

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 643 643**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **89 02523**

⑤1 Int Cl⁵ : C 08 L 95/00; B 32 B 11/10 // C 08 K 3/26;
E 01 C 5/12; (C 08 L 95/00, 9:06, 91:00).

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27 février 1989.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 35 du 31 août 1990.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *MOBIL OIL FRANCAISE, Société Ano-
nyme. — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *Guy Lys, Mobil Oil Française.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : *Cabinet Beau de Loménie.*

⑤4 Compositions utilisables pour la préparation de membranes d'étanchéité et membranes obtenues.

⑤7 La présente invention concerne des bitumes spécifiques utilisables en mélange avec des copolymères séquencés de type SBS et des huiles pour la préparation de membranes d'étanchéité, caractérisés en ce que ce sont des bitumes durs à caractère newtonien dérivés du traitement de résidus sous vide par désasphaltage au propane, ils ont une viscosité de 560 à 850 s Saybolt furol à 135 °C, ils présentent un point de ramollissement « bille et anneau » compris entre 65 et 74 °C, ils ont une pénétrabilité à l'aiguille à 25 °C de 10 à 20/10 de millimètre, et présentent une teneur en asphaltène de 20 à 35 % en poids, elle concerne également des mélanges utilisables pour la préparation de membranes d'étanchéité et les membranes ainsi obtenues.

FR 2 643 643 - A1

D

Compositions utilisables pour la préparation de membranes d'étanchéité et membranes obtenues

On a déjà préconisé des compositions d'étanchéité utiles pour assurer l'étanchéité de joints de chaussée en béton. C'est notamment le cas du brevet français 1 539 392 dans lequel les compositions décrites comprennent :

- 10 - de 10 à 75 % en poids d'un asphalte non oxydé ayant une viscosité comprise entre 107 et 484 cSt à 135°C (de préférence asphalte de distillation directe ayant une viscosité comprise entre 140 et 375 cSt à 135°C) et un point de ramollissement bille et anneau compris entre 30 et 60°C,
- 15 - de 10 à 35 % en poids d'un copolymère bloc ayant la configuration générale A-B-A et plus particulièrement un copolymère polystyrène-polybutadiène-polystyrène,
- 20 - de 15 à 55 % en poids d'une huile de pétrole ayant une teneur en composants aromatiques d'au moins 50 % en poids (de préférence 69 à 75 % en poids) et une viscosité comprise entre 15,5 et 24 cSt à 99°C.

Dans la présente invention, on vise la préparation de membranes d'étanchéité ; ces membranes d'étanchéité se présentent sous forme de films ou de feuilles qui comportent un produit d'étanchéité, une charge et une armature (généralement un voile ou une trame) sur lequel l'élément d'étanchéité contenant la charge est déposé. Après fabrication, ces films ou feuilles sont enroulés sur eux-mêmes et mis en place sur le chantier par des procédés connus, comme par exemple le thermosoudage et/ou le collage.

La réalisation de ces membranes d'étanchéité implique que l'on choisisse de façon convenable les constituants du "produit d'étanchéité". Il a été trouvé que ce produit d'étanchéité devait avantageusement être obtenu par mélange d'un "bitume spécifique", d'un copolymère SBS et d'une huile de pétrole particulière.

La présente invention concerne donc en premier lieu les bitumes spécifiques utilisables pour la préparation du produit d'étanchéité destiné à la fabrication des membranes d'étanchéité définies ci-dessus.

05 Les bitumes spécifiques utilisables selon l'invention sont des bitumes durs, à caractère newtonien, dérivés du traitement des résidus sous vide par désasphaltage au propane et caractérisés par

- 10 . une viscosité de 560 à 850 s Saybolt furol à 135⁰C (soit 1 200 à 1 800 cSt),
- . un point de ramollissement "bille et anneau" compris entre 65 et 74⁰C,
- . une pénétrabilité à l'aiguille à 25⁰C de 10 à 20 dixièmes de millimètre,
- 15 . une teneur en asphaltènes de 20 à 35 % masse.

Ces bitumes sont obtenus, en raffinerie, par semi-soufflage et ils présentent des propriétés qui diffèrent nettement de celles des bitumes obtenus par distillation directe des mêmes
20 pétroles bruts. On donne dans le tableau 1 les caractéristiques physiques de trois bitumes (obtenus à partir de bruts différents) utilisables selon l'invention et des trois bitumes correspondants obtenus, à partir de ces mêmes bruts, par distillation directe.

25 A ces bitumes spécifiques, on ajoute donc un copolymère séquencé et une huile de pétrole particulière.

Les copolymères séquencés utilisables sont des copolymères blocs constitués d'une succession alternée d'un homopolymère thermoplastique du styrène et d'un élastomère obtenu par polymé-
30 risation de diène conjugué. Le copolymère bloc préféré est le polystyrène-polybutadiène-polystyrène pour lequel le polystyrène représente de 20 à 40 % masse du copolymère bloc. Le copolymère typique est caractérisé par un rapport massique styrène/butadiène de 30/70, une masse moléculaire comprise entre 250 000 et 300 000 ou une viscosité en solution de 20 Pa.s (si l'on exprime la viscosité des
35 dissolutions de 25 % en masse du copolymère SBS dans le toluène).

A ce mélange de bitume et de copolymères séquencés, on ajoute une huile de pétrole particulière. Il s'agit d'une huile aromatique qui est préparée comme suit : au cours des opérations de raffinage, visant à la fabrication des huiles minérales, la distillation sous vide du brut réduit conduit à l'obtention de coupes pétrolières désignées sous le nom de distillats sous vide. Ces distillats sont des mélanges d'huiles minérales, d'huiles aromatiques, de paraffines et de cires. A ce stade, le raffineur est amené par des procédés de traitement au solvant à séparer successivement des distillats les huiles aromatiques (par exemple traitement au furfurole) puis les paraffines et les cires (par exemple traitement à la méthyléthylcétone) afin de conférer aux huiles minérales les qualités lubrifiantes recherchées.

On a sélectionné, parmi les huiles aromatiques obtenues sur les divers distillats sous vide, celles s'avérant capables de conférer la compatibilité et les propriétés physiques désirées pour le liant d'étanchéité. Ces huiles sont caractérisées par une viscosité à 100°C de 43 à 64 cSt, un point d'éclair compris entre 280°C et 320°C. Le tableau 2 résume les caractéristiques physiques typiques de ces huiles spécifiques compatibilisant le mélange du bitume spécial et du copolymère SBS.

Compte tenu que les bitumes sélectionnés peuvent avoir du fait de leur origine, tout comme les huiles aromatiques, des compositions différentes, les proportions de ces constituants pour une teneur donnée en copolymère SBS demandent à être ajustées pour parvenir à une compatibilisation parfaite entre les bitumes et les copolymères. La proportion d'huiles aromatiques à utiliser est importante, car il est nécessaire de disposer au sein du mélange d'une quantité juste suffisante d'huiles aromatiques pour peptiser par adsorption physique le polymère et les asphaltènes en présence dans le mélange et obtenir une suspension colloïdale de bitume dans le milieu continu polymère.

La solution à ce problème consiste donc à mettre en oeuvre un essai simple de compatibilité qui permettra à tout homme de l'art, disposant d'un certain bitume, d'un certain polymère et d'huile aromatique, d'ajuster les proportions relatives du mélange

de bitume et d'huile. Cet essai consiste à mélanger intimement le bitume et la quantité souhaitée de polymère, puis d'ajouter à ce mélange des quantités croissantes (5, 10, 20, 30 et 40 % par exemple) d'huiles aromatiques. Les mélanges homogènes obtenus sont
05 maintenus à 165°C sans agitation et l'on détermine après 5 jours de stockage les points de ramollissement d'échantillons prélevés en partie basse et en partie haute des mélanges. En l'absence d'huiles aromatiques, on constate plus ou moins rapidement l'apparition de différences notables entre les points de ramollissement des échan-
10 tillons haut et bas et que, pour une plage restreinte de concentrations en huiles aromatiques des mélanges, ces différences disparaissent.

La compatibilisation se traduit également par l'obtention de performances inégales sur le plan des propriétés physiques et
15 mécaniques des membranes. Comme le montrent les résultats du tableau 3, les points de ramollissement "bille et anneau" mesurée avant et après stockage 5 jours à 165°C, en fonction de l'addition d'huile aromatique convergent vers un point qui coïncide précisément avec les proportions optimales d'huile aromatique pour
20 lesquelles la compatibilité est atteinte et se traduit par la similitude des points de ramollissement mesurés en parties haute et basse des éprouvettes.

L'homme de l'art ayant déterminé les proportions adéquates, dans lesquelles il convient d'ajouter l'huile aromatique
25 au bitume pour obtenir la compatibilité optimale avec le copolymère SBS, aura tout intérêt à mesurer la densité du mélange bitume-huile à une température de référence de 15 ou 25°C ou, le cas échéant, la tension superficielle de ce mélange. Il est en effet établi que la densité et la tension superficielle du mélange évoluent parallèle-
30 ment avec la teneur en aromatiques du mélange. Les livraisons séparées d'huile aromatique et de bitume feront l'objet d'une mesure de densité et, connaissant la densité du produit compatible à réaliser, il pourra déterminer facilement les proportions du mélange bitume/huile qu'il convient de réaliser pour obtenir une
35 membrane d'étanchéité de qualité satisfaisante.

Dans la pratique, les proportions relatives de bitume, de copolymère séquencé et de l'huile de pétrole ci-dessus référencée sont les suivantes :

05	Bitume	55 - 75 % en poids
	Copolymère SBS	8 - 15 % en poids
	Huile	15 - 35 % en poids

10 Sur le tableau 4, on a rappelé les obligations définies par le cahier des charges de l'UEATC (Union Européenne pour l'Agrément Technique dans la Construction) concernant les liants à base de bitume et de caoutchoucs élastomères SBS. Les résultats rapportés dans ce tableau ont été obtenus à partir de mélanges (exempts de charges) non vieillis (neufs) ou vieillis, ledit
15 vieillissement étant réalisé à 70°C pendant 6 mois en étuve ventilée, cet essai étant réalisé sur une plaque de 2 mm d'épaisseur pour le liant et sur la membrane elle-même pour le produit fini.

20 Sur le tableau 5, on a mentionné les caractéristiques typiques des produits (liant exempt de charge et feuille) vues dans la présente invention de façon à être certain qu'après vieillissement tous ces produits satisfassent sûrement le cahier des charges de l'UEATC.

25 On va maintenant décrire deux exemples de produits selon l'invention.

Dans ces deux exemples, on a utilisé :

69 % en poids du bitume A du tableau 1
11 % en poids de copolymère SBS étoilé
30 20 % en poids de l'huile de spécification A ("liant A") du tableau 2 ou de l'huile de spécification B ("liant B") dudit tableau 2.

35 Les propriétés de ces liants (non chargés) sont mentionnées sur le tableau 6.

Sur le tableau 7, on a rassemblé un certain nombre de propriétés du liant A qui a reçu une charge (carbonate de calcium) convenable.

05

Tableau 1

Bitumes utilisables selon l'invention (caractéristiques physiques)

10	Désignation	A	A ₁	B	B ₁	C
	Point de ramollissement °C	70	40	66	39	72
15	Pénétrabilité aiguille à 25°C (1/10 mm)	12	200	16	200	11
	Densité relative à 15°C	1,051	1,028	1,038	1,011	1,054
	à 25°C	1,045	1,022	1,032	1,005	1,048
20	Point éclair (vase ouvert) °C	354	342	337	330	352
	Composition chimique en % masse					
25	Asphaltènes	31,6	16,3	25,0	9,5	34,9
	Huiles	7,7	27,6	13,5	20,5	16,9
	Résines	60,7	56,1	61,5	70	48,2
	Viscosité cinématique					
30	cSt à 135°C	1750	260	1170	180	2500

Les indications A, B et C concernent des bitumes obtenus à partir de pétroles de diverses origines ; les indications A₁, B₁ concernent des bitumes obtenus à partir de pétroles de même origine que A, B, C mais préparés par distillation directe.

35

Tableau 2

Caractéristiques physiques des huiles spécifiques utilisables
selon l'invention

05	Désignation	A	B	C	D	E
	Viscosité cSt à 100 ^{°C}	66,2	63,8	82,0	81,3	64,2
	cSt à 120 ^{°C}	32,6	31,1	36,7	36,1	30,4
10	Densité à 15 ^{°C}	0,984	0,963	0,989	0,982	0,953
	Point d'éclair °C COC	324	302	252	298	300
15	Point d'écoulement °C	21	32	26	30	37
	Point d'aniline °C	70,2	79,0	64,8	66,0	78,0
	Indice de réfrac- tion à 70 ^{°C}	1,5340	1,5220	1,5344	1,5335	1,5199
20	Teneur en soufre % masse	3,62	1,29	4,2	1,26	1,12
25	Les différentes huiles A, B, C, D, E proviennent de divers pétroles bruts déjà mentionnés au tableau 1.					

Tableau 3

Evolution des températures bille-anneau en fonction de la teneur
réciproque en bitume A et huile A

30	% bitume/huile	85/15	80/20	75/25	70/30	65/35
	Température bille-anneau					
35	°C					
	haut	138	132	128	110	108
	bas	83	82	78	110	108

Tableau 4
Cahier des charges VEATC

		Etat non vieilli	Etat vieilli
05	<u>Sur le liant</u>		
	Bille et anneau, °C	$\geq 110 \pm 5$	$\geq 100 \pm 15$
	Pliage à froid, °C	≤ -20	≤ -5
	Retour élastique, %	≥ 100	≥ 25
10	<u>Sur la feuille</u>		
	Pliage à froid, °C	≤ -15	≤ 0
	Tenue à la chaleur, °C	≥ 100	≥ 90

15

Tableau 5

Caractéristiques exigées pour les produits selon l'invention

	<u>Sur le liant (sans charge)</u>	
20	Bille et anneau, °C	≥ 120
	Pliage à froid, °C	≤ -25
	Retour élastique, %	≥ 150
	Pénétrabilité à 25°C 1/10 mm	< 45
	Pénétration aiguille à 50°C 1/10 mm	≤ 120
25	Indice de pénétrabilité	$\leq 0,4$
	Gradient de bille et anneau, °C (1)	≤ 10
	<u>Sur la feuille</u>	
	Pliage à froid, °C	≤ -20
30	Tenue à la chaleur, °C	> 100

(1) Le gradient des "billes et anneaux" est mesuré sur prélèvements haut et bas d'un échantillon de liant stocké 5 jours à 165°C ; ce gradient permet d'apprécier la compatibilité des divers constituants du produit.

35

Tableau 6

Propriétés des liants selon l'invention

		Liant A	Liant B
05	Bille et anneau °C	129	130
	Pénétrabilité aiguille		
	à 25°C 1/10 mm	41	38
	Pénétrabilité aiguille		
	à 50°C 1/10 mm	100	95
10	Indice de pénétrabilité	0,4	0,4
	Filage à froid °C	- 30	- 30
	Tenue à chaud	bonne	bonne
	Retour élastique %	150	150

Tableau 7

Propriétés du liant A chargé

		I	II	III	<u>Pliage</u> à froid °C	<u>Retour</u> élastique
20	1. <u>Etat neuf</u>	129	40	98	< -30	31 à 150%
	2. <u>Vieillissement étuve</u> <u>ventilée, 70°C</u>					
	. 7 jours	128	34	90	< -28	-
25	. 14 jours	125	32	86	< -25	-
	. 28 jours	124	27	80	< -22	31,5 à 100%
	. 2 mois	120	24	70	< -18	31,5 à 60%
	. 4 mois	112	20	65	< -17	31,5 à 40%
	. 6 mois	104	18	51	< -15	31,5 à 25%
30	3. <u>Tenue à la chaleur</u> (6 mois à 90°C)	pas de fluage				

I Bille et anneau °C

35 II Pénétrabilité à 25°C (1/10 mm)

III Pénétrabilité à 50°C (1/10 mm)

REVENDEICATIONS

05 1. Bitumes spécifiques utilisables en mélange avec des copolymères séquencés de type SBS et des huiles pour la préparation de membranes d'étanchéité, caractérisés en ce que :

- ce sont des bitumes durs à caractère newtonien dérivés du traitement de résidus sous vide par désalphaltage au propane,
- 10 - ils ont une viscosité de 560 à 850 s Saybolt furol à 135°C,
- ils présentent un point de ramollissement "bille et anneau" compris entre 65 et 74°C,
- ils ont une pénétrabilité à l'aiguille à 25°C de 10 à 20/10 de millimètre,
- 15 - et présentent une teneur en asphaltène de 20 à 35 % en poids.

20 2. Mélanges utilisables pour la préparation de membranes d'étanchéité, caractérisés en ce qu'ils comportent :

- de 55 à 75 % en poids d'un bitume selon la revendication 1,
- de 8 à 15 % en poids d'un copolymère séquencé de type SBS,
- 25 - de 15 à 35 % en poids d'une huile aromatique spécifique, caractérisée en ce qu'elle a une viscosité de 43 à 64 cSt à 100°C, un point éclair compris entre 280 et 320°C, et qu'elle est obtenue par traitement de
- 30 distillats au moyen de solvants.

3. Produits nouveaux qui sont les membranes d'étanchéité, caractérisés en ce qu'elles sont formées d'un mélange selon la revendication 2, d'une charge inerte et d'un support.