitume sont recouverts de l'anti-agglomérant selon tout procédé connu, par exemple selon le procédé décrit dans le document US 3 026 568.

Selon un troisième mode de réalisation, les granules de bitume sont préparés à partir d'une première composition de bitume routier et recouvertes d'une seconde composition comprenant au moins un agent anti-agglomérant et au moins un agent viscosifiant. Selon ce mode de réalisation, les granules comprennent, ou mieux sont essentiellement composés de :

- 10 - d'un cœur préparé à partir d'une première composition,  
- d'une couche de revêtement préparée à partir d'une seconde composition comprenant au moins un composé viscosifiant et au moins un composé anti-agglomérant.

Les différentes couches d'enrobage peuvent être combinées avec toutes les variantes des premières compositions.

15 Selon un mode de réalisation de l'invention, les granules de bitume solide peuvent comprendre en outre une ou plusieurs autres couches d'enrobage, à base d'anti-agglomérant recouvrant tout ou en partie la couche de revêtement du bitume solide selon l'invention.

Avantageusement, les différents modes de réalisation décrits ci-dessus pour les granules peuvent se combiner entre eux.

20

#### **Seconde variante :**

Selon une seconde variante, les granules de matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, sont préparés à partir d'une première composition comprenant au moins un brai.

25 Selon un premier mode de réalisation, les granules sont constitués d'une première composition à base de brai.

Selon un second mode de réalisation, les granules sont constitués d'une première composition à base de brai et d'au moins une base bitume.

30 Selon un premier mode de réalisation de cette seconde variante, la première composition comprend au moins un brai ayant une pénétrabilité à 25°C allant de 0 à 20 1/10 mm, une température de ramollissement bille et anneaux (TBA) allant de 115°C à 175°C, étant entendu que la pénétrabilité est mesurée selon la norme EN 1426 et que la TBA est mesurée selon la norme EN 1427.

Selon un second mode de réalisation de cette seconde variante, la première composition comprend :

- au moins un brai ayant une pénétrabilité à 25°C allant de 0 à 20 1/10 mm, une température de ramollissement bille et anneaux (TBA) allant de 115°C à 175°C, étant entendu que la pénétrabilité est mesurée selon la norme EN 1426 et que la TBA est mesurée selon la norme EN 1427,

- au moins une base bitume, et

- au moins un additif chimique choisi parmi un composé organique, une paraffine, un acide polyphosphorique et leurs mélanges.

De préférence, selon ce second mode de réalisation, la première composition comprend :

- au moins un brai ayant une pénétrabilité à 25°C allant de 0 à 20 1/10 mm, une température de ramollissement bille et anneaux (TBA) allant de 115°C à 175°C, étant entendu que la pénétrabilité est mesurée selon la norme EN 1426 et que la TBA est mesurée selon la norme EN 1427,

- au moins une base bitume, et

- de 0,1% à 5% en masse, de préférence, de 0,5% à 4% en masse, plus préférentiellement de 0,5% à 2,8% en masse, et encore plus préférentiellement de 0,5% à 2,5% en masse d'au moins un additif chimique choisi parmi un composé organique, une paraffine, un acide polyphosphorique et leurs mélanges,

les pourcentages étant en masse par rapport à la masse totale de la première composition.

Selon une première variante de ce second mode de réalisation, la première composition comprend :

- au moins un brai ayant une pénétrabilité à 25°C allant de 0 à 20 1/10 mm, une température de ramollissement bille et anneaux (TBA) allant de 115°C à 175°C, étant entendu que la pénétrabilité est mesurée selon la norme EN 1426 et que la TBA est mesurée selon la norme EN 1427,

- au moins une base bitume,

- de 0,1% à 5% en masse, de préférence, de 0,5% à 4% en masse, plus préférentiellement de 0,5% à 2,8% en masse, et encore plus préférentiellement de 0,5% à 2,5% en masse d'au moins un additif chimique choisi parmi un composé organique, une paraffine, un acide polyphosphorique et leurs mélanges, et

- de 0,5% à 20% en masse, de préférence, de 2% à 20% en masse, plus préférentiellement de 4% à 15% en masse d'au moins un agent anti-agglomérant,

les pourcentages étant en masse par rapport à la masse totale de la première composition.

Selon une seconde variante de ce second mode de réalisation, la première composition comprend :

- au moins un brai ayant une pénétrabilité à 25°C allant de 0 à 20 1/10 mm, une température de ramollissement bille et anneaux (TBA) allant de 115°C à 175°C, étant entendu  
5 que la pénétrabilité est mesurée selon la norme EN 1426 et que la TBA est mesurée selon la norme EN 1427,

- au moins une base bitume,

- de 0,1% à 5% en masse, de préférence, de 0,5% à 4% en masse, plus préférentiellement de 0,5% à 2,8% en masse, et encore plus préférentiellement de 0,5% à 2,5% en masse, voire de  
10 0,5 à 2,8% en masse d'au moins un additif chimique choisi parmi un composé organique, une paraffine, un acide polyphosphorique et leurs mélanges, et

- de 0,05% à 15% en masse, de préférence, de 0,1% à 10% en masse, plus préférentiellement de 0,5% à 6% en masse d'au moins un adjuvant polymère oléfinique,

les pourcentages étant en masse par rapport à la masse totale de la première composition.

15 Avantageusement l'invention concerne des granules de brai recouvertes sur au moins une partie de leur surface d'un anti-agglomérant tel que défini ci-dessous, de préférence sur l'ensemble de leur surface.

De préférence, la masse de l'anti-agglomérant recouvrant au moins une partie de la surface  
20 des granules de brai est comprise entre 0,2% et 10% en masse, de préférence entre 0,5% et 8% en masse, plus préférentiellement entre 0,5% et 5% par rapport à la masse totale du brai.

Avantageusement, la masse de l'anti-agglomérant recouvrant au moins une partie de la surface des granules de brai est d'environ 1% en masse par rapport à la masse totale du brai.

25 De préférence, la couche d'anti-agglomérant recouvrant les granules de brai selon l'invention est continue de façon à ce qu'au moins 90% de la surface desdites granules soit recouverte d'un anti-agglomérant, de préférence au moins 95%, plus préférentiellement au moins 99%.

### **Troisième variante :**

30 Selon une troisième variante, les granules de matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, sont préparés à partir d'une première composition comprenant au moins un liant clair.

Les liants bitumineux classiques, en raison de la présence d'asphaltènes, sont de couleur noire et sont donc difficilement colorables. Les revêtements colorés sont de plus en plus utilisés car ils permettent entre autres, d'améliorer la sécurité des usagers de la route en identifiant clairement les voies spécifiques telles que les voies piétonnes, les pistes cyclables, les voies de bus. Ils permettent aussi de matérialiser certaines zones de danger comme les entrées d'agglomération ou les virages dangereux. Les revêtements colorés favorisent la visibilité en condition de faible luminosité, par exemple la nuit ou dans des sites particuliers tels que les tunnels. Enfin, ils permettent tout simplement d'améliorer l'aspect esthétique de la voirie urbaine et peuvent être utilisés pour les places publiques, les cours d'immeubles et d'écoles, les trottoirs, les rues piétonnes, les allées de jardins et de parcs, les aires de parking et de repos.

Par conséquent, pour toutes les applications précitées, on préfère utiliser des liants clairs de synthèse, ne contenant pas d'asphaltènes et pouvant être colorés.

Selon cette variante, la première composition comprend au moins un liant clair.

Avantageusement, la première composition comprend au moins une base de liant clair et au moins un additif chimique choisi parmi un composé organique, une paraffine, un acide polyphosphorique et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la première composition comprend de 0,1% à 5% en masse, de préférence de 0,5% à 4% en masse, plus préférentiellement de 0,5% à 2,8% en masse, et encore plus préférentiellement de 0,5% à 2,5% en masse dudit additif chimique par rapport à la masse totale dudit liant clair additivé.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la première composition comprend

- au moins une base de liant clair,
- entre 5% et 30% en masse, de préférence entre 6% et 28% en masse, plus préférentiellement entre 7% et 26% en masse du ou des additif(s) chimique(s) par rapport à la masse totale de ladite base de liant clair.

Dans ce cas la première composition est dite de liant clair concentré.

Selon un mode de réalisation préféré, les granules sont préparés à partir d'une première composition comprenant :

- une ou plusieurs bases de liant clair,
- de 30 à 40% d'au moins un polymère,
- de 4 à 6% d'au moins un agent compatibilisant,
- de 3% à 15% d'au moins un agent anti-agglomérant,

les pourcentages étant en masse par rapport à la masse totale de la première composition.

On entend par liant clair solide à froid et sous forme divisée, un liant clair solide à température ambiante qui est conditionné sous une forme divisée, c'est-à-dire sous forme d'unités distinctes les unes des autres, que l'on nomme granules.

Le liant clair selon l'invention est désigné indifféremment dans la présente description  
5 « liant clair solide à froid et sous forme divisée » ou « liant clair additivé ».

De préférence, le liant clair est une composition utilisable en substitution des liants à base de bitume pour la préparation par exemple d'enrobé bitumineux coloré. Un liant clair est exempt d'asphaltènes et peut donc garder la teinte naturelle du granulat auquel il est mélangé ou être aisément coloré à l'aide de pigments.

10 Comme pour les granules dont la première composition comprend une base bitume, les granules préparés à partir d'une première composition comprenant au moins un liant clair peuvent être enrobés d'une couche de revêtement préparée à partir :

- d'une seconde composition comprenant au moins un composé anti-agglomérant, ou
- d'une seconde composition comprenant au moins un composé viscosifiant et au moins un  
15 composé anti-agglomérant,

### *La base bitume*

Avantageusement, le noyau ou cœur des granules de bitume solide selon l'invention est préparé à partir d'une première composition, qui est une composition de bitume routier, ladite  
20 première composition étant préparée en mettant en contact :

- une ou plusieurs bases bitumes, et
- éventuellement au moins un additif chimique.

Au sens de l'invention, les termes « bitume » et « bitume routier » sont utilisés, de manière équivalente et indépendamment l'un de l'autre. Par « bitume » ou « bitume routier », on entend  
25 toutes compositions bitumineuses constituées d'une ou de plusieurs bases bitumes et comprenant éventuellement un ou plusieurs additifs chimiques, lesdites compositions étant destinées à une application routière.

Parmi les bases bitumes utilisables selon l'invention, on peut citer tout d'abord les bitumes d'origine naturelle, ceux contenus dans des gisements de bitume naturel, d'asphalte naturel ou  
30 les sables bitumineux et les bitumes provenant du raffinage du pétrole brut. Les bases bitumes selon l'invention sont avantageusement choisies parmi les bases bitumes provenant du raffinage du pétrole brut. Les bases bitumes peuvent être choisies parmi les bases bitumes ou mélanges de bases bitumes provenant du raffinage du pétrole brut, en particulier des bases bitumes contenant

des asphaltènes ou des brais. Les bases bitumes peuvent être obtenues par des procédés conventionnels de fabrication des bases bitumes en raffinerie, en particulier par distillation directe et/ou distillation sous vide du pétrole. Ces bases bitumes peuvent être éventuellement viscoréduites et/ou désasphaltées et/ou rectifiées à l'air. Il est courant de procéder à la distillation sous vide des résidus atmosphériques provenant de la distillation atmosphérique de pétrole brut. Ce procédé de fabrication correspond, par conséquent, à la succession d'une distillation atmosphérique et d'une distillation sous vide, la charge alimentant la distillation sous vide correspondant aux résidus atmosphériques. Ces résidus sous vide issus de la tour de distillation sous vide peuvent être également utilisés comme bitumes. Il est également courant d'injecter de l'air dans une charge composée habituellement de distillats et de produits lourds provenant de la distillation sous vide de résidus atmosphériques provenant de la distillation du pétrole. Ce procédé permet d'obtenir une base soufflée, ou semi-soufflée ou oxydée ou rectifiée à l'air ou rectifiée partiellement à l'air.

Les différentes bases bitumes obtenues par les procédés de raffinage peuvent être combinées entre elles pour obtenir le meilleur compromis technique. La base bitume peut aussi être une base bitume de recyclage. Les bases bitumes peuvent être des bases bitumes de grade dur ou de grade mou.

Selon l'invention, pour les procédés conventionnels de fabrication des bases bitumes, on opère à des températures de fabrication comprises entre 100°C et 270°C, de préférence entre 100°C et 200°C, de préférence entre 140°C et 200°C, plus préférentiellement entre 140°C et 170°C, et sous agitation pendant une durée d'au moins 10 minutes, de préférence comprise entre 30 minutes et 10 heures, plus préférentiellement entre 1 heure et 6 heures. On entend par température de fabrication, la température de chauffage de la ou des bases bitumes avant mélange ainsi que la température de mélange. La température et la durée du chauffage varient selon la quantité de bitume utilisée et sont définies par la norme NF EN 12594.

Selon l'invention, les bitumes soufflés peuvent être 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, pendant des durées relativement longues typiquement comprises entre 30 minutes et 2 heures, en continu ou par lots. 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.

Préférentiellement, la base bitume mise en œuvre pour fabriquer les granules de l'invention présente une pénétrabilité à l'aiguille mesurée à 25°C selon la norme EN 1426 de 5 à 330 1/10 mm, de préférence de 20 à 220 1/10 mm.

De manière bien connue, la mesure dite de « pénétrabilité à l'aiguille » est réalisée au moyen d'un test normalisé NF EN 1426 à 25°C (P<sub>25</sub>). Cette caractéristique de pénétrabilité est exprimée en dixièmes de millimètre (dmm ou 1/10 mm). La pénétrabilité à l'aiguille, mesurée à 25°C, selon le test normalisé NF EN 1426, représente la mesure de la pénétration dans un échantillon de bitume, au bout d'un temps de 5 secondes, d'une aiguille dont le poids avec son support est de 100 g. La norme NF EN 1426 remplace la norme homologuée NF T 66-004 de décembre 1986 avec effet au 20 décembre 1999 (décision du Directeur Général d'AFNOR en date du 20 novembre 1999).

### *La base de liant clair*

On entend par base de liant clair, des compositions comprenant un agent plastifiant, par exemple une huile d'origine pétrolière ou d'origine végétale, un agent structurant, par exemple une résine hydrocarbonée, et un polymère. La composition des bases de liants clairs détermine certaines propriétés essentielles de ces liants, en particulier l'indice de plasticité, la viscosité du liant, ou la couleur qui doit être la plus claire possible.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la base de liant clair comprend :

- un agent plastifiant, par exemple une huile naturelle ou synthétique, dépourvue d'asphaltènes,
- un agent structurant, par exemple une résine hydrocarbonée ou végétale,
- un copolymère,
- les cas échéant, des agents dopants, ou dopes, ou dopes d'adhésivité.

Des compositions de liant clair sont décrites dans les demandes et brevets suivants et ces compositions de liant clair peuvent être mises en oeuvre comme base de liant clair dans la présente invention.

On peut utiliser comme base de liant clair un liant clair comprenant des huiles blanches hydrogénées comprenant au moins 60% de carbones paraffiniques (selon la méthode ASTM D2140), et une résine hydrocarbonée, le cas échéant en mélange avec des copolymères du type éthylène-acétate de vinyle (EVA) ou polyéthylène basse densité, par exemple du type EPDM (éthylène-propylène-diène-monomère), tel que décrit dans WO 01/53409.



On peut utiliser comme base de liant clair un liant clair comprenant une huile avec une teneur en naphthéniques entre 35% et 80% et une résine hydrocarbonée, comme décrit dans EP 1783174.

5 On peut utiliser comme base de liant clair un liant clair comprenant une huile synthétique, une résine et un polymère de type SBS ou SIS, comme décrit dans EP 1473327.

On peut utiliser comme base de liant clair un liant clair comprenant :

- au moins une huile d'origine pétrolière, de préférence une huile aromatique comprenant des extraits aromatiques de résidus de pétrole, obtenus par extraction ou désaromatisation de résidus de distillations de coupes pétrolières,

10 - au moins une résine d'origine végétale, de préférence choisie parmi les esters de colophanes, les esters du glycérol et de colophanes, les esters du pentaérythritol et de colophanes, pris seuls ou en mélange, et

- au moins un latex, de préférence choisi parmi les latex de polymères acryliques, les latex de caoutchouc naturel, les latex de caoutchouc synthétiques, pris seuls ou en mélange, comme  
15 décrit dans WO 2009/150519.

On peut utiliser comme base de liant clair un liant synthétique clair comprenant :

- au moins une huile d'origine végétale de préférence choisie parmi les huiles de colza, de tournesol, de soja, de lin, d'olive, de palme, de ricin, de bois, de maïs, de courge, de pépins de  
20 raisin, de jojoba, de sésame, de noix, de noisette, d'amande, de karité, de macadamia, de coton, de luzerne, de seigle, de carthame, d'arachide, de coco et de coprah, et leurs mélanges,

- au moins une résine d'origine pétrolière, de préférence choisie parmi les résines d'origine pétrolière hydrocarbonées issues de la copolymérisation de coupes pétrolières aromatiques, aliphatiques, cyclopentadiéniques prises seules ou en mélange et,

25 - au moins un polymère, de préférence choisi parmi les copolymères de styrène et de butadiène, les copolymères de styrène et d'isoprène, les terpolymères éthylène/propène/diène, les polychloroprènes, les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate de méthyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate de butyle, les terpolymères éthylène/acrylate de méthyle/méthacrylate de glycidyle, les terpolymères éthylène/acrylate de  
30 butyle/anhydride maléique, les polypropylènes atactiques, pris seuls ou en mélanges,

la quantité d'huile d'origine végétale dans le liant étant supérieure ou égale à 10% en masse et la quantité de polymère dans le liant étant inférieure ou égale à 15% en masse, comme décrit dans WO 2010/055491.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la base de liant clair comprend :

(i) un agent plastifiant constitué d'une huile contenant une teneur totale en composés paraffiniques, mesurée selon la méthode ASTM D2140, d'au moins 50%, de préférence d'au moins 60% en poids, plus préférentiellement comprise entre 50% et 90%, de préférence entre 60% et 80%, et

(ii) un copolymère à base de motifs diène conjugué et de motifs hydrocarbure monovinyl aromatique, par exemple à base de motif butadiène et de motifs styrène.

De préférence, l'huile est une huile synthétique issue des coupes d'unité de désasphaltage (ou « huile DAO »).

De préférence, l'huile contient une teneur totale en composés paraffiniques supérieure ou égale à 50%, de préférence supérieure ou égale à 60% en poids, et une teneur totale en composés naphténiqes inférieure ou égale à 25% en poids, mesurée selon la méthode ASTM D2140.

De préférence, l'huile contient une teneur totale en composés paraffiniques supérieure ou égale à 50%, de préférence supérieure ou égale à 60% en poids, une teneur totale en composés naphténiqes inférieure ou égale à 25% en poids, et une teneur totale en composés aromatiques inférieure ou égale à 25% en poids, mesurée selon la méthode ASTM D2140.

Par exemple, l'huile contient une teneur totale en composés paraffiniques, mesurée selon la méthode ASTM D2140, comprise entre 50% et 90%, de préférence entre 60% et 80% en poids, une teneur totale en composés naphténiqes comprise entre 5% et 25% en poids, et une teneur totale en composés aromatiques comprise entre 5% et 25% en poids.

De préférence, l'huile a un point d'aniline, mesuré selon la norme ISO2977 : 1997, supérieur ou égal à 80°C, de préférence supérieur ou égal à 90 °C, par exemple supérieur à 100°C.

De préférence, la base de liant clair comprend de préférence (i) de 40 à 80% en poids d'agent plastifiant, (ii) de 20 à 50% en poids de résine, (iii) de 1 à 7% en poids de copolymère ; et, (iv) éventuellement de 0,05% à 0,5% en poids de dope d'adhésivité, par exemple d'amine, par rapport au poids de base de liant clair.

Avantageusement, la base de liant clair comprend de préférence (i) de 40 à 80% en poids d'agent plastifiant, (ii) de 20 à 50% en poids de résine, (iii) de 1 à 7% en poids de copolymère ;

et, (iv) de 0,05% à 0,5% en poids de dope d'adhésivité, par exemple d'amine, par rapport au poids de base de liant clair.

Avantageusement, la base de liant clair comprend également (i) de 45% à 70% en poids d'agent plastifiant, (ii) de 25 à 50% en poids de résine, (iii) de 1% à 7% en poids de copolymère ; et, (iv) éventuellement de 0,1% et 0,3% en poids de dope d'adhésivité, par rapport au poids total de base de liant clair.

De préférence, la base de liant clair consiste essentiellement en (i) de 40 à 80% en poids d'agent plastifiant, (ii) de 20 à 50% en poids de résine, (iii) de 1 à 7% en poids de copolymère, par rapport au poids total de base de liant clair.

Avantageusement, la base de liant clair consiste essentiellement en (i) de 40 à 80% en poids d'agent plastifiant, (ii) de 20 à 50% en poids de résine, (iii) de 1 à 7% en poids de copolymère et (iv) de 0,05% à 0,5% en poids de dope d'adhésivité, par rapport au poids total de base de liant clair.

Avantageusement, la base de liant clair consiste essentiellement également en (i) de 45% à 70% en poids d'agent plastifiant, (ii) de 25 à 50% en poids de résine (iii) de 1% à 7% en poids de copolymère ; et, (iv) de 0,1% à 0,3% en poids de dope d'adhésivité, par rapport au poids total de base de liant clair.

De préférence, le copolymère est un copolymère à base de motifs de styrène et de butadiène qui comprend une teneur pondérale en butadiène 1-2 allant de 5 à 70%.

De préférence, le copolymère est avantageusement un copolymère à base de motifs de styrène et de butadiène qui comprend une teneur pondérale en butadiène 1-2 allant de 5 à 70% et une teneur pondérale en groupement 1,2-vinyle comprise entre 10 et 40%.

Par exemple, ledit copolymère à base de motifs de styrène et de butadiène a une masse moléculaire moyenne en masse comprise entre 10 000 et 500 000, de préférence entre 50 000 et 200 000, et plus préférentiellement entre 50 000 et 150 000 daltons. De préférence, on utilisera un copolymère bloc styrène/butadiène ou bloc styrène/butadiène/styrène.

Les liants clairs selon l'invention sont avantageusement caractérisés en ce qu'ils présentent un indice de couleur inférieur ou égal à 4, de préférence inférieur ou égal à 3, tel que déterminé selon l'échelle ASTM DH4.

En outre, ils peuvent avantageusement présenter une température de ramollissement Température Bille-Anneau déterminée selon la norme NF EN1427 comprise entre 55°C et 90°C.

De préférence, le liant clair utilisable selon l'invention a une pénétrabilité à 25°C, mesurée selon la norme NF EN 1426, comprise entre 10 et 220 1/10 mm, de préférence entre 30 et 100 1/10 mm, plus préférentiellement entre 40 et 80 1/10 mm. L'homme du métier peut moduler la pénétrabilité du liant clair utilisable dans l'invention notamment en choisissant judicieusement le rapport en poids [agent structurant/agent plastifiant] dans la composition de la base de liant clair. En effet, il est connu qu'une augmentation de ce rapport permet de diminuer la pénétrabilité à 25°C.

Les bases de liants clairs mises en œuvre dans l'invention peuvent être préparées par exemple selon le procédé suivant comprenant les étapes de :

- (i) mélange de l'agent plastifiant, par exemple l'huile DAO, et chauffage à une température comprise entre 140-200°C, par exemple de 10 minutes à 30 minutes,
- (ii) ajout de l'agent structurant, par exemple la résine hydrocarbonée, mélange et chauffage à une température comprise entre 140-200°C, par exemple de 30 minutes à 2 heures,
- (iii) ajout du ou des polymères, par exemple le SBS, mélange et chauffage à une température comprise entre 140-200°C, par exemple, de 90 minutes à 3 heures, de préférence de 90 minutes à 2 heures 30,
- (iv) ajout éventuel d'un dope d'adhésivité, mélange et chauffage à une température comprise entre 140-200°C, par exemple, de 5 minutes à 20 minutes.

L'ordre des étapes (i) à (iv) peut être modifié.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les granules de liant clair comprennent en outre au moins un agent colorant tel que décrit ci-dessus, comme par exemple un pigment.

Dans ces modes de réalisations, l'anti-agglomérant et/ou l'agent colorant sera choisi par l'homme du métier en fonction de la couleur du liant clair désiré.

*Le brai*

Selon le dictionnaire français, on entend par « brai », un résidu de distillation des goudrons de pétrole, de pétrole, de houille, de bois ou d'autres molécules organiques.

L'invention porte ici sur les résidus de distillation du pétrole, également appelés « brai de pétrole ».

Au sens de l'invention, on utilisera indépendamment l'un de l'autre, les termes « brai », « brai de pétrole » et « brai de désasphaltage ».

Les brais peuvent être obtenus par des procédés conventionnels de fabrication en raffinerie. Le procédé de fabrication correspond à la succession d'une distillation atmosphérique et d'une distillation sous vide. Dans un premier temps, le pétrole brut est soumis à une distillation à pression atmosphérique, qui conduit à l'obtention d'une phase gazeuse, de différents distillats et d'un résidu de distillat atmosphérique. Puis, le résidu de la distillation atmosphérique est soumis lui-même à une distillation sous pression réduite, appelée distillation sous vide, qui permet de séparer un gazole lourd, diverses coupes de distillats et un résidu de distillation sous vide. Ce résidu de distillation sous vide contient du « brai de pétrole » en concentration variable.

Il est possible d'obtenir le « brai de pétrole » selon deux procédés :

1<sup>ère</sup> procédé :

Le résidu de distillation sous vide est soumis à une opération de désalphaltage par addition d'un solvant approprié, tel que le propane, qui permet ainsi de précipiter le brai et de le séparer des fractions légères telles que l'huile désasphaltée.

2<sup>nd</sup> procédé :

Le résidu de distillation sous vide est soumis à une extraction au solvant, et plus précisément au furfural. Cet aldéhyde hétérocyclique présente la particularité de solubiliser sélectivement les composés aromatiques et polycycliques. Ce procédé permet ainsi d'éliminer les extraits aromatiques et de récupérer le « brai de pétrole ».

Selon un mode de réalisation, le brai est un brai oxydé.

De préférence, le brai oxydé selon l'invention est obtenu par oxydation d'un mélange comprenant du brai et un diluant, tel qu'une essence légère, également appelé « fluxant » soumis

à une opération d'oxydation dans une tour de soufflage en présence d'un catalyseur, à une température fixée et à une pression donnée.

5 Par exemple, les brais oxydés peuvent être fabriqués dans une unité de soufflage, en faisant passer un flux d'air et/ou d'oxygène à travers un brai de départ. Cette opération peut être menée en présence d'un catalyseur d'oxydation, par exemple de l'acide phosphorique. Généralement, l'oxydation est réalisée à des températures élevées, de l'ordre de 200 à 300°C, pendant des durées relativement longues typiquement comprises entre 30 minutes et 2 heures, en continu ou par lots. La durée et la température d'oxydation sont ajustées en fonction des propriétés visées  
10 pour le brai oxydé et en fonction de la qualité du brai de départ.

Les qualités mécaniques des brais sont généralement appréciées en déterminant une série de caractéristiques mécaniques par des essais normalisés, dont les plus utilisés sont la pénétrabilité à l'aiguille exprimée en 1/10 mm et le point de ramollissement déterminée par  
15 l'essai bille et anneau, encore appelée température de ramollissement bille et anneau (TBA).

Selon un mode de réalisation de l'invention, le brai présente une pénétrabilité à l'aiguille à 25°C de 0 à 20 1/10 mm, de préférence de 0 à 15 1/10 mm, plus préférentiellement de 0 à 10 1/10 mm, étant entendu que la pénétrabilité est mesurée selon la norme EN 1426.

20

Selon un mode de réalisation de l'invention, le brai présente un point de ramollissement compris entre 115°C et 175°C. Parmi des exemples de brais utilisés dans l'invention, il y a des brais présentant respectivement un point de ramollissement compris entre 115°C et 125°C, entre 135 et 145°C ou encore entre 165 et 175°C.

25

### ***L'agent plastifiant***

Par « agent plastifiant », on entend au sens de l'invention, un constituant chimique permettant de fluidifier et de réduire la viscosité et le module du liant obtenu.

30 Dans un mode de réalisation de l'invention, l'agent plastifiant est choisi parmi les huiles d'origine pétrolière, les huiles d'origine végétale et leur mélange.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les huiles d'origine végétale sont choisies parmi les huiles de colza, de tournesol, de soja, de lin, d'olive, de palme, de ricin, de

bois, de maïs, de courge, de pépins de raisin, de jojoba, de sésame, de noix, de noisette, d'amande, de karité, de macadamia, de coton, de luzerne, de seigle, de carthame, d'arachide, de coco et de coprah, et leurs mélanges.

De préférence, les huiles d'origine végétale sont choisies parmi les huiles de colza, de tournesol, de lin, de coco, de soja, et leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les huiles d'origine pétrolière sont choisies parmi les huiles aromatiques ou les huiles d'origine synthétique.

De préférence, les huiles aromatiques comprennent des extraits aromatiques de résidus de pétrole, obtenus par extraction ou désaromatisation de résidus de distillations de coupes pétrolières.

Plus préférentiellement, les huiles aromatiques ont une teneur en composés aromatiques comprise entre 30 et 95% en poids, avantageusement comprise entre 50 et 90% en poids, plus avantageusement comprise entre 60 et 85% en poids (méthode SARA : Saturés/Aromatiques/Résines/Asphaltènes).

Plus préférentiellement, les huiles aromatiques ont une teneur en composés saturés comprise entre 1 et 20% en poids, avantageusement comprise entre 3 et 15% en poids, plus avantageusement comprise entre 5 et 10% en poids (méthode SARA : Saturés/Aromatiques/Résines/Asphaltènes).

Plus préférentiellement, les huiles aromatiques ont une teneur en composés résiniques comprise entre 1 et 10% en poids, avantageusement comprise entre 3 et 5% en poids, (méthode SARA : Saturés/Aromatiques/Résines/Asphaltènes).

Dans un mode préféré de réalisation de l'invention, les huiles d'origine synthétique sont issues des coupes de désasphaltage de distillation sous pression réduite (résidu sous vide, RSV) de pétrole brut (ci-après dénommée « huile DAO »).

En particulier, dans un mode de réalisation préféré, l'agent plastifiant est constitué uniquement d'une huile DAO.

Les teneurs en composés paraffiniques, naphéniques et aromatiques mentionnées dans la présente demande sont déterminées selon la norme ASTM D2140, en % poids par rapport au poids de l'huile.

Dans un mode de réalisation spécifique, l'agent plastifiant est une huile, par exemple une huile DAO, contenant une teneur totale en composés paraffiniques d'au moins 50% en poids, de préférence d'au moins 60% en poids, par exemple comprise entre 50% et 90%, de préférence entre 60% et 90%, plus préférentiellement entre 50% et 80% et en particulier compris  
5 entre 55% et 70% ou en particulier compris entre 60% et 75%.

Dans un mode de réalisation plus spécifique, l'agent plastifiant est une huile, par exemple une huile DAO, contenant en outre une teneur totale en composés naphténiques qui n'excède pas 25%, par exemple comprise entre 5% et 25%, et en particulier compris entre 10% et 25%.

Dans un mode de réalisation plus spécifique, l'agent plastifiant est une huile, par exemple  
10 une huile DAO, contenant en outre une teneur totale en aromatiques qui n'excède pas 25%, par exemple comprise entre 5% et 25%, et en particulier compris entre 8% et 18%.

Dans un mode particulièrement préféré, l'agent plastifiant est une huile, par exemple une huile DAO, comprenant les teneurs respectives :

- (i) une teneur totale en composés paraffiniques compris entre 50% et 90% ;
- 15 (ii) une teneur totale en composés naphténiques compris entre 5% et 25%, par exemple entre 15% et 25% ; et
- (iii) une teneur totale en composés aromatiques compris entre 5% et 25%, par exemple entre 10% et 15%.

Dans un mode plus particulièrement préféré, l'agent plastifiant est une huile, par exemple  
20 une huile DAO, comprenant les teneurs respectives :

- (i) une teneur totale en composés paraffiniques compris entre 60% et 75% ;
- (ii) une teneur totale en composés naphténiques compris entre 5% et 25%, par exemple entre 15% et 25% ; et
- 25 (iii) une teneur totale en composés aromatiques compris entre 5% et 25%, par exemple entre 10% et 15%.

Des huiles répondant aux caractéristiques ci-dessus et utilisables pour la préparation du liant clair selon l'invention sont obtenues par les procédés de désasphaltage des résidus sous vide (RSV) issus du raffinage du pétrole, par exemple par un désasphaltage à l'aide d'un solvant en C3 à C6, de préférence au propane. Ces procédés de désasphaltages sont bien connus de  
30 l'homme du métier et sont décrits par exemple dans Lee et al 2014, Fuel Processing Technology



119 : 204-210 : Les résidus issus de la distillation sous vide (RSV) sont séparés selon leur poids moléculaire en présence de solvant C3 à C6 (par exemple le propane). L'huile dite DAO (« deasphalted oil ») ainsi obtenue est riche en paraffine, présente une très faible teneur en asphaltènes, a une température d'évaporation comprise entre 440°C et 750°C, et une gravité API bien supérieure à celle des résidus sous vide.

Les teneurs respectives en composés paraffiniques, naphténiques et aromatiques dépendent dans une certaine mesure de la nature du pétrole brut à l'origine de l'huile DAO et du processus de raffinage utilisé. L'homme du métier sait déterminer les teneurs respectives en composés paraffiniques, naphténiques et aromatiques d'une huile DAO par exemple à l'aide de la méthode de fractionnement SARA également décrite dans Lee et al 2014, Fuel Processing Technology 119 : 204-210 et ainsi sélectionner l'huile DAO approprié pour la préparation du liant clair selon l'invention.

Dans un mode de réalisation, la quantité d'agent plastifiant mise en œuvre dans le procédé de préparation de la base de liant clair est de 40% à 80%, de préférence de 45% à 70% en poids par rapport au poids total de base de liant clair.

### *L'agent structurant*

Par « agent structurant », on entend tout constituant chimique conférant des propriétés mécaniques et une cohésivité satisfaisante audit liant.

L'agent structurant utilisé dans le cadre de l'invention, est une résine, de préférence choisie parmi les résines d'origine pétrolière hydrocarbonée, par exemple issue de la copolymérisation de coupes pétrolières aromatiques, aliphatiques, cyclopentadiéniques, prises seules ou en mélange, de préférence issues de couples pétrolières aromatiques. Par exemple, il peut s'agir d'une résine thermoplastique polycycloaliphatique, par exemple du type homopolymères de cyclopentadiène hydrogénés, à faible masse moléculaire.

Plus particulièrement, la résine hydrocarbonée du type des cyclopentanes a un point de ramollissement (ou température Bille-Anneau, TBA, selon la norme NF T 66-008) supérieur à 125°C, et un indice de couleur Gardner (selon la norme NF T 20-030) égal au maximum à 1.

D'autres exemples de résines utilisables comme agent structurant incluent, sans être limitatifs, les résines d'origine végétales obtenues à partir de végétaux et/ou de plantes. Elles peuvent être dites de récolte, c'est-à-dire récoltées à partir du végétal vivant. Elles peuvent être

utilisées telles quelles, on parle alors de résines naturelles ou être transformées chimiquement, on parle alors de résines naturelles modifiées.

Parmi les résines de récolte, on trouve les résines accroïdes, le dammar, les colophanes naturelles, les colophanes modifiées, les esters de colophane et les résinates métalliques. Celles-ci peuvent être prises seules ou en mélange.

Parmi les colophanes naturelles, on peut citer les colophanes de gemme et de bois, en particulier de pin, et/ou de tall oil. Ces colophanes naturelles peuvent être prises seules ou en mélange.

Parmi les colophanes modifiées, on peut citer les colophanes hydrogénées, les colophanes dismutées, les colophanes polymérisées et/ou les colophanes maléisées. Ces colophanes naturelles modifiées peuvent être prises seules ou en mélange, et subir un ou plusieurs traitements de dismutation, polymérisation et/ou maléisation.

Parmi les esters de colophanes, on peut citer les esters méthyliques de colophanes naturelles, les esters méthyliques de colophanes hydrogénées, les esters du glycérol et de colophanes naturelles, les esters du glycérol et de colophanes hydrogénées, les esters du glycérol et de colophanes dismutées, les esters du glycérol et de colophanes polymérisées, les esters du glycérol et de colophanes maléisées, les esters du pentaérythritol et de colophanes naturelles et les esters du pentaérythritol et de colophanes hydrogénées. Ces esters de colophanes peuvent être pris seuls ou en mélange et provenir de colophanes ayant subi un ou plusieurs traitement(s) de dismutation, polymérisation et/ou maléisation.

Les esters du pentaérythritol et de colophanes naturelles et les esters du pentaérythritol et de colophanes hydrogénées sont les esters de colophanes préférés.

Parmi les résinates métalliques, on peut citer les carboxylates métalliques, par exemple de Ca, Zn, Mg, Ba, Pb, Co, obtenus à partir de colophanes naturelles ou de colophanes modifiées. On préfère les résinates de calcium, les résinates de zinc, les résinates mixtes calcium/zinc, pris seuls ou en mélange.

Le rapport en poids entre l'agent structurant et l'agent plastifiant mis en œuvre pour la préparation du liant clair selon l'invention, est compris en général, de 0,3 à 1,5, par exemple de 0,5 à 1.

Dans un mode de réalisation spécifique, la quantité d'agent structurant mise en œuvre dans le procédé de préparation de la base de liant clair est de 25 à 50% en poids par rapport au poids total de base de liant clair.

*Le polymère*

Le polymère mis en œuvre dans le procédé de préparation de la première composition est un copolymère à base de motifs diène conjugué et de motifs hydrocarbure monovinyl aromatique. Le diène conjugué est choisi de préférence parmi ceux comportant de 4 à 8 atomes  
5 de carbone par monomère, par exemple le butadiène, le 2-méthyl-1,3-butadiène (isoprène), le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène et le 1,2-hexadiène, chloroprène, butadiène carboxylé, isoprène carboxylé, en particulier le butadiène et l'isoprène, et leurs mélanges.

L'hydrocarbure monovinyl aromatique est choisi de préférence parmi le styrène, l'o-méthyl styrène, le p-méthyl styrène, le p-tert-butylstyrène, le 2,3 diméthyl- styrène, Pa- méthyl styrène,  
10 le vinyl naphtalène, le vinyl toluène, le vinyl xylène, et analogues ou leurs mélanges, en particulier le styrène.

Plus particulièrement, le polymère consiste en un ou plusieurs copolymères choisis parmi les copolymères séquencés, de styrène et de butadiène, de styrène et d'isoprène, de styrène et de chloroprène, de styrène et de butadiène carboxylé ou encore de styrène et d'isoprène carboxylé.  
15 Un copolymère préféré est un copolymère à base de motifs butadiène et de motifs styrène tel que le copolymère bloc styrène/butadiène SB ou le copolymère bloc styrène/butadiène/styrène SBS.

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

Le copolymère de styrène et de diène conjugué, en particulier le copolymère de styrène et de butadiène, possède avantageusement une teneur pondérale en butadiène (1-2 et 1-4) allant de 50 à 95%. Le copolymère de styrène et de diène conjugué, en particulier le copolymère de styrène et de butadiène, possède avantageusement une teneur pondérale en butadiène 1-2 allant de 5 à 70%, de préférence de 5 à 50%. Les motifs butadiène 1-2 sont les motifs qui résultent de  
20 la polymérisation via l'addition 1-2 des motifs butadiène.

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

Dans un mode de réalisation spécifique, la quantité totale de polymère mis en œuvre dans le procédé de l'invention est de 0,5 à 20% en masse, de préférence de 1 à 10%, de préférence de 1 à 7%, par exemple de 2% à 5% par rapport à la masse totale de base de base bitume, ou de liant clair.

- 5 Dans un autre mode de réalisation spécifique, la quantité totale de polymère mis en œuvre dans le procédé de l'invention est de 20% à 50% en masse, par rapport à la masse totale de base bitume, ou par rapport à la masse totale de base de liant clair.

10 Dans ce cas, la première composition est dite solution-mère de composition bitume/polymère ou solution-mère de composition liant clair/polymère. Elle est destinée à être transportée et stockée sous forme concentrée, puis diluée avec la quantité voulue de base bitume ou de base de liant clair juste avant son utilisation comme liant routier ou comme liant de revêtement. On peut, selon l'invention, former des granules de solution-mère de bitume ou de liant clair, de façon à faciliter leur transport et leur stockage à chaud ainsi que leur manipulation.

15 Selon une variante de l'invention, le polymère est choisi parmi les polymères micronisés. De préférence, selon cette variante le polymère présente des particules de diamètre allant de 250 à 1000  $\mu\text{m}$ , de préférence de diamètre allant de 400 à 600  $\mu\text{m}$ .

### *Agent compatibilisant*

De préférence l'agent compatibilisant est choisi parmi les cires, par exemples les cires animales, les cires végétales, les cires minérales et leurs mélanges.

- 20 Les cires animales et végétales sont principalement composées de mélanges de dérivés d'acides gras (esters d'acides gras) tandis que les cires minérales sont des dérivés paraffiniques.

### *Les dopes d'adhésivité*

25 Pour améliorer l'affinité réciproque entre le liant et les granulats et en assurer la pérennité, des dopes d'adhésivité peuvent également être utilisés dans la première composition, en mélange avec les autres composants, notamment le liant clair, ou la base bitume ou le brai. Il s'agit par exemple de composés tensioactifs azotés dérivés des acides gras (amines, polyamines, alkyl-polyamineetc ...).

Lorsqu'ils sont ajoutés à la première composition, les dopes d'adhésivité représentent en général entre 0,05% et 0,5% en poids par rapport au poids de liant clair ou de base bitume ou de

brai. Par exemple, dans un mode de réalisation spécifique, on ajoutera de 0,05% à 0,5% d'amine, de préférence de 0,1% à 0,3% d'amine par rapport à la masse totale de base de liant clair ou de base bitume ou de brai.

### *Les agents colorants*

5 Le liant synthétique clair peut également comprendre un ou plusieurs agents colorants, tels que des pigments minéraux ou des colorants organiques. Les pigments sont sélectionnés suivant la teinte, la couleur souhaitée pour le revêtement. On utilisera par exemple des oxydes métalliques tels que des oxydes de fer, des oxydes de chrome, des oxydes de cobalt, des oxydes de titane pour obtenir les couleurs rouge, jaune, gris, vert bleu ou blanc. Les pigments peuvent  
10 être ajoutés, indifféremment dans le liant clair ou dans l'enrobé (en mélange avec les granulats par exemple) ou dans une émulsion du liant clair.

### *L'additif chimique*

15 La base bitume ou le liant clair ou le mélange de base bitume et de brai peut en outre comprendre au moins un additif chimique choisi parmi : un composé organique, une paraffine, un acide polyphosphorique et leurs mélanges.

En particulier, lorsque le matériau solide comprend au moins un additif chimique, celui-ci est en quantité adaptée pour que sa pénétrabilité soit de préférence de 5 à 50 l/10mm et/ou que la température de ramollissement bille et anneau (TBA) soit, de préférence, supérieure ou égale à  
20 60°C, étant entendu que la pénétrabilité est mesurée à 25°C selon la norme EN 1426 et la TBA selon la norme EN 1427.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, l'additif chimique est un composé organique. Avantageusement, le composé organique présente une masse molaire inférieure ou égale à 2000 g/mol<sup>-1</sup>, de préférence une masse molaire inférieure ou égale à 1000 g/mol<sup>-1</sup>.

25 Dans ce premier mode de réalisation, selon une première variante, le composé organique est un composé de formule générale (I) :



dans laquelle :

- Ar1 et Ar2 représentent indépendamment l'un de l'autre un noyau benzène ou un  
30 système de noyaux aromatiques condensés de 6 à 20 atomes de carbones, substitués par au moins un groupe hydroxyle, et

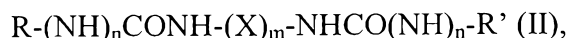
- R représente un radical divalent éventuellement substitué, dont la chaîne principale comprend de 6 à 20 atomes de carbone et au moins un groupe choisi parmi les fonctions amide, ester, hydrazide, urée, carbamate, anhydride.

De préférence, Ar1 et/ou Ar2 sont substitués par au moins un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone, avantageusement en une ou des positions *ortho* par rapport au(x) groupe(s) hydroxyle(s), plus préférentiellement Ar1 et Ar2 sont des groupes 3,5-dialkyl-4-hydroxyphényle, avantageusement des groupes 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle.

De préférence, R est en position *para* par rapport à un groupe hydroxyle de Ar1 et/ou Ar2.

Avantageusement, le composé de formule (I) est le 2',3-bis[(3-[3, 5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyl)]propionohydrazide.

Selon une seconde variante de ce premier mode de réalisation, le composé organique est un composé de formule générale (II) :



dans laquelle,

- les groupements R et R', identiques ou différents, contiennent une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, linéaire, ramifiée ou cyclique, comprenant de 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substituée, et comprenant éventuellement des hétéroatomes, des cycles et/ou des hétérocycles ;

- le groupement X contient une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire, cyclique ou ramifiée, comprenant de 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substituée, et comprenant éventuellement des hétéroatomes, des cycles et/ou des hétérocycles ;

- n et m sont des entiers ayant une valeur de 0 ou 1 indépendamment l'un de l'autre.

Selon cette variante, lorsque l'entier m a une valeur de 0, alors les groupements R-(NH)<sub>n</sub>CONH et NHCO(NH)<sub>n</sub>-R' sont liés de façon covalente par une liaison hydrazide CONH-NHCO. Le groupement R, ou le groupement R', comprend alors au moins un groupement choisi parmi : une chaîne hydrocarbonée d'au moins 4 atomes de carbone, un cycle aliphatique de 3 à 8 atomes, un système polycyclique condensé aliphatique, partiellement aromatique ou entièrement aromatique, chaque cycle comprenant 5 ou 6 atomes.

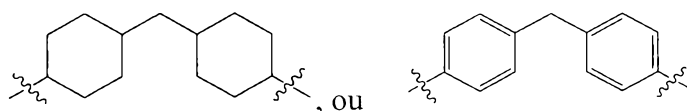
Toujours selon cette variante, lorsque l'entier m a une valeur de 1, alors le groupement R, le groupement R' et/ou le groupement X, comprend au moins un groupement choisi parmi : une chaîne hydrocarbonée d'au moins 4 atomes de carbone, un cycle aliphatique de 3 à 8 atomes, un système polycyclique condensé aliphatique, partiellement aromatique ou entièrement aromatique, chaque cycle comprenant 5 ou 6 atomes.

De préférence, le groupement R et/ou R' comprend une chaîne hydrocarbonée aliphatique de 4 à 22 atomes de carbone, notamment, choisie parmi les groupements  $C_4H_9$ ,  $C_5H_{11}$ ,  $C_9H_{19}$ ,  $C_{11}H_{23}$ ,  $C_{12}H_{25}$ ,  $C_{17}H_{35}$ ,  $C_{18}H_{37}$ ,  $C_{21}H_{43}$ ,  $C_{22}H_{45}$ .

De préférence, le groupement X représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée  
5 comprenant de 1 à 22 atomes de carbone. De préférence, le groupement X est choisi parmi les groupements  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ .

De préférence, le groupement X peut aussi être un groupement cyclohexyl ou un groupement phényl, les radicaux  $R-(NH)_nCONH-$  et  $NHCO(NH)_n-R'$  peuvent alors être en position ortho, méta ou para. Par ailleurs, les radicaux  $R-(NH)_nCONH-$  et  $NHCO(NH)_n-R'$  peuvent  
10 être en position cis ou trans l'un par rapport à l'autre. De plus, lorsque le radical X est cyclique, ce cycle peut être substitué par d'autres groupements que les deux groupements principaux  $R-(NH)_nCONH-$  et  $-NHCO(NH)_n-R'$ .

De préférence, le groupement X comprend deux cycles de 6 carbones reliés par un groupement  $CH_2$ , ces cycles étant aliphatiques ou aromatiques. Dans ce cas, le groupement X est un  
15 groupement comportant deux cycles aliphatiques reliés par un groupement  $CH_2$  éventuellement substitué comme par exemple :



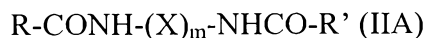
Avantageusement, selon cette variante, le composé organique est un composé de formule générale (II) choisi parmi les dérivés hydrazides tels que les composés  $C_5H_{11}-CONH-NHCO-C_5H_{11}$ ,  $C_9H_{19}-CONH-NHCO-C_9H_{19}$ ,  $C_{11}H_{23}-CONH-NHCO-C_{11}H_{23}$ ,  $C_{17}H_{35}-CONH-NHCO-C_{17}H_{35}$ , ou  $C_{21}H_{43}-CONH-NHCO-C_{21}H_{43}$ ; les diamides telles que la N,N'-éthylènedi(stéaramide) de formule  $C_{17}H_{35}-CONH-CH_2-CH_2-NHCO-C_{17}H_{35}$ ; et les dérivés uréides tels que la 4,4'-  
25 bis(dodécylaminocarbonylamino)diphénylmethane de formule  $C_{12}H_{25}-NHCONH-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NHCONH-C_{12}H_{25}$ .

De préférence, le composé de formule générale (II) est choisi parmi ceux qui satisfont à la condition  $n = 0$ .

De préférence, le composé de formule générale (II) est choisi parmi ceux qui satisfont à la  
30 condition : la somme des nombres des atomes de carbone de R, X et R' est supérieur ou égal à 10, avantageusement supérieur ou égal à 14, de préférence supérieur ou égal à 18.

De préférence, le composé de formule générale (II) est choisi parmi ceux qui satisfont à la condition : le nombre des atomes de carbone de l'un au moins de R et R' est supérieur ou égal à 10, avantageusement supérieur ou égal à 12, de préférence supérieur ou égal à 14.

De préférence, selon une première variante, le composé de formule générale (II) est choisi  
5 parmi ceux de formule (IIA) :



dans laquelle R, R', m et X ont la même définition que ci-dessus.

De préférence, dans la formule (IIA) lorsque m= 1, le groupement X représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée comprenant de 1 à 22 atomes de carbone, avantageusement X  
10 représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, encore mieux de 1 à 4 atomes de carbone. De préférence, le groupement X est choisi parmi les groupements C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

De préférence, le composé de formule générale (IIA) est choisi parmi ceux qui satisfont à la condition : la somme des nombres des atomes de carbone de R, X et R' est supérieur ou égal à  
15 10, avantageusement supérieur ou égal à 14, de préférence supérieur ou égal à 18.

De préférence, le composé de formule générale (IIA) est choisi parmi ceux qui satisfont à la condition : le nombre des atomes de carbone de l'un au moins de R et R' est supérieur ou égal à 10, avantageusement supérieur ou égal à 12, de préférence supérieur ou égal à 14.

Plus préférentiellement, selon cette variante, le composé de formule générale (IIA) est  
20 choisi parmi les dérivés hydrazides tels que les composés C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-CONH-NHCO-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>-CONH-NHCO-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>-CONH-NHCO-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>-CONH-NHCO-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>, ou C<sub>21</sub>H<sub>43</sub>-CONH-NHCO-C<sub>21</sub>H<sub>43</sub>; les diamides telles que le N,N'-éthylènedi(laurylamide) de formule C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NHCO-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, le N,N'-éthylènedi(myristylamide) de formule C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NHCO-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>, le N,N'-éthylènedi(palmitamide) de formule C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>-CONH-  
25 CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NHCO-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>, le N,N'-éthylènedi(stéaramide) de formule C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NHCO-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>; les mono amides telles que le laurylamide de formule C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>-CONH<sub>2</sub>, le myristylamide de formule C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>-CONH<sub>2</sub>, le palmitamide de formule C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>-CONH<sub>2</sub>, le stéaramide de formule C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>-CONH<sub>2</sub>.

De façon encore plus avantageuse, le composé de formule générale (IIA) est le N,N'-  
30 éthylènedi(stéaramide) de formule C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NHCO-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>.

De préférence, selon une seconde variante, le composé de formule générale (II) est choisi parmi ceux de formule (IIB) :



dans laquelle R et R' ont la même définition que ci-dessus.



Avantageusement, selon cette variante, la somme des nombres des atomes de carbone de R et R' est supérieur ou égal à 10, avantageusement supérieur ou égal à 14, de préférence supérieur ou égal à 18.

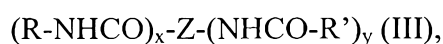
Encore plus avantageusement, selon cette variante, le nombre des atomes de carbone de R est supérieur ou égal à 10, avantageusement supérieur ou égal à 12, de préférence supérieur ou égal à 14, et R' = H.

Avantageusement, le composé de formule générale (II) est choisi parmi les dérivés hydrazides tels que les composés  $C_5H_{11}-CONH-NHCO-C_5H_{11}$ ,  $C_9H_{19}-CONH-NHCO-C_9H_{19}$ ,  $C_{11}H_{23}-CONH-NHCO-C_{11}H_{23}$ ,  $C_{17}H_{35}-CONH-NHCO-C_{17}H_{35}$ , ou  $C_{21}H_{43}-CONH-NHCO-C_{21}H_{43}$ ; les diamides telles que le N,N'-éthylènedi(laurylamide) de formule  $C_{11}H_{23}-CONH-CH_2-CH_2-NHCO-C_{11}H_{23}$ , le N,N'-éthylènedi(myristylamide) de formule  $C_{13}H_{27}-CONH-CH_2-CH_2-NHCO-C_{13}H_{27}$ , le N,N'-éthylènedi(palmitamide) de formule  $C_{15}H_{31}-CONH-CH_2-CH_2-NHCO-C_{15}H_{31}$ , le N,N'-éthylènedi(stéaramide) de formule  $C_{17}H_{35}-CONH-CH_2-CH_2-NHCO-C_{17}H_{35}$ ; les mono amides telles que le laurylamide de formule  $C_{11}H_{23}-CONH_2$ , le myristylamide de formule  $C_{13}H_{27}-CONH_2$ , le palmitamide de formule  $C_{15}H_{31}-CONH_2$ , le stéaramide de formule  $C_{17}H_{35}-CONH_2$ .

De façon encore plus avantageuse, le composé de formule générale (II) est le N,N'-éthylènedi(stéaramide) de formule  $C_{17}H_{35}-CONH-CH_2-CH_2-NHCO-C_{17}H_{35}$ .

De préférence, lorsque l'additif chimique est choisi parmi les composés organiques de formule (II), il est utilisé en combinaison avec au moins un autre additif chimique choisi parmi les composés organiques de formule (I), (III), (V), (VI) et (VII) et/ou les produits de réaction d'au moins un polyol en C3-C12 et d'au moins un aldéhyde en C2-C12, notamment ceux comprenant un groupement de formule (IV).

Selon une troisième variante de ce mode de réalisation, le composé organique est un composé de formule (III) :

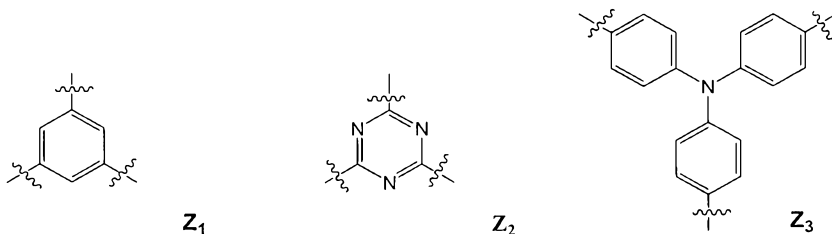


dans laquelle,

- R et R', identiques ou différents, contiennent une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, linéaire, ramifiée ou cyclique comprenant de 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substituée, et éventuellement comprenant des hétéroatomes, des cycles et/ou des hétérocycles,

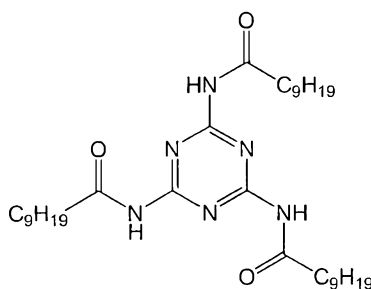
- Z représente un groupement tri-fonctionnalisé choisi parmi les groupements suivants :

41



- x et y sont des entiers différents de valeur variant de 0 à 3 et tels que  $x+y=3$ .

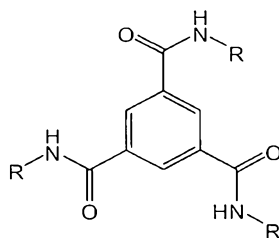
De préférence, lorsque x est égal à 0 et Z représente  $Z_2$ , le composé de formule (III) est la N2, N4, N6-tridécylmélamine ayant la formule suivante avec R' représentant le groupe  $C_9H_{19}$  :



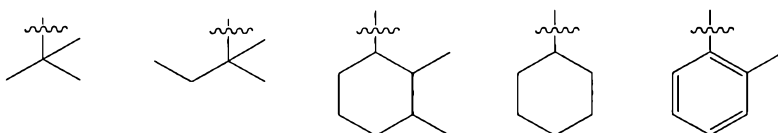
5

D'autres composés préférés répondant à la formule (III), sont tels que x est égal à 0, Z représente  $Z_2$  et R' représente une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire, de 1 à 22 atomes de carbone, de préférence de 2 à 18 atomes de carbone, de préférence de 5 à 12 atomes de carbone.

10 D'autres composés préférés répondant à la formule (III) sont tels que : y est égal à 0 et Z représente  $Z_1$ , les composés ont alors pour formule :



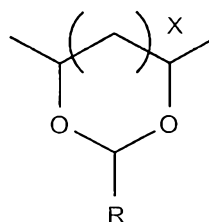
avec R choisi parmi les groupes suivants, pris seuls ou en mélanges :



D'autres composés préférés répondant à la formule (III) sont tels que : y est égal à 0, Z représente  $Z_1$  et R représente une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire, de 1 à 22 atomes de carbone, de préférence de 8 à 12 atomes de carbone.

Selon une quatrième variante de ce mode de réalisation, le composé organique est un produit de réaction d'au moins un polyol en C3-C12 et d'au moins un aldéhyde en C2-C12. Parmi les polyols utilisables, on peut citer le sorbitol, le xylitol, le mannitol et/ou le ribitol. De préférence, le polyol est le sorbitol.

Avantageusement, selon cette variante, le composé organique est un composé qui comprend au moins une fonction de formule générale (IV) :

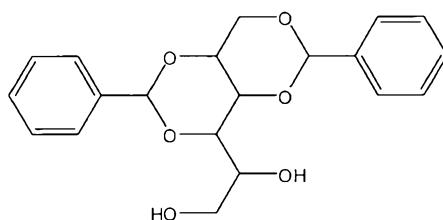


(IV)

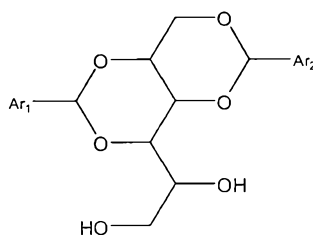
Avec :

- x est un entier,
- R est choisi parmi un radical alkyle, alcényle, aryle, ou aralkyle en C1-C11, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs groupements alcoxy en C1-C6.

Le composé organique est avantageusement un dérivé du sorbitol. Par « dérivé du sorbitol », on entend tout produit de réaction, obtenu à partir du sorbitol. En particulier, tout produit de réaction obtenu en faisant réagir un aldéhyde avec du D-sorbitol. On obtient par cette réaction de condensation, des acétals de sorbitol, qui sont des dérivés du sorbitol. Le 1,3:2,4-Di-O-benzylidène-D-sorbitol est obtenu en faisant réagir 1 mole de D-sorbitol et 2 moles de benzaldéhyde et a pour formule :



Les dérivés du sorbitol pourront ainsi être tous les produits de condensation d'aldéhydes, notamment d'aldéhydes aromatiques avec le sorbitol. On obtiendra alors des dérivés du sorbitol de formule générale :



où Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub> sont des noyaux aromatiques éventuellement substitués.

Parmi les dérivés du sorbitol, autre que le 1,3:2,4-Di-O-benzylidene-D-sorbitol on peut trouver par exemple le 1,3:2,4:5,6-tri-O-benzylidene-D-sorbitol, le 2,4-mono-O-benzylidene-D-sorbitol, le 1,3:2,4-bis(p-methylbenzylidene) sorbitol, 1,3:2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, 1,3:2,4-bis(p-ethylbenzylidene) sorbitol, 1,3:2,4-bis(p-propylbenzylidene) sorbitol, 1,3:2,4-bis(p-butylbenzylidene) sorbitol, 1,3:2,4-bis(p-ethoxylbenzylidene) sorbitol, 1,3:2,4-bis(p-chlorobenzylidene) sorbitol, 1,3:2,4-bis(p-bromobenzylidene) sorbitol, 1,3:2,4-Di-O-methylbenzylidene-D-sorbitol, 1,3:2,4-Di-O-dimethylbenzylidene-D-sorbitol, 1,3:2,4-Di-O-(4-methylbenzylidene)-D-sorbitol, 1,3:2,4-Di-O-(4,3-dimethylbenzylidene)-D-sorbitol. De préférence, selon cette variante, le composé organique est le 1,3:2,4-Di-O-benzylidene-D-sorbitol.

Selon une cinquième variante de ce mode de réalisation, le composé organique est un composé de formule générale (V) :



dans laquelle R'' représente une chaîne linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée comprenant de 4 à 68 atomes de carbone, de préférence de 4 à 54 atomes de carbone, plus préférentiellement de 4 à 36 atomes de carbone et z est un entier variant de 2 à 4.

De préférence, le groupement R'' est de préférence, une chaîne linéaire saturée de formule C<sub>w</sub>H<sub>2w</sub> avec w un entier variant de 4 à 22, de préférence de 4 à 12.

Selon cette variante de l'invention, les composés organiques répondant à la formule (V) peuvent être des diacides (z = 2), des triacides (z = 3) ou des tétracides (z = 4). Les composés organiques préférés selon cette variante, sont des diacides avec z = 2.

De préférence, selon cette variante, les diacides ont pour formule générale HOOC-C<sub>w</sub>H<sub>2w</sub>-COOH avec w un entier variant de 4 à 22, de préférence de 4 à 12 et où z = 2 et R'' = C<sub>w</sub>H<sub>2w</sub>.

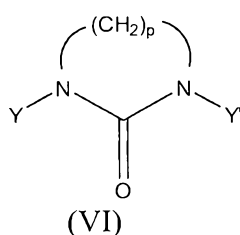
Avantageusement, selon cette variante, le composé organique est un diacide choisi parmi l'acide adipique ou acide 1,6-hexanedioïque avec w = 4, l'acide pimélique ou acide 1,7-heptanedioïque avec w = 5, l'acide subérique ou acide 1,8-octanedioïque avec w = 6, l'acide

azélaïque ou acide 1,9-nonanedioïque avec  $w = 7$ , l'acide sébacique ou acide 1,10-décanedioïque avec  $w = 8$ , l'acide undécanedioïque avec  $w = 9$ , l'acide 1,2-dodécanedioïque avec  $w = 10$  ou l'acide tétradécanedioïque avec  $w = 12$ .

Avantageusement, le diacide est l'acide sébacique.

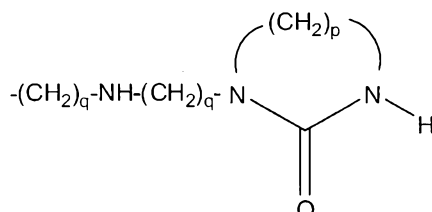
5 Les diacides peuvent aussi être des dimères diacides d'acide(s) gras insaturé(s) c'est-à-dire des dimères formés à partir d'au moins un acide gras insaturé, par exemple à partir d'un seul acide gras insaturé ou à partir de deux acides gras insaturés différents. Les dimères diacides d'acide(s) gras insaturé(s) sont classiquement obtenus par réaction de dimérisation intermoléculaire d'au moins un acide gras insaturé (réaction de Diels Alder par exemple). De  
10 préférence, on dimérise un seul type d'acide gras insaturé. Ils dérivent en particulier de la dimérisation d'un acide gras insaturé notamment en  $C_8$  à  $C_{34}$ , notamment en  $C_{12}$  à  $C_{22}$ , en particulier en  $C_{16}$  à  $C_{20}$ , et plus particulièrement en  $C_{18}$ . Un dimère d'acide gras préféré est obtenu par dimérisation de l'acide linoléïque, celui-ci pouvant ensuite être partiellement ou  
15 totalement hydrogéné. Un autre dimère d'acide gras préféré a pour formule  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ . Un autre dimère d'acide gras préféré est obtenu par dimérisation du linoléate de méthyle. De la même façon, on peut trouver des triacides d'acides gras et des tétracides d'acides gras, obtenus respectivement par trimérisation et tétramérisation d'au moins un acide gras.

20 Selon une sixième variante de ce mode de réalisation, le composé organique est un composé de formule générale (VI) :



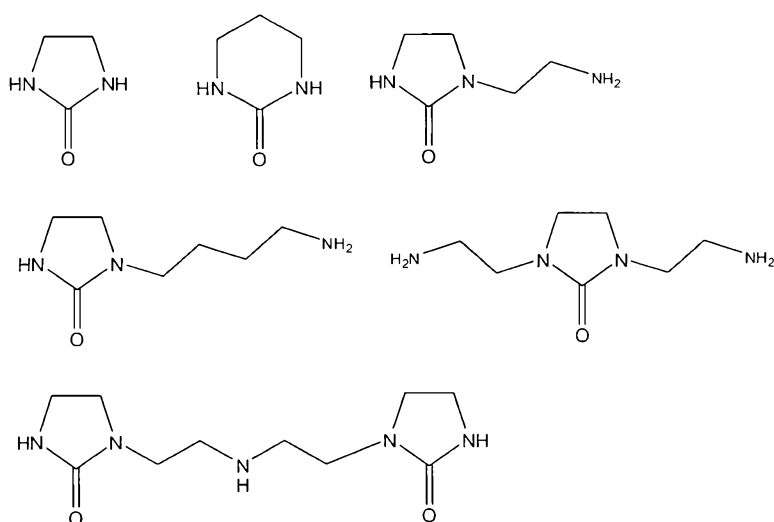
dans laquelle,

- les groupements Y et Y' représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome ou  
30 groupement choisi parmi : H,  $-(\text{CH}_2)_q\text{CH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_q\text{NH}_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_q\text{OH}$ ,  $-(\text{CH}_2)_q\text{COOH}$   
ou

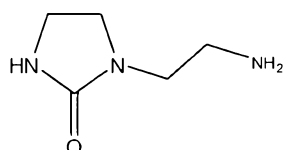


avec q un entier variant de 2 à 18, de préférence de 2 à 10, de préférence de 2 à 4 et p un  
entier supérieur ou égal à 2, de préférence ayant une valeur de 2 ou 3.

Parmi les composés organiques préférés répondant à la formule (VI), on peut citer les  
composés suivants :



De préférence, selon cette variante, le composé organique de formule générale (VI) est :



Selon une septième variante de ce mode de réalisation, le composé organique est un  
composé de formule générale (VII) :



dans laquelle, R et R', identiques ou différents, représentent une chaîne hydrocarbonée saturée  
ou insaturée, linéaire, ramifiée ou cyclique, comprenant de 1 à 22 atomes de carbone, de

préférence de 8 à 12 atomes de carbone, éventuellement substituée, et comprenant éventuellement des hétéroatomes, des cycles et/ou des hétérocycles.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'additif chimique est une paraffine. Les paraffines présentent des longueurs de chaînes de 30 à 120 atomes de carbone ( $C_{30}$  à  $C_{120}$ ).

5 Les paraffines sont avantageusement choisies parmi les polyalkylènes. De préférence, on utilisera selon l'invention des paraffines de polyméthylène et des paraffines de polyéthylène. Ces paraffines pourront être d'origine pétrolière ou provenir de l'industrie chimique. Avantageusement, les paraffines utilisées sont des paraffines synthétiques issues de la conversion de la biomasse et/ou du gaz naturel.

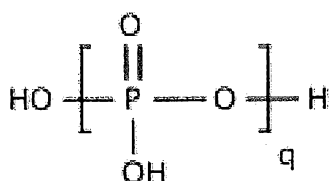
10 De préférence, ces paraffines contiennent une grande proportion de paraffines dites « normales » c'est-à-dire de paraffines linéaires à chaîne droite, non ramifiées (hydrocarbures saturés). Ainsi, les paraffines peuvent comprendre de 50 à 100% de paraffines normales et de 0 à 50% d'isoparaffines et/ou de paraffines ramifiées. Plus préférentiellement, les paraffines comprennent de 85 à 95% de paraffines normales et de 5 à 15% d'isoparaffines et/ou de  
15 paraffines ramifiées. Avantageusement, les paraffines comprennent de 50 à 100% de paraffines normales et de 0 à 50% d'isoparaffines. Encore plus avantageusement, les paraffines comprennent de 85 à 95% de paraffines normales et de 5 à 15% d'isoparaffines.

De préférence, les paraffines sont des paraffines de polyméthylène. Plus particulièrement, les paraffines sont des paraffines synthétiques de polyméthylène, par exemple des paraffines  
20 issues de la conversion de gaz de synthèse par le procédé Fischer-Tropsch. Dans le procédé Fischer-Tropsch, les paraffines sont obtenues par réaction de l'hydrogène avec de l'oxyde de carbone sur un catalyseur métallique. Des procédés de synthèse Fischer-Tropsch sont décrits par exemple dans les publications EP 1 432 778, EP 1 328 607 ou EP 0 199 475.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'additif chimique est un acide  
25 polyphosphorique. Les acides polyphosphoriques (PPA) utilisables dans l'invention sont décrits dans WO 97/14753. Ce sont des composés de formule brute  $P_qH_rO_s$  dans laquelle q, r et s sont des nombres positifs tels que :

$q \geq 2$  et notamment q va de 3 à 20 ou plus et que  $5q+r-2s=0$ .

En particulier, lesdits acides polyphosphoriques peuvent être des composés linéaires de  
30 formule brute  $P_qH_{(q+2)}O_{(3q+1)}$  correspondant à la formule développée :



Où q a la définition donnée ci-dessus. Ils peuvent encore être des produits de structure bidimensionnelle ou tridimensionnelle.

Tous ces acides polyphosphoriques peuvent être considérés comme des produits de polycondensation par chauffage de l'acide métaphosphorique aqueux.

On ne sortira pas du cadre de l'invention en combinant plusieurs additifs chimiques différents tels que différents composés organiques de formule (I), (II), (III), (V), (VI) et (VII), les produits de réaction d'au moins un polyol en C3-C12 et d'au moins un aldéhyde en C2-C12, notamment ceux comprenant un groupement de formule (IV), et/ou différentes paraffines et/ou différents acides polyphosphoriques dans la base bitume.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la première composition, comprenant une base bitume, dont est composé le cœur des granules comprend de 0,1% à 10% en masse, de préférence de 0,5% à 5% en masse, plus préférentiellement de 0,5% à 2,5% en masse d'additif chimique par rapport à la masse totale de la première composition.

Selon un mode de réalisation avantageux, la première composition comprend au moins deux additifs chimiques.

Selon une première variante de ce mode de réalisation, la première composition comprend au moins un premier additif chimique de formule (V) et au moins un second additif chimique choisi parmi : les additifs chimiques de formule (I) ; les additifs chimiques de formule (II) ; les additifs chimiques de formule (III) ; les additifs chimiques de formule (V) ; les additifs chimiques de formule (VI) ; les additifs chimiques de formule (VII) et les produits de réaction d'au moins un polyol en C3-C12 et d'au moins un aldéhyde en C2-C12, notamment ceux comprenant un groupement de formule (IV), le second additif chimique étant distinct du premier additif chimique.

De préférence, et selon cette première variante, la première composition comprend au moins un premier additif chimique de formule (V) et au moins un second additif chimique de formule (II).

Plus préférentiellement, et selon cette première variante, la première composition comprend au moins un premier additif de formule (V) et au moins un second additif chimique de formule (IIA).

De préférence, et toujours selon cette première variante, le premier additif chimique de formule (V) est choisi parmi les diacides ( $z=2$ ), les triacides ( $z=3$ ) et les tétracides ( $z=4$ ), de préférence parmi les diacides ( $z=2$ ).

Plus préférentiellement, et toujours selon cette première variante, le premier additif chimique de formule (V) est choisi parmi l'acide adipique ou acide 1,6-hexanedioïque avec  $w =$



4, l'acide pimélique ou acide 1,7-heptanedioïque avec  $w = 5$ , l'acide subérique ou acide 1,8-octanedioïque avec  $w = 6$ , l'acide azélaïque ou acide 1,9-nonanedioïque avec  $w = 7$ , l'acide sébacique ou acide 1,10-décanedioïque avec  $w = 8$ , l'acide undécanedioïque avec  $w = 9$ , l'acide 1,2-dodécanedioïque avec  $w = 10$  ou l'acide tétradécanedioïque avec  $w = 12$ .

5           Avantageusement, et selon cette première variante, le premier additif chimique de formule (V) est l'acide sébacique ou acide 1,10-décanedioïque avec  $w = 8$ .

10           Selon une seconde variante de ce mode réalisation, la première composition comprend au moins un premier additif chimique de formule (II) et au moins un second additif chimique choisi parmi : les additifs chimiques de formule (I) ; les additifs chimiques de formule (II) ; les additifs chimiques de formule (III) ; les additifs chimiques de formule (V) ; les additifs chimiques de formule (VI) ; les additifs chimiques de formule (VII) et les produits de réaction d'au moins un polyol en C3-C12 et d'au moins un aldéhyde en C2-C12, notamment ceux comprenant un groupement de formule (IV), le second additif chimique étant distinct du premier additif chimique.

15           De préférence, et selon cette seconde variante, le premier additif chimique de formule (II) est choisi parmi les additifs chimiques de formule (IIA).

20           Plus préférentiellement, et selon cette seconde variante, la première composition comprend au moins un premier additif chimique de formule (IIA) et au moins un second additif chimique choisi parmi : les additifs chimiques de formule (I) ; les additifs chimiques de formule (IIB) ; les additifs chimiques de formule (III) ; les additifs chimiques de formule (V) ; les additifs chimiques de formule (VI) ; les additifs chimiques de formule (VII) et les produits de réaction d'au moins un polyol en C3-C12 et d'au moins un aldéhyde en C2-C12, notamment ceux comprenant un groupement de formule (IV), le second additif chimique étant distinct du premier additif chimique.

25           Encore plus préférentiellement, et selon cette seconde variante, la première composition comprend au moins un premier additif de formule (IIA) et au moins un second additif de formule (V).

            Avantageusement, et selon cette seconde variante, le premier additif chimique de formule (II) est le N,N'-éthylènedi(stéaramide).

30           Selon une troisième variante préférée de ce mode de réalisation, la première composition comprend au moins de l'acide sébacique ou acide 1,10-décanedioïque et au moins du N,N'-éthylènedi(stéaramide).

            Selon une quatrième variante de ce mode de réalisation, la première composition comprend au moins un premier additif de formule (I) et au moins un second additif chimique choisi parmi :

les additifs chimiques de formule (I) ; les additifs chimiques de formule (II) ; les additifs chimiques de formule (III) ; les additifs chimiques de formule (V) ; les additifs chimiques de formule (VI) ; les additifs chimiques de formule (VII) et les produits de réaction d'au moins un polyol en C3-C12 et d'au moins un aldéhyde en C2-C12, notamment ceux comprenant un groupement de formule (IV), le second additif chimique étant distinct du premier additif chimique.

De préférence, et selon cette quatrième variante, le second additif chimique est choisi parmi les additifs chimiques de formule (II) et les additifs chimiques de formule (V).

De préférence, et selon cette quatrième variante, le second additif chimique de formule (II) est choisi parmi les additifs chimiques de formule (IIA).

Plus préférentiellement, et selon cette quatrième variante, le second additif chimique de formule (II) est le N,N'-éthylènedi(stéaramide).

De préférence, et toujours selon cette quatrième variante, le second additif chimique de formule (V) est choisi parmi les diacides ( $z=2$ ), les triacides ( $z=3$ ) et les tétracides ( $z=4$ ), de préférence parmi les diacides ( $z=2$ ).

Encore plus préférentiellement, et toujours selon cette quatrième variante, le second additif chimique de formule (V) est choisi parmi l'acide adipique ou acide 1,6-hexanedioïque avec  $w = 4$ , l'acide pimélique ou acide 1,7-heptanedioïque avec  $w = 5$ , l'acide subérique ou acide 1,8-octanedioïque avec  $w = 6$ , l'acide azélaïque ou acide 1,9-nonanedioïque avec  $w = 7$ , l'acide sébacique ou acide 1,10-décanedioïque avec  $w = 8$ , l'acide undécanedioïque avec  $w = 9$ , l'acide 1,2-dodécanedioïque avec  $w = 10$  ou l'acide tétradécanedioïque avec  $w = 12$ .

Avantageusement, et toujours selon cette quatrième variante, le second additif chimique de formule (V) est l'acide sébacique ou acide 1,10-décanedioïque.

De préférence, et selon cette quatrième variante, le premier additif chimique de formule (I) est le 2',3-bis[(3-[3, 5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyl)]propionohydrazide.

De préférence, et selon ce mode de réalisation, le ratio massique du premier additif chimique par rapport au second additif chimique est de 1 :99 à 99 :1, de préférence de 1 :9 à 9 :1, encore plus préférentiellement de 1 :5 à 5 :1.

### *Adjuvant polymère oléfinique*

Selon un mode de réalisation de l'invention, la première composition peut en outre comprendre au moins un adjuvant polymère oléfinique.

L'adjuvant polymère oléfinique est choisi, de préférence, dans le groupe consistant en (a) les copolymères éthylène/(méth)acrylate de glycidyle ; (b) les terpolymères éthylène/monomère

A/monomère B et (c) les copolymères résultant du greffage d'un monomère B sur un substrat polymère.

- 5 (a) Les copolymères éthylène/(méth)acrylate de glycidyle sont, avantageusement, choisis parmi les copolymères statistiques ou séquencés, de préférence statistiques, d'éthylène et d'un monomère choisi parmi l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, comprenant de 50% à 99,7% en masse, de préférence de 60% à 95% en masse, plus préférentiellement 60% à 90% en masse d'éthylène.
- 10 (b) Les terpolymères sont, avantageusement, choisis parmi les terpolymères statistiques ou séquencés, de préférence statistiques, d'éthylène, d'un monomère A et d'un monomère B. Le monomère A est choisi parmi l'acétate de vinyle et les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>. Le monomère B est choisi parmi l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle.
- 15 Les terpolymères éthylène/monomère A/monomère B comprennent de 0,5% à 40% en masse, de préférence de 5% à 35% masse, plus préférentiellement de 10% à 30% en masse de motifs issus du monomère A et, de 0,5% à 15% en masse, de préférence de 2,5% à 15% en masse de motifs issus du monomère B, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène.
- 20 (c) Les copolymères résultent du greffage d'un monomère B choisi parmi l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, sur un substrat polymère. Le substrat polymère consiste en un polymère choisi parmi les polyéthylènes, notamment les polyéthylènes basse densité, les polypropylènes, les copolymères statistiques ou séquencés, de préférence statistiques, d'éthylène et d'acétate de vinyle et les copolymère statistiques ou séquencés, de préférence
- 25 statistiques, d'éthylène et d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, comprenant de 40% à 99,7% en masse, de préférence de 50% à 99% en masse d'éthylène. Lesdits copolymères greffés comprennent de 0,5% à 15% en masse, de préférence de 2,5% à 15% en masse de motifs greffés issus du monomère B.
- 30 Avantageusement, l'adjuvant polymère oléfinique est choisi parmi les terpolymères statistiques d'éthylène (b), d'un monomère A choisi parmi les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> et d'un monomère B choisi parmi l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, comprenant de 0,5% à 40% en masse, de préférence de 5% à 35% masse, plus préférentiellement de 10% à 30% en masse de motifs issus du monomère A et, de 0,5% à 15% en

masse, de préférence de 2,5% à 15% en masse de motifs issus du monomère B, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la première composition, comprenant la base bitume, dont est composé le cœur des granules, comprend de 0,05% à 15% en masse, de préférence de 0,1% à 10% en masse, plus préférentiellement de 0,5% à 6% en masse de l'adjuvant polymère oléfinique, par rapport à la masse totale de la première composition.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la première composition peut également comprendre d'autres additifs connus ou d'autres élastomères pour bitume connus tels que les copolymères SB (copolymère à blocs du styrène et du butadiène), SBS (copolymère à blocs styrène-butadiène-styrène), SIS (styrène-isoprène-styrène), SBS\* (copolymère à blocs styrène-butadiène-styrène en étoile), SBR (styrène-b-butadiène-rubber), EPDM (éthylène propylène diène modifié). Ces élastomères peuvent en outre être réticulés selon tout procédé connu, par exemple avec du soufre. On peut également citer les élastomères réalisés à partir de monomères styrène et de monomères butadiène permettant une réticulation sans agent réticulant tels que décrits dans les documents WO2007/058994, WO2008/137394 et par la demanderesse dans la demande de brevet WO11/013073.

Selon un mode de réalisation particulier préféré, la première composition comprend une combinaison de l'additif chimique de formule (II) et l'adjuvant polymère oléfinique décrits ci-dessus.

On préférera la combinaison dans laquelle l'additif chimique est de formule (II) où  $m=0$ , plus préférentiellement où  $m=0$  et  $n=0$ .

On préférera également la combinaison dans laquelle l'adjuvant polymère oléfinique est choisi parmi les terpolymères (b) éthylène/monomère A/monomère B décrits ci-dessus.

Plus préférentiellement, le bitume routier comprend l'additif chimique de formule (II) où  $m=0$ , plus préférentiellement où  $m=0$  et  $n=0$  et l'adjuvant polymère oléfinique choisi parmi les terpolymères (b) éthylène/monomère A/monomère B décrits ci-dessus.

### **Le composé anti-agglomérant :**

Le composé anti-agglomérant est d'origine minérale ou organique. Par « anti-agglomérant » ou « composé anti-agglomérant », on entend tout composé qui limite, réduit, inhibe, retarde, l'agglomération et/ou l'adhésion des granules entre eux lors de leur transport et/ou de leur stockage à température ambiante et qui assure leur fluidité lors de leur manipulation.

Plus préférentiellement, le composé anti-agglomérant est choisi parmi : le talc ; les fines, également appelées "fillers", généralement de diamètre inférieur à 125  $\mu\text{m}$ , telles que les fines

siliceuses, à l'exception des fines calcaires ; le sable tel que le sable de fontainebleau ; le ciment ; le carbone ; les résidus de bois tels que la lignine, le lignosulfonate, les poudres d'aiguilles de conifères, les poudres de cônes de conifères, notamment de pin ; les cendres de balles de riz ; la poudre de verre ; les argiles telles que le kaolin, la bentonite, la vermiculite ;

5 l'alumine telle que les hydrates d'alumine ; la silice ; les dérivés de silice tels que les fumées de silice, les fumées de silice fonctionnalisées, notamment les fumées de silice hydrophobe ou hydrophile, les silices pyrogénées, notamment les silices pyrogénées hydrophobes ou hydrophiles, les silicates, les hydroxydes de silicium et les oxydes de silicium ; la poudre de matière plastique ; la chaux ; le plâtre ; la poudrette de caoutchouc ; la poudre de polymères, tels

10 que les copolymères styrène-butadiène (SB), les copolymères styrène-butadiène-styrène (SBS) et les mélanges de ces matériaux.

Avantageusement, l'anti-agglomérant est choisi parmi le talc ; les fines généralement de diamètre inférieur à 125  $\mu\text{m}$  à l'exception des fines calcaires, telles que les fines siliceuses ; les résidus du bois tels que la lignine, la lignosulfonate, les poudres d'aiguilles de conifères, les

15 poudres de cônes de conifères, notamment de pin ; la poudre de verre ; le sable tel que le sable de fontainebleau ; les fumées de silice, notamment les fumées de silice hydrophobe ou hydrophile ; et leurs mélanges.

De préférence, le composé anti-agglomérant est choisi parmi les fumées de silice.

Au sens de l'invention, les composés « fumée de silice », et « silice pyrogénée » ont la

20 même définition chimique et sont enregistrés sous le même numéro CAS 112 945-52-5. Par conséquent, au sens de l'invention on peut employer ces composés indifféremment l'un de l'autre

Par « silice pyrogénée », on entend, soit une silice pyrogénée, soit un dérivé de silice pyrogénée.

25 Par « silice pyrogénée », on entend un composé obtenu par l'hydrolyse en phase vapeur de chlorosilanes tels que le tétrachlorure de silicium, dans une flamme d'oxygène et d'hydrogène. De tels procédés sont généralement désignés comme des procédés pyrogènes dont la réaction globale est :  $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4 \text{HCl}$ .

30 Les silices pyrogénées se distinguent des autres dioxydes de silicium en ce qu'elles présentent une structure amorphe. De haute pureté (> 99,8 % en silice), elles présentent un faible caractère hydrophile (pas de microporosité).

De préférence, le composé de silice pyrogénée est la silice pyrogénée.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé de silice pyrogénée présente une surface spécifique comprise entre 25 et 420 m<sup>2</sup>/g, préférentiellement entre 90 et 330 m<sup>2</sup>/g, plus préférentiellement entre 120 et 280 m<sup>2</sup>/g.

5 La surface spécifique de la silice pyrogénée définie en m<sup>2</sup>/g communément appelée « aire de surface » ou « SA » est mesurée selon la méthode de S. Brunauer, PH Emmet et I. Teller, J. Am. Chemical Society, 60: 309 (1938) (BET).

Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé de silice pyrogénée présente une taille moyenne de particules comprise entre 5 et 50 nm.

10 Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé de silice pyrogénée présente un pH compris entre 3 et 10 lorsqu'il est en phase aqueuse.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé de silice pyrogénée présente une teneur de carbone comprise entre 0,1 et 10% en poids par rapport au poids total du composé de silice pyrogénée.

15 Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé de silice pyrogénée est choisi parmi un composé de silice pyrogénée hydrophile, un composé de silice pyrogénée hydrophobe et leurs mélanges.

De préférence, le composé de silice pyrogénée est un composé de silice pyrogénée hydrophile.

20 Par « hydrophile », on entend un composé qui est miscible avec l'eau en toutes proportions.

Le composé de silice pyrogénée, ou dérivé de silice pyrogénée, utilisé au sens de l'invention peut être chimiquement modifié.

Différents types de composés de silice pyrogénée sont décrits dans les demandes de brevets suivants et peuvent être utilisés dans la présente invention :

25 - des silices pyrogénées silanisées, comme décrit dans WO 2004/020532, ou dans WO 2007/128636,

- des silices pyrogénées hydrophiles, comme décrit dans WO 2009/071467, WO 2011/000133 déposés au nom de Degussa AG ou Degussa GmbH,

30 - des fumées de silice rendues hydrophobes par un traitement au moyen de polysiloxanes comme décrit dans WO 2008/141932, ou par silanisation comme décrit dans WO 2008/141930,

- des silices dopées par de l'oxyde de potassium comme décrit dans WO 2008/043635, WO 2008/022836,

- des silices sous forme d'agrégats de particules primaires comme décrit dans WO 2009/015969 déposé au nom de Evonik Degussa GmbH ou dans WO 2010/028261 déposé au nom de Cabot Corporation.

Le composé de silice pyrogénée peut être mis en œuvre seul ou sous forme d'un mélange  
5 au sein d'une composition de revêtement.

Qu'il soit mis en œuvre seul ou en mélange dans une composition, le composé de silice pyrogénée peut être mis en œuvre dans le procédé selon l'invention sous la forme d'une poudre ou en dispersion dans un solvant qui s'évapore après application.

De préférence, lorsque la composition comprend au moins un composé de silice pyrogénée  
10 et au moins un solvant, la composition comprend de 5 à 70% en poids de composé de silice pyrogénée par rapport au poids total de la composition, plus préférentiellement de 20 à 40% en poids.

De préférence, le solvant est un solvant organique ou de l'eau. Par solvant organique, on entend tout solvant non miscible avec un bitume, tel qu'un alcool, par exemple l'éthanol.

Les composés de silice pyrogénée utilisés dans l'invention sont commercialement  
15 disponibles et par exemple peuvent être vendus par Evonik Degussa sous la marque AEROSIL<sup>®</sup>, comme par exemple l'AEROSIL<sup>®</sup>200, par Cabot Corporation sous les marques CAB-O-SIL<sup>®</sup> et CAB-O-SPERSE<sup>®</sup> ou encore par Wacker Chemie AG sous la marque HDK<sup>®</sup>.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la masse du composé de silice pyrogénée  
20 recouvrant au moins une partie de la surface des granules est comprise entre 0,2% et 10% en masse, de préférence entre 0,5% et 8% en masse, plus préférentiellement entre 0,5% et 5% par rapport à la masse totale de la première composition.

Les granules de la première composition sont recouverts du composé de silice pyrogénée selon tout procédé connu, par exemple selon le procédé décrit dans le document US 3 026 568.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le cœur des granules comprend en outre au  
25 moins un composé de silice pyrogénée tel que défini ci-dessus.

De préférence, le cœur des granules de la première composition comprend en outre entre 0,5% et 20% en masse, de préférence entre 2% et 20% en masse, plus préférentiellement entre 4% et 15% en masse du composé de silice pyrogénée par rapport à la masse totale de la première  
30 composition.

### **Composé viscosifiant :**

Les termes « viscosifiant » et « composé viscosifiant » sont utilisés au sens de l'invention, de manière équivalente et indépendamment l'un de l'autre. Par « viscosifiant » ou « composé

viscosifiant », on entend un composé qui a la propriété de diminuer la fluidité d'un liquide ou d'une composition et donc d'en augmenter la viscosité.

Le viscosifiant au sens de l'invention est un matériau qui présente une viscosité dynamique supérieure ou égale à  $50 \text{ mPa.s}^{-1}$ , de préférence de  $50 \text{ mPa.s}^{-1}$  à  $550 \text{ mPa.s}^{-1}$ , plus  
5 préférentiellement de  $80 \text{ mPa.s}^{-1}$  à  $450 \text{ mPa.s}^{-1}$ , la viscosité étant une viscosité Brookfield mesurée à  $65^\circ\text{C}$ . La viscosité d'un viscosifiant selon l'invention est mesurée à  $65^\circ\text{C}$  au moyen d'un viscosimètre Brookfield CAP 2000+ et à une vitesse de rotation de 750 tr/min. La lecture de la mesure est réalisée après 30 secondes pour chaque température.

De préférence, le viscosifiant est choisi parmi :

10 - les composés gélifiants de préférence d'origine végétale ou animale, tels que : la gélatine, l'agar-agar, les alginates, les dérivés de cellulose, les amidons, les amidons modifiés, ou les gommes gellanes ;

- les polyéthylène glycols (PEG) tels que les PEG ayant un poids moléculaire compris entre  $800 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $8000 \text{ g.mol}^{-1}$ , comme par exemple un PEG ayant un poids moléculaire de  
15  $800 \text{ g.mol}^{-1}$  (PEG-800), un PEG ayant un poids moléculaire de  $1000 \text{ g.mol}^{-1}$  (PEG-1000), un PEG ayant un poids moléculaire de  $1500 \text{ g.mol}^{-1}$  (PEG-1500), un PEG ayant un poids moléculaire de  $4000 \text{ g.mol}^{-1}$  (PEG-4000) ou un PEG ayant un poids moléculaire de  $6000 \text{ g.mol}^{-1}$  (PEG-6000);

- les mélanges de tels composés.

20 Avantageusement, le viscosifiant est choisi parmi :

- les composés gélifiants de préférence d'origine végétale ou animale, tels que : la gélatine, l'agar-agar, les alginates, les dérivés de cellulose ou les gommes gellanes ;

- les polyéthylène glycols (PEG) tels que les PEG ayant un poids moléculaire compris entre  $800 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $8000 \text{ g.mol}^{-1}$ , comme par exemple un PEG ayant un poids moléculaire de  
25  $800 \text{ g.mol}^{-1}$  (PEG-800), un PEG ayant un poids moléculaire de  $1000 \text{ g.mol}^{-1}$  (PEG-1000), un PEG ayant un poids moléculaire de  $1500 \text{ g.mol}^{-1}$  (PEG-1500), un PEG ayant un poids moléculaire de  $4000 \text{ g.mol}^{-1}$  (PEG-4000) ou un PEG ayant un poids moléculaire de  $6000 \text{ g.mol}^{-1}$  (PEG-6000);

- les mélanges de tels composés.

### **La couche de revêtement :**

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, la couche de revêtement est obtenue par application d'une composition (seconde composition) comprenant au moins un composé



anti-agglomérant sur tout ou partie de la surface du cœur des granules, notamment de bitume solide.

De préférence, selon ce mode de réalisation, la couche de revêtement consiste essentiellement en un ou plusieurs composés anti-agglomérants.

5 De préférence, selon ce mode de réalisation, la masse du composé anti-agglomérant recouvrant au moins une partie de la surface des granules est de 0,2% à 20% en masse, de préférence de 0,5% à 20% en masse, de préférence de 2% à 20% en masse, plus préférentiellement de 4% à 15% en masse par rapport à la masse totale des cœurs de granules, notamment de base bitume des granules.

10 Selon ce mode de réalisation, et lorsque que le composé anti-agglomérant est choisi parmi les composés de silice pyrogénée, la masse du composé de silice pyrogénée recouvrant au moins une partie de la surface des granules est comprise entre 0,2% et 10% en masse, de préférence entre 0,5% et 8% en masse, plus préférentiellement entre 0,5% et 5% par rapport à la masse totale de la première composition.

15 Selon un second mode de réalisation de l'invention, la couche de revêtement est obtenue par application d'une composition (seconde composition) comprenant au moins un composé viscosifiant et au moins un composé anti-agglomérant sur tout ou partie de la surface du cœur des granules, notamment de bitume solide.

20 De préférence, la couche de revêtement, formée à partir de la seconde composition, est solide à température ambiante, y compris à température ambiante élevée.

De préférence, la seconde composition, comprenant au moins un composé viscosifiant et au moins un composé anti-agglomérant présente une viscosité supérieure ou égale à  $200 \text{ mPa.s}^{-1}$ , de préférence comprise entre  $200 \text{ mPa.s}^{-1}$  et  $700 \text{ mPa.s}^{-1}$ , la viscosité étant une viscosité Brookfield.

25 Préférentiellement, la seconde composition comprend au moins 10% en masse d'au moins un composé viscosifiant par rapport à la masse totale de la seconde composition, de préférence de 10 à 90 % en masse, plus préférentiellement de 10 à 85% en masse.

30 Avantageusement, lorsque le viscosifiant est un gélifiant, comme par exemple de la gélatine, la seconde composition comprend de 10 à 90 % en masse de composé viscosifiant par rapport à la masse totale de la seconde composition, de préférence de 15 à 85%, encore mieux de 15 à 60%.

Avantageusement, lorsque le viscosifiant est un gélifiant, comme par exemple de la gélatine, la seconde composition comprend de 10 à 90 % en masse de composé anti-agglomérant

par rapport à la masse totale de la seconde composition, de préférence de 15 à 85%, encore mieux de 40 à 85%.

Avantageusement, lorsque le vicosifiant est un PEG, comme par exemple un PEG ayant un poids moléculaire compris entre  $800 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $8000 \text{ g.mol}^{-1}$ , la seconde composition comprend de 10 à 90 % en masse de composé viscosifiant par rapport à la masse totale de seconde composition, de préférence de 40 à 90%, encore mieux de 60 à 90%.

Avantageusement, lorsque le vicosifiant est un PEG, comme par exemple un PEG ayant un poids moléculaire compris entre  $800 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $8000 \text{ g.mol}^{-1}$ , la seconde composition comprend de 10 à 90 % en masse de composé anti-agglomérant par rapport à la masse totale de la seconde composition, de préférence de 10 à 60%, encore mieux de 10 à 40%.

Préférentiellement, la seconde composition comprend au moins 10% en masse d'un composé anti-agglomérant par rapport à la masse totale de la seconde composition, de préférence de 10 à 90% en masse, encore plus préférentiellement de 15 à 90 % en masse.

De préférence, selon ce mode de réalisation, la couche de revêtement représente au moins 5% en masse par rapport à la masse totale du granule, de préférence de 10 à 60% en masse, plus préférentiellement de 10 à 50%.

Outre le composé viscosifiant et le composé anti-agglomérant, la seconde composition formant la couche de revêtement peut éventuellement comprendre un ou plusieurs composés choisis parmi : les additifs chimiques, les polymères, ...

Avantageusement, le composé viscosifiant et le composé anti-agglomérant représentent au moins 90% en masse par rapport à la masse totale de la seconde composition formant la couche de revêtement, encore mieux au moins 95% en masse et avantageusement au moins 98% en masse.

Selon un mode de réalisation préféré de cette seconde variante, la seconde composition est essentiellement constituée du composé viscosifiant et du composé anti-agglomérant.

#### Utilisations des granules de bitume solide

Les granules de matériau, de préférence de bitume, solide obtenus par le procédé de l'invention peuvent être utilisés comme liant routier.

Le liant routier peut être employé pour fabriquer des enrobés, en association avec des granulats selon tout procédé connu.

De préférence, les granules de matériau solide à température ambiante selon l'invention sont utilisés pour la fabrication d'enrobés.

Les enrobés bitumineux sont utilisés 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. On peut citer 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-ornières, les enrobés drainants, ou les asphaltes (mélange entre un liant bitumineux et des granulats du type du sable).

Les granules de matériau solide, notamment de bitume solide obtenus par le procédé de l'invention peuvent être mis en œuvre dans un procédé de fabrication d'enrobés comprenant au moins un liant routier et des granulats, le liant routier étant choisi parmi les granules de matériau solide, notamment de bitumes selon l'invention,

ce procédé comprenant au moins les étapes de :

- chauffage des granulats à une température allant de 100°C à 180°C, de préférence de 120°C à 160°C,
- mélange des granulats avec le liant routier dans une cuve telle qu'un malaxeur ou un tambour malaxeur,
- obtention d'enrobés.

Le procédé de l'invention présente l'avantage de pouvoir être mis en œuvre sans étape préalable de chauffage des granules de matériau solide, notamment de bitume solide.

Le procédé de fabrication d'enrobés ne requiert pas d'étape de chauffage des granules de matériau solide, notamment de bitume solide avant mélange avec les granulats car au contact des granulats chauds, le matériau solide, notamment le bitume solide à température ambiante fond.

Le matériau solide, notamment le bitume solide à température ambiante obtenu par le procédé selon l'invention tel que décrit ci-dessus présente l'avantage de pouvoir être ajouté directement aux granulats chauds, sans avoir à être fondu préalablement au mélange avec les granulats chauds.

De préférence, l'étape de mélange des granulats et du liant routier est réalisée sous agitation, puis l'agitation est maintenue pendant au plus 5 minutes, de préférence au plus 1 minute pour permettre l'obtention d'un mélange homogène.

Le matériau solide, notamment le bitume solide, sous forme de granules obtenu selon le procédé de la présente invention est remarquable en ce qu'il permet le transport et/ou le stockage de matériau solide, notamment de bitume routier, à température ambiante dans des conditions optimales, en particulier sans qu'il y ait agglomération et/ou adhésion du matériau solide, notamment de bitume solide, lors de son transport et/ou son stockage, même lorsque la

température ambiante est élevée. Par ailleurs, la couche de revêtement des granules casse sous l'effet du contact avec les granulats chauds et du cisaillement et il libère la première composition, notamment la base bitume. Enfin, la présence de la couche de revêtement dans le mélange de liant routier et de granulats ne dégrade pas les propriétés dudit bitume routier pour une application routière, comparativement à une base bitume non enrobée.

Procédé de transport et/ou de stockage et/ou de manipulation de matériau solide utilisable comme liant routier ou comme liant de revêtement

Les granules obtenus par le procédé de l'invention peuvent être transportés et/ou stockés et/ou de manipulés sous forme de granules de matériau solide, notamment de bitume, solides à température ambiante.

Le matériau solide, notamment le bitume routier, peut être transporté et/ou stocké à une température ambiante élevée pendant une durée supérieure ou égale à 2 mois, préférence à 3 mois.

De préférence, la température ambiante élevée est de 20°C à 90°C, de préférence de 20°C à 80°C, plus préférentiellement de 40°C à 80°C, encore plus préférentiellement de 40°C à 60°C.

Les granules de matériau solide, notamment de bitume, obtenus par le procédé selon l'invention présentent l'avantage de conserver leur forme divisée, et donc de pouvoir être manipulés, après un stockage et/ou un transport à une température ambiante élevée. Ils présentent en particulier la capacité de s'écouler sous leur propre poids sans fluer, ce qui permet leur stockage dans un conditionnement en sacs, en fûts ou en containers de toutes formes et de tous volumes puis leur transvasement depuis ce conditionnement vers un équipement, comme un équipement de chantier (cuve, mélangeur etc...).

Les granules de matériau solide, notamment de bitume, sont, de préférence, transportés et/ou du stockés en vrac dans des sacs de 1 kg à 100 kg ou de 500 kg à 1000 kg couramment appelés dans le domaine des bitumes routiers des « Big Bag », lesdits sacs étant de préférence en matériau thermofusible. Ils peuvent également être transportés et/ou stockés en vrac dans des cartons de 5 kg à 30 kg ou dans des fûts de 100 kg à 200 kg.

Les différents modes de réalisation, variantes, les préférences et les avantages décrits ci-dessus pour chacun des objets de l'invention s'appliquent à tous les objets de l'invention et peuvent être pris séparément ou en combinaison.

L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

Dispositif

L'invention concerne également un dispositif pour la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus. Ce dispositif décrit sur les figures 1 à 3 est un appareil pour l'extrusion sous forme de pastilles, également nommée « pastillation », sur une bande de roulement, d'une masse fluide de matériau solide à température ambiante, utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, tel qu'un bitume routier, un brai, une solution mère pour composition bitume/polymère, un liant clair. Un tel dispositif constitue un perfectionnement du dispositif décrit dans US-4,279,579. Ce dispositif 1 comprend : un premier tambour cylindrique 4A disposé au-dessus de la bande de roulement 6 et capable d'une rotation autour d'un axe longitudinal, ledit premier tambour 4A comprenant une pluralité de premiers passages 5A à travers la périphérie du tambour 4A, un second tambour cylindrique 4B coaxial du premier tambour 4A, comportant des moyens 17 permettant d'admettre longitudinalement dans ledit second tambour 4B la masse à extruder et comportant sur une partie de sa paroi une pluralité de seconds passages 5B dirigés vers la bande de roulement 6 et alignés radialement avec lesdits premiers passages 5A, ladite partie de paroi 19 étant disposée de façon adjacente audit premier tambour 4A, ledit premier tambour 4A étant monté pour permettre sa rotation continue sur 360 ° autour de l'axe longitudinal par rapport audit deuxième tambour 4B de telle sorte que la rotation relative entre lesdits tambours 4A et 4B produit de façon séquentielle un défaut d'alignement et un alignement des premiers passages 5A et seconds passages 5B pour permettre à la masse fluide de se déplacer radialement vers l'extérieur à travers les passages alignés, 5A, 5B et sur la bande de roulement 6A, ce dispositif comprenant en outre, comme illustré sur la figure 1 :

- un réservoir 11 équipé de moyens de chauffage (non représentés), et de moyens d'agitation 13, permettant de porter le contenant du réservoir 11, à l'état fluide,

- un canal, ou plusieurs canaux, d'injection 3 permettant le transfert de la composition de bitume 2 fluide à l'intérieur du second tambour 4B,

- un réservoir 14 dans lequel on peut introduire une composition d'additifs 15, le réservoir 14 étant relié au canal d'injection 3 au travers d'un injecteur 16 et permettant une injection de la composition d'additifs 15 dans la composition de bitume 2 au niveau du canal 3, situé en aval du réservoir 11 et en amont du double tambour 4.

Comme décrit dans US-4,279,579, de préférence, ce dispositif comprend en outre une spatule pour enlever la masse en excès du périmètre dudit premier tambour 4A, ladite spatule étant dirigé vers ledit premier tambour 4A généralement dans le sens de rotation de celui-ci, ladite spatule étant fermement pressée contre le périmètre dudit premier tambour 4A dans la

région desdits premiers passages 5A de façon à gratter excès de masse dans lesdits premiers passages 5A.

Comme décrit dans US-4,279,579, de préférence, les premiers passages 4A décalés sur la circonférence sont reliés entre eux par des rainures disposées le long de la périphérie du premier tambour 4A.

Comme décrit dans US-4,279,579, de préférence, chaque rainure se prolonge dans une direction de spirale, chaque rainure reliant les ouvertures qui se trouvent dans des plans parallèles qui sont disposées perpendiculairement à l'axe du tambour et qui se trouvent sur différentes lignes imaginaires longitudinales s'étendant le long de la périphérie dudit premier tambour.

L'invention a encore pour objet un dispositif pour l'extrusion de gouttes d'une masse fluide sur une bande de roulement 6, ledit dispositif comprenant: un premier tambour cylindrique 4A comprenant une pluralité de premiers passages 5A, un second tambour cylindrique 4B disposé à l'intérieur dudit premier tambour 4A et comprenant une pluralité de seconds passages 5B, des moyens 17 pour admettre un matériau fluide dans ledit second tambour 4B, des moyens pour produire une rotation relative entre lesdits tambours 4A, 4B, pour aligner périodiquement lesdits premiers passages 4A et second passages 4B, pour déposer des gouttes 7 de matériau fluide à travers les passages 4A, 4B, et sur le convoyeur 6, lesdits premier et second tambours 4A, 4B étant montés pour se séparer radialement l'un de l'autre au cours de ladite la rotation relative de manière à former un interstice entre lesdits premier et second tambours 4A, 4B sous pression négative à un emplacement opposé à l'emplacement où les passages sont alignés régulièrement, de façon à aspirer dans la masse de matériau en excès dans lesdits passages 5A dudit premier tambour 4A, ce dispositif comprenant en outre, comme illustré sur la figure 1 :

- un réservoir 11 équipé de moyens de chauffage (non représentés), et de moyens d'agitation 13, permettant de porter le contenant du réservoir 11, à l'état fluide,
- un canal, ou plusieurs canaux, d'injection 3 permettant le transfert de la composition de bitume 2 fluide à l'intérieur du second tambour 4B,
- un réservoir 14 dans lequel on peut introduire une composition d'additifs 15, le réservoir 14 étant relié au canal d'injection 3 au travers d'un injecteur 16 et permettant une injection de la composition d'additifs 15 dans la composition de bitume 2 au niveau du canal 3, situé en aval du réservoir 11 et en amont du double tambour 4.

Comme décrit dans US-4,279,579, de préférence, ledit interstice est formé par un évidement dans la périphérie du second tambour 5B, le diamètre extérieur dudit évidement étant inférieur au diamètre intérieur dudit premier tambour 5A.

Comme décrit dans US-4,279,579, de préférence, le dispositif comprend une spatule en contact avec la périphérie du premier tambour pour pousser la matière en excès dans les premiers passages 5A, ladite spatule étant disposé dans la région de ladite interstice.

Comme décrit dans US-4,279,579, de préférence, le dispositif comprend un raccord serré autour de la périphérie du couvercle du premier tambour 4B pour couvrir le secteur formé par l'interstice.

Comme décrit dans US-4,279,579, de préférence, le couvercle est bordé à ses extrémités longitudinales par des nervures de guidage courbe ayant un contour correspondant à celui du premier tambour.

Comme décrit dans US-4,279,579, de préférence, les bandes de guidage comprennent des extrémités avant qui sont biseautées longitudinalement vers l'intérieur pour diriger le matériau en excès vers la spatule.

Comme décrit dans US-4,279,579, de préférence, le premier tambour 4A est capable de rotation.

## Exemples

### Matériel et méthodes

Les caractéristiques rhéologiques et mécaniques des bitumes auxquelles on fait référence dans ces exemples sont mesurées de la façon indiquée dans le tableau 1.

**Tableau 1**

Propriété	Abréviation	Unité	Norme de mesure
Pénétrabilité à l'aiguille à 25°C	P <sub>25</sub>	1/10 mm	NF EN 1426
Température de ramollissement bille et anneau	TBA	°C	NF EN 1427

La variation de la température de ramollissement bille et anneau (TBA) est mesurée selon la norme NF EN 1427 de ladite composition entre l'échantillon extrait de la partie haute du tube d'échantillon et l'échantillon extrait de la partie basse du tube d'échantillon.

### **Partie expérimentale :**

La base bitume **B<sub>2</sub>** est préparée à partir :

- d'une base bitume de grade 35/50, notée **B<sub>1</sub>**, ayant une pénétrabilité P<sub>25</sub> de 34 1/10 mm et une TBA de 52,6°C et disponible commercialement auprès du groupe TOTAL sous la marque AZALT® ;

- de l'acide 1, 10 décanedioïque noté Additif **A1**.

La base bitume **B<sub>3</sub>** est préparée à partir :

- d'une base bitume de grade 35/50, notée **B<sub>1</sub>**, ayant une pénétrabilité P<sub>25</sub> de 34 1/10 mm et une TBA de 52,6°C et disponible commercialement auprès du groupe TOTAL sous la marque AZALT<sup>®</sup> ;
- de l'acide 1, 10 décanedioïque noté Additif **A1**.
- et N, N –éthylène-bis-stéréamide, noté Additif **A2**.

### **I - Préparation des cœurs en bitume des granules de bitumes solides**

Les quantités en pourcentage massique utilisées pour chaque bitume sont indiquées dans le tableau 2 ci-dessous.

**Tableau 2**

Bitume	<b>B<sub>2</sub></b>	<b>B<sub>3</sub></b>
Base bitume <b>B<sub>1</sub></b>	98,5%	96%
Additif <b>A1</b>	1,5%	1,5%
Additif <b>A2</b>	-	2,5%
P25 (1/10 mm)	14	20
TBA (°C)	93	105,5

Le bitume est préparé de la manière suivante.

Pour le bitume **B<sub>2</sub>**, on introduit la base bitume **B<sub>1</sub>** dans un réacteur maintenu à 160°C sous agitation à 300 tours/min pendant deux heures. On introduit ensuite dans le réacteur l'additif **A1**. Le contenu du réacteur est maintenu à 160°C sous agitation à 300 tours/min pendant 1 heure.

Pour le bitume **B<sub>3</sub>**, on introduit la base bitume **B<sub>1</sub>** dans un réacteur maintenu à 160°C sous agitation à 300 tours/min pendant deux heures. On introduit ensuite dans le réacteur l'additif **A1** et l'additif **A2**. Le contenu du réacteur est maintenu à 160°C sous agitation à 300 tours/min pendant 1 heure.

Afin de procéder à la préparation des cœurs de granules à partir des compositions bitumineuses décrites ci-dessus, on utilise un dispositif et un procédé tels que décrits de façon très détaillée dans le brevet US 4 279 579. Différents modèles de ce dispositif sont disponibles commercialement auprès de la société Sandvik sous le nom commercial de Rotoform.



La composition bitumineuse **B<sub>1</sub>**, **B<sub>2</sub>** ou **B<sub>3</sub>** est versée dans le réservoir 11 du dispositif 1 et maintenue à une température comprise entre 130 et 270°C.

Une buse ou plusieurs buses d'injection 3 permet(tent) le transfert de la composition de bitume **B<sub>1</sub>**, **B<sub>2</sub>** ou **B<sub>3</sub>** à l'intérieur du double tambour de pastillation 4 comportant un tambour externe rotatif, les deux tambours étant équipés de fentes, de buses et d'orifices permettant la pastillation de gouttes de bitume 7 au travers du premier tambour fixe et des orifices 5 présentant un diamètre compris entre 2 et 10 mm du tambour externe rotatif. Sous l'effet de la pression interne sensiblement homogène à l'intérieur du double tambour 4 du dispositif 1, les gouttes 7 de diamètre compris entre 2 et 10 mm sont pastillées de façon régulière au travers des orifices 5. Les gouttes de bitume 7 sont déposées sur la face supérieure 6A d'une bande de roulement 6, horizontale, entraînée par les rouleaux 12A et 12B, et dont une extrémité est placée sous le double tambour 4. La vitesse tangentielle  $V_T$  du double tambour 4 est parallèle à la bande de roulement 6 et de même sens que la vitesse  $V_R$  de la bande de roulement 6 avec  $V_R$  et  $V_T$  étant sensiblement identiques et présentant une vitesse  $V_T = 3$  m/minute. La bande de roulement 6 d'une longueur de 10 m et d'une largeur de 60 cm est équipée de quatre dispositif de conditionnement thermique 8 respectivement sur deux sections S1 et S2 comportant des buses 8, 9 de vaporisation de l'eau, sur la face inférieure 6B de la bande de roulement 6. La section S1 conditionne la bande de roulement 6 à la température ambiante (22-28°C), et la section S2 refroidit la bande de roulement à une température inférieure à 20°C. A l'extrémité de la bande de roulement opposée au double tambour 4, les gouttes de bitume 7 sont transférées vers des moyens de réception 10 consistant en un dispositif de stockage étant des « big bags ». Des granules de bitume **G<sub>1</sub>**, **G<sub>2</sub>** et **G<sub>3</sub>** ont été respectivement obtenus à partir des bases bitumineuses **B<sub>1</sub>**, **B<sub>2</sub>** et **B<sub>3</sub>** et selon le procédé ci-dessus décrit. Ces granules sont solides à température ambiante.

## **II – Méthode générale pour la préparation des granules de bitume solide selon l'invention comprenant une couche de revêtement**

Les granules de bitume obtenus précédemment sont laissés à température ambiante pendant 10 à 15 minutes. Les granules ainsi formés sont recouverts à leur surface d'un composé anti-agglomérant, puis passées au tamis afin d'enlever l'excédent de composé anti-agglomérant.

Les granules de bitume **G<sub>1</sub>'**, **G<sub>2</sub>'** et **G<sub>3</sub>'** sont préparés à partir des granules de bitume **G<sub>1</sub>**, **G<sub>2</sub>** et **G<sub>3</sub>** obtenus précédemment et selon la méthode décrite ci-dessus en utilisant comme composé anti-agglomérant de la silice pyrogénée, disponible commercialement sous la référence AEROSIL®200.

Le pourcentage massique de l'enrobage pour les granules  $G_1'$ ,  $G_2'$  et  $G_3'$  est d'environ 1% en masse par rapport à la masse totale du bitume des granules.

### III – Stabilité au stockage

5 Essai de résistance à la charge des granules :

Cet essai est mis en œuvre afin d'évaluer la résistance à la charge des granules de bitume préparés ci-dessus à une température de 65°C sous un effort en compression. En effet, cet essai permet de simuler les conditions de température et de compression des granules les uns sur les autres auxquels ils sont soumis lors du transport et/ou du stockage en vrac dans des sacs de 10 à 100 kg ou dans des Big Bag de 500 à 1000 kg ou dans des fûts de 200 kg et d'évaluer leur résistance dans ces conditions.

L'essai de résistance à la charge est réalisé selon le protocole suivant : 5 mL de granules sont placés dans une seringue de 20 mL puis le piston est placé sur les granules ainsi qu'une masse de 208g, représentant une force appliquée comme dans un Big Bag. Le tout est placé à l'étuve à 65°C pendant au moins 4 heures. Les observations sont répertoriées dans le tableau 3 ci-dessous.

**Tableau 3**

Granules	$G_1$	$G_1'$	$G_2$	$G_2'$	$G_3$	$G_3'$
Tenue à température ambiante à 65°C	--	-	+	++	+	+++

+++ : les granules conservent leur forme initiale et n'adhèrent pas entre eux.

20 ++ : les granules n'adhèrent pas entre eux mais sont légèrement déformés.

+ : les granules adhèrent légèrement entre eux.

- : les granules sont partiellement fondus.

-- : les granules sont fondus.

25 Les granules  $G_2'$  et  $G_3'$  présentent une très bonne résistance à une température ambiante de 60°C dans la mesure où ils conservent leur forme initiale et n'adhèrent pas entre eux. Ainsi, la manipulation et le transport/stockage desdits granules  $G_2'$  et  $G_3'$  seront aisés dans la mesure où les granules ne fondent pas et ne s'agglomèrent pas entre eux à température ambiante élevée.

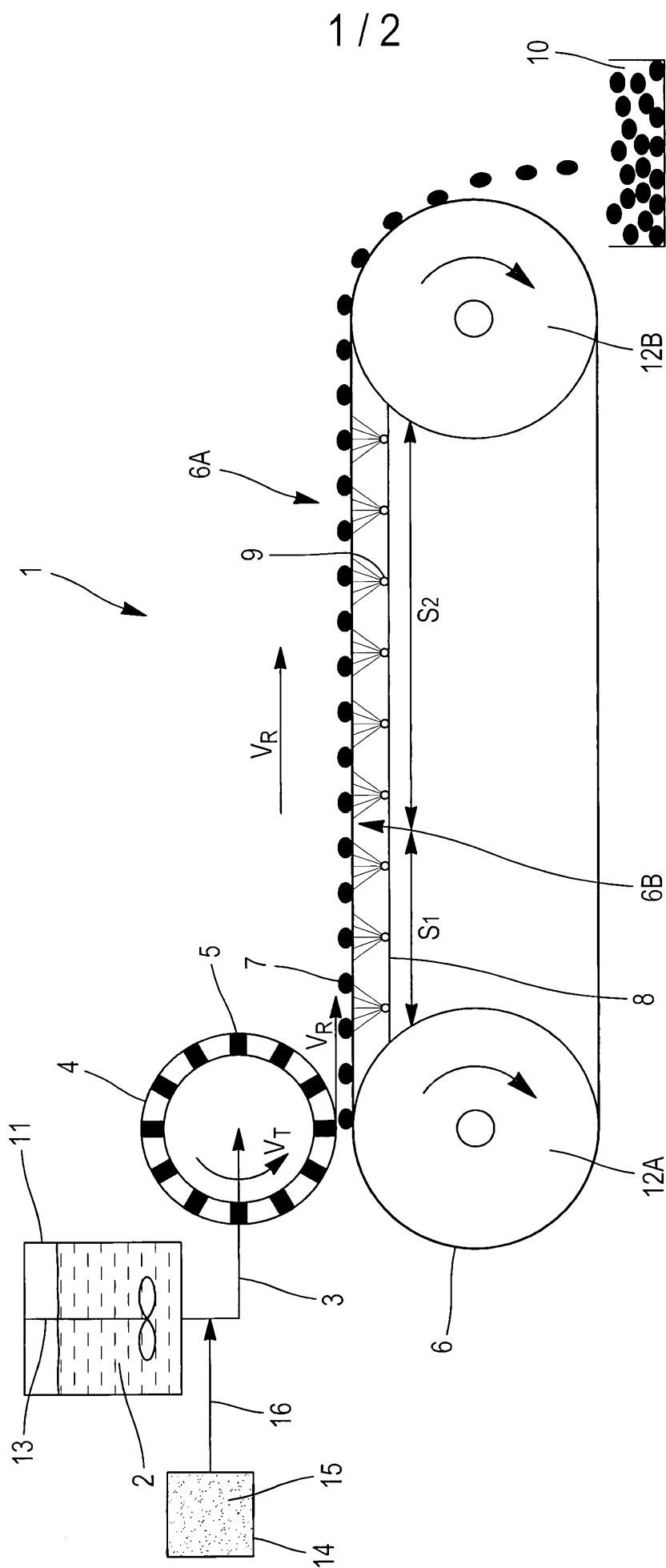


FIG. 1

2 / 2

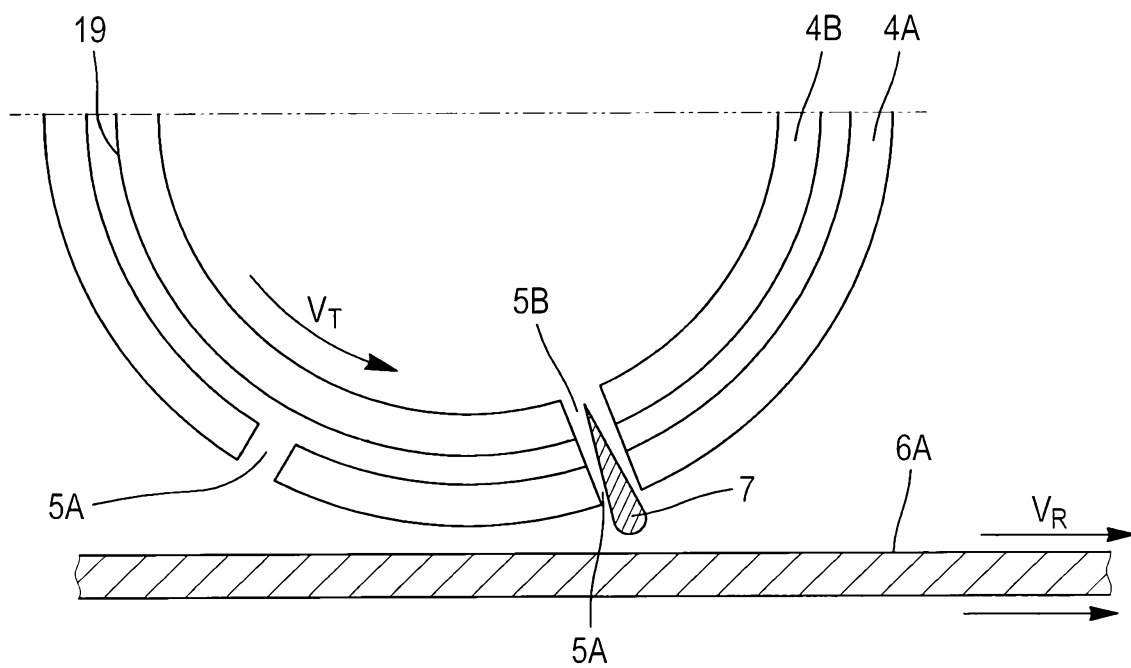


FIG. 2

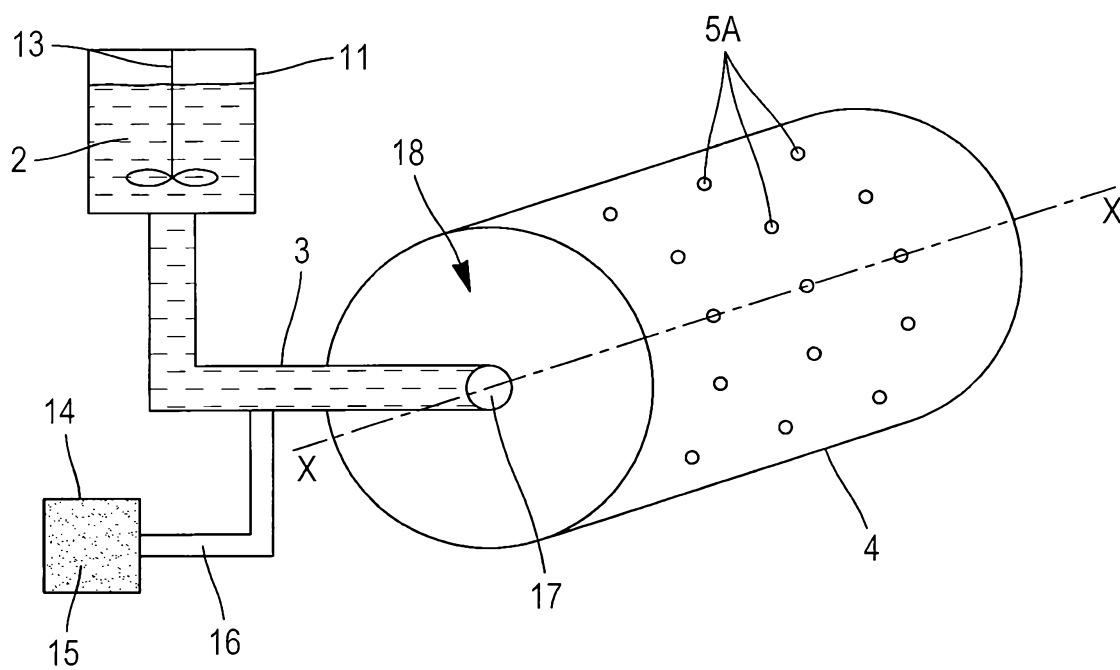


FIG. 3

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, solide à température ambiante sous forme de granules comprenant un cœur (7) à base d'une première composition (2) et optionnellement une couche de revêtement à base d'une seconde composition, la première composition comprenant au moins un matériau choisi parmi : une base bitume, un brai, un liant clair, ce procédé comprenant la mise en œuvre d'un dispositif (1) destiné à la granulation qui comporte au moins deux tambours coaxiaux (4) et une bande de roulement horizontale (6) : un tambour intérieur fixe comportant au moins un orifice et un tambour extérieur rotatif comportant une pluralité d'orifices (5), les tambours étant placés au dessus d'une extrémité de la bande de roulement (6), horizontale, animée d'une vitesse  $V_R$ , ce procédé comprenant au moins :

- (i) le chauffage de la première composition à une température à laquelle elle est fluide,
- (ii) l'introduction de la première composition (2) à l'état fluide dans le tambour intérieur du dispositif (1) de granulation,
- (iii) la distribution de la première composition (2) vers l'extérieur, sous forme de gouttes (7) au travers des orifices (5) du tambour rotatif extérieur,
- (iv) le dépôt des gouttes (7) sur la bande de roulement (6), et
- (v) optionnellement l'enrobage des gouttes (7) par la seconde composition.

2. Procédé selon la revendication 1, qui comprend en outre, après l'étape (iv) entre les étapes (iv) et (v), une étape (iv') de refroidissement des gouttes (7) de la première composition (2).

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le refroidissement (iv') est réalisé au moyen d'un gradient de température sur la bande de roulement (6).

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel la bande de roulement (6) est conditionnée à des températures différentes sur plusieurs sections (S1), ... (Si) de son parcours, avec i un entier allant de 2 à 8, de préférence de 2 à 4 par des moyens de conditionnement thermique (8,9).

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le tambour extérieur rotatif du dispositif (1) comporte des orifices (5) de diamètre allant de 2 à 10 mm, de préférence de 2 à 8 mm, de préférence de 3 à 7 mm, encore mieux de 3,5 à 6 mm.

5 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel à l'étape (i) la première composition (2) est portée à une température allant de 100 à 270°C, de préférence de 100 à 180 °C, de préférence de 120 à 160°C, encore mieux de 130 à 150 °C.

10 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la vitesse  $V_R$  de la bande de roulement (6) est inférieure à 4 m/min.

15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le matériau utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité est choisi parmi : une composition de bitume, un brai, un liant clair, une solution-mère bitume/polymère, une solution mère liant clair/polymère.

20 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la première composition comprenant au moins un matériau choisi parmi : une base bitume, un brai, un liant clair, une composition bitume/polymère, une composition liant clair/polymère, une solution-mère bitume/polymère ; une solution-mère liant clair/polymère ; un mélange de ces matériaux.

25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la première composition (2) comprend en outre au moins un additif chimique choisi parmi : un composé organique, une paraffine, un acide polyphosphorique et leurs mélanges.

30 11. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes pour fabriquer une composition de matériau utilisable comme liant routier ou comme liant de revêtement, solide à température ambiante, qui présente une stabilité au transport et au stockage à une température allant de 20 à 80°C pendant une durée supérieure ou égale à 2 mois, de préférence supérieure ou égale à 3 mois.

12. Dispositif utilisable pour la mise en œuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, qui comprend au moins : un premier tambour cylindrique (4A) disposé au-dessus de la bande de roulement (6) et capable d'une rotation autour d'un axe longitudinal (X-X), ledit premier tambour (4A) comprenant une pluralité de premiers passages (5A) à travers la périphérie du tambour (4A), un second tambour cylindrique (4B) coaxial du premier tambour (4A), comportant des moyens (17) permettant d'admettre longitudinalement dans ledit second tambour (4B) la masse à extruder et comportant sur une partie de sa paroi (19) une pluralité de seconds passages (5B) dirigés vers la bande de roulement (6) et alignés radialement avec lesdits premiers passages (5A), ladite partie de paroi (19) étant disposée de façon adjacente audit premier tambour (4A), ledit premier tambour (4A) étant monté pour permettre sa rotation continue sur 360 ° autour de l'axe longitudinal (X-X) par rapport audit deuxième tambour (4B) de telle sorte que la rotation relative entre lesdits tambours (4A) et (4B) produit de façon séquentielle un défaut d'alignement et un alignement des premiers passages (5A) et seconds passages (5B) pour permettre à la masse fluide de se déplacer radialement vers l'extérieur à travers les passages alignés, (5A), (5B) et sur la bande de roulement (6A), ce dispositif comprenant en outre :

- un réservoir 11 équipé de moyens de chauffage, et de moyens d'agitation (13),
- un canal, ou plusieurs canaux, d'injection (3) permettant le transfert de la composition contenue dans le réservoir (11) à l'intérieur du second tambour 4B au travers des moyens d'admission (17),

ce dispositif étant caractérisé en ce qu'il comprend :

- un réservoir (14) dans lequel on peut introduire une composition d'additifs (15), le réservoir (14) étant relié au canal d'injection (3) au travers d'un injecteur (16) et permettant une injection de la composition d'additifs (15) dans la composition de bitume (2) au niveau du canal d'injection (3), situé en aval du réservoir (11) et en amont du double tambour (4).

## ABREGE

Procédé de fabrication d'un matériau sous forme divisée, solide à température ambiante, utilisable comme liant routier ou comme liant d'étanchéité, tel qu'un bitume routier, un brai, une solution mère pour composition bitume/polymère, un liant clair, ce procédé comprenant la mise en œuvre d'un dispositif (1) destiné à la granulation qui comporte au moins deux tambours coaxiaux (4A, 4B) et une bande de roulement horizontale (6) : un tambour intérieur fixe (4B) comportant au moins un orifice (5B) et un tambour extérieur rotatif (4A) comportant une pluralité d'orifices (5A), ce procédé comprenant au moins :

- (i) le chauffage d'une première composition (2) à une température à laquelle elle est fluide,
- (ii) l'introduction de la première composition (2) à l'état fluide dans le tambour intérieur (4B) du dispositif de granulation,
- (iii) la distribution de la première composition vers l'extérieur sous forme de gouttes (7) au travers des orifices (5A) du tambour rotatif extérieur (4A),
- (iv) le dépôt des gouttes (7) sur la bande de roulement (6), et
- (v) éventuellement, l'enrobage des gouttes (7) par la seconde composition.

Dispositif pour la fabrication de ces matériaux.

FIGURE POUR ABREGE : FIGURE 1



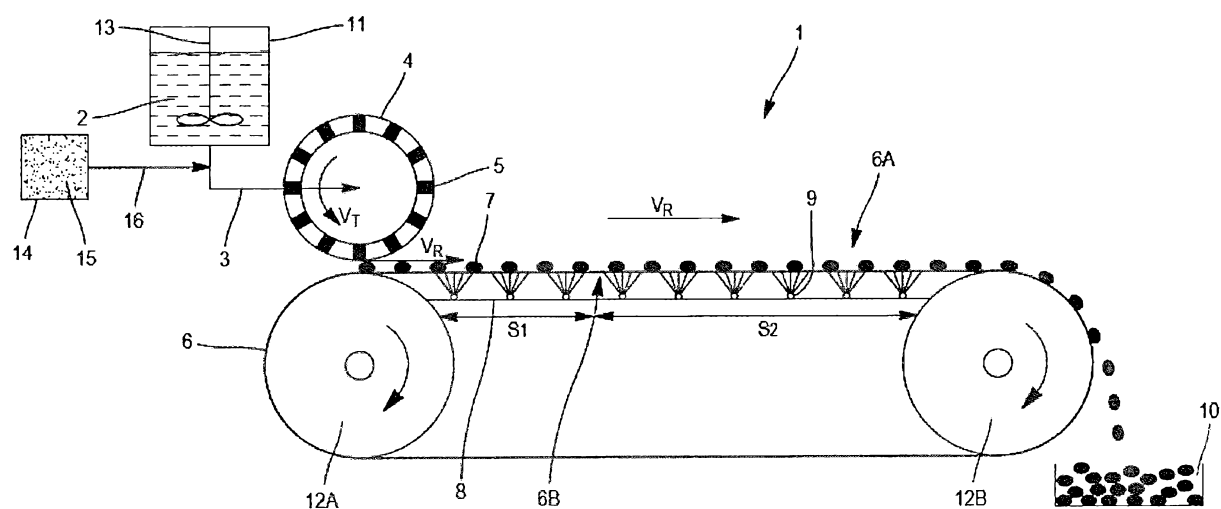


FIG. 1