

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 056 221**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **16 58915**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 95/00** (2017.01), **C 08 K 5/16**, **5/51**, **5/20**,
E 01 C 7/20

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22.09.16.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.03.18 Bulletin 18/12.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : **CECA S.A. Société anonyme** — FR.

⑦2 Inventeur(s) : **JORDA ERIC, LIGIER SANDRINE et
LUCA VINCENT.**

⑦3 Titulaire(s) : **CECA S.A. Société anonyme.**

⑦4 Mandataire(s) : **CASALONGA.**

⑤4 **EMULSIONS BITUMINEUSES COMPRENANT UN OU PLUSIEURS ADDITIFS PARTICULIERS.**

⑤7 L'invention concerne une émulsion bitumineuse com-
prenant au moins un bitume, au moins un émulsifiant, de
l'acide phosphorique ou un de ses dérivés, au moins une
phase aqueuse, et au moins un additif particulier.

L'invention porte également sur un procédé de prépara-
tion de ladite émulsion ainsi que l'utilisation de l'émulsion
pour améliorer la résistance au désenrobage d'un enrobé
coulé à froid.

FR 3 056 221 - A1



Emulsions bitumineuses comprenant un ou plusieurs additifs particuliers

5

La présente invention concerne une émulsion bitumineuse comprenant au moins un bitume, un émulsifiant, de l'acide phosphorique, une phase aqueuse et un ou plusieurs additifs particuliers, destinée à la préparation d'enrobés coulés à froid. La présente invention concerne également un procédé de préparation de ladite émulsion.

10

Dans le domaine de l'industrie routière, les revêtements bitumineux sont généralement préparés selon deux techniques : les techniques dites « à chaud », dans lesquelles le bitume est porté à des températures élevées (typiquement 150°C-170°C) et les techniques dites « à froid », basées sur l'utilisation d'émulsions de bitume en phase aqueuse, à des températures beaucoup plus faibles (typiquement 30°C à 60°C).

15

Ces émulsions de bitume sont utilisées de manière courante pour diverses applications routières, où elles peuvent être répandues seules pour obtenir par exemple des couches d'accrochage, des couches d'imprégnation et des réparations ponctuelles (joints, colmatages de fissures, et autres), soit en présence de granulats pour réaliser des enduits superficiels. Elles peuvent également être mélangées à des granulats pour obtenir des enrobés à froid, soit juste avant la pose (enrobés coulés à froid ou ECF), soit en centrale d'enrobage (grave-émulsions, bétons bitumineux à l'émulsion, etc.).

20

25

Il est par ailleurs connu d'utiliser divers additifs dans les bitumes afin d'en améliorer les performances, de contrôler leur viscosité, d'ajuster leur degré d'enrobage sur des granulats minéraux pour former des enrobés, et autres.

30

Parmi les additifs couramment utilisés dans les bitumes, les tensioactifs occupent aujourd'hui une place tout à fait prépondérante

dans la plupart des techniques de préparation des bitumes et des enrobés :

5 - pour les techniques dites « à chaud », les tensio-actifs peuvent être ajoutés directement dans le bitume pour améliorer les propriétés d'adhésivité du bitume sur le granulat, ou pour permettre l'obtention d'un enrobé à plus basse température (technologie dite « tiède ») ;

10 - pour les techniques dites « en émulsion », le recours à un ou plusieurs tensio-actifs utilisés comme agents émulsifiants sont nécessaires pour former les émulsions.

Concernant les techniques dites « en émulsion », dans lesquelles le bitume est émulsionné avec une phase aqueuse, on distingue les émulsions non ioniques, anioniques et cationiques.

15 Les émulsions non ioniques utilisent des tensio-actifs (émulsifiants) non chargés (de type alcools gras polyalcoxylés, nonylphénol polyalcoxylés ou autre composés polyalcoxylés, alkyl-polyglucosides et autres). L'émulsion peut être réalisée à pH neutre, basique ou acide.

20 Les émulsions anioniques utilisent des tensio-actifs anioniques, c'est-à-dire des émulsifiants porteurs de groupements sulfates, sulfonates, carboxylates et autres. Avant la formation de l'émulsion proprement dite, la phase aqueuse peut être traitée si nécessaire par une base forte afin de salifier les fonctions acides, de sorte que le tensioactif, et par conséquent les gouttelettes de bitume dans
25 l'émulsion, soient chargés négativement. Dans ce cas, l'émulsion anionique présente un pH basique.

30 Les émulsions cationiques utilisent des tensioactifs cationiques c'est-à-dire des émulsifiants porteurs de fonctions amines, ammonium quaternaire, et autres. Avant la formation de l'émulsion proprement dite, la phase aqueuse peut être traitée si nécessaire par un acide fort, de sorte que le tensioactif, et par conséquent les gouttelettes de bitume dans l'émulsion, soient chargés positivement. Dans ce cas, l'émulsion cationique présente un pH acide. Lorsque le tensio-actif est sous forme de sel d'ammonium quaternaire, dans lequel le ou les atomes d'azote

sont chargés positivement de manière permanente, l'émulsion résultante peut ainsi être utilisée sans ajustement de pH.

Actuellement la grande majorité des tensioactifs utilisés pour réaliser des émulsions de bitume anioniques est issue de la chimie des acides gras et des polyacides, tels que par exemple le Stabiram® EB commercialisé par CECA S.A.

Pour les émulsions de bitume cationiques, les tensioactifs commerciaux sont issus de la chimie des polyamines grasses et polyamines grasses alcoxylées, telles que par exemple les Dinoram® S, Dinoram® SL, Polyram® S et Polyram® SL commercialisés par CECA S.A., ainsi que des produits issus de la condensation de mono- ou poly-acides gras sur des polyéthylènepolyamines ou des polyéthanolamines, telles que par exemple les Émulsamine® L60, Émulsamine® L70 et Émulsamine® LZ commercialisées par CECA S.A.

Il est connu de l'homme du métier que les émulsions cationiques conduisent à une bonne adhésion du bitume sur les granulats acides dont la surface est chargée négativement (par exemple quartz, silicates, et autres). Il est à noter que ceci est particulièrement vrai pour les tensioactifs aminés qui ne présentent pas de fonctions ammonium quaternaires. La sensibilité à l'eau de ces derniers, rend alors l'adhésion bitume/granulats moins robuste.

Dans le cas général des enrobés à froid, les applicateurs recherchent non seulement un bon enrobage du granulat par le bitume, dans toutes les étapes du procédé, mais également de bonnes propriétés d'adhésivité bitume/granulats, ainsi qu'une cohésion suffisante permettant une ouverture au trafic rapide, sans dégradation (arrachement, fissurations et autres).

Dans le cas particulier des enrobés coulés à froid (ECF), les applicateurs recherchent non seulement des bonnes propriétés d'adhésivité bitume/granulats et un temps de malaxage suffisant permettant une pose correcte, mais également une prise rapide de l'enrobé.

Par enrobé coulé à froid (ECF), on entend selon la présente invention un matériau préparé sur place par des machines spécifiques telles que celles proposées par la société Breining, et posé à l'état fluide comme décrit dans la note d'information du SETRA (Service d'Études Techniques des Routes et Autoroutes), « Chaussées Dépendances », n°102, juin 1997. Une autre description de ce type de matériaux peut être trouvée dans les directives publiées en 2003 par l'ISSA (« International Slurry Seal Association » à Annapolis, MD, USA). Les ECF sont entendus ici comme toutes les variantes de cette technologie, tels que les coulis bitumineux (décrits aussi dans la note du SETRA) et les appellations internationales telles que « Microsurfacing » et « slurry seal ». Un autre nom pour ces matériaux est récemment apparu en France avec pour sigle MCBF (Matériaux Bitumineux Coulés en à Froid).

Tout paramètre égal par ailleurs (granulats, et système émulsifiant), il est connu de l'homme du métier qu'un bitume de type naphténique permet une montée en cohésion de l'enrobé beaucoup plus rapide qu'un bitume de type paraffinique. Une distinction entre bitumes naphténiques et bitumes paraffiniques peut être réalisée par mesure du taux de fonctions carbonyle comme indiqué par E. Gasthauer et coll. dans « *Fuel* », 87, (2008), pages 1428-1434. Des bitumes naphténiques issus de bruts pétroliers provenant du Venezuela, sont par exemple commercialisés en Europe par la société Nynas AB. Dans les pays où le bitume naphténique est disponible, les ECF sont donc préparés avec ce type de bitume, ce qui permet une réouverture au trafic très rapide, typiquement dès 15 minutes à 30 minutes après l'épandage.

En revanche, dans les pays où les bitumes naphténiques ne sont pas ou peu disponibles, et où les ECF sont donc préparés avec des bitumes paraffiniques, les temps de réouverture au trafic sont beaucoup plus longs, ce qui rend cette technique peu acceptable. Il reste un besoin pour des ECF préparés avec des bitumes paraffiniques qui puissent être utilisés dans les mêmes conditions que les ECF préparés avec des bitumes naphténiques.

Même si la différence est moins marquée pour les autres types d'enrobés à froid, la performance obtenue avec les bitumes naphthéniques en terme de cohésion est supérieure.

5 Les applicateurs sont ainsi à la recherche d'une solution plus robuste qui leur permette d'utiliser non seulement des enrobés à froid préparés avec des bitumes paraffiniques, mais aussi de travailler avec tout type de bitume, notamment pour préparer des enrobés à froid, tout en conservant les mêmes propriétés applicatives, typiquement en permettant une réouverture très rapide au trafic.

10 La demande internationale WO 2005/012433 propose un mélange pour émulsions qui contient un émulsifiant (tensioactif) et un désémulsionnant. Ce mélange développe une rupture et une montée en cohésion rapides. On entend par « rupture » la déstabilisation de l'émulsion avec séparation de l'eau et du bitume. La « montée en
15 cohésion » se traduit par le durcissement du revêtement sous l'effet du collage de la structure granulaire par le bitume libéré lors de la rupture de l'émulsion.

L'émulsifiant est un sel de diamine avec un acide phosphorique polyvalent. L'acide polyphosphorique est plus précisément cité. Le
20 désémulsionnant est à base de ciment.

Les diamines préférées telles que divulguées dans ce document sont des diamines tertiaires, c'est-à-dire totalement substituées. Il est connu de l'homme du métier que ce type d'émulsifiant ne présente pas une adhésivité active suffisante en présence d'eau car les amines
25 tertiaires sont moins basiques que les autres, donc l'affinité avec les granulats acides est moins importante.

On entend par adhésivité active la capacité pour un émulsifiant de déplacer le film d'eau présent sur la surface d'un granulat et de rendre celle-ci hydrophobe afin de permettre au bitume de mouiller le
30 granulat à la place de l'eau.

Ainsi, le système décrit dans ce document conduit à l'obtention d'enrobés coulés à froid dont la résistance à l'eau et au désenrobage dans les premières heures suivant la pose, est insuffisante.

Le brevet US 5096495 décrit un « slurry seal » avec une montée en cohésion améliorée grâce à l'utilisation conjointe d'un émulsifiant spécifique et d'un additif introduit dans l'eau de mouillage des granulats. L'introduction dudit additif dans l'eau de mouillage des granulats est peu pratique car elle nécessite l'adaptation des machines et peut interférer avec l'utilisation des additifs de contrôle qui sont couramment utilisés dans ces techniques pour procurer de la souplesse en termes de maniabilité sur le terrain.

Par ailleurs, le brevet FR 2 930 253 décrit l'amélioration de la montée en cohésion avec bitume paraffinique par ajout d'un acide gras polymérisé dans le bitume avant émulsification.

Les acides gras polymérisés, sont des acides issus de la polymérisation des chaînes latérales d'au moins un acide gras insaturé. Les acides gras insaturés permettant d'obtenir les acides gras polymérisés, sont des acides gras insaturés de 4 à 24 atomes de carbone (C_4 à C_{24}), de préférence de 11 à 22 atomes de carbone (C_{11} à C_{22}), de préférence encore de 16 à 18 atomes de carbone (C_{16} à C_{18}).

Il n'existe donc à l'heure actuelle aucune solution technique conduisant à l'obtention d'émulsions bitumineuses comprenant au moins un émulsifiant avec de l'acide phosphorique, permettant d'obtenir une montée en cohésion rapide des enrobés fabriqués sans que lesdits enrobés ne présentent de faiblesse en termes d'adhésivité ou de résistance à l'humidité.

L'invention a donc pour objet une émulsion bitumineuse comprenant au moins un bitume, au moins un émulsifiant, de l'acide phosphorique ou un de ses dérivés, au moins une phase aqueuse, et au moins un additif de formule (I) suivante : $R_1-[C(O)]_r-NR_{41}-(R_2-NR_3)_t-R_4$ (I), dans laquelle :

- R_1 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C_6-C_{22} ;

- R_2 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C_1-C_{10} , étant entendu que lorsque $t > 1$, il existe alors plusieurs groupes R_2 qui sont, indépendamment l'un de l'autre, tels que définis ci-avant ;

- R_3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe $-(CH_2)_uC(O)OH$, étant entendu que lorsque $t > 1$, il existe alors plusieurs groupes R_3 qui sont, indépendamment l'un de l'autre, tels que définis ci-avant, et u étant un nombre entier valant 2 ou 3 ;

5 - R_4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe $-(CH_2)_vC(O)OH$, v étant un nombre entier valant 2 ou 3 ;

 - R_{41} représente un atome d'hydrogène ou un groupe $-(CH_2)_wC(O)OH$, w étant un nombre entier valant 2 ou 3 ;

 - r est un nombre entier valant 0 ou 1 ;

10 - t est un nombre entier allant de 0 à 6 ;

 ledit additif comportant au moins un groupement R_3 , R_4 ou R_{41} désignant respectivement $-(CH_2)_uC(O)OH$, $-(CH_2)_vC(O)OH$ ou $-(CH_2)_wC(O)OH$.

 L'émulsion selon l'invention permet d'obtenir des
15 performances nettement supérieures à celles obtenues dans les mêmes conditions sans additif. Ces émulsions présentent un intérêt particulier en vue de leur utilisation pour préparer des enrobés coulés à froid, car elles confèrent auxdits enrobés une montée en cohésion très rapide, des propriétés d'adhésivité et des propriétés de résistance à l'eau
20 améliorées, et ce quelque soit le système émulsifiant et la nature des granulats.

 Il est précisé que les expressions « de... à... » utilisées dans la présente description doivent s'entendre comme incluant chacune des bornes mentionnées.

25 On entend par émulsifiant dans la présente invention un composé ou un mélange de composés propre à former et/ou stabiliser une émulsion.

 On entend par émulsion dans la présente invention un système hétérogène à deux ou plusieurs phases liquides, constitué par une
30 phase liquide continue et au moins une deuxième phase liquide, dispersée dans la première, sous forme de fines gouttelettes.

 On entend par émulsion bitumineuse dans la présente invention une dispersion aqueuse de bitume comprenant éventuellement un ou plusieurs additifs, tensioactifs, émulsifiants, viscosifiants,

épaississants, fluxants, plastifiants et/ou tout autre additif permettant d'ajuster les propriétés de l'émulsion.

Les bitumes utilisés dans la présente invention sont des bitumes issus de différentes origines. On peut citer tout d'abord les
5 bitumes d'origine naturelle, ceux contenus dans des gisements de bitume naturel, d'asphalte naturel ou les sables bitumineux.

Les bitumes selon l'invention sont aussi les bitumes provenant du raffinage du pétrole brut. Les bitumes proviennent de la distillation atmosphérique et/ou sous vide du pétrole. Ces bitumes peuvent être
10 éventuellement soufflés, viscoréduits et/ou désasphaltés. Les bitumes peuvent être des bitumes de grade dur ou de grade mou. Les différents bitumes obtenus par les procédés de raffinage peuvent être combinés entre eux pour obtenir le meilleur compromis technique.

Les bitumes utilisés peuvent également être des bitumes fluxés
15 par addition de solvants volatils, de fluxants d'origine pétrolière, de fluxants carbochimiques et/ou de fluxants d'origine végétale.

Les bitumes modifiés par des polymères peuvent également être utilisés. Comme polymère, on peut citer par exemple, et de manière indicative et non limitative, les élastomères thermoplastiques comme
20 les copolymères statistiques ou séquences de styrène et de butadiène, linéaire ou en étoile (SBR, SBS) ou de styrène et d'isoprène (SIS), éventuellement réticulés, les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, les homopolymères et copolymères oléfiniques d'éthylène (ou propylène, ou butylène), les polyisobutylènes, les polybutadiènes, les
25 polyisoprènes, les poly(chlorure de vinyle), les poudrettes de caoutchouc ou encore tout polymère utilisé pour la modification des bitumes ainsi que leurs mélanges. On utilise en général une quantité de polymère de 2 à 10% en poids par rapport au poids de bitume.

On peut aussi utiliser des bitumes synthétiques également
30 appelés bitumes clairs, pigmentables ou colorables. Ces bitumes contiennent peu ou pas d'asphaltènes et peuvent être par conséquent colorés. Ces bitumes synthétiques sont à base de résine de pétrole et/ou de résine indène-coumarone et d'huile lubrifiante comme décrit par exemple dans le brevet EP 179510.

Avantageusement, le bitume est un bitume de pénétrabilité mesurée selon la norme NF EN 1426 de Juin 2007 allant de 10 à 300, préférentiellement de 20 à 220, plus préférentiellement de 70 à 220.

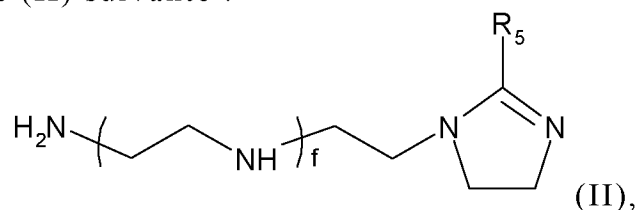
De préférence, le bitume selon l'invention est choisi parmi les bitumes de raffinage de pétrole brut non modifiés.

L'émulsion selon l'invention comprend au moins un émulsifiant tel que défini précédemment.

De manière préférée, ledit émulsifiant est choisi parmi une amine, une polyamine, un amide, une alkylamidoamine, une alkyimidazoline, un ammonium quaternaire, une amine comprenant un ou plusieurs oxydes d'éthylène ou de propylène, et leurs mélanges.

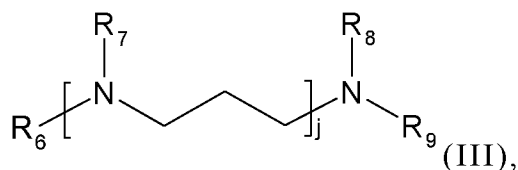
De préférence, ledit émulsifiant est un émulsifiant :

- de formule (II) suivante :



dans laquelle R_5 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en $\text{C}_5\text{-C}_{21}$, préférentiellement en $\text{C}_7\text{-C}_{17}$, et f représente un nombre entier allant de 0 à 5 ; ou

- de formule (III) suivante :



dans laquelle :

- R_6 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en $\text{C}_6\text{-C}_{22}$, préférentiellement en $\text{C}_8\text{-C}_{18}$;

- R_7 , R_8 , R_9 , identiques ou différents, représentent, indépendamment les uns des autres, un groupe choisi parmi :

- un atome d'hydrogène,

- un groupe $-(\text{CH}_2\text{CHR}_{10}\text{O})_h\text{H}$, avec R_{10} représentant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle, et h étant un nombre entier allant de 1 à 10, et

5 - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en $\text{C}_1\text{-C}_4$; et

- j représente un nombre entier allant de 0 à 4.

L'émulsifiant de formule (II) existe généralement en mélange avec la forme amide linéaire issue de l'hydrolyse de l'émulsifiant de formule (II).

10 Avantageusement, ledit émulsifiant est choisi parmi les alkylimidazopolyamines grasses, les alkylamidopolyamines grasses, les polyamines grasses alcoxylées, les polyamines grasses alkylées et leurs mélanges.

Encore plus avantageusement, ledit émulsifiant est choisi parmi 15 les mélanges d'alkylimidazopolyamines grasses en $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ obtenues par réaction d'acides gras ou d'huile végétale avec des polyéthylènepolyamines comme la triéthylènetétramine (TETA), la tétraéthylènepentamine (TEPA) et la pentaéthylènehexamine (PEHA) et des polyamines grasses de suif éthoxylées.

20 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la quantité dudit émulsifiant représente de 0,2 à 3% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

Les dérivés de l'acide phosphorique peuvent être choisis parmi l'acide pyrophosphorique et les acides polyphosphoriques, comme par 25 exemple l'acide triphosphorique.

Préférentiellement, l'émulsion comprend de l'acide phosphorique.

De préférence, la quantité dudit acide phosphorique ou un de ses dérivés représente de 0,1 à 4% en poids par rapport au poids total 30 de l'émulsion.

De manière préférée, l'acide phosphorique est en une teneur telle que le pH de la phase aqueuse de l'émulsion bitumineuse va de 1 à 5, de préférence de 1,5 à 4.

L'émulsion selon l'invention comprend au moins un additif de formule (I) suivante : $R_1-[C(O)]_r-NR_{41}-(R_2-NR_3)_t-R_4$ (I), dans laquelle :

5 - R_1 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C_1-C_{22} ;

- R_2 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C_1-C_{10} , étant entendu que lorsque $t > 1$, il existe alors plusieurs groupes R_2 qui sont, indépendamment l'un de l'autre, tels que définis ci-avant ;

10 - R_3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe $-(CH_2)_uC(O)OH$, étant entendu que lorsque $t > 1$, il existe alors plusieurs groupes R_3 qui sont, indépendamment l'un de l'autre, tels que définis ci-avant, et u étant un nombre entier valant 2 ou 3 ;

15 - R_4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe $-(CH_2)_vC(O)OH$, v étant un nombre entier valant 2 ou 3 ;

- R_{41} représente un atome d'hydrogène ou un groupe $-(CH_2)_wC(O)OH$, w étant un nombre entier valant 2 ou 3 ;

- r est un nombre entier valant 0 ou 1 ;

- t est un nombre entier allant de 0 à 6 ;

20 ledit additif comportant au moins un groupement R_3 , R_4 ou R_{41} désignant respectivement $-(CH_2)_uC(O)OH$, $-(CH_2)_vC(O)OH$ ou $-(CH_2)_wC(O)OH$.

25 Avantageusement, le groupe R_1 de l'additif est un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C_6-C_{22} , préférentiellement en C_8-C_{18} .

De préférence, le groupe R_2 de l'additif est un radical alkylène, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C_1-C_{10} , préférentiellement en C_2-C_6 et encore plus préférentiellement en C_2-C_3 .

30 Préférentiellement, le groupe R_3 de l'additif désigne le groupe $-(CH_2)_2C(O)OH$ ou un atome d'hydrogène.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le groupe R_4 de l'additif désigne le groupe $-(CH_2)_2C(O)OH$ ou un atome d'hydrogène.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le groupe R_{41} de l'additif désigne le groupe $-(CH_2)_2C(O)OH$ ou un atome d'hydrogène.

De manière particulièrement préférée, les groupes R_3 , R_4 et R_{41} désignent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou le groupe $-(CH_2)_2C(O)OH$.

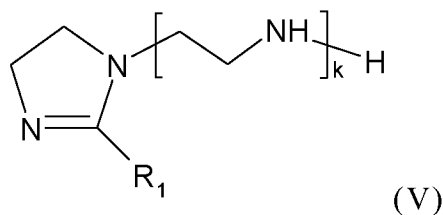
De manière préférée, r est égal à 0.

Selon un autre mode de réalisation, r est égal à 1.

Avantageusement, t est un nombre entier allant de 1 à 4.

Avantageusement, ledit additif de formule (I) est un produit de réaction d'au moins une alkyl(amido)amine ou alkylamide de formule (IV) suivante : $R_1-[C(O)]_r-NH(R_2-NH)_t-H$ (IV), dans laquelle r , R_1 , R_2 et t sont tels que définis précédemment, ou

d'au moins une alkyimidazoline de formule (V) suivante :



15

dans laquelle :

- R_1 est tel que défini précédemment ; et
- k est un nombre entier allant de 0 à 5,

avec de l'acide acrylique.

20

De manière plus avantageuse, ledit additif de formule (I) est un produit de réaction d'au moins une alkylamidoamine de formule (IV) telle que définie ci-dessus, ou d'au moins une alkyimidazoline de formule (V) telle que définie ci-dessus, avec de 0,2 à 1 équivalent molaire d'acide acrylique par groupement $-NH$ contenu dans la molécule de formule (IV) ou de formule (V).

25

En variante, ledit additif de formule (I) est un produit de réaction entre une polyamine de suif, telle que le Dinoram S®, commercialisé par la société CECA (N° CAS : 61791-55-7), et de 1 à 2 équivalents molaires d'acide acrylique, ou encore entre le Polyram S®,

commercialisé par la société CECA (N° CAS : 68911-79-5), et de 1 à 4 équivalents molaires d'acide acrylique.

On préfère particulièrement l'additif de formule (I) qui est un produit de réaction d'une polyamine de formule (IV) telle que définie précédemment, dans laquelle r est égal à 0, avec de 0,2 à 1 équivalent molaire d'acide acrylique par groupement -NH contenu dans la molécule de formule (IV).

On préfère tout particulièrement l'additif de formule (I) qui est le produit de réaction entre le Dinoram S[®], et 1 à 2 équivalents molaires d'acide acrylique.

De préférence, la quantité dudit additif représente de 0,1 à 5% en poids, plus préférentiellement de 0,3 à 2% en poids, encore plus préférentiellement de 0,3 à 1% en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

De manière préférée, la quantité de bitume représente de 50 à 90% en poids, préférentiellement de 50 à 70%, plus préférentiellement de 60 à 70% en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la quantité de la phase aqueuse représente de 10 à 50% en poids, préférentiellement de 30 à 50% en poids, plus préférentiellement de 30 à 40% en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

Avantageusement, l'émulsion bitumineuse selon l'invention comprend un ou plusieurs additifs, autres que ceux définis précédemment, couramment utilisés dans le domaine, parmi lesquels on peut citer de manière non limitative, les agents viscosifiants, les latex naturels ou synthétiques, les épaississants, les agents fluxants, les plastifiants, ainsi que tout autre additif permettant d'ajuster les propriétés de l'émulsion, tels que les additifs de procédé cités dans le brevet EP 1 057 873, par exemple les lignines, polymères, agents de salification, alcools, notamment alcools gras, et autres. Il est bien entendu que le(s) additif(s) cité(s) ci-dessus peu(ven)t être incorporé(s) dans l'émulsion bitumineuse à n'importe quelle étape de la fabrication selon les méthodes connues de l'homme du métier.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'au moins une émulsion bitumineuse telle que définie précédemment, comprenant au moins une étape de mélange :

- 5 - d'au moins un additif de formule (I) tel que défini précédemment,
- d'un bitume,
- d'au moins un émulsifiant tel que défini précédemment,
- d'acide phosphorique ou un de ses dérivés tel que définis précédemment, et
- 10 - d'au moins une phase aqueuse.

Avantageusement, ledit procédé de préparation de l'émulsion bitumineuse selon l'invention est effectué selon les méthodes bien connues de l'homme du métier, et par exemple telles que décrites dans le manuel « Les émulsions de bitume » édité par la Revue Générale des
15 Routes et des Aérodromes (RGRA) (2006).

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ledit procédé comprend les étapes successives suivantes :

- le mélange de l'additif de formule (I) et du bitume ; puis
- le mélange de la phase aqueuse, de l'émulsifiant, de l'acide
20 phosphorique ou un de ses dérivés et de la composition bitumineuse obtenue à l'issue du mélange du bitume et de l'additif.

Selon un exemple de mise en œuvre du procédé selon l'invention, on prépare, à température ambiante, ou sous léger chauffage (de 40°C à 60°C maximum), un mélange d'au moins un
25 émulsifiant tel que défini précédemment dans de l'eau, puis l'acide phosphorique est ajouté à ce mélange afin d'obtenir un pH de phase aqueuse finale allant de 1 et 5 et de préférence de 2 à 4, plus préférentiellement de 2.

On prépare parallèlement à la phase aqueuse, à une température
30 où le bitume utilisé est fluide, typiquement entre 140 et 160°C, un mélange entre un additif de formule (I) tel que décrit précédemment et le bitume. Le mélange maintenu en température, est homogénéisé par agitation avec par exemple un agitateur de type Rayneri, pendant 15 minutes.

La solution obtenue à l'issue de la préparation de la phase aqueuse est ensuite mélangée sous fort cisaillement avec le mélange du bitume chaud et d'au moins un additif (température du bitume allant par exemple de 140°C à 160°C).

5 Un autre objet de l'invention est un enrobé coulé à froid comprenant au moins une émulsion bitumineuse telle que définie précédemment, et des granulats.

Avantageusement, lesdits granulats sont de tout type connus de l'homme du métier. Parmi les granulats utilisables pour les enrobés coulés à froid selon l'invention, on peut notamment citer, de manière non limitative, les granulats de nature minéralogique, par exemple de nature éruptive, tels les granites, porphyres, de nature métamorphique, tels les schistes, les gneiss, et de nature sédimentaire de type siliceux, tels les silex, les quartzites, et de type carbonaté, tels les calcaires, les dolomites, mais aussi les agrégats d'enrobés (tels que les recyclats de chaussée, ou « recycled asphalt pavement » (RAP) en langue anglaise), les mâchefers, les bétons concassés, et autres, ainsi que les mélanges de tels granulats. Ces granulats peuvent bien entendu être additivés de ciment et/ou de chaux, selon les techniques connues de l'homme du métier.

20 L'invention concerne également l'utilisation d'un additif selon l'invention tel que défini précédemment pour la préparation d'un enrobé coulé à froid, tel que défini précédemment.

L'invention concerne également l'utilisation d'un additif selon l'invention tel que défini précédemment pour améliorer la résistance au désenrobage d'un enrobé coulé à froid tel que mentionné ci-avant.

25 L'invention concerne également l'utilisation de l'émulsion telle que définie précédemment pour améliorer la résistance au désenrobage d'un enrobé coulé à froid tel que mentionné ci-avant.

30 L'invention est illustrée par les exemples suivants nullement limitatifs.

EXEMPLES

Exemple 1

1. Préparation de trois émulsions bitumineuses

5 Trois émulsions bitumineuses sont fabriquées avec un pilote d'émulsification de marque Emulbitume® équipé d'un moulin colloïdal de type Atomix C.

Les trois émulsions bitumineuses contiennent 60% en poids de bitume, de pénétrabilité 70/100, provenant de la raffinerie Total de Feyzin, par rapport au poids total de l'émulsion.

10 Les émulsions d'enrobage préparées sont des émulsions d'enrobage lentes de type C60B6 selon la norme NF EN 13808 d'Août 2013.

La phase aqueuse 1 est préparée en mélangeant :

- 15 - 22 g d'émulsifiant de type amidopolyamine grasse de nom Polyram® L927 commercialisé par la société CECA S.A. ;
- 754 g d'eau ;
- 24 g d'acide chlorhydrique à 32%.

La phase aqueuse 2 est préparée en mélangeant :

- 20 - 12 g d'une diamine de suif de type Dinoram S®, commercialisée par la société CECA S.A., modifiée avec trois oxydes d'éthylène par mole de diamine ;
- 8 g d'émulsifiant de type amidopolyamine grasse de nom Polyram® L930 commercialisé par la société CECA S.A. ;
- 25 - 758 g d'eau ;
- 22 g d'acide orthophosphorique à 85%.

La phase aqueuse 3 est préparée en mélangeant :

- 30 - 6 g d'une diamine de suif de type Dinoram S®, commercialisée par la société CECA S.A., modifiée avec trois oxydes d'éthylène par mole de diamine ;
- 4 g d'émulsifiant de type amidopolyamine grasse de nom Polyram® L930 commercialisé par la société CECA S.A. ;
- 758 g d'eau ;
- 20 g d'acide orthophosphorique à 85%.

La composition des trois émulsions bitumineuses est indiquée dans le tableau 1 ci-dessous :

5

Type d'émulsions	Emulsion 1 (comparatif)	Emulsion 2 (comparatif)	Emulsion 3 (invention)
bitume (% en poids)	60	60	60
phase aqueuse 1 (% en poids)	Qs	-	-
phase aqueuse 2 (% en poids)	-	Qs	-
phase aqueuse 3 (% en poids)			Qs
Triamphoram® CP1 (% en poids)	-	-	0,5

Tableau 1

10

L'additif utilisé dans l'émulsion 3 selon l'invention est le Triamphoram® CP1, commercialisé par la Société CECA S.A. (N° CAS 91745-32-3), correspondant à l'acide N-coco-dipropylène triamino propionique.

15

Il est introduit dans le bitume chaud, chauffé à environ 140°C, sous agitation. Le mélange est laissé sous agitation pendant 15 minutes pour homogénéisation avant émulsification.

20

L'émulsification est réalisée de façon standard avec un pilote Emulbitume fonctionnant en continu au débit de 60 litres/h. Le mélange bitume/phase aqueuse au ratio massique (60/40) est introduit dans un atomix C au moyen de deux circuits séparés alimentés par deux pompes.

2. Préparation de trois enrobés coulés à froid

Trois enrobés coulés à froid sont préparés à partir des trois émulsions bitumineuses mentionnées ci-dessus.

Les trois enrobés ont été préparés avec des granulats de type Gneiss provenant de la carrière d'Ambazac. Les granulats sont de classe granulométrique 0-6 cm.

La quantité d'eau ajoutée aux agrégats secs est de 6 g et est ajustée en fonction du système de manière à maintenir un temps de malaxage aux alentours de 100 ± 10 secondes.

Il est entendu dans les présents exemples, par temps de malaxage, le temps pendant lequel le mélange décrit ci-dessus reste fluide sous agitation.

La composition des trois enrobés coulés à froid est indiquée dans le tableau 2 ci-dessous :

15

Type d'enrobés	Enrobé 1 (comp.)	Enrobé 2 (comp.)	Enrobé 3 (inv.)
Emulsion 1 (g)	12	-	-
Emulsion 2 (g)	-	12	-
Emulsion 3 (g)	-	-	12
granulats (g)	100	100	100
Ciment (CEM II)	1	1	1
Eau (g)	6	6	6

Tableau 2

3. Evaluation de la résistance à la traction des trois enrobés coulés à froid

20

La cohésion interne de chacun des trois enrobés est évaluée à l'aide du test HCT « Hilt Cohesion Test », décrit dans le guide de l'IDRRIM, sur les « Matériaux Bitumineux Coulés à Froid », 2015.

Ce test permet d'évaluer la résistance à la traction et à la flexion de l'enrobé testé.

25

Des éprouvettes de MBCF (Matériaux Bitumineux Coulés à Froid) de dimension 120*120*15 mm sont fabriquées en coulant 400g d'enrobé coulé à froid dans un moule de 120*120 mm aux bords amovibles. Après prise de l'enrobé, les bords du moule sont retirés avec précaution et l'éprouvette est laissée à température ambiante pour mûrissement pendant un temps déterminé.

Pour procéder au test, on peut avoir recours à un appareil équipé d'une trappe mais nous avons ici pratiqué le test sur une table. L'objectif étant de mettre la moitié de l'éprouvette dans le vide pendant que l'autre moitié est maintenue sur un support. L'éprouvette est positionnée en bord de table sur un support plastique en deux parties égales non solidaires. Un contrepoids est placé sur la partie qui restera sur la table. L'autre moitié de l'éprouvette est glissé au-dessus du vide et le support sous cette partie est retiré.

On mesure alors le temps nécessaire à la cassure de l'enrobé après que la moitié de l'éprouvette ait été placée au-dessus du vide. Le résultat (en secondes) représente la valeur de cohésion HCT après un temps de mûrissement défini, dans des conditions de température et d'hygrométrie connues. Plus la durée est élevée (en conditions de mûrissement équivalentes), plus l'enrobé coulé à froid est résistant et donc plus la montée en cohésion est avancée.

Le test a été adapté par rapport au guide de l'IDRRIM cité ci-dessus. On évalue ici le temps de mûrissement nécessaire pour obtenir une cohésion HCT de 80 secondes lorsque un tiers de l'éprouvette est placée dans le vide, considérée comme étant une valeur suffisante pour une ouverture au trafic dans ces conditions de test.

De plus, afin d'évaluer l'adhésivité des enrobés, le profil de fracture est observé après 24 heures de séchage en conditions ambiantes et noté selon le pourcentage de surface désenrobée. A titre d'exemple, si 20% des surfaces minérales sont apparentes, l'adhésivité sera alors notée 80%.

Les temps de mûrissement à 20°C pour obtenir une cohésion HCT de 80 secondes, appelés temps d'ouverture au trafic, et les

résultats en termes d'adhésivité sont présentés dans le tableau 3 ci-dessous :

5

Type d'enrobés	Enrobé 1 (comparatif)	Enrobé 2 (comparatif)	Enrobé 3 (invention)
Temps d'ouverture au trafic (minutes)	> 120	45	45
Adhésivité (%)	95	55	90

Tableau 3

10

Un enrobé comprenant une émulsion selon l'invention présente à la fois un faible temps d'ouverture au trafic et une adhésivité élevée. Dans le cas des enrobés comparatifs, soit le temps d'ouverture au trafic est trop élevé soit l'adhésivité est trop faible.

REVENDICATIONS

1. Emulsion bitumineuse comprenant au moins un bitume, au moins un émulsifiant, de l'acide phosphorique ou un de ses dérivés, au moins une phase aqueuse, et au moins un additif de formule (I) suivante $R_1-[C(O)]_r-NR_{41}-(R_2-NR_3)_t-R_4$ (I), dans laquelle :
- 5
- R_1 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C_6-C_{22} ;
 - R_2 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C_1-C_{10} , étant entendu que lorsque $t > 1$, il existe alors
- 10 plusieurs groupes R_2 qui sont, indépendamment l'un de l'autre, tels que définis ci-avant ;
- R_3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe $-(CH_2)_uC(O)OH$, étant entendu que lorsque $t > 1$, il existe alors plusieurs groupes R_3 qui sont, indépendamment l'un de l'autre, tels
- 15 que définis ci-avant, et u étant un nombre entier valant 2 ou 3 ;
- R_4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe $-(CH_2)_vC(O)OH$, v étant un nombre entier valant 2 ou 3 ;
 - R_{41} représente un atome d'hydrogène ou un groupe $-(CH_2)_wC(O)OH$, w étant un nombre entier valant 2 ou 3 ;
- 20
- r est un nombre entier valant 0 ou 1 ;
 - t est un nombre entier allant de 0 à 6 ;
- ledit additif comportant au moins un groupement R_3 , R_4 ou R_{41} désignant respectivement $-(CH_2)_uC(O)OH$, $-(CH_2)_vC(O)OH$ ou $-(CH_2)_wC(O)OH$.
- 25
2. Emulsion selon la revendication 1, dans laquelle ledit émulsifiant est choisi parmi une amine, une polyamine, un amide, une alkylamidoamine, une alkylimidazoline, un ammonium quaternaire, une amine comprenant un ou plusieurs oxydes d'éthylène ou de propylène, et leurs mélanges.
- 30
3. Emulsion selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle la quantité dudit émulsifiant représente de 0,2 à 3% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

4. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle R_1 est un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C_8-C_{18} .

5 5. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle R_2 est un radical alkylène, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C_2-C_6 , préférentiellement en C_2-C_3 .

10 6. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les groupes R_3 , R_4 et R_{41} désignent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou le groupe $-(CH_2)_2C(O)OH$.

7. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la quantité de l'acide phosphorique ou un de ses dérivés représente de 0,1 à 4% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

15 8. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de l'acide phosphorique.

20 9. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la quantité dudit additif représente de 0,1 à 5% en poids, plus préférentiellement de 0,3 à 2% en poids, encore plus préférentiellement de 0,3 à 1% en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

25 10. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la quantité de bitume représente de 50 à 90% en poids, préférentiellement de 50 à 70%, plus préférentiellement de 60 à 70% en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

11. Procédé de préparation d'au moins une émulsion bitumineuse telle que définie à l'une quelconque des revendications précédentes comprenant au moins une étape de mélange :

- 30
- d'au moins un additif de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 6 ;
 - d'un bitume ;
 - d'au moins un émulsifiant tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 10 ;

- d'acide phosphorique ou un de ses dérivés tel que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 10, et

- d'au moins une phase aqueuse.

5 12. Procédé selon la revendication 11, comprenant les étapes successives suivantes :

- le mélange de l'additif et dudit bitume ; puis

- le mélange de la phase aqueuse, de l'émulsifiant, de l'acide phosphorique ou un de ses dérivés et de la composition bitumineuse obtenue à l'issue du mélange du bitume et dudit additif.

10 13. Enrobé coulé à froid comprenant au moins une émulsion telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 10, et des granulats.

15 14. Utilisation de l'émulsion telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour améliorer la résistance au désenrobage d'un enrobé coulé à froid tel que défini à la revendication 13.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 831686
FR 1658915

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2014/154985 A2 (CECA SA [FR]) 2 octobre 2014 (2014-10-02) * le document en entier * -----	1-14	C08L95/00 C08K5/16 C08K5/51 C08K5/20 E01C7/20
X	BE 671 116 A (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 19 avril 1966 (1966-04-19) * le document en entier * -----	1-14	
X	DE 11 73 381 B (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 2 juillet 1964 (1964-07-02) * le document en entier * -----	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08K E01C C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 mai 2017		Rouault, Yannick	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1658915 FA 831686**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **11-05-2017**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014154985 A2	02-10-2014	FR 3003865 A1 WO 2014154985 A2	03-10-2014 02-10-2014

BE 671116 A	19-04-1966	BE 671116 A GB 1123203 A	19-04-1966 14-08-1968

DE 1173381 B	02-07-1964	DE 1173381 B NL 265976 A	02-07-1964 11-05-2017
