



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2654393 C 2014/06/03

(11)(21) **2 654 393**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2007/06/06
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2007/12/13
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2014/06/03
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2008/12/04
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2007/051384
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2007/141458
(30) Priorités/Priorities: 2006/06/06 (FR0652035);
2006/11/13 (US60/858,568)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08L 95/00* (2006.01),
C08L 71/02 (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
BARRETO, GILLES, FR;
GRAMPRE, LIONEL, FR
(73) Propriétaire/Owner:
CECA S.A., FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PRODUITS BITUMINEUX ET EMULSIONS AQUEUSES A BASE DE PRODUITS BITUMINEUX ET LEURS
UTILISATIONS
(54) Title: BITUMINOUS PRODUCTS AND AQUEOUS EMULSIONS BASED ON BITUMINOUS PRODUCTS AND USES
THEREOF

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne de nouveaux produits bitumineux, ainsi que des nouvelles émulsions aqueuses de produits bitumineux, leurs mélanges avec des granulats sous forme d'enrobés, utilisables dans le domaine de l'étanchéité, la construction et l'entretien de tapis routiers, de trottoirs et pistes d'aviation, tapis routiers, trottoirs, pistes cyclables, aires de stationnement et pistes d'aviation.



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

PCT

(43) Date de la publication internationale
13 décembre 2007 (13.12.2007)(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/141458 A3(51) Classification internationale des brevets :
C08L 95/00 (2006.01) *C08L 71/02* (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/051384

(22) Date de dépôt international : 6 juin 2007 (06.06.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0652035 6 juin 2006 (06.06.2006) FR
60/858,568 13 novembre 2006 (13.11.2006) USFI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : CECA
S.A. [FR/FR]; 89, Boulevard National, F-92250 La
Garennes Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : BAR-
RETO, Gilles [FR/FR]; 3 Chemin Saint-Just, F-69510
Messimy (FR). GRAMPRE, Lionel [FR/FR]; 2, Rue
Marcel Achard, F-69110 Sainte Foy Les Lyon (FR).(74) Mandataire : TREUIL, Claude; Arkema France, Dé-
partement Propriété Industrielle, 420 Rue Estienne d'Orves,
F-92705 Colombes Cedex (FR).(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 31 janvier 2008En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.(54) Title: BITUMINOUS PRODUCTS AND AQUEOUS EMULSIONS BASED ON BITUMINOUS PRODUCTS AND USES
THEREOF(54) Titre : PRODUITS BITUMINEUX ET EMULSIONS AQUEUSES A BASE DE PRODUITS BITUMINEUX ET LEURS
UTILISATIONS(57) Abstract: The invention concerns novel bituminous products, as well as novel aqueous emulsions of bituminous products,
mixtures thereof with coated granules, useful for sealing applications, building and maintaining road surfaces, sidewalks and run-
ways, road surfaces, sidewalks, bicycle paths, parking lots and runways.(57) Abrégé : La présente invention concerne de nouveaux produits bitumineux, ainsi que des nouvelles émulsions aqueuses de
produits bitumineux, leurs mélanges avec des granulats sous forme d'enrobés, utilisables dans le domaine de l'étanchéité, la construc-
tion et l'entretien de tapis routiers, de trottoirs et pistes d'aviation, tapis routiers, trottoirs, pistes cyclables, aires de stationnement et
pistes d'aviation.

WO 2007/141458 A3

Produits bitumineux et émulsions aqueuses à base de produits bitumineux et
leurs utilisations

Domaine de l'invention

5 La présente invention concerne le domaine de l'étanchéité, la construction et l'entretien de tapis routiers, de trottoirs et pistes d'aviation où l'on utilise des mélanges de granulats et de produits bitumineux.

 Dans le cadre de la présente invention, on entend par produits ou liants bitumineux, le bitume naturel et les bitumes issus d'une huile minérale et les
10 mélanges qui en résultent. Les bitumes obtenus par craquage et les goudrons sont aussi ici considérés comme produits bitumineux au sens de la présente invention, ainsi que les mélanges qui peuvent en résulter. Les résidus de distillation sous vide, de distillation, de précipitation (comme par exemple au propane), les bitumes soufflés sont des exemples considérés dans le cadre de cette invention. On
15 considère également ici les bitumes dilués à l'aide de solvants pétroliers, les bitumes dilués à l'aide d'huiles végétales et les bitumes polymères. Les produits bitumineux listés ci-dessus sont anhydres, autant que faire se peut à l'échelle de production industrielle concernée.

 On entend dans la présente invention par granulats des matériaux minéraux
20 divisés produits en carrière, des agrégats d'enrobés, des fraisats, des mâchefers, des scories et des laitiers ainsi que des recyclats de démolition du béton.

 Dans tout ce qui suit, le mélange de granulats et de produits bitumineux sera également appelé « enrobé ».

25 De nombreux procédés de production des mélanges de granulats et de produits bitumineux sont actuellement utilisés, que l'on peut classer en trois classes distinctes : les procédés de production à température ambiante, les procédés à une température supérieure à 100°C et les procédés à des températures intermédiaires entre température ambiante et 100°C, c'est-à-dire pour lesquels un apport d'énergie
30 thermique à la production de l'enrobé est nécessaire tout en permettant la présence d'eau liquide dans l'enrobé.

 Les procédés de production d'enrobés à température ambiante sont ceux pour lesquels la production du mélange entre liant bitumineux et granulats se fait

sans apport d'énergie thermique. On peut citer l'enrobage de granulats à l'aide de bitume additivé d'un solvant volatil de manière à le rendre suffisamment fluide à température ambiante pour permettre un bon enrobage des granulats. L'enrobé est par la suite mis en œuvre à l'aide du matériel adapté permettant le transport, la
5 dépose et le compactage. Cette technique tend à disparaître car elle consomme des solvants en quantités importantes, solvants qui en étant évaporés dans l'atmosphère créent une pollution évitable par d'autres techniques.

On peut citer également les techniques de production utilisant comme vecteur du bitume, les émulsions ou dispersions de bitume dans un solvant aqueux.

10 L'émulsion ou dispersion de bitume est mélangée avec les granulats de manière à assurer un bon enrobage. Le mélange obtenu est ensuite mis en œuvre à l'aide du matériel adapté permettant le transport, la dépose et le compactage éventuel. Ces techniques ont l'avantage de concentrer la phase où de fortes températures sont rencontrées dans une usine où a lieu la fabrication de l'émulsion. Le granulat utilisé à
15 température ambiante peut contenir de l'eau. Ces techniques ne nécessitent donc pas de traitement thermique des granulats, ce qui limite la consommation d'énergie lors de la production de l'enrobé et la production de poussières. De plus, le mélange étant à température ambiante, c'est-à-dire entre environ 5°C et 30°C, les émissions de composés organiques volatils sont très faibles. Cependant, les performances
20 mécaniques obtenues avec ces mélanges sont en général en retrait par rapport à celles obtenues avec d'autres techniques décrites ci-dessous, notamment au jeune âge. Cette technique a trouvé son créneau dans l'entretien routier pour des chaussées faiblement à moyennement sollicitées, par exemple routes du réseau secondaire, parkings de logements individuels ou collectifs, d'immeubles, pistes
25 cyclables....

Cette technique s'applique notamment aux enrobés coulés à froid pour lesquels le problème de la mise en place est résolu dans la plupart des cas si l'on suit les règles de l'art, puisque l'enrobé coulé à froid est mis en place sous forme de "soupe" quelques secondes après avoir été fabriqué. On retrouve par contre l'étape
30 nécessaire de montée en cohésion qui se fait généralement sans sollicitation extérieure, par évolution chimique et physique du système bien que dans certains cas un compactage soit effectué. Cette évolution fait intervenir la coalescence du bitume de l'émulsion, coalescence qui dépend fortement de la qualité du bitume et qui peut conduire à des cohésions insuffisantes au jeune âge, malgré une conduite

de la machine de production selon les règles de l'art. Pour cette raison l'homme de l'art, lorsqu'il a le choix, préfère choisir un bitume appartenant à la classe des bitumes naphténiqes. Ces bitumes se distinguent des autres bitumes par une composition chimique contenant des molécules naphténiqes en quantité très significative. Les bitumes naphténiqes présentent cependant l'inconvénient d'être produits en moindre quantité que les autres bitumes, voire d'être absents à la vente dans certaines zones géographiques. Quand le bitume naphténiq ne est pas disponible, l'obtention d'une bonne qualité d'enrobés coulés à froid rend nécessaire une surveillance renforcée de la météorologie pour éviter les pluies juste après le chantier et nécessaire également la fermeture au trafic sur des temps plus longs après la fin du chantier. Il existe un besoin non satisfait d'améliorer les performances des enrobés coulés à froid utilisant des bitumes autres que naphténiqes.

Les procédés à température supérieure à 100°C utilisent le bitume sous forme anhydre, dans un état de fluidité suffisant pour assurer un bon enrobage des granulats. De manière à assurer un bon enrobage et de bonnes performances mécaniques finales, il est classique de sécher les granulats et de les porter à une température proche de celle du bitume. Il existe deux types principaux de procédés, les procédés continus et discontinus.

Dans un procédé continu, les granulats entrent de manière continue dans un cylindre possédant un brûleur qui permet le chauffage des granulats par rayonnement de flamme. Dans une zone du cylindre non exposée au rayonnement, les granulats venant de la zone de séchage sont enrobés par le bitume liquide avant de sortir et d'être acheminés vers une trémie de stockage tampon.

Dans un procédé discontinu, on dispose d'un malaxeur maintenu à haute température dans lequel sont versés de manière discontinue les différentes fractions granulométriques du granulat. Celles-ci sont homogénéisées par malaxage puis le bitume est rajouté par versement. A la suite du malaxage, le mélange entre granulats et produit bitumineux obtenu peut être stocké en trémie. Le mélange obtenu est ensuite mis en œuvre à l'aide du matériel adapté permettant le transport, l'épandage et le compactage éventuel. Le mélange obtenu est transporté et déposé suffisamment chaud de manière à assurer un bon épandage, un bon lissage et un bon compactage éventuel. Le choix des températures du procédé dépend de la classe du bitume et est généralement réglementé. Pour les bétons bitumineux et les

graves bitume en France par exemple, les températures des mélanges entre granulats et produits bitumineux en sortie de centrale, avec un bitume pur de pénétrabilité 35/50, sont généralement de 150 à 170°C, voire de 160 à 180°C quand les conditions météorologiques sont plus dures ; pour l'épandage la température des mélanges entre granulats et produits bitumineux est supérieure à 130°C. La norme française NF P 98-150 de décembre 1992 constitue la référence sur l'exécution des corps de chaussées, couches de liaison et couche de roulement en enrobés hydrocarbonés, la norme française NF P 98-130 de novembre 1999 constitue la référence pour les bétons bitumineux semi-grenus et la norme française NF P 98-138 de novembre 1999 constitue la référence pour les graves bitume. Elles imposent une température en sortie de centrale de 150 à 170°C et une température d'épandage de 130°C minimum pour un bitume pur de pénétrabilité 35/50. Il n'y a pas de contrainte sur la température de compactage, mais celui-ci est effectué immédiatement après l'épandage du mélange de manière à avoir la température de début de compactage la plus proche possible de la température du mélange à l'épandage. C'est en effet le maintien du bitume dans un état suffisamment liquide et donc suffisamment chaud qui permet de conserver une fluidité suffisante de l'enrobé pour réaliser correctement ces opérations.

Ces deux procédés d'enrobage à chaud, qui utilisent des centrales continues ou discontinues, sont les plus employés si l'on considère le tonnage de bitume consommé à l'échelle mondiale, que ce soit en construction routière, en entretien routier ou dans le domaine de l'étanchéité. Ils font référence dans l'état actuel de l'art. Ce sont en effet les deux procédés les plus robustes à l'échelle industrielle. Comme pour toutes les techniques présentées ici, il est nécessaire de contrôler précisément la granulométrie des granulats, la qualité du bitume qui doit respecter des normes déterminées par pays, et la qualité du procédé représentée entre autres par la qualité du malaxage déterminée par la géométrie de la zone de malaxage, par l'énergie de malaxage, par les vitesses des parties mobiles ainsi que par les différents temps du procédé. Peu de paramètres spécifiques doivent être contrôlés en plus pour assurer le bon déroulement des opérations et on constate que le comportement de l'enrobé reste assez stable en présence de fluctuations. Le simple contrôle supplémentaire de la température des granulats et du bitume au moment de la production et de l'enrobé à l'épandage permet d'assurer un bon déroulement des

opérations. Si l'on veut faire la comparaison, les techniques à température ambiante décrites plus haut nécessitent le contrôle supplémentaire de paramètres tels que le pH, la teneur en eau, la teneur et la nature chimique en additifs, la position d'ajout de ces additifs, la nature chimique du granulat et son âge parfois.

5

Cependant, les deux procédés de fabrication de mélanges bitumineux à température supérieure à 100°C décrits ci-dessus ne sont pas exempts de défauts :

- Tous les bitumes ne donnent pas les mêmes performances aux enrobés produits : les deux grandes classes de bitume naphtélique et non naphtélique se distinguent, avec un avantage au bitume naphtélique. Ce dernier donne, à températures de granulats et de bitume identiques ou proches, une meilleure fluidité au mélange avec les granulats. En pratique, cela se traduit également par une meilleure faculté de compactage et une meilleure cohésion. On constate également que l'on peut baisser la température du mélange des granulats et du bitume naphtélique de 5 à 15°C par rapport au cas où l'on utilise du bitume non naphtélique, tout en conservant une fluidité identique au mélange entre bitume non naphtélique et granulats. Là aussi, il existe un besoin non satisfait d'améliorer les performances des mélanges de bitume non naphtélique et de granulats.

- Le chauffage et le séchage des granulats conduisent à une consommation importante de combustible d'origine fossile, donc non renouvelable. Lorsqu'on analyse le procédé du point de vue thermique, on se rend compte que seul le bitume est initialement chaud à l'entrée de la centrale d'enrobage, les granulats, qui constituent en général 90 à 96% de la masse de l'enrobé, sont à température ambiante. On passe par la phase de chauffage temporaire des granulats de manière à assurer un enrobage de bonne qualité avec le bitume et de manière également à permettre une bonne mise en œuvre. Par contre, le produit mis en place n'acquiert ses performances intéressantes qu'une fois refroidi. Toute l'énergie dépensée est finalement libérée dans l'atmosphère.

- De manière concomitante, sont générées de grandes quantités de gaz à effet de serre (GES) et de poussières partiellement collectées et réinjectées dans le circuit d'enrobage. La mise en œuvre elle-même conduit à l'émission de composés organiques volatils sur le site d'épandage, qui ont une action sur l'effet de serre. Il est possible d'associer des dispositifs de captage sur finisseur, mais cela nécessite le rééquipement des ateliers de mise en œuvre actuels et n'élimine pas les

émissions en provenance du tapis posé en aval du finisseur et augmente le prix du produit final.

- Les conditions de travail sont difficiles à cause du rayonnement thermique et des émissions gazeuses.

- Lorsque, pour des raisons non maîtrisables comme une dégradation des conditions météorologiques, la venue de la nuit, l'allongement de la durée de transport de la centrale vers le chantier par exemple, la température du mélange bitumineux fabriqué préalablement baisse en dessous d'une certaine limite, celui-ci ne peut plus être mis en place correctement ce qui conduit à des défauts de porosité et de performances mécaniques. La robustesse du procédé est limitée. Pour se prévaloir de cet effet, il est courant de produire l'enrobé à des températures supérieures à celles préconisées dans les textes officiels, ce qui revient à renforcer les trois premiers défauts cités.

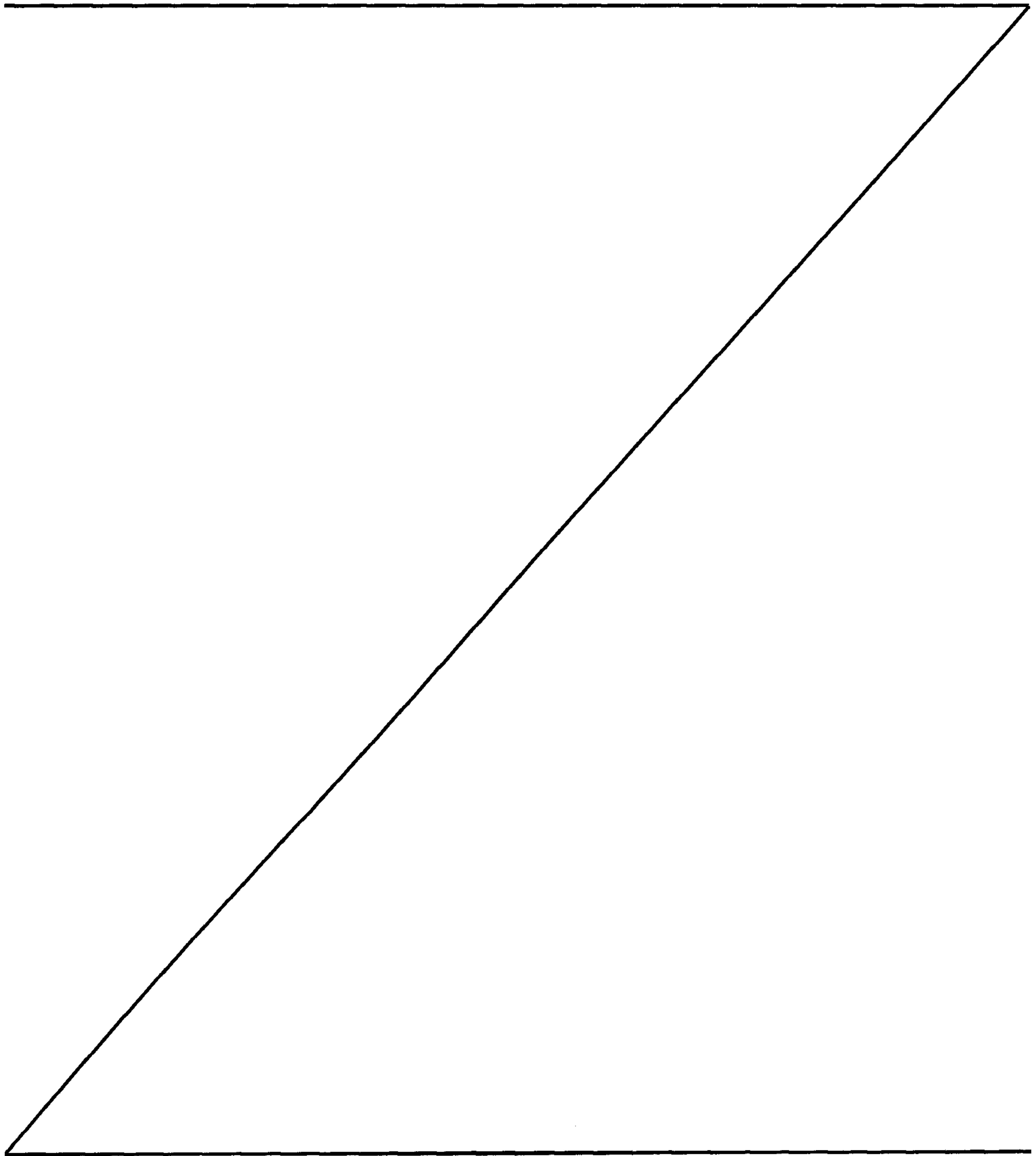
Afin de diminuer l'amplitude des quatre derniers défauts cités ci-dessus, on peut envisager de diminuer la température de fabrication du mélange bitumineux, réduisant ainsi la consommation de combustible nécessaire au chauffage des composants de l'enrobé, la production de gaz à effet de serre et la gêne occasionnée lors de la mise en œuvre de l'enrobé, tout en essayant de modifier le moins possible le procédé de fabrication de l'enrobé par rapport aux procédés à température supérieure à 100 °C, et ce, notamment dans le but de minimiser les coûts.

Art antérieur

La demande de brevet EP 425.151 revendique les mélanges de bitume et de polymères, en particulier des copolymères oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, à des dosages compris de préférence entre 1 et 20 parties pour 100 parties de bitume. L'objectif qui est clairement de limiter la fluidité ou la fragilité des mélanges bitumineux ne peut être atteint quand le dosage en copolymère oxyde d'éthylène - oxyde de propylène est inférieur ou égal à 1 partie pour 100 parties de bitume. Dans les exemples, l'addition du copolymère à 10 % entraîne soit une augmentation de la résistance à l'orniérage à 45°C et pas de changement de fragilité à froid, soit

6a

pas de changement de résistance à l'orniérage à 45°C et une diminution de la fragilité à froid du mélange du bitume ainsi additivé avec des granulats par rapport au cas sans additivation du bitume. La diminution de l'orniérage correspond à une diminution du fluage, c'est-à-dire à une diminution de la déformation sous contrainte. Cela



correspond donc à une diminution de la fluidité de l'enrobé à 45°C par rapport à l'enrobé au bitume pur à la même température.

Le brevet US 5.820.663 revendique une composition contenant du bitume et un dope d'adhésivité qui est l'ester phosphorique d'un tensioactif alcool gras
5 monohydrique de HLB comprise entre 8 et 18.

Le brevet US 6.261.356 revendique le mélange de bitume, d'un alcool gras en C8-C22 oxypropylé et oxyéthylé et phosphaté, et d'au moins un composant choisi parmi les huiles minérales, les alcools gras en C8-C18, les acides gras en C8-C18 et les triglycérides d'acides gras en C8-C18. Cette composition présente une adhésivité
10 améliorée sur les granulats. Les inventeurs pensent que le dernier composant du mélange facilite l'orientation du produit phosphaté à l'interface bitume-granulats.

Des solutions ont été proposées dans la littérature pour réduire les quatre derniers défauts cités ci-dessus des procédés d'enrobage à température supérieure
15 à 100°C.

Certaines de ces solutions concernent des procédés dont les températures de production restent supérieures à 100°C, mais on trouve des solutions techniques qui consistent à diminuer la température de fabrication de l'enrobé en deçà de 100 °C.

20 Dans US 6.588.974, des paraffines sont ajoutées au bitume de manière à obtenir une viscosité du bitume acceptable pour l'enrobage à plus basse température, la réduction de température étant de l'ordre de 30°C. Les paraffines utilisées jouent le rôle de fluidifiant du bitume. A température constante, cela permet d'améliorer le compactage. En même temps, elles permettent une amélioration de
25 certaines propriétés mécaniques du mélange entre granulats et produit bitumineux, comme la résistance à l'orniérage. Cependant, l'ajout des paraffines conduit à un changement de classe de bitume et peut conduire au dépassement du seuil normalisé de teneur en paraffines des bitumes. De manière concomitante, il existe un fort risque de dégradation du comportement à froid de l'enrobé, par augmentation
30 de sa fragilité, c'est-à-dire par baisse de l'énergie de fracture lors d'un retrait empêché et par augmentation de la température de fracture. De plus, si la température de compactage est inférieure à la température de cristallisation des paraffines au sein du bitume, le compactage est beaucoup moins efficace.

Dans US 4.371.400, il est décrit l'utilisation d'une zéolithe pour améliorer la fluidité à chaud d'un enrobé bitumineux à très faible teneur en vide, tout en améliorant la résistance à l'enfoncement à 22 et 40°C.

Dans les demandes US 2004/0033308 et US 2005/0076810, il est décrit
5 l'utilisation de zéolithe, en particulier la zéolithe A, dans la production d'enrobé à chaud, ce qui permet de réduire les températures d'au moins 30°C tout en conservant un comportement normal en aval de l'étape de malaxage en centrale. Cependant ce procédé n'est pas exempt de défauts : un tel procédé nécessite la présence d'un silo de stockage ainsi qu'un système d'ajout de la zéolithe. De plus,
10 l'utilisation de zéolithe à un dosage d'au moins 0,2 % par rapport aux granulats tel que préconisé dans ces deux demandes de brevet représente un coût supplémentaire non négligeable.

Dans la demande WO 2005/100480, il est décrit l'utilisation combinée de zéolithe et de cires dans la production d'asphaltes coulés à basse température. Le
15 procédé décrit présente non seulement l'inconvénient de nécessiter le stockage, la manipulation et le surcoût dû à la zéolithe mais aussi celui supplémentaire dû à l'utilisation de cires.

Dans WO 97/20890, est décrit un procédé de fabrication d'enrobés bitumineux
20 pour lequel le mélange est effectué en deux temps. Dans un premier temps les granulats sont enrobés avec un bitume très mou anhydre, la température du mélange obtenu étant comprise entre 80 et 115°C. Dans un deuxième temps, est ajoutée de la poudre de bitume dur à une température inférieure à 50°C. Outre les modifications nécessaires à apporter aux installations industrielles existantes pour
25 pouvoir manipuler et ajouter la poudre de bitume, ce procédé a l'inconvénient de nécessiter du temps pour obtenir une bonne cohésion.

Dans EP 1.263.885 B1, dans un premier temps, les granulats à 130°C sont enrobés avec un liant mou anhydre à 120 °C, puis on ajoute, sous forme de mousse, du bitume dur et de la vapeur d'eau dans le malaxeur. L'enrobé obtenu est ensuite
30 mis en œuvre entre 70 et 100°C. Ce procédé nécessite également du temps pour obtenir une bonne cohésion. De plus la pénétrabilité résiduelle obtenue après mélange entre les deux bitumes rend ce procédé inadéquat pour les pays tempérés ou chauds.

Dans EP 1 469 038 A1, les températures des différentes fractions granulaires injectés dans le malaxeur peuvent être différentes : dans un premier temps, les gros granulats sont enrobés avec tout le bitume à une température supérieure à 130°C, puis on injecte du sable humide non chauffé dans la centrale de malaxage, ce qui a l'avantage de limiter la consommation d'énergie. Au cours de la vaporisation de l'eau, on assure l'enrobage des éléments fins et de l'eau reste présente au sein de l'enrobé. L'enrobé se situe en sortie de centrale de malaxage à une température comprise entre 60 et 100°C. Une variante proposée consiste à chauffer à 200°C les gros granulats puis à les enrober avec tout le bitume et à injecter le sable humide non chauffé. Dans ce cas, l'eau est complètement éliminée et l'enrobage du sable est assuré par sa vaporisation. Dans la première variante, on cherche à maîtriser l'enrobage du sable par la vaporisation de son eau à l'état liquide initialement, ce qui a l'inconvénient d'être un phénomène fortement dépendant de la teneur en eau. De plus la fluidité de l'enrobé ainsi produit est moins bonne que celle d'un enrobé à chaud de référence. Dans la seconde variante, on ne chauffe pas le sable, mais on le sèche au sein de la centrale de malaxage, par transfert de chaleur présente préalablement dans les gros granulats. A température constante d'enrobé en sortie de centrale, la quantité de chaleur nécessaire à l'obtention d'un enrobé anhydre selon cette demande de brevet est donc très proche de celle nécessaire à l'obtention d'un enrobé de référence.

Dans EP 1.323.867, on facilite l'enrobage de granulats froids par du bitume chaud en pré-traitant les granulats avec une émulsion aqueuse de fluxant et de dope d'adhésivité et en fluxant le bitume. L'utilisation de fluxant pose le problème de la cinétique de montée en cohésion qui est plus lente que celle obtenue par refroidissement dans le cadre d'une fabrication selon les procédés de référence.

On constate ainsi que les solutions proposées ci-dessus pour limiter la température de fabrication dans les procédés de fabrication à chaud présentent au moins l'un des inconvénient suivants pour pouvoir fonctionner efficacement :

- nécessité d'adapter et modifier fortement l'unité industrielle de production
- et/ou perte de certaines des propriétés finales de l'enrobé telles que robustesse, fluidité, cohésion, augmentation de la fragilité à froid.

Des solutions ont également été proposées pour réduire les défauts des enrobés coulés à froid obtenus à partir d'émulsions de bitume non naphénique, telle

que par exemple l'acidification du bitume à l'aide d'acides carboxyliques gras comportant des chaînes carbonées possédant au moins huit atomes de carbone. Cependant pour ces solutions, bien qu'améliorant la montée en cohésion au jeune âge de l'enrobé coulé à froid utilisant une émulsion au bitume non naphthénique dopé par rapport à l'enrobé coulé à froid utilisant une émulsion au bitume non naphthénique non traité, la montée en cohésion est encore insuffisante par rapport à celle obtenue avec le même enrobé coulé à froid obtenu avec une émulsion au bitume naphthénique.

Exposé de l'invention

La présente invention propose des produits bitumineux anhydres et mélanges de ces produits bitumineux avec des granulats utilisables notamment dans le domaine de l'étanchéité, de la construction et de l'entretien de tapis routiers, de trottoirs et de pistes d'aviation.

Une réalisation de l'invention concerne des produits bitumineux caractérisés en ce qu'ils contiennent au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les additifs A, B, C et D définis ci-après.

► Additif A :

L'additif A comprend au moins un copolymère oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, statistique ou à blocs, de masse molaire comprise entre 500 g/mol et 20.000 g/mol, de ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) compris entre 1% et 70%, de formule chimique brute pour le copolymère statistique $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_b-\text{H}$, le ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) étant compris entre 0,01 et 0,7, la masse molaire étant comprise entre 500 et 20.000, de formule chimique pour le copolymère à blocs $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_d-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_e-\text{H}$ ou $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{c+e}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_d-\text{OH}$, le ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) étant compris entre 0,01 et 0,7, la masse molaire étant comprise entre 500 et 20.000, dont le dosage global en additif(s) A ramené à la tonne de produit bitumineux est compris entre 0,1 et 9, de préférence 8

et avantageusement 6 kg, et encore plus avantageusement entre 0,1 et 5 kg. De manière surprenante, on constate que les enrobés contenant un ou plusieurs additifs A présentent une amélioration de fluidité à température constante.

► **Additif B:**

L'additif B est un mélange d'au moins un additif A tel que défini ci-dessus et d'au moins un additif A1 de formule chimique $(R-O-(CH_2CH(CH_3)O)_a-(CH_2CH_2O)_b)_cP(=O)-OH_d$ où P est l'atome de phosphore, c compris entre 1 et 2, c+d égal à 3, a compris entre 0 et 10, b compris entre 0 et 6 et R représentant une chaîne hydrocarbonée possédant 6 à 30 atomes de carbone, le dosage en additif(s) A ramené à la tonne de produit bitumineux étant compris entre 0,05 et 9, de préférence 8 et avantageusement 6 kg, le dosage global en additif(s) A1 ramené à la tonne de produit bitumineux étant de préférence compris entre 0,05 et 10 kg et les ratios massiques des additifs A et A1 étant de préférence compris entre 90-10 et 10-90. De manière surprenante, on constate que les enrobés contenant un ou plusieurs additifs B présentent une amélioration de fluidité à température constante.

► **Additif C :**

L'additif C est un mélange d'au moins soit un additif A ou d'au moins soit un additif A1 ou d'au moins soit un additif B tels que définis ci-dessus, et d'au moins un additif A2, l'additif A2 étant choisi parmi un ou plusieurs des additifs A21 à A29 définis ci-après:

- Additif A21: Un produit de la réaction de (di)alk(én)ylphénols sur aldéhydes, les aldéhydes comportant de 1 à 10 atomes de carbone et plus particulièrement de 1 à 5 atomes de carbone, suivie d'une (poly)oxyéthylation et/ou (poly)oxypropylation, les groupements alk(én)yle ayant entre 1 et 50 atomes de carbone et de préférence entre 2 et 20 atomes de carbone et pouvant être identiques ou différents dans le cas de dialk(én)ylphénols, la partie construite par (poly)oxyéthylation et/ou (poly)oxypropylation ayant une masse molaire supérieure ou égale à 45g/mol et

inférieure ou égale à 20.000g/mol, le nombre de motifs phénoliques de l'additif 21A variant entre 3 et 50 ; l'additif A21 pouvant être obtenu de manière connue en utilisant une catalyse acide ou basique, et être utilisé directement ou après neutralisation du catalyseur.

- Additif A22: Un copolymère 2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane-épichlorohydrine (poly)oxyéthylé et/ou (poly)oxypropylé, la partie construite par (poly)oxyéthylation et/ou (poly)oxypropylation ayant une masse molaire supérieure ou égale à 45g/mol et inférieure ou égale à 20.000g/mol.
- Additif A23: Un copolymère bis(4-hydroxyphényl)éthane-épichlorohydrine (poly)oxyéthylé et/ou (poly)oxypropylé, la partie construite par (poly)oxyéthylation et/ou (poly)oxypropylation ayant une masse molaire supérieure ou égale à 45 g/mol et inférieure ou égale à 20.000g/mol.
- Additif A24: Un copolymère bis(4-hydroxyphényl)méthane-épichlorohydrine (poly)oxyéthylé et/ou (poly)oxypropylé, la partie construite par (poly)oxyéthylation et/ou (poly)oxypropylation ayant une masse molaire supérieure ou égale à 45 g/mol et inférieure ou égale à 20.000g/mol.
- Additif A25: Un produit de la (poly)oxyéthylation et/ou (poly)oxypropylation d'un acide alkyldicarboxylique ou mélange d'acides alkyldicarboxyliques, les groupes alkyl ayant entre 1 et 20 atomes de carbone et préférentiellement entre 1 et 10, l'ensemble des parties construites par (poly)oxyéthylation et/ou (poly)oxypropylation ayant une masse molaire supérieure à 100 g/mol et inférieure ou égale à 20.000 g/mol.
- Additif A26: Un produit de la (poly)oxyéthylation et/ou (poly)oxypropylation d'un acide gras dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 10 et 30, et plus particulièrement sur l'acide gras de tall oil, la partie construite par (poly)oxyéthylation et/ou (poly)oxypropylation ayant une masse molaire supérieure à 100g/mol et inférieure ou égale à 20.000g/mol.

- Additif A27: Un produit de la réaction entre l'additif A21 et le mélange des additifs A25 et A26.
- Additif A28: Un sel d'acide alk(én)yl(aryl) sulfonique et d'alk(én)yl(aryl)amine, les motifs alk(én)yl(aryl)e comportant un nombre d'atome de carbone compris entre 6 et 30, et plus particulièrement le sel d'acide dodécylbenzènesulfonique et d'amine de suif, ainsi que le sel d'acide dodécylbenzènesulfonique et de cyclohexylamine.
- Additif A29: Un sel d'acide alk(én)yl(aryl) sulfonique et de morpholine ou pyrazine ou pyrazoline ou pyrazolone ou pyridine ou pyridone ou pyrimidine ou pyrrole ou pyrrolidine ou pyrrolidone ou pyrroline ou toluidine ou imidazole ou indole ou indoline ou oxindole, les motifs alk(én)yl(aryl) comportant un nombre d'atome de carbone compris entre 6 et 30, et plus particulièrement le sel d'acide dodécylbenzènesulfonique et de morpholine.

Le dosage en additif(s) A1 ou B ramené à la tonne de produit bitumineux est de préférence compris entre 0,05 et 10 kg, le dosage en additif(s) A ramené à la tonne de produit bitumineux est compris entre 0,05 et 9, de préférence 8 et avantageusement 6 kg, et le dosage en additif(s) A2 ramené à la tonne de produit bitumineux de préférence est compris entre 0,05 et 10 kg. De manière surprenante, on constate qu'il existe une synergie entre l'additif A ou l'additif A1 ou l'additif B, et le produit A2 dans les proportions décrites ci-dessus pour ce qui concerne l'amélioration de la fluidité des mélanges entre produits bitumineux et granulats.

► additif D:

L'additif D est un mélange d'au moins soit un additif A ou d'au moins soit un additif B ou d'au moins soit un additif C tels que définis ci-dessus, et d'un ou plusieurs dopes d'adhésivité, le dosage en additif(s) A ramené à la tonne de produit bitumineux étant compris entre 0,05 et 9, de préférence 8 et avantageusement 6 kg, le dosage en additif(s) B ou C ramené à la tonne de produit bitumineux étant compris entre 0,1 et 10 kg, le dosage en dope(s) d'adhésivité ramené à la tonne de

13a

produit bitumineux étant de préférence compris entre 0,05 et 10 kg, le ratio massique entre l'additif A, B ou C et dope(s) d'adhésivité étant de préférence compris entre 90-10 et 10-90, et avantageusement compris entre 90-10 et 40-60.

Par dopes d'adhésivité, on entend, les produits présentant une activité interfaciale et ajoutés dans le produit bitumineux pour améliorer la qualité d'enrobage du granulat par le produit bitumineux et/ou améliorer l'adhésivité du produit bitumineux sur le granulat et/ou améliorer les performances mécaniques du mélange entre le produit bitumineux et le granulat. On peut citer comme exemples non limitatifs de dopes d'adhésivité les alkylamidopolyamines, les alkylimidazolines et alkylimidazopolyamines, produits de réaction entre polyamines et acides carboxyliques gras, également les alkylpolyamines à chaînes grasses, également les produits de réaction entre acides carboxyliques gras ou huile végétale et diéthanolamine, suivie de la réaction avec des polyamines, également les acides carboxyliques gras. Les polyamines peuvent être, à titre d'exemples non limitatifs, la diméthylaminopropylamine, la N-aminoéthylpipérazine, la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine, la tétraéthylènepentamine.

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé pour la préparation du produit bitumineux anhydre défini ci-dessus, caractérisé en ce qu'il comprend la mise en contact d'au moins un des additifs A à D définis ci-dessus avec un matériau bitumineux à une température comprise dans la gamme de températures allant de 100 à 250°C.

Une autre réalisation de l'invention concerne un mélange bitumineux comprenant au moins un des produits bitumineux anhydres tels que définis ci-dessus avec des granulats, sous la forme d'enrobés.

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé de préparation de mélanges bitumineux tel que définis ci-dessus, caractérisé en ce qu'on pratique un malaxage d'au moins un des produit bitumineux anhydres tels que définis ci-dessus et les granulats pour permettre la production d'un enrobé à une température comprise entre 60 et 200°C.

13b

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé de préparation de mélanges bitumineux tels que défini ci-dessus, caractérisé en ce qu'on pratique un malaxage entre au moins un des matériaux bitumineux anhydres définis ci-dessus et les granulats à une température du matériau bitumineux comprise dans la gamme de températures allant de 100 à 250°C.

Une autre réalisation de l'invention concerne des émulsions aqueuses de produits bitumineux contenant au moins un émulsifiant cationique, caractérisées en ce que les produits bitumineux contiennent en plus de l'eau et d'un matériau bitumineux, au moins un additif choisi parmi la liste suivante :

► **additif A:** copolymère(s) oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, statistique ou bloc, de masse molaire comprise entre 500 g/mol et 20.000 g/mol, de ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) compris entre 1% et 70%, de formule chimique brute pour le copolymère statistique $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_b-\text{H}$, le ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) étant compris entre 0,01 et 0,7, la masse molaire étant comprise entre 500 et 20.000, de formule chimique pour le copolymère à blocs $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_d-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_e-\text{H}$ ou $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{c+e}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_d-\text{OH}$, le ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) étant compris entre 0,01 et 0,7, la masse molaire étant comprise entre 500 et 20.000, le dosage global ramené à la tonne de produit bitumineux étant compris entre 0,1 et 5 kg, et

► **additif D1:** mélange d'au moins un additif A et un ou plusieurs dopes d'adhésivité, le dosage en additif(s) A ramené à la tonne de produit bitumineux étant compris entre 0,1 et 9 kg, le dosage en dope(s) d'adhésivité ramené à la tonne de produit bitumineux étant compris entre 0,05 et 10 kg, le ratio massique entre l'additif A et le(s) dope(s) d'adhésivité étant compris entre 95-10 et 10-90.

Une autre réalisation de l'invention concerne les émulsions aqueuses ci-dessus définies, caractérisées en ce qu'elles comprennent en outre des granulats.

13c

Une autre réalisation de l'invention concerne les produits bitumineux anhydres ci-dessus définis, caractérisés en ce que l'additif est un copolymère statistique de formule chimique brute $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_b-\text{H}$, avec le ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) compris entre 0,01 et 0,7, et la somme de la masse molaire est comprise entre 500 et 20.000.

Une autre réalisation de l'invention concerne les produits bitumineux anhydres ci-dessus définis, caractérisés en ce que l'additif est un copolymère à blocs de formule chimique $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_d-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_e-\text{H}$ ou $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{c+e}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_d-\text{OH}$, avec le ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) compris entre 0,01 et 0,7, et la somme de la masse molaire est comprise entre 500 et 20.000.

Une autre réalisation de l'invention concerne les produits bitumineux anhydres ci-dessus définis, caractérisés en ce que le dosage en additif(s) A dans B est compris entre 0.05 et 9, de préférence 8 et avantageusement 6kg par tonne de produit bitumineux.

Une autre réalisation de l'invention concerne les produits bitumineux anhydres ci-dessus définis, caractérisés en ce que l'additif A21 est le produit de la réaction de (di)alk(én)ylphénols sur aldéhydes, les aldéhydes comportant de 1 à 5 atomes de carbone.

Une autre réalisation de l'invention concerne les produits bitumineux anhydres ci-dessus définis, caractérisés en ce que les groupes alk(én)yl de l'additif A21 comprennent entre 2 et 20 atomes de carbone.

Une autre réalisation de l'invention concerne les produits bitumineux anhydres ci-dessus définis, caractérisés en ce que les groupes alkyl de l'additif A25 comprennent entre 1 et 10 atomes de carbone.

Une autre réalisation de l'invention concerne les produits bitumineux anhydres ci-dessus définis, caractérisés en ce que l'acide gras de l'additif A26 est l'acide gras de tall oil.

13d

Une autre réalisation de l'invention concerne les produits bitumineux anhydres ci-dessus définis, caractérisés en ce que le sel de l'additif A28 est le sel d'acide dodécylbenzènesulfonique et d'amine de suif.

Une autre réalisation de l'invention concerne les produits bitumineux anhydres ci-dessus définis, caractérisés en ce que le sel de l'additif A28 est le sel d'acide dodécylbenzènesulfonique et de cyclohexylamine.

Une autre réalisation de l'invention concerne les produits bitumineux anhydres ci-dessus définis, caractérisés en ce que le sel de l'additif A29 est le sel d'acide dodécylbenzènesulfonique et de morpholine.

Une autre réalisation de l'invention concerne les émulsions aqueuses ci-dessus définies, caractérisées en ce que la formule chimique brute pour le copolymère statistique est $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_b-\text{H}$, le ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) est compris entre 0,01 et 0,7, et la somme de la masse molaire est comprise entre 500 et 20.000.

Une autre réalisation de l'invention concerne les émulsions aqueuses ci-dessus définies, caractérisées en ce que formule chimique pour le copolymère à blocs est $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_d-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_e-\text{H}$ ou $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{c+e}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_d-\text{OH}$, le ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) est compris entre 0,01 et 0,7, et la masse molaire est comprises entre 500 et 20.000.

Une autre réalisation de l'invention concerne les émulsions aqueuses ci-dessus définies, caractérisées en ce que le ratio massique entre l'additif A et le(s) dope(s) d'adhésivité est compris entre 95-5 et 50-50.

La présente invention concerne également le procédé de préparation des produits bitumineux auxquels sont ajoutés au moins un des additifs définis précédemment. La présente invention propose d'ajouter l'additif A à D décrit ci-dessus dans le produit bitumineux à un moment quelconque de la chaîne logistique depuis la raffinerie jusqu'au site du mélange du produit bitumineux et des granulats.

Pour la préparation de produits bitumineux selon l'invention auxquels sont ajoutés un additif A à D constitué de plusieurs composants, on ne sortirait pas du

cadre de la présente invention en ajoutant successivement les composants de l'additif avec le produit bitumineux pour réaliser le mélange final, ou en mélangeant préalablement ces composants entre eux avant de les mélanger avec le produit bitumineux.

5 Dans le cadre de la présente invention, les additifs cités ci-dessus peuvent être utilisés purs ou dilués à l'aide de solvants carbonés comme les solvants pétroliers et/ou les huiles végétales lors de leur mélange avec les produits bitumineux.

10 Lors de l'additivation, la température du produit bitumineux est en général comprise entre 100 et 250°C, selon la classe de pénétrabilité du produit bitumineux et selon sa température de ramollissement bille-anneau, et la température de l'additif est en général comprise entre la température ambiante et 200°C, en tenant compte pour des raisons évidentes de sécurité du point éclair de l'additif. Dans le cas où l'additif est maintenu chaud, on peut avantageusement le maintenir sous agitation
15 pour éviter les points chauds et froids. L'additif peut être ajouté à l'état solide, soit par une opération mécanique manuelle, soit par l'utilisation d'un système de dosage adapté aux produits solides. L'additif peut également être ajouté à l'état liquide soit par versement dans une cuve contenant le produit bitumineux auquel cas une recirculation sur une durée en général d'au 15 minutes au minimum est nécessaire
20 avant utilisation, soit par ajout sur un tuyau transportant le produit bitumineux. On peut équiper la tuyauterie transportant le produit bitumineux en aval du point d'injection d'un mélangeur statique pour faciliter la dispersion de l'additif. Dans le cas de l'ajout de l'additif selon l'invention dans une cuve contenant le(s) produit(s) bitumineux, le produit bitumineux additivé est stockable de la même manière que
25 le(s) produit(s) bitumineux non additivé, sans présenter d'inconvénient supplémentaire à cette étape du procédé.

La présente invention concerne également le procédé de préparation des enrobés obtenus à partir de mélange des produits bitumineux selon l'invention avec des granulats ainsi que les revêtements et tapis routiers préparés à partir de ces
30 enrobés. Selon l'invention, le mélange entre granulats et produit bitumineux est caractérisé en ce qu'il est effectué à des températures des fractions granulaires qui peuvent être différentes, permettant la production d'un enrobé à une température comprise entre 60 et 200°C, et préférentiellement entre 100 et 200°C. Lors du mélange, la température du produit bitumineux est comprise entre 100 et 250°C. Ces

températures dépendent d'une part de la classe de pénétrabilité du produit bitumineux : plus celle-ci est basse et plus le produit bitumineux et les granulats doivent être chauds. Ces températures dépendent d'autre part de la température de ramollissement bille-anneau du produit bitumineux : plus celle-ci est élevée et plus le produit bitumineux et les granulats doivent être chauds. L'additif peut également être pulvérisé sur le granulat chauffé, avant ou pendant l'ajout du produit bitumineux.

Dans le domaine de l'étanchéité, la construction et l'entretien de tapis routiers, de trottoirs et pistes d'aviation où l'on utilise des mélanges de produits bitumineux non naphthéniques anhydres et de granulats, l'additivation du produit bitumineux non naphthénique ou de son mélange avec des granulats à l'aide d'au moins un des additifs A à D définis ci-dessus et dosés selon l'additif entre 0,1 et 20 kg ou 0,1 et 10 kg par tonne de produit bitumineux non naphthénique, permet de manière surprenante d'améliorer la fluidité de l'enrobé à température constante par rapport à l'enrobé au bitume non naphthénique non additivé et de se rapprocher voire même d'atteindre la fluidité de l'enrobé au bitume naphthénique à cette même température. Ainsi les propriétés obtenues en aval de l'enrobé au bitume non naphthénique additivé comme la cohésion s'en trouvent positivement impactées.

Toujours dans le domaine de l'étanchéité, la construction et l'entretien de tapis routiers, de trottoirs, de pistes cyclables, d'aires de stationnement et de pistes d'aviation où l'on utilise des mélanges de produits bitumineux anhydres et de granulats, l'additivation du produit bitumineux ou de son mélange avec des granulats à l'aide d'additifs chimiques décrits plus haut dosés selon l'additif entre 0,1 et 20 kg ou 0,1 et 10 kg par tonne de produit bitumineux permet de baisser de manière surprenante la température de production des mélanges de granulats et de produit bitumineux d'une amplitude de 20 à 40 °C, la température du mélange entre granulats et produit bitumineux lors de l'épandage d'une amplitude de 10 à 40°C et la température du mélange entre granulats et produit bitumineux à cœur au cours du compactage, quand il a lieu, d'une amplitude pouvant aller jusqu'à 50°C, sans dégrader les propriétés normalisées du produit bitumineux et du mélange entre produit bitumineux et granulats, tout en conservant une conduite du procédé, depuis le transport jusqu'au compactage éventuel conforme à l'état de l'art, en dehors des considérations sur les températures ci-dessus décrites. Ces diminutions de températures s'entendent par rapport à la référence de l'état de l'art. En France, la

norme française NF P 98-150 de décembre 1992 constitue la référence sur l'exécution des corps de chaussées, couches de liaison et couche de roulement en enrobés hydrocarbonés, la norme française NF P 98-130 de novembre 1999 constitue la référence pour les bétons bitumineux semi-grenus et la norme française NF P 98-138 de novembre 1999 constitue la référence pour les graves bitume. A titre d'exemple pour un bitume de pénétrabilité 35/50, ces normes indiquent que les températures limites acceptables sont de 150 à 170°C pour l'enrobage et que pour l'épandage, la température minimale de l'enrobé est de 130°C.

Les avantages de l'invention par rapport à l'état de l'art sont listés ci-dessous et incluent notamment la limitation des quatre défauts cités plus haut lors de la mise en œuvre des procédés de fabrication d'enrobés à des températures supérieures à 100 °C :

- diminution de la consommation de combustible fossile
- diminution de l'émission de GES et de poussières,
- diminution de la pénibilité des travaux lors des opérations de répardage et de compactage
- sécurisation des opérations d'épandage et de compactage de l'enrobé vis-à-vis des conditions météorologiques,
- allongement du délai pendant lequel on peut utiliser l'enrobé après sa préparation
- dans le cas où deux bandes d'enrobé sont déposées successivement et côte à côte, le joint les séparant est plus résistant et mieux fermé,
- le retrait thermique est plus limité ainsi que le risque de fissuration,
- l'oxydation du produit bitumineux est plus limitée, ce qui augmente la durée de vie du mélange produit bitumineux/granulats et facilite son recyclage.

La présente invention propose également des émulsions aqueuses cationiques de produits bitumineux ainsi que les mélanges de ces émulsions aqueuses cationiques de produits bitumineux avec des granulats utilisables notamment dans le domaine de l'entretien des tapis routiers, de trottoirs, de pistes cyclables, d'aires de stationnement et de pistes d'aviation, caractérisés en ce que les produits bitumineux contiennent au moins un additif de la liste suivante :

○ additif A : tel que défini précédemment dont le dosage ramené à la tonne de produit bitumineux présent dans l'émulsion est de préférence compris entre 0,1 et 10 kg. Il est surprenant de constater une amélioration de la montée en cohésion de l'enrobé coulé à froid obtenu avec une émulsion à base de bitume additivé avec au moins un additif A par rapport à l'enrobé coulé à froid avec une émulsion au bitume non additivé.

○ additif D1 : mélange d'au moins un produit A et d'un ou plusieurs dopes d'adhésivité tels que définis précédemment, le dosage en produit(s) A ramené à la tonne de produit bitumineux présent dans l'émulsion étant compris de préférence entre 0,1 et 10 kg, le dosage en dope(s) d'adhésivité ramené à la tonne de produit bitumineux présent dans l'émulsion étant compris entre 0,05 et 10 kg, le ratio massique entre produit(s) A et dope(s) d'adhésivité étant de préférence compris entre 95-5 et 10-90, et avantageusement compris entre 95-5 et 50-50.

On entend par émulsions aqueuses cationiques les émulsions à phase continue aqueuse et dont les particules de phase dispersée sont chargées positivement, donc cationiques.

Les émulsions cationiques selon l'invention (i.e qui contiennent au moins un émulsifiant cationique) peuvent être préparées par mise en contact de l'additif A ou D avec le produit bitumineux à une température comprise dans la gamme de températures allant de 100 à 200°C et de préférence allant de 120 à 180°C préalablement à l'émulsification. L'émulsification est réalisée par la mise en contact de la phase aqueuse émulsifiante avec le produit bitumineux additivé défini ci-dessus, dans un outil d'émulsification travaillant de manière continue ou discontinue. On entend par phase aqueuse émulsifiante le mélange d'eau, d'émulsifiant(s) cationiques et éventuellement d'acides organiques ou minéraux.

Des exemples non limitatifs d'émulsifiants cationiques permettant d'obtenir de telles émulsions sont les alkylpolyamines, les alkylamidopolyamines, les alkylamidoimidazolines, les alkylmonoamines quaternaires, les alkylpolyamines quaternaires, les dérivés aminés de la lignine obtenus par amination directe ou par la réaction de Mannich ou par réaction entre la lignine de Kraft et la glycidylamine, et les mélanges qui en résultent.

Les additifs cités ci-dessus peuvent être utilisés purs ou dilués à l'aide de solvants carbonés comme les solvants pétroliers et/ou les huiles végétales lors de la préparation de l'émulsion aqueuse cationique selon l'invention.

Dans le domaine de la construction de tapis routiers ou piétonniers en enrobé coulé à froid utilisant les émulsions cationiques, l'additivation du produit bitumineux non naphtéinique à l'aide d'additifs chimiques décrits ci-dessus et dosés selon les cas entre 0,1 et 20 kg ou 0,1 et 10 kg par tonne de produit bitumineux avant sa mise en émulsion permet d'augmenter fortement la cohésion de l'enrobé coulé à froid. L'additivation du bitume non naphtéinique ne modifie pas la réactivité de l'émulsion cationique et ne nécessite donc pas de modification de formule de l'émulsion en terme de nature et de quantité d'émulsifiant ainsi qu'en terme de nature et de quantité d'acide utilisé.

Exemples

Dans les exemples suivants, l'additivation du bitume de pénétrabilité 35/50 est effectuée à 160°C, celle du bitume de pénétrabilité 70/100 est effectuée à 140°C, sur plaque chauffante avec agitation à 1 tr/s pendant 15 minutes. Les mesures de pénétrabilité et de point de ramollissement bille-anneau des enrobés sont conformes aux normes NF EN 1426 et respectivement NF EN 1427.

Exemple 1

Un bitume dénommé TOTAL Azalt de pénétrabilité 35/50 provenant de la raffinerie de Feyzin a été additivé à l'aide des additifs suivants :

- * Additif 1 (type A) : polymère de la classe des copolymères oxyde d'éthylène - oxyde de propylène bloc, de masse molaire M_w de l'ordre de 4500 g/mol, de ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) de l'ordre de 40%, commercialisé sous le nom de Pluronic[†] P94

- * Additif 2 (type B) le mélange en proportions massique 70-30 entre le polymère de la classe des copolymères oxyde d'éthylène - oxyde de propylène bloc, de masse molaire M_w de l'ordre de 3400 g/mol, de ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) de l'ordre de 20%, commercialisé sous le nom de Pluronic[†] L92 et le produit A1 de formule chimique $(R-O-(CH_2CH(CH_3)O)_a-(CH_2CH_2O)_b)_cP(=O)-OH_d$ avec P l'atome de phosphore, c compris entre 1 et 2, c+d égal à 3, a égal à 0, b égal à 4 et R représentant une chaîne hydrocarbonée possédant entre 12 et 14 atomes de carbone, les proportions

[†] marque de commerce

massiques du produit A1 en monoester de phosphate et diester de phosphate étant comprises respectivement entre 50 à 65% et 30 à 40%

*Additif 3 (type B) : le mélange en proportions massique 50-50 entre le polymère de la classe des copolymères oxyde d'éthylène – oxyde de propylène bloc, de masse molaire M_w de l'ordre de 3400 g/mol, de ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) de l'ordre de 20%, commercialisé sous le nom de Pluronic L92 et le produit A1 de formule chimique $(R-O-(CH_2CH(CH_3)O)_a-(CH_2CH_2O)_b)_cP(=O)-OH_d$ avec P l'atome de phosphore, c compris entre 1 et 2, c+d égal à 3, a égal à 0, b égal à 4 et R représentant une chaîne hydrocarbonée possédant entre 12 et 14 atomes de carbone, les proportions massiques du produit A1 en monoester de phosphate et diester de phosphate étant comprises respectivement entre 50 à 65% et 30 à 40%

*Additif 4 (type D) : le mélange en proportions massiques 50-25-25 entre respectivement le polymère de la classe des copolymères dibloc oxyde d'éthylène – oxyde de propylène, de masse molaire M_w de l'ordre de 4100 g/mol, de ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) de l'ordre de 3%, et respectivement le résultat de la condensation d'aminoéthylpipérazine sur une huile végétale possédant des chaînes grasses contenant de 14 à 18 atomes de carbone, avec un indice d'iode supérieur à 90, obtenue en coulant l'huile végétale sur l'aminoéthylpipérazine à 150°C pendant 2h puis en chauffant l'ensemble à 190°C pendant 1h, et respectivement une alkylamidoimidazoline obtenue par la réaction de condensation entre de l'acide carboxylique, possédant une chaîne grasse contenant de 14 à 22 atomes de carbone et un indice d'iode supérieur à 100, et un mélange de 50% de diéthylènetriamine avec 30% de triéthylènetétramine et 20% d'aminoéthylpipérazine

Les mesures de pénétrabilité et de point de ramollissement bille-anneau sont réunis dans le tableau suivant :

N°	Nature de l'échantillon	Pénétrabilité (×0,1 mm) @ 25°C	Limites de pénétrabilité (×0,1 mm)	Point de ramollissement (°C)	Limites de point de ramollissement (°C)
1	Bitume pur	38	35-50	54	50-58
2	Bitume + Additif 1 (5 kg/t)	36		53	
3	Bitume + Additif 2 (5 kg/t)	36		55	
4	Bitume + Additif 3 (5 kg/t)	40		55	
5	Bitume + Additif 4 (3 kg/t)	39		54	

Exemple 2

Un bitume TOTAL Aqualt de pénétrabilité 70/100 provenant de la raffinerie de Donges a été additivé à l'aide des additifs suivants :

*Additif 5 (type A) : le polymère de la classe des copolymères oxyde d'éthylène – oxyde de propylène bloc, de masse molaire M_w de l'ordre de 3400 g/mol, de ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) de l'ordre de 20%, commercialisé sous le nom de Pluronic L92

*Additif 6 (type D1) : le mélange en proportions massique 80-20 entre le polymère de la classe des copolymères oxyde d'éthylène – oxyde de propylène bloc, de masse molaire M_w de l'ordre de 3400 g/mol, de ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) de l'ordre de 20%, commercialisé sous le nom de Pluronic L92, et le résultat de la condensation d'aminoéthylpipérazine sur une huile végétale possédant des chaînes grasses contenant de 14 à 18 atomes de carbone, avec un indice d'iode supérieur à 90, obtenue en coulant l'huile végétale sur l'aminoéthylpipérazine à 150°C pendant 2h puis en chauffant l'ensemble à 190°C pendant 1h

Additif 7 (type A) : le polymère de la classe des copolymères oxyde d'éthylène – oxyde de propylène bloc, de masse molaire M_w de l'ordre de 2200 g/mol, de ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) de l'ordre de 20%, commercialisé sous le nom de Pluronic L62

Les mesures de pénétrabilité et de point de ramollissement bille-anneau sont réunis dans le tableau suivant :

Nature de l'échantillon	Pénétrabilité (×0,1 mm) @ 25°C	Limites de pénétrabilité (×0,1 mm)	Point de ramollissement (°C)	Limites de point de ramollissement (°C)
Bitume pur	76	70-100	51,5	43-51
Bitume + Additif 5 (5 kg/t)	76		51,5	
Bitume + Additif 6 (5 kg/t)	74		51	
Bitume + Additif 7 (3 kg/t)	77		51,5	

Exemple 3

Nous avons fabriqué sur une centrale fixe possédant un tambour sécheur-malaxeur, un Béton Bitumineux Semi-Grenu (BBSG) 0/10 de classe 3 en quatre
5 planches différentes, toutes quatre possédant la formule granulaire suivante :

- filler calcaire	calcaire	5%
- sable 0/2	rhyolite	34%
- granulats 2/6	rhyolite	12%
10 - granulats 6/10	rhyolite	49%

Le bitume utilisé est un TOTAL Azalt 35/50, de caractéristiques suivantes :
pénétrabilité à 25°C égale à 40, de densité 1,032, de point de ramollissement bille-
anneau 51°C. La teneur en produit bitumineux est de 6,1 g pour 100 g de granulats.
Pour les deux premières planches, le bitume a été utilisé pur. Pour la troisième
15 planche, le bitume a été additivé avec l'additif suivant au dosage de 5 kg par tonne
de bitume :

Additif 8 (type B) : le mélange en proportions massiques 70-20-10 entre
respectivement le polymère de la classe des copolymères oxyde d'éthylène – oxyde
de propylène bloc, de masse molaire M_w de l'ordre de 3400 g/mol, de ratio massique
20 oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) de l'ordre de 20%,
commercialisé sous le nom de Pluronic L92, et respectivement le produit A1 de
formule chimique $(R-O-(CH_2CH(CH_3)O)_a-(CH_2CH_2O)_b)_cP(=O)-OH_d$ avec P l'atome
de phosphore, c compris entre 1 et 2, c+d égal à 3, a égal à 0, b égal à 4 et R
représentant une chaîne hydrocarbonée possédant entre 12 et 14 atomes de
25 carbone, les proportions massiques du produit A1 en monoester de phosphate et
diester de phosphate étant comprises respectivement entre 50 à 65% et 30 à 40%,
et respectivement l'ester méthylique de colza.

Pour la quatrième planche, le bitume a été additivé avec l'additif suivant au dosage de 5 kg par tonne de bitume :

Additif 9 (type D): le mélange en proportions massiques 50-25-25 entre respectivement le polymère de la classe des copolymères dibloc oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, de masse molaire M_w de l'ordre de 4.100 g/mol, de ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) de l'ordre de 3%, et respectivement le résultat de la condensation d'aminoéthylpipérazine sur une huile végétale possédant des chaînes grasses contenant de 14 à 18 atomes de carbone, avec un indice d'iode supérieur à 90, obtenue en coulant l'huile végétale sur l'aminoéthylpipérazine à 150°C pendant 2h puis en chauffant l'ensemble à 190°C pendant 1 h, et respectivement une alkylamidoimidazoline obtenue par la réaction de condensation entre de l'acide carboxylique, possédant une chaîne grasse contenant de 14 à 22 atomes de carbone et un indice d'iode supérieur à 100, et un mélange de 50% de diéthylènetriamine avec 30% de triéthylènetétramine et 20% d'aminoéthylpipérazine.

Chaque additivation a été effectuée par le trou d'homme de la cuve de stockage du bitume dédiée. Le bitume ainsi additivé avec l'additif 8 a été utilisé après 30 minutes de recirculation dans la cuve de stockage. Le bitume ainsi additivé avec l'additif 9 a été utilisé après 2h30 minutes de recirculation dans la cuve de stockage. Lors de la production de l'enrobé, les températures suivantes ont été respectées :

- le granulat a été chauffé à 160°C pour la première planche et 120°C pour les trois planches suivantes
- le bitume a dans tous les cas été utilisé à 160°C.

L'épandage a été effectué à l'aide d'un finisseur Marini MF905, dont la vitesse d'avancement était de 5 m/min et d'un compacteur Dynapac[†] CC422, dont la vitesse d'avancement était de 3 km/h, avec une épaisseur de tapis visée en fin de

[†] marque de commerce

compactage de 5 cm. Le nombre de passes réalisées a été de 10, sous vibrations d'amplitude 0,8 mm et de fréquence 51 Hz. Lors du compactage, les températures du BBSG suivantes ont été respectées :

- sur bitume pur, à 135°C en moyenne pour la première planche et 90°C pour la seconde planche
- sur bitume additivé à 95°C pour les troisième et quatrième planche.

Ont été mesurées, suite au chantier, la masse volumique apparente au gammadensimètre selon la norme NF P 98-241-1, la masse volumique apparente par pesée hydrostatique selon la norme NF P 98-250-6 et la profondeur moyenne de texture selon la norme NF EN 13036-1. Les porosités sont calculées à partir des masses volumiques gamma corrigées par les mesures en pesée hydrostatique. Les températures du BBSG ont été mesurées à cœur.

Nature du bitume	T granulats à la production (°C)	T BBSG à la dépose (°C)	T BBSG au compactage (°C)	Profondeur moyenne de texture (mm)	Porosité moyenne (%)	Pourcentage de mesures de porosité au-dessus du seuil de 8%
Bitume pur	160	160	135	0,7	3,4	0
Bitume pur	120	120	90	0,8	7,9	40
Bitume + additif 8	120	120	95	0,75	4,2	0
Bitume + additif 9	120	120	95	0,75	5,1	0

Les profondeurs moyennes de texture sont toutes acceptables. Par rapport aux limites de porosité pour les BBSG 0/10 de classe 3 qui sont de 4 et 8%, le BBSG de référence se situe en dessous, preuve que le compactage a été trop poussé. Dans les mêmes conditions de compactage, le BBSG produit en conditions thermiques de production dégradées sans additif a une porosité moyenne qui se rapproche de la limite haute. L'écart de porosité moyenne par rapport au BBSG de référence est fortement réduit lorsque, malgré les conditions thermiques de production dégradées, on ajoute l'additif 8 ou 9 au bitume, avec un avantage à

l'additif 8. La dernière colonne du tableau indique que la planche en conditions thermiques dégradées sans additif est hors norme, car au-dessus du seuil de 10%. Les planches réalisées en conditions thermiques dégradées avec l'additif 8 ou 9 respectent la norme.

Exemple 4

Les granulats utilisés dans l'enrobé coulé à froid sont des microdiorites dont la distribution granulométrique est la suivante :

0/2 mm	55 %
2/6 mm	45 %,

qui entre dans un fuseau ISSA de type III et dont la teneur en filler est de 10 % en poids.

La teneur en eau d'ajout est de 10 g d'eau pour 100 g de granulats.

La teneur en ciment CEMII 32.5R est de 1 g pour 100 g de granulats.

Les émulsions bitumeuses selon l'invention contiennent :

* 61 % de bitume Total Aqualt[†] de pénétrabilité 70/100,

* 10 kg de Polyram[®] S (acidifié à l'acide chlorhydrique de telle manière que le pH du savon soit de 2) pour 1.000 kg d'eau + bitume additivé + émulsifiant Polyram[®] S + acide. La teneur en bitume est de 7 g pour 100 g de granulats. Les additifs ajoutés au bitume à hauteur de 3 kg par tonne de bitume sont l'additif 1 de l'exemple 1 et les additifs 5 et 6 de l'exemple 2.

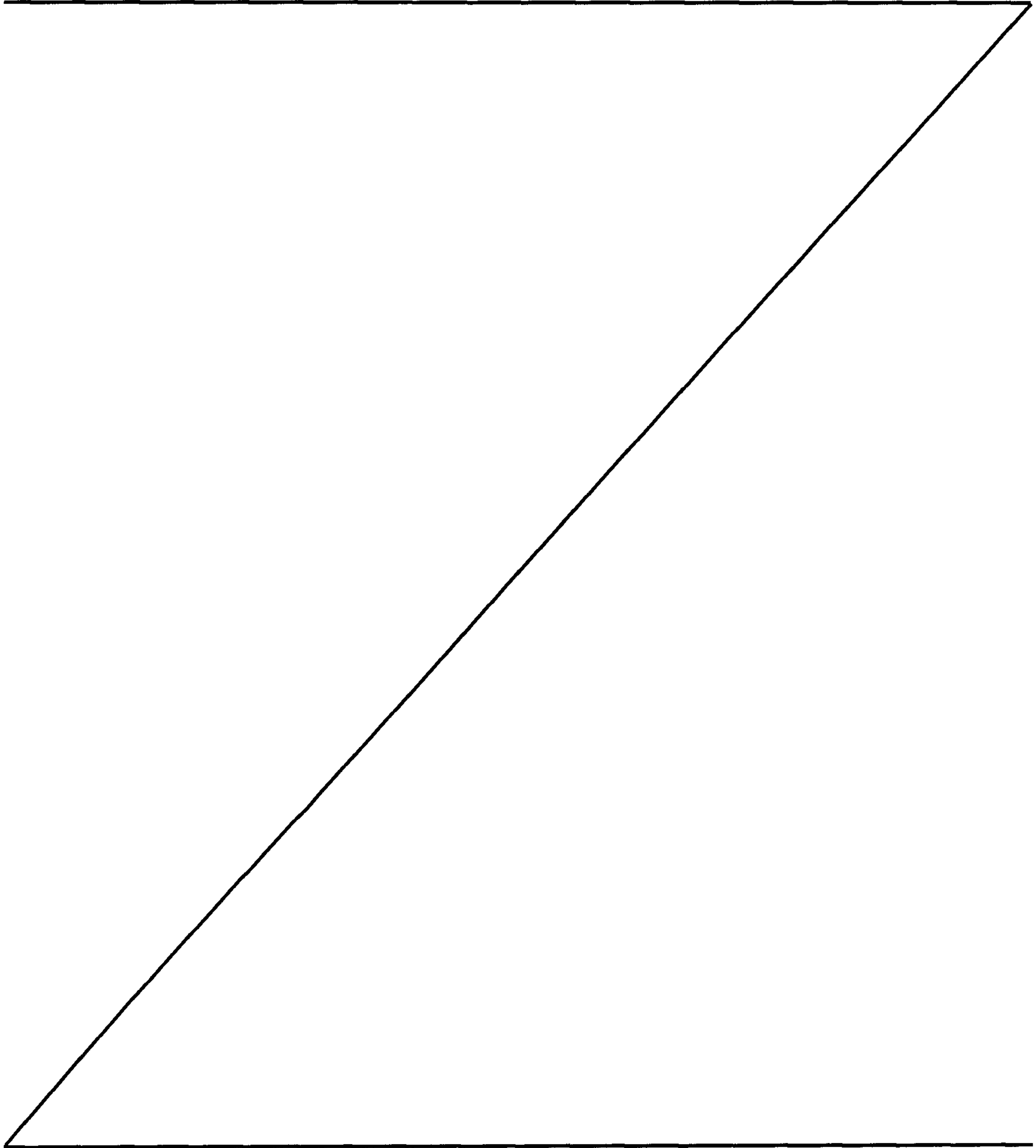
A titre comparatif, on prépare une émulsion qui se distingue de la précédente en ce qu'elle ne contient aucun additif dans le bitume Total Aqualt[†] 70/100.

On mélange les granulats humidifiés avec l'eau d'ajout et l'une des émulsions ci-dessus à l'aide d'une spatule dans une gamelle jusqu'à la rupture pour déterminer le temps de déstabilisation mécanique du mélange de granulats, d'eau et d'émulsion de bitume, temps que l'on juge par l'augmentation de couple ressentie lors du malaxage. On mélange les granulats humidifiés avec l'eau d'ajout et l'une des émulsions ci-dessus à l'aide d'une spatule dans une gamelle pendant 40 s

[†] marque de commerce

24a

avant de couler dans les secondes qui suivent le mélange dans un moule de 10 mm de hauteur placé sur un support d'étanchéité. Au bout de 3 min on enlève le moule sans déformer l'enrobé et on laisse l'enrobé coulé à froid mûrir à 20°C +/- 2°C pendant un certain temps (30 minutes ou 60 minutes ou 90 minutes) puis on mesure le couple maximal selon le test Bénédict sous une pression de 2bar.



Formule du bitume	Temps de déstabilisation	Cohésion en kg.cm à 30min	Cohésion en kg.cm à 60min	Cohésion en kg.cm à 90min
Bitume pur	90s	13	15	15
Bitume + additif 1	95s	13	17	18
Bitume + additif 5	85s	19	21	23
Bitume + additif 6	90s	20	22	23

On constate que l'additivation du bitume ne modifie que très peu le temps de déstabilisation de l'enrobé coulé à froid. Sans additif dans le bitume, la déstabilisation n'est pas franche et l'eau qui s'échappe de l'enrobé est chargée de particules noires. La cohésion n'atteint pas le seuil de 20 kg.cm, même après 90 minutes de mûrissement. Pour ce couple précis granulats – bitume, il en va de même avec l'additif 1. L'additif 5 ou 6 présent dans le bitume permet d'augmenter la cohésion au jeune âge et rend la déstabilisation de l'enrobé qualitativement bonne.

Revendications:

1. Produits bitumineux anhydres, caractérisés en ce qu'ils contiennent en plus d'un matériau bitumineux, au moins un additif choisi parmi la liste suivante:

► **additif A:** copolymère(s) oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, statistique ou à blocs, de masse molaire comprise entre 500 g/mol et 20.000 g/mol, de ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) compris entre 1% et 70%, de formule chimique brute pour le copolymère statistique $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_b-\text{H}$, le ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) étant compris entre 0,01 et 0,7, la masse molaire étant comprise entre 500 et 20.000, de formule chimique pour le copolymère bloc $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_d-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_e-\text{H}$ ou $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{c+e}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_d-\text{OH}$, le ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) étant compris entre 0,01 et 0,7, la masse molaire étant comprise entre 500 et 20.000, et dont le dosage global ramené à la tonne de produit bitumineux est compris entre 0,1 et 5 kg;

► **additif B:** mélange d'au moins un additif A et d'au moins un additif A1 de formule chimique $(\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_a-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b)_c-\text{P}(=\text{O})-\text{OH}_d$ avec P représentant l'atome de phosphore, c compris entre 1 et 2, c+d égal à 3, a compris entre 0 et 10, b compris entre 0 et 6 et R représentant une chaîne hydrocarbonée possédant 6 à 30 atomes de carbone, le dosage en additif(s)A ramené à la tonne de produit bitumineux étant compris entre 0,05 et 5 kg, le dosage global en additif A1 ramené à la tonne de produit bitumineux étant compris entre 0,05 et 10 kg et les ratios massiques des additifs A et A1 étant comprises entre 90-10 et 10-90;

► **additif C:** mélange d'au moins un additif A ou d'au moins un additif A1 ou d'au moins un additif B, et d'au moins un additif A2, à un dosage en additif(s) A ramené à la tonne de produit bitumineux compris entre 0,05 et 9kg, à un dosage en additif(s) A1 ou B ramené à la tonne de produit bitumineux compris entre 0,05 et 10 kg, et à

un dosage en additif(s) A2 ramené à la tonne de produit bitumineux compris entre 0,05 et 10 kg, l'additif A2 étant choisi dans le groupe constitué par:

- additif A21: produit de la réaction de (di)alk(én)ylphénols sur aldéhydes, les aldéhydes comportant de 1 à 10 atomes de carbone, suivie d'une (poly)oxyéthylation et/ou (poly)oxypropylation, les groupements alk(én)yl ayant entre 1 et 50 atomes de carbone et pouvant être identiques ou différents dans le cas de dialk(én)ylphénols, la partie construite par (poly)oxyéthylation et/ou (poly)oxypropylation ayant une masse molaire supérieure ou égale à 45g/mol et inférieure à 20 000g/mol , le nombre de motifs phénoliques du l'additif A21 variant entre 3 et 50;
- additif A22: copolymère 2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane-épichlorohydrine (poly)oxyéthylé et/ou (poly)oxypropylé, la partie construite par (poly)oxyéthylation et/ou (poly)oxypropylation ayant une masse molaire supérieure ou égale à 45g/mol et inférieure à 20 000g/mol;
- additif A23: copolymère bis(4-hydroxyphényl)éthane-épichlorohydrine (poly)oxyéthylé et/ou (poly)oxypropylé, la partie construite par (poly)oxyéthylation et/ou (poly)oxypropylation ayant une masse molaire supérieure ou égale à 45 g/mol et inférieure à 20 000g/mol;
- additif A24: copolymère bis(4-hydroxyphényl)méthane-épichlorohydrine (poly)oxyéthylé et/ou (poly)oxypropylé, la partie construite par (poly)oxyéthylation et/ou (poly)oxypropylation ayant une masse molaire supérieure ou égale à 45 g/mol et inférieure à 20 000g/mol;
- additif A25: produit de la (poly)oxyéthylation et/ou (poly)oxypropylation d'un acide alkyldicarboxylique ou mélange d'acides alkyldicarboxyliques, les groupes alkyl ayant entre 1 et 20 atomes de carbone, l'ensemble des parties construites par (poly)oxyéthylation et/ou (poly)oxypropylation ayant une masse molaire supérieure à 100 g/mol et inférieure à 20 000g/mol;
- additif A26: produit de la (poly)oxyéthylation et/ou (poly)oxypropylation d'un acide gras dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 10 et 30,

la partie construite par (poly)oxyéthylation et/ou (poly)oxypropylation ayant une masse molaire supérieure à 100g/mol et inférieure à 20 000g/mol;

- additif A27: produit de la réaction entre le produit A21 et le mélange des produits A25 et A26;
- additif A28: sel d'acide alk(én)yl(aryl) sulfonique et d'alk(én)yl(aryl)amine, les motifs alk(én)yl(aryl) comportant un nombre d'atome de carbone compris entre 6 et 30; et
- additif A29: sel d'acide alk(én)yl(aryl) sulfonique et de morpholine ou pyrazine ou pyrazoline ou pyrazolone ou pyridine ou pyridone ou pyrimidine ou pyrrole ou pyrrolidine ou pyrrolidone ou pyrroline ou toluidine ou imidazole ou indole ou indoline ou oxindole, les motifs alk(én)yl(aryl) comportant un nombre d'atome de carbone compris entre 6 et 30; et

► **additif D:** mélange d'au moins un additif A ou d'au moins un additif B ou d'au moins un additif C et un ou plusieurs dopes d'adhésivité, le dosage en additif(s) B ou C ramené à la tonne de produit bitumineux étant compris entre 0,1 et 10 kg, le dosage en additif(s) A ramené à la tonne de produit bitumineux étant compris entre 0,05 et 9kg, le dosage en dope(s) d'adhésivité ramené à la tonne de produit bitumineux étant compris entre 0,05 et 10 kg, le ratio massique entre le additif A, B ou C et le(s) dope(s) d'adhésivité étant compris entre 90-10 et 10-90.

2. Procédé de préparation du produit bitumineux défini à la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend la mise en contact d'au moins un des additifs définis à la revendication 1 avec un matériau bitumineux à une température comprise dans la gamme de températures allant de 100 à 250°C.

3. Mélange bitumineux comprenant au moins un des produits bitumineux anhydres tels que définis à la revendication 1 avec des granulats, sous forme d'enrobés.

4. Procédé de préparation du mélange bitumineux tel que définis à la revendication 3, caractérisé en ce qu'on pratique un malaxage d'au moins un des produit

bitumineux anhydres tels que définis à la revendication 1 et les granulats pour permettre la production d'un enrobé à une température comprise entre 60 et 200°C.

5. Procédé de préparation du mélange bitumineux tel que défini à la revendication 3, caractérisé en ce qu'on pratique un malaxage entre au moins un des produits bitumineux anhydres tels que définis à la revendication 1 et les granulats à une température du matériau bitumineux comprise dans la gamme de températures allant de 100 à 250°C.

6. Emulsions aqueuses de produits bitumineux contenant au moins un émulsifiant cationique, caractérisées en ce que les produits bitumineux contiennent en plus de l'eau et d'un matériau bitumineux, au moins un additif choisi parmi la liste suivante :

► **additif A:** copolymère(s) oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, statistique ou bloc, de masse molaire comprise entre 500 g/mol et 20.000 g/mol, de ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) compris entre 1% et 70%, de formule chimique brute pour le copolymère statistique $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_b-\text{H}$, le ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) étant compris entre 0,01 et 0,7, la masse molaire étant comprise entre 500 et 20.000, de formule chimique pour le copolymère bloc $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_d-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_e-\text{H}$ ou $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{c+e}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_d-\text{OH}$, le ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) étant compris entre 0,01 et 0,7, la masse molaire étant comprise entre 500 et 20.000, le dosage global ramené à la tonne de produit bitumineux étant compris entre 0,1 et 5 kg, et

► **additif D1:** mélange d'au moins un additif A et un ou plusieurs dopes d'adhésivité, le dosage en additif(s) A ramené à la tonne de produit bitumineux étant compris entre 0,1 et 9 kg, le dosage en dope(s) d'adhésivité ramené à la tonne de produit bitumineux étant compris entre 0,05 et 10 kg, le ratio massique entre l'additif A et le(s) dope(s) d'adhésivité étant compris entre 95-10 et 10-90.

7. Les émulsions aqueuses de la revendication 6, caractérisées en ce qu'elles comprennent en outre des granulats.

8. Les produits bitumineux anhydres selon la revendication 1, caractérisés en ce que l'additif est un copolymère statistique de formule chimique brute $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_b-\text{H}$, avec le ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) compris entre 0,01 et 0,7, et la masse molaire est comprise entre 500 et 20.000.

9. Les produits bitumineux anhydres selon la revendication 1, caractérisés en ce que l'additif est un copolymère bloc de formule chimique brute $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_d-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_e-\text{H}$ ou $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{c+e}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_d-\text{OH}$, avec le ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) compris entre 0,01 et 0,7, et la masse molaire est comprise entre 500 et 20.000.

10. Les produits bitumineux anhydres selon la revendication 1, caractérisés en ce que l'additif A21 est le produit de la réaction de (di)alk(én)ylphénols sur aldéhydes, les aldéhydes comportant de 1 à 5 atomes de carbone.

11. Les produits bitumineux anhydres selon la revendication 1, caractérisés en ce que les groupes alk(én)yl de l'additif A21 comprennent entre 2 et 20 atomes de carbone.

12. Les produits bitumineux anhydres selon la revendication 1, caractérisés en ce que les groupes alkyl de l'additif A25 comprennent entre 1 et 10 atomes de carbone.

13. Les produits bitumineux anhydres selon la revendication 1, caractérisés en ce que l'acide gras de l'additif A26 est l'acide gras de tall oil.

14. Les produits bitumineux anhydres selon la revendication 1, caractérisés en ce que le sel de l'additif A28 est le sel d'acide dodécylbenzènesulfonique et d'amine de suif.

15. Les produits bitumineux anhydres selon la revendication 1, caractérisés en ce que le sel de l'additif A28 est le sel d'acide dodécylbenzènesulfonique et de cyclohexylamine.

16. Les produits bitumineux anhydres selon la revendication 1, caractérisés en ce que le sel de l'additif A29 est le sel d'acide dodécylbenzènesulfonique et de morpholine.

17. Les émulsions aqueuses de la revendication 6, caractérisées en ce que la formule chimique brute pour le copolymère statistique est $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_b-\text{H}$, le ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) étant compris entre 0,01 et 0,7, et la masse molaire étant comprise entre 500 et 20.000.

18. Les émulsions aqueuses de la revendication 6, caractérisées en ce que formule chimique pour le copolymère à blocs est $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_d-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_e-\text{H}$ ou $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{c+e}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_d-\text{OH}$, le ratio massique oxyde d'éthylène sur (oxyde d'éthylène + oxyde de propylène) étant compris entre 0,01 et 0,7, et la masse molaire étant comprises entre 500 et 20.000.

19. Les émulsions aqueuses de la revendication 6, caractérisées en ce que le ratio massique entre l'additif A et le(s) dope(s) d'adhésivité est compris entre 95-5 et 50-50.