

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11) N° de publication : **2 852 964**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : **03 50082**

51) Int Cl⁷ : C 08 L 95/00, B 01 F 3/14, C 08 K 3/00, 9/04

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 31.03.03.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 01.10.04 Bulletin 04/40.

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 :

71) Demandeur(s) : COLAS Société anonyme — FR.

72) Inventeur(s) : POIRIER JEAN ERIC, PLACIN FREDERIC et LEAL CALDERON FERNANDO.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : CABINET HARLE ET PHELIP.

54) EMULSION DE BITUME A GOUTTELETTES CALIBREES ET PROCEDE D'OBTENTION.

57) Emulsion de bitume directe ou inverse, stabilisée, comprenant:

- une phase bitumineuse;
- une phase aqueuse, une desdites phases étant dispersée sous forme de gouttelettes discontinues dans une phase continue de l'autre, lesdites gouttelettes ayant un diamètre médian déterminé choisi dans la gamme allant de 1 µm à 5µm, l'écart-type logarithmique (s) de la distribution des tailles des gouttelettes ou la dispersion (p) étant égal ou inférieur à 0,20; et
- 2 à 40% en poids, par rapport au poids total de l'émulsion, d'un matériau minéral solide ayant une taille de particules allant de 10 nm à 5 µm, le diamètre médian des gouttelettes de la phase dispersée étant déterminé par la quantité de matériau minéral solide présente dans l'émulsion.

FR 2 852 964 - A1



La présente invention concerne d'une manière générale des émulsions de bitume, bitume-dans-eau ou eau-dans-bitume, stabilisées, et dont les gouttelettes de la phase dispersée sont calibrées, c'est-à-dire ont une taille moyenne déterminée, et une distribution des tailles étroites, ainsi qu'un procédé d'obtention de telles émulsions de bitume.

Une émulsion de bitume est constituée d'une phase bitumineuse et d'une phase aqueuse, l'une desdites phases étant dispersée sous forme de gouttelettes discontinues dans une phase continue de l'autre. Lorsque la phase dispersée à gouttelettes discontinues est constituée par la phase bitumineuse, l'émulsion est dite directe et lorsque cette phase dispersée est constituée par la phase aqueuse, l'émulsion est dite inverse.

Comme cela est bien connu, pour une population de gouttelettes de diamètres différents, le terme « granulométrie » désigne la distribution du nombre de gouttelettes en fonction du diamètre de ces gouttelettes.

Une des méthodes de détermination de la granulométrie la plus courante consiste à exploiter le spectre de diffraction obtenu par le passage d'un faisceau laser à travers l'émulsion. Ce spectre est ensuite converti pour obtenir la façon dont les gouttelettes sont distribuées en fonction de leur diamètre, par exemple sous forme d'une courbe de distribution.

La granulométrie est alors définie par deux grandeurs :

La première grandeur est le diamètre médian (D_{50}) qui représente la valeur du diamètre pour laquelle la population des gouttelettes est répartie en deux ensembles identiques. Le critère « identique » est le nombre, la longueur, la surface, le volume ou la masse de matière concernée ; à chacun de ces critères est associé un diamètre médian.

La deuxième grandeur est l'étalement de la courbe de distribution sur l'axe des diamètres des gouttelettes. Cet étalement est quantifié par l'écart-type de la distribution. En prenant pour hypothèse que la distribution réelle des diamètres des gouttelettes est décrite par une loi lognormale, l'écart-type logarithmique de la distribution (ε) est calculé par la relation :

$$\varepsilon = 0,5 \log (D_{84} / D_{16})$$

dans laquelle D_{84} et D_{16} , respectivement, représentent les valeurs des diamètres pour lesquelles 84% et 16% des gouttelettes, respectivement, ont un diamètre supérieur auxdites valeurs (voir la norme NF X II-635).

Cette approche est limitée par l'hypothèse d'une distribution réelle lognormale. D'autres grandeurs peuvent être retenues, sans avoir à faire l'hypothèse sur le type de distribution. Par exemple, on peut utiliser la dispersion (p) qui est définie comme étant le rapport de l'écart-type au
5 diamètre médian (D_{50}) des gouttelettes.

La frontière entre distribution monodispersée et polydispersée n'est pas franche. Généralement, on considère que lorsque la valeur de ε ou p est inférieure à 0,20, l'émulsion a une dispersion étroite et lorsque la valeur de ε ou p est inférieure à 0,10, l'émulsion est monodispersée.

10 Depuis quelques décennies, les émulsions de bitume pour usage routier ou industriel sont pratiquement toujours formulées en utilisant comme émulsifiant des molécules amphiphiles de nature organique.

Elles sont produites classiquement à l'aide de moulins à colloïdes ou de mélangeurs statiques.

15 Malheureusement, lorsqu'on utilise de tels émulsifiants de nature organique, il est extrêmement difficile d'obtenir des émulsions dont la taille des gouttelettes soit calibrée, en particulier dont la distribution de la taille des gouttelettes soit étroite, notamment monodispersée.

20 Par ailleurs, si on sait produire des gouttelettes de taille moyenne supérieure à quelques dizaines de micromètres, on constate que ces émulsions ne sont pas stables au stockage.

On sait que moins on met d'émulsifiant, plus la taille des gouttelettes est importante. Cependant, lorsque le diamètre médian des gouttelettes devient supérieur à 20 μm environ, on constate que l'émulsion
25 rompt pratiquement toujours dans les minutes qui suivent l'émulsification. Et si la rupture n'est pas aussi immédiate, on constate alors une décantation des gouttelettes qui conduit à une augmentation de leur concentration dans le fond du récipient de stockage. La rupture intervient alors dans cette partie concentrée en gouttelettes, dans les heures qui
30 suivent la production de l'émulsion, généralement de 1 à moins de 24 heures.

Ainsi, avec les émulsions de bitume classiques, il n'est pas possible d'exploiter autant qu'on le voudrait l'effet cité précédemment, qui relie la vitesse de rupture et la taille des gouttelettes.

35 Ainsi, il est bien démontré que la rupture de l'émulsion telle qu'on peut la mesurer par le biais de l'essai normalisé dit Indice de Rupture des émulsions cationiques (voir la NF T 66 017 de Décembre 1983 et l'article de Jean-Eric POIRIER, Revue Générale des Routes et Aérodrômes, Septembre 2002, Vol. 809), est d'autant plus rapide que la taille des

gouttelettes est importante. Cette tendance est importante pour les applications de type enduits superficiels. Cette technique désigne une série de procédés qui consistent à répandre sur la chaussée à revêtir un lit de granulat calibré, puis un film d'émulsion. L'ordre et le nombre de
5 couches varient suivant la structure de l'enduit que l'on veut réaliser (Les émulsions de bitume – Généralités et application, SFERB 1988). Mais, dans tous les cas, on a besoin d'émulsions qui rompent rapidement. Elles sont caractérisées par un indice de rupture inférieur à 80. L'avantage procuré par la présente invention est de pouvoir utiliser des émulsions
10 dont la taille de gouttelettes assure une rupture très rapide.

Le brevet US 2,968,066 décrit un procédé d'obtention d'une émulsion stable par addition d'un émulsifiant sous forme de particules solides. Précisément, le procédé consiste à disperser un matériau de départ à l'état liquide dans une phase aqueuse contenant un émulsifiant sous
15 forme de particules colloïdales solides, puis à amener la suspension en-dessous de la température de congélation du matériau des gouttelettes dispersées pour les transformer en perles solides de taille essentiellement uniforme. Il est précisé que le matériau de départ qui est dispersé dans la phase aqueuse est un matériau insoluble et non chimiquement réactif avec
20 la phase aqueuse et qui est capable d'exister de façon réversible dans des états liquide et solide lorsqu'il est dispersé dans la phase aqueuse à des températures entre le point de congélation et le point d'ébullition de la phase aqueuse. C'est alors le fait que les gouttelettes sont sous forme solide qui assurent leur stabilité.

25 Parmi les matériaux cités dans ce brevet, on trouve le p-dichlorobenzène, le naphthalène, le DDT, le dibromure de styrène et la cire de paraffine.

Ce document n'envisage donc nullement des émulsions de bitume. En outre, le bitume est connu pour ne pas avoir de température de
30 transition de phase solide/liquide.

De plus, le brevet US 2,968,066, à aucun moment, n'indique une quelconque corrélation entre la taille des gouttelettes et la quantité d'émulsifiant solide ajoutée.

35 La présente invention a donc pour objet de fournir une émulsion de bitume directe ou inverse, qui remédie aux inconvénients des émulsions de bitume de l'art antérieur.

En particulier, la présente invention a pour objet de fournir une émulsion de bitume dont la distribution de taille des gouttelettes est très étroite, de préférence monodispersée, et dont, d'autre part, le diamètre

médian des gouttelettes puisse être choisi entre 1 micromètre et 5 millimètres, tout en assurant une stabilité au stockage de l'émulsion, même en cas de décantation (sédimentation des gouttelettes de bitume dans le cas d'une émulsion directe) ou de crémage (exsudation de gouttelettes d'eau dans le cas d'une émulsion inverse).

5 L'invention a également pour objet un procédé d'obtention de telles émulsions, en particulier un procédé pour régler le diamètre médian et la distribution de gouttelettes d'une émulsion de bitume stabilisée.

10 Les buts ci-dessus sont atteints selon l'invention par une émulsion de bitume directe ou inverse, stabilisée, comprenant :

- une phase bitumineuse,
- une phase aqueuse, une desdites phases étant dispersée sous forme de gouttelettes discontinues dans une phase continue de l'autre, ayant un diamètre médian choisi dans la gamme allant de 15 1 μm à 5 mm, l'écart-type logarithmique de la distribution des tailles des gouttelettes (ϵ) ou la dispersion (p) étant égal ou inférieur à 0,20, de préférence égal ou inférieur à 0,10, et,
- 2 à 40% en poids par rapport au poids total de l'émulsion d'un matériau minéral solide ayant une taille de particules allant de 20 10 nm à 5 μm , la taille moyenne des gouttelettes de la phase dispersée étant déterminée par la quantité de matériau minéral solide présente dans l'émulsion.

L'invention concerne également un procédé pour régler le diamètre médian et la distribution des tailles des gouttelettes d'une émulsion de bitume directe ou inverse, stabilisée, comprenant une phase bitumineuse et une phase aqueuse, une desdites phases étant dispersée sous forme de gouttelettes discontinues dans une phase continue de l'autre, caractérisée en ce qu'elle comprend l'addition, avant émulsification, dans une des phases destinée à constituer la phase continue de l'émulsion, d'une 30 quantité choisie, entre 2 et 40% en poids par rapport au poids total de l'émulsion, d'un matériau minéral solide ayant une taille de particules allant de 10 nm à 5 micromètres, de sorte que les gouttelettes obtenues ont un diamètre médian choisi dans la gamme de 1 μm à 5 mm, et un écart-type logarithmique (ϵ) de la distribution des tailles ou une dispersion (p) 35 égal ou inférieur à 0,20, de préférence égal ou inférieur à 0,10.

Comme indiqué précédemment, les gouttelettes des émulsions selon l'invention ont un diamètre médian de 1 μm à 5 mm et de préférence d'au moins 20 μm ou plus, et mieux de 20 μm à 1 mm.

La phase bitumineuse peut comprendre tout bitume, en particulier tout bitume classiquement utilisé dans les applications routières et industrielles, tels que les bitumes de distillation directe, quel que soit leur grade de pénétrabilité, les bitumes de synthèse, en particulier colorables, les compositions à base de bitume ou de fluxant, les bitumes modifiés, en particulier par un ou plusieurs polymères ou copolymères, tels que les polyoléfines ou les polymères et copolymères élastomères comme les polymères et copolymères de styrène et de butadiène, les bitumes de grade industriel et leurs combinaisons.

10 Dans la suite de la description, le mot bitume désigne l'un des produits décrits ci-dessus.

La teneur en bitume de l'émulsion selon l'invention est généralement comprise entre 10 et 95%, de préférence entre 10 et 80%, en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

15 Dans le cas des émulsions directes, les teneurs en bitume sont de préférence comprises entre 50 et 75% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

20 Dans le cas des émulsions inverses, les teneurs en bitume sont de préférence comprises entre 5 et 50% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

L'agent émulsifiant qui assure la stabilité de l'émulsion ainsi que le réglage de la taille moyenne des gouttelettes et leur distribution étroite selon l'invention est un matériau minéral solide ayant une taille de particules comprise entre 10 nm et 5 micromètres, de préférence entre 20 et 500 nanomètres.

25 Parmi les solides minéraux convenant pour la présente invention, on peut citer, les silices colloïdales, en particulier de combustion ou de précipitation, les argiles comme, par exemple, les phyllosilicates tels que les bentonites, l'atapulgit, les chlorites, les kaolins, le talc, les oxydes métalliques comme l'alumine, le rutile ou l'anatase, les oxydes de zinc, les hydroxydes métalliques tels que les hydroxydes d'aluminium ou de fer, les nitrures métalliques tels que le nitrure de bore et leurs combinaisons. Pour les solides minéraux convenant à la présente invention, on peut également se référer à la publication C.G. SUMMERS
30 « The theory of emulsions and their technical treatment », 5^{ème} édition, 1954, J et A. Churchill Ltd.

Les matériaux minéraux solides convenant pour la présente invention peuvent également avoir été traités de manière à rendre leurs

surfaces plus ou moins hydrophobes, afin de favoriser la formation d'émulsions directes ou inverses.

Si le solide prétraité ou non se disperse facilement dans la phase aqueuse, il sera dit hydrophile et permettra de formuler des émulsions bitume-dans-l'eau (directe). Si le solide prétraité ou non ne se disperse pas dans la phase aqueuse, il sera dit hydrophobe et permettra de fabriquer des émulsions eau-dans-bitume (émulsion inverse).

Comme cela est bien connu, ces traitements ont en particulier pour objet de former sur les particules de solides une couche hydrophobe.

Parmi ces revêtements, on peut citer les revêtements à base de diorganopolysiloxanes tels que les revêtements de diméthylpolysiloxane et leurs mélanges de polymères linéaires de siloxane totalement méthylés à terminaisons triméthylsiloxy.

La quantité de matériau minéral solide dans l'émulsion de bitume selon l'invention varie de 2% à 40% en poids par rapport au poids totale de l'émulsion ;

Comme on le verra ci-après, le choix de la quantité de matériau minéral solide introduite dans la phase continue de l'émulsion de bitume permet de régler la taille des gouttelettes de la phase dispersée.

D'une manière générale, plus la quantité introduite de matériau minéral solide est élevée, plus petite est la taille des gouttelettes de la phase dispersée .

La fabrication d'une émulsion selon l'invention se fait de manière classique.

Ainsi, la fabrication d'une émulsion directe sera réalisée en dispersant le matériau minéral solide, généralement hydrophile, dans la phase aqueuse puis en dispersant le bitume dans cette phase aqueuse à l'aide de tout appareillage classique approprié, tel qu'un moulin à colloïde ou un mélangeur statique bien connu dans la technique.

Le procédé de fabrication de l'émulsion selon l'invention ne diffère en rien du point de vue des températures des procédés conventionnels. La température des phases est choisie en fonction des paramètres suivants. Si l'on fabrique l'émulsion à pression atmosphérique, il faut que le bilan thermique (combinaison de la température et de la masse de chaque phase mises en présence) conduise à une température inférieure à 100°C. Si l'on fabrique à l'aide d'un dispositif où la pression peut être maîtriser au dessus de la pression atmosphérique on pourra produire les émulsions à une température supérieure à 100°C. Des valeurs de température sont données dans les exemples.

Dans le cas des émulsions directes (bitume-dans-eau), on peut de préférence également ajouter un ou plusieurs tensioactifs cationiques, non ioniques ou anioniques à la phase aqueuse pour conférer à l'émulsion le caractère cationique, non ionique ou anionique demandé par l'usage ultérieur de l'émulsion. Ces tensioactifs sont bien connus dans la technique, et sont disponibles commercialement. A titre d'exemple, on citera :

- (i) Tensio-actifs cationiques :
Dinoram S, Stabiram MS3, Polyram S, Emulsamine L60 de la société Ceca, X2TDC de la société Chemoran.
- (ii) Tensio-actifs non ioniques
Dinoramox, Noramox S11 de Ceca
- (iii) Tensio-actifs anioniques
EN 1009, En 1016 de la société Akzo Nobel,
Indulin ISE, M28B de la société Westvaco
Amphoram BA 30 de Ceca qui est également un émulsifiant amphotère.

Dans le cas d'une émulsion inverse (eau-dans-bitume), on dispersera tout d'abord le matériau minéral solide généralement hydrophobe dans le bitume, puis on dispersera la phase aqueuse dans le bitume, au moyen de tout appareillage classique tel qu'un moulin acoloïde ou un agitateur statique.

Les émulsions de l'invention sont stables pendant au moins 24 heures, et généralement de 24 heures à plusieurs semaines, voire plusieurs mois.

Un des intérêts de l'invention réside dans le fait que l'on peut choisir la taille finale des gouttelettes obtenues en réglant le rapport entre la quantité de solide utilisée et la quantité de bitume à mettre en émulsion.

Exemples de formulation.

30 Exemple 1 :

Une suspension de silice, OX50 Société Degussa, taille des particules 50 nm, est réalisée dans une phase aqueuse qui contient une concentration donnée en bromure de tétradécylammonium (TTAB), société Fluka. Dans un flacon chauffé au bain-marie, à 95 °C, on introduit 20 ml de cette suspension. On y ajoute progressivement du bitume de grade 160/220 de la société Nynas. Entre chaque ajout le flacon est agité fortement. L'addition de bitume est arrêtée lorsque la concentration en bitume atteint 60 % en masse. La granulométrie de l'émulsion formée est alors mesurée.

Les résultats sont portés dans le tableau ci-dessous.

5

Concentration SiO ₂ , % masse	Concentration TTAB, mol/l	Diamètre D ₅₀ , mm	Ecart Type ε
0,5	2,00E-05	2,3	0,11
1,0	3,50E-05	1,6	0,13
2,0	7,00E-05	1,1	0,09
3,0	1,00E-04	0,7	0,11
4,0	2,00E-04	0,3	0,09

Exemple 2

Le même protocole expérimental est mis en œuvre en utilisant de la silice de précipitation, Tixosil 38 A, de surface spécifique 180 m²/g, de diamètre médian (D₅₀) de l'ordre de 20 nm. Le pH de la suspension de silice est ajusté à pH 2 avec de l'acide chlorhydrique. L'agent tensio-actif utilisé pour régler le caractère hydrophobe de la silice est du dodécylsulfate de sodium, société VW International (ex Merck).

10

Concentration SiO ₂ , % masse	Concentration Dodécylsulfate de sodium, mol/l	Diamètre D ₅₀ , mm	Ecart Type ε
0,5	5,00E-05	1.1	0,13
1,0	7.50E-05	0.7	0,08
2,0	5,00E-04	0.3	0,14
3,0	1,00E-03	0,12	0,10
4,0	2,00E-03	0,08	0,12

15

Exemple 3

Une alternative intéressante du point de vue économique, pour le choix du solide, consiste à utiliser les fines produites au cours des opérations d'enrobage à chaud. Ces fines sont recueillies sur les filtres des centrales d'enrobage. Elles sont rendues partiellement hydrophobes par le contact avec le bitume et les particules produites lors de la combustion du fuel utilisé pour chauffer les granulats. De telles fines ont été recueillies.

20

La fraction inférieure à 3 micromètres a été obtenue par décantation. Le diamètre médian (D_{50}) de ces fines est alors de l'ordre de 0,8 μ .

Des suspensions de concentrations variables ont été utilisées pour produire des émulsions avec un moulin colloïdal de marque Emulbitume.

- 5 Le bitume chauffé à 140 °C et la phase aqueuse chauffée à 60°C sont mélangées dans des proportions adaptées pour produire des émulsions dosées à 65% en bitume. La granulométrie de ces émulsions est alors caractérisée.

Concentration en solide, %	Diamètre (D_{50}) des gouttelettes, mm	Ecart-type (ϵ)
5	0.02	0.12
2	0.04	0.09
1.5	0.07	0.11
1	0.10	0.13
0.5	0.30	0.07

10

- La présente invention permet de fabriquer des émulsions de bitume ayant des gouttelettes de diamètre médian pouvant atteindre jusque 5 millimètres et dont la stabilité est assurée pendant plusieurs semaines, voire plusieurs mois. Bien sûr, compte tenu de leur taille, ces gouttelettes
- 15 sont soumises à une décantation. Cependant dans le sédiment formé elles restent individualisées et lorsqu'on soumet l'émulsion à une agitation même violente on observe que les gouttelettes se dispersent sans difficulté.

REVENDEICATIONS

1. Emulsion de bitume directe ou inverse, stabilisée, comprenant :
 - une phase bitumineuse ;
 - une phase aqueuse, une desdites phases étant dispersée sous
- 5 forme de gouttelettes discontinues dans une phase continue de l'autre, lesdites gouttelettes ayant un diamètre médian déterminé choisi dans la gamme allant de 1 μm à 5 mm, l'écart-type logarithmique (ε) de la distribution des tailles des gouttelettes ou la dispersion (p) étant égal ou inférieur à 0,20 ; et
- 10 - 2 à 40% en poids, par rapport au poids total de l'émulsion, d'un matériau minéral solide ayant une taille de particules allant de 10 nm à 5 μm , la taille moyenne des gouttelettes de la phase dispersée étant déterminée par la quantité de matériau minéral solide présente dans l'émulsion.
- 15 2. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'écart-type logarithmique de la distribution des tailles des gouttelettes est égal ou inférieur à 0,10.
3. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le diamètre médian des gouttelettes est au moins égal à 20 μm .
- 20 4. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le matériau minéral solide a une taille de particule allant de 20 à 500 nm.
5. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le matériau minéral solide est choisi parmi les
- 25 silices colloïdales, les argiles, les oxydes métalliques, les hydroxydes métalliques, les nitrures métalliques et leurs combinaisons.
6. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le matériau minéral solide a été traité de façon à rendre sa surface hydrophobe.
- 30 7. Emulsion selon la revendication 6, caractérisée en ce que le matériau minéral a été traité avec un polydiorganosiloxane.
8. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase bitumineuse représente 10 à 95% en poids, de préférence 10 à 80% en poids de l'émulsion.
- 35 9. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'émulsion est une émulsion bitume-dans-eau et en ce que la phase aqueuse comprend en outre au moins un agent tensioactif cationique, non-ionique ou anionique.

10. Emulsion selon la revendication 8 ou 9, caractérisée en ce que l'émulsion est une émulsion bitume-dans-eau et la phase bitumineuse représente 50 à 75% en poids de l'émulsion.

5 11. Emulsion selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'émulsion est une émulsion eau-dans-bitume et la phase bitumineuse représente 5 à 50% en poids de l'émulsion.

12. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase bitumineuse est choisie parmi les bitumes de distillation directe, les bitumes de synthèse, les
10 compositions à base de bitume ou de fluxant, les bitumes modifiés par un ou plusieurs polymères ou copolymères, les bitumes de grade industriel et leurs combinaisons.

13. Procédé pour régler la taille et la distribution des tailles de gouttelettes d'une émulsion bitume-dans-eau ou eau-dans-bitume,
15 stabilisée, comprenant une phase bitumineuse et une phase aqueuse, une desdites phases étant dispersée sous forme de gouttelettes discontinues dans une phase continue de l'autre, caractérisée en ce qu'il comprend l'addition, avant émulsification, dans celle des phases destinées à constituer la phase continue de l'émulsion, une quantité choisie entre 2 et
20 40% en poids par rapport au poids total de l'émulsion, d'un matériau minéral solide ayant une taille de particules allant de 10 nm à 5 µm, de sorte que les gouttelettes obtenues ont un diamètre médian se trouvant dans la gamme de 1 µm à 5 mm et un écart-type logarithmique (ϵ) de la distribution des tailles ou une dispersion (p) égal ou inférieur à 0,20.

25 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les gouttelettes ont un écart-type logarithmique (ϵ) ou une dispersion (p) égal ou inférieur à 0,10.

15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce que le diamètre médian des gouttelettes est d'au moins 20 µm.

30 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que le matériau minéral solide a une taille de particule allant de 20 à 500 nm.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que le matériau minéral solide est choisi parmi les silices
35 colloïdales, les argiles, les oxydes métalliques, les hydroxydes métalliques, les nitrures métalliques et leurs combinaisons.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que le matériau minéral solide a été traité de façon à rendre sa surface hydrophobe.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le matériau minéral a été traité avec un polydiorganosiloxane.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 19, caractérisé en ce que la phase bitumineuse représente 10 à 95% en poids, de préférence 10 à 80% en poids de l'émulsion.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 20, caractérisé en ce que l'émulsion est une émulsion bitume-dans-eau et en ce que la phase aqueuse comprend en outre au moins un agent tensioactif cationique, non-ionique ou anionique.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que l'émulsion est une émulsion bitume-dans-eau et la phase bitumineuse représente 50 à 75% en poids de l'émulsion.

23. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'émulsion est une émulsion eau-dans-bitume et la phase bitumineuse représente 5 à 50% en poids de l'émulsion.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 23, caractérisé en ce que la phase bitumineuse est choisie parmi les bitumes de distillation directe, les bitumes de synthèse, les compositions à base de bitume ou de fluxant, les bitumes modifiés par un ou plusieurs polymères, les bitumes de grade industriel et leurs combinaisons.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 632777
FR 0350082

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	US 6 245 850 B1 (FIELDS JOHN R) 12 juin 2001 (2001-06-12) * colonne 2, ligne 12-59 * * colonne 3, ligne 17-48 *	1-5, 8-17, 20-24	C08L95/00 B01F3/08
Y	* colonne 4, ligne 46 - colonne 8, ligne 52; revendications; exemple; tableau 1 *	6,7,18, 19	
Y	LEVINE S ET AL : "Stabilization of Emulsions by Fine Particles: I. Partitioning of Particles Between Continuous Phase and Oil/Water Interface " COLLOIDS AND SURFACES, vol. 38, 1989, pages 325-343, XP009017265 * page 325, alinéa 1 * * page 327, alinéa 2 - page 328, alinéa 2 * * page 341, dernier alinéa - page 342, alinéa 2 *	6,7,18, 19	
X	FR 1 103 979 A (PAUL LECHLER) 15 novembre 1955 (1955-11-15) * page 1, colonne de gauche, ligne 1 - page 2, colonne de droite, alinéa 2; revendication; exemples *	1-5, 8-17, 20-24	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C08L C08K
X	US 5 539 029 A (BURRIS MICHAEL V) 23 juillet 1996 (1996-07-23) * colonne 1, ligne 28 - colonne 2, ligne 65 * * colonne 3, ligne 5 - colonne 4, ligne 20; revendications *	1-5, 8-17, 20-24	
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 septembre 2003		Otegui Rebollo, J	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 632777
FR 0350082

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	US 2 706 688 A (GRIFFIN RAYMOND L ET AL) 19 avril 1955 (1955-04-19) * colonne 1, ligne 61 - colonne 2, ligne 71 * * colonne 3, ligne 57-67; revendications; exemples *	1-5, 8-17, 20-24	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
X	FR 658 180 A (GEIGY AG J R) 31 mai 1929 (1929-05-31) * page 1, colonne de gauche, alinéa 2 - page 1, colonne de droite, alinéa 2; revendications; exemple 3 *	1-5, 8-17, 20-24	
A	WO 92 19683 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 12 novembre 1992 (1992-11-12) * page 3, alinéa 3 - page 8, alinéa 2; revendications; exemples *	1-24	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 septembre 2003		Otegui Rebollo, J	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0350082 FA 632777**

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 15-09-2003
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
US 6245850	B1	12-06-2001	AUCUN	
FR 1103979	A	15-11-1955	AUCUN	
US 5539029	A	23-07-1996	US 5811477 A	22-09-1998
US 2706688	A	19-04-1955	AUCUN	
FR 658180	A	31-05-1929	AUCUN	
WO 9219683	A	12-11-1992	GB 2255291 A	04-11-1992
			CA 2102311 A1	04-11-1992
			WO 9219683 A1	12-11-1992
			EP 0582626 A1	16-02-1994
			JP 7507577 T	24-08-1995
			NO 933954 A	29-12-1993