(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 864 100**

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **03 51127**

(51) Int Cl[7] : **C 08 L 95/00,** E 01 C 7/18

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 19.12.03.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 24.06.05 Bulletin 05/25.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *TOTAL FRANCE* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** PLANCHE JEAN PASCAL, MARIOTTI SOPHIE, NAVARRO CHRISTOPHE et LESUEUR DIDIER.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** CABINET PLASSERAUD.

(54) COMPOSITIONS BITUMINEUSES, PROCEDE DE PREPARATION ET MATERIAU ROUTIER.

(57) La présente invention concerne des compositions bitumineuses, ou liants bitumineux, pour applications routières et applications industrielles. Il s'agit, en particulier, de compositions manipulables à température ambiante comme les émulsions de bitume pur ou modifié, utiles pour la réalisation de matériaux et de revêtements routiers, par exemple des enrobés bitumineux et des enduits superficiels. L'invention concerne également des procédés associés.

Plus précisément, l'invention a trait à une composition bitumineuse comprenant au moins un bitume modifié ou non modifié, comprenant au moins un agent polymère tensioactif cationique comprenant au moins un copolymère séquencé choisi parmi les copolymères séquencés comportant au moins deux blocs A et B reliés entre eux, le bloc A comportant au moins un segment hydrophile, et le bloc B comportant au moins un segment hydrophobe.

FR 2 864 100 - A1

COMPOSITIONS BITUMINEUSES, PROCEDE DE PREPARATION ET MATERIAU ROUTIER

La présente invention concerne des compositions bitumineuses, usuellement appelés liants bitumineux, pour applications routières et applications industrielles. Elle concerne en particulier les compositions manipulables à température ambiante comme les émulsions de bitume pur ou modifié, utiles pour la réalisation de matériaux et de revêtements routiers, par exemple des enrobés bitumineux et des enduits superficiels. L'invention concerne également des procédés associés.

Le bitume est un produit lourd pouvant être issu de différentes origines. Il peut notamment être issu de la fraction la plus visqueuse produite lors de la distillation directe de pétrole brut. La composition du bitume est variable et dépend de l'origine du pétrole brut. Les bitumes comprennent essentiellement des huiles saturées, des huiles aromatiques, des résines, appelées maltènes, et des asphaltènes. Pour plus d'informations, on peut utilement se reporter par exemple au brevet européen EP-B-0 246 956.

Le bitume est un matériau colloïdal dont le comportement rhéologique est de type viscoélastique. La composition d'un bitume influe considérablement sur sa structure et ainsi, sur ses propriétés mécaniques et thermiques.

L'utilisation du bitume pour la fabrication de matériaux pour applications routières et industrielles est connue de longue date. Cependant, du fait de la viscosité élevée du bitume à température ambiante, sa mise en œuvre est problématique. Plusieurs techniques visant à diminuer la viscosité du bitume ont été développées, afin de résoudre ce problème. Dans le cas d'applications à chaud, le bitume est porté à une température élevée, supérieure à 160°C, ce qui permet de diminuer sa viscosité. Cependant, ces techniques sont fortement consommatrices d'énergie (stockage, transport des bitumes). Elles entraînent en outre une exposition des applicateurs aux vapeurs de bitume et au bitume chaud, portés à des températures élevées.

Une technique dite « à froid », en l'occurrence à des températures proches de 60°C, consiste à préparer une émulsion de bitume, de type huile dans l'eau, en utilisant un agent tensioactif approprié. En fonction des utilisations, divers agents

tensioactifs sont mis en œuvre : anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques, éventuellement en combinaison.

Par exemple, la demande de brevet français FR-A-2 769 917 (KAO Corp.) concerne un procédé pour émulsionner un asphalte à l'aide d'agents tensioactifs non-ioniques de type éther de polyoxyéthylène. Par ailleurs, ce document indique diverses familles d'agents tensioactifs envisageables. Il propose d'utiliser indistinctement des tensioactifs anioniques tels que des acides gras, des alkylsulfates ou des sels d'acides alkylphosphoriques, des tensioactifs cationiques tels que des sels d'acides minéraux, des sels d'acides carboxyliques inférieurs, ou des sels d'ammonium quaternaire ou d'amines, ou bien encore des tensioactifs amphotères tels que des dérivés de bétaïne.

Dans le cas de la préparation d'enrobés bitumineux, lorsque l'émulsion bitumineuse est mise en contact avec les granulats, elle se rompt, à savoir que la phase bitume se sépare de la phase aqueuse. Il est important donc de pouvoir contrôler cette rupture, en particulier sa vitesse, car elle détermine notamment la bonne adhérence des granulats et du revêtement routier.

Le choix de l'agent tensioactif en fonction du ou des bitumes utilisés influe sur l'ensemble des propriétés de l'émulsion comme par exemple sa rupture ainsi que sa stabilité au cours du stockage.

Par ailleurs, le revêtement routier réalisé doit présenter une bonne résistance aux conditions de trafic et climatiques. En particulier, il doit résister à l'orniérage tout en ayant un comportement satisfaisant aux basses températures, notamment un faible risque de fissuration thermique et/ou de fatigue.

Il est en outre connu de modifier le liant bitumineux en mélangeant au bitume au moins un composé pouvant être de type polymère, en vue d'améliorer ses performances mécaniques et thermiques. Un point important à résoudre est alors celui de la compatibilité du bitume et du polymère mis en œuvre. En pratique, on définit la compatibilité comme une situation où le bitume et le polymère peuvent se combiner pour former un produit dont les propriétés sont améliorées et qui ne nécessite pas de précautions de manipulation importantes. En d'autres termes, on souhaite éviter une démixtion du bitume et du polymère à l'échelle macroscopique.

En ce qui concerne les mélanges physiques, dans le domaine routier, on utilise en particulier les élastomères et les plastomères comme polymère. Par exemple, comme cela est enseigné dans la demande de brevet européen EP-A-1 010 729, au nom de la demanderesse, on incorpore un copolymère séquencé de type styrène-butadiène-styrène (SBS) dans un rapport de 3 à 6% en poids du poids total de la composition.

Il apparaît donc que les compositions bitumineuses, et en particulier les émulsions, peuvent comprendre plusieurs additifs et/ou composés destinés à leur conférer des propriétés fonctionnelles.

Pour minimiser l'utilisation de plusieurs additifs et/ou agents sans exclure pour autant leur utilisation, la Demanderesse a mis au point de nouvelles compositions bitumineuses, en particulier des émulsions, comprenant un agent polymère tensioactif jouant à la fois le rôle d'agent tensioactif pour la mise en émulsion et le rôle d'additif fonctionnel, destiné à conférer voire améliorer les propriétés mécaniques et thermiques compatibles avec une utilisation industrielle ou routière, notamment pour la réalisation de revêtements routiers "à froid".

L'utilisation de ce nouvel agent tensioactif dans la composition selon l'invention (e.g. une émulsion) permet de simplifier le procédé de préparation d'une telle composition (e.g. émulsion) ainsi que le procédé de réalisation d'un revêtement industriel ou d'un revêtement routier à l'aide de celle-ci.

Un autre objectif de l'invention est de proposer des compositions bitumineuses, en particulier des émulsions, pouvant être appliquées à froid pour la réalisation de revêtements routiers. Cela implique donc une viscosité suffisamment faible aux températures d'application, mais également suffisamment élevée pour que la composition bitumineuse ne s'écoule pas en dehors de la zone d'application. Cela implique également une stabilité au stockage satisfaisante en termes de durée et de température de stockage.

Un objectif de l'invention est également de fournir des émulsions bitumineuses dont la rupture est maîtrisée.

Un autre objectif de l'invention est de proposer des revêtements routiers et des compositions utiles pour la fabrication de tels revêtements, dont les propriétés mécaniques et thermiques sont telles que ces revêtements sont peu sensibles à l'ornièrage, à la fissuration et aux fortes variations saisonnières de température.

Encore un objectif de l'invention est de maintenir de bonnes performances sous trafic du revêtement routier préparé à l'aide de la composition selon l'invention, notamment en terme de durée de vie du revêtement.

Un objectif supplémentaire de l'invention est de fournir des compositions bitumineuses, notamment des émulsions, en particulier pour des applications routières, dont les températures d'applications sont réduites et permettent aux applicateurs d'éviter une exposition aux fumées et vapeurs de bitume.

Ainsi, il est du mérite des inventeurs d'avoir développé des compositions bitumineuses comprenant un agent polymère tensioactif dont le rôle est de mettre le bitume en émulsion, d'améliorer les performances du liant résiduel obtenu après rupture et de s'affranchir des problèmes de compatibilité entre le bitume et le polymère, tout en répondant aux diverses contraintes d'application et de service.

La présente invention propose donc en premier lieu des compositions bitumineuses, usuellement appelés liants bitumineux, (e.g. émulsions bitumineuses) utilisables pour la préparation de matériaux routiers, un procédé de préparation d'émulsions bitumineuses et un procédé de fabrication d'un enduit superficiel routier comprenant au moins un bitume modifié ou non modifié (par exemple par un polymère au moins un polymère, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un agent polymère tensioactif cationique **TC.**

Le ou les agents tensioactifs cationiques **TC** visés comprennent au moins un copolymère séquencé **Cp** choisi parmi les copolymères séquencés comportant au moins deux blocs **A** et **B** reliés entre eux, chaque bloc étant soit un homopolymère, soit un copolymère obtenu à partir de deux ou plusieurs monomères différents.

Le bloc **A** comporte au moins un segment hydrophile. Ledit bloc **A** est obtenu au moins à partir de monomères **a**, identiques ou différents entre eux et comportant au moins un atome d'azote ionisé ou ionisable en milieu acide.

Avantageusement, le ou les segments hydrophiles sont obtenus à partir de monomères **a**. De préférence, ledit bloc **A** est obtenu à partir de monomères **a**, c'est-à-dire qu'il est essentiellement constitué d'unités dérivant de monomères **a**, identiques ou différents entre eux et comportant au moins un atome d'azote ionisé ou ionisable en milieu acide.

Le bloc **B** comporte au moins un segment hydrophobe pouvant être partiellement ou totalement hydrogéné. Ledit bloc **B** est obtenu au moins à partir de monomères **b**, identiques ou différents entre eux et choisis parmi :

(i) les diènes, notamment butadiène, isoprène, substitués ou non,

(ii) les vinylaromatiques substitués ou non,

(iii) les vinyliques substitués ou non, et/ou,

(iv) les (méth)acryliques substitués ou non.

Avantageusement, le ou les segments hydrophobes sont obtenus à parti de monomères **b**. De préférence, ledit bloc **B** est obtenu à partir de monomères **b**, c'est-à-dire qu'il est constitué d'unités dérivant de monomères **b**, identiques ou différents entre eux et choisis parmi les monomères *(i)*, *(ii)*, *(iii)* et/ou *(iv)* ci-dessus.

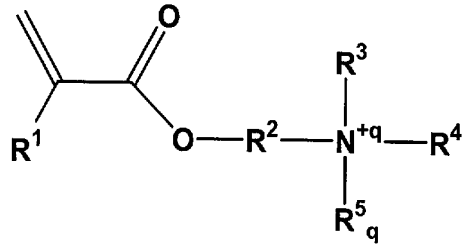
La liaison entre le bloc **A** et le bloc **B** est effectuée soit au moyen d'une liaison covalente directe entre les blocs, soit au moyen d'une liaison moléculaire intermédiaire reliée à l'un de ces blocs par une première liaison covalente et à l'autre bloc par une seconde liaison covalente. Par exemple, le bloc **A** peut être relié au bloc **B** par la liaison moléculaire produite par l'utilisation de 1,1-diphényléthylène, ou par l'intermédiaire d'un oligomère résultant d'un enchaînement d'unités monomères d'au moins deux monomères différents (ordre alterné ou aléatoire). Dans le cas d'un oligomère, celui-ci peut avantageusement être obtenu à partir de monomères **a** et **b**.

Outre un copolymère **Cp** comportant au moins deux blocs **A** et **B** reliés entre eux, l'agent tensioactif cationique **TC** peut contenir, comme produit(s) secondaire(s) issu(s) de la synthèse dudit copolymère **Cp**, éventuellement des espèces homopolymère **A** et/ou homopolymère **B**.

Avantageusement, le(s) monomère(s) **a** est(sont) sélectionné(s) dans le groupe comprenant :

- les (méth)acrylates d'alkylamines, d'arylamines, d'alkylammonium, d'arylammonium, et d'alkylarylammonium, et plus particulièrement les méthacrylates de trialkylamine ;
- les (méth)acrylates de dialkylaminoéthyle, et plus particulièrement le méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle ;
- les (méth)acrylamides et leurs dérivés tels que la N-méthylolacrylamide ;
- la N-vinylpyrrolidone ;
- les vinylpyridines et leurs dérivés, la 4-vinylpyridine et la 2-vinylpyridine, et plus particulièrement la 2-vinylpyridine ;
- et leurs mélanges.

Les monomères **a** constitués d'acrylate et de méthacrylate répondent à la formule générale suivante :



où :

- R^1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
- R^2, radical divalent, représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant 1 à 18 atomes de carbone, ou un groupe cycloalkyle comportant 3 à 10 atomes de carbone, ou un groupe aryle comportant 3 à 10 atomes de carbone, ou un groupe alkyle-cycloalkyle comportant 3 à 18 atomes de carbone dont la partie cycloalkyle comporte 3 à 10 atomes de carbone, ou un groupe arylalkyle comportant 3 à 18 atomes de carbone dont la partie aryle comporte 3 à 10 atomes de carbone, ledit radical pouvant être substitué ou non substitué ;
- R^3, R^4 et R^5, radicaux monovalents, représentent indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant 1 à 18 atomes de carbones, ou un groupe cycloalkyle comportant 3 à 10 atomes de carbone, ou un groupe aryle comportant 3 à 10 atomes de carbone, ou un groupe alkyle-cycloalkyle comportant 3 à 18 atomes de carbone dont la partie cycloalkyle comporte 3 à 10 atomes de carbone, ou un groupe arylalkyle comportant 3 à 18 atomes de carbone dont la partie aryle comporte 3 à 10

atomes de carbone, lesdits radicaux pouvant être, le cas échéant, substitués ou non substitués, et q vaut 0 ou 1 ;

- ou bien R^3 représente un atome d'hydrogène et R^4 représente un groupe carbonyle formant un groupe amide avec l'atome d'azote, linéaire ou ramifié, comportant 1 à 18 atomes de carbone, et q vaut 0.

Préférentiellement, R^2, radical divalent, représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant 1 à 18 atomes de carbone, ou un groupe cycloalkyle comportant 3 à 6 atomes de carbone, ou un groupe aryle comportant 3 à 6 atomes de carbone, ledit radical pouvant être substitué ou non substitué ; et/ou R^3, R^4 et R^5, radicaux monovalents, représentent indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant 1 à 18 atomes de carbones, ou un groupe cycloalkyle comportant 3 à 6 atomes de carbone, ou un groupe aryle comportant 3 à 6 atomes de carbone, lesdits radicaux pouvant être, le cas échéant, substitués ou non substitués, et q vaut 0 ou 1.

En général, les monomères **a** utilisés pour former le bloc **A** sont polymérisés par voie anionique.

Les monomères **b** sélectionnés sont polymérisables par voie classique connue de l'homme du métier, et avantageusement, par voie anionique.

De préférence, les monomères **b** sont choisis parmi les diènes, identiques ou différents entre eux, substitués ou non.

Plus préférentiellement, le monomère **b** est un diène conjugué, c'est-à-dire que les deux doubles liaisons sont séparées par une simple liaison au sein de la molécule de monomère. En particulier, le monomère **b** est sélectionné dans le groupe comprenant le butadiène, le 2,3-diméthyl-butadiène, l'isoprène, le 1,3-pentadiène, le 1,4-pentadiène, le 1,4-hexadiène, le 1,5-hexadiène, le 1,9-décadiène, le 5-méthylène-2-norbornène, le 5-vinyl-2-norbornène, les 2-alkyl-2,5-norbornadiènes, le 5-éthylène-2-norbornène, le 5-(2-propényl)-2-norbornène, le 5-(5-hexényl)-2-norbornène et leurs mélanges. Le butadiène est particulièrement préféré.

Pour les monomères **b** vinylaromatiques, ceux-ci sont choisis notamment parmi le styrène, le vinyltoluène, l'alphaméthylstyrène, le méthyl-4-styrène, le méthyl-3-styrène, le méthoxy-4-styrène, l'hydroxyméthyl-2-styrène, l'éthyl-4-styrène, l'éthoxy-4-styrène, le diméthyl-3,4-styrène et le vinyl-1-naphtalène.

Pour les monomères **b** de type (méth)acryliques et/ou vinyliques, ceux-ci sont choisis notamment parmi les (méth)acrylates de n-alkyle avec n inférieur ou égal à 6, mais aussi le (méth)acrylate de 2-éthyl hexyle, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, les versatates de vinyle, le pivalate de vinyle, le laurate de vinyle.

Le copolymère tensioactif **Cp** possède un degré de polymérisation DP compris entre, selon un ordre croissant de préférence, au moins 100, 150, 170, 180 ou 200, et indépendamment, selon un ordre croissant de préférence, au plus 5000, 3000, 2500, 2100 ou 2000. Avantageusement, le copolymère tensioactif **Cp** possède un degré de polymérisation DP compris entre 100 et 5000, de préférence entre 150 et 3000.

Avantageusement, le copolymère **Cp** est un copolymère dibloc ou tribloc, comprenant au moins un bloc **A** et au moins un bloc **B**. En particulier, le copolymère **Cp** est un copolymère dibloc **A-B**, ou un copolymère tribloc **A-B-A** ou **B-A-B**.

Plus particulièrement, le copolymère dibloc **A-B** répond à la formule $\mathbf{A_i\text{-}B_j}$, et le copolymère tribloc **A-B-A** et **B-A-B** répond respectivement à la formule $\mathbf{A_i\text{-}B_j\text{-}A_k}$ et à la formule $\mathbf{B_j\text{-}A_i\text{-}B_l}$, où :

- i et k sont compris entre, selon un ordre croissant de préférence, au moins 50, 100, 125, 140, 145 ou 150, et indépendamment, selon un ordre croissant de préférence, au plus 800, 600, 550, 525 ou 500,
- et j et l sont compris entre, selon un ordre croissant de préférence, au moins 150, 300, 320, 345 ou 350, et indépendamment, selon un ordre croissant de préférence, au plus 850, 700, 680, 660 ou 650.

Avantageusement, i et k sont compris entre 50 et 800, de préférence entre 100 et 600, et, j et l sont compris entre 150 et 850, de préférence entre 300 et 700.

La synthèse du copolymère tensioactif **Cp** peut être réalisée selon différents modes opératoires connus de l'homme du métier tels que ceux décrits dans les brevets européens EP-B-0 749 987, EP-B-0 722 958 et/ou EP-B-0 524 054. On peut notamment dans une première étape préparer le bloc ***B*** puis ensuite réaliser au sein du même milieu réactionnel la polymérisation des monomères **a** pour former le bloc **A** lié au bloc **B**.

Les copolymères tensioactifs **Cp** décrits ci-avant comprennent donc des zones hydrophiles issues du bloc **A**, ionisés ou ionisables en milieu acide, ainsi que des zones blocs hydrophobes issues du bloc **B** ayant un caractère aliphatique.

En milieu aqueux, les zones hydrophiles interagissent avec l'eau, notamment par l'intermédiaire de liaisons faibles de type liaisons hydrogène, et se trouvent ainsi au moins partiellement solubilisées tandis que les zones hydrophobes possèdent une grande affinité pour les bitumes. Ainsi, le copolymère tensioactif peut faciliter la mise en émulsion des bitumes dans l'eau.

De préférence, la composition conforme à l'invention est constituée par une émulsion aqueuse comprenant :

- un agent tensioactif **TC**, présent en un pourcentage massique, selon un ordre croissant de préférence, supérieur à 0,1 %, 0,2 %, 0,25 % ou 0,3 %, et indépendamment, selon un ordre croissant de préférence, inférieur à 20 %, 8 %, 2 %, 1 % ou 0,5 %,
- un bitume, présent en un pourcentage massique, selon un ordre croissant de préférence, supérieur à 20 %, 40 %, 50 % ou 55 %, et indépendamment, selon un ordre croissant de préférence, inférieur à 90 %, 80 %, 70 % ou 65 %,
- au moins 10 % en masse d'eau, la somme des pourcentages étant égale à 100.

En particulier, ladite émulsion aqueuse comprend :

- 0,1 à 20 %, de préférence 0,2 à 8 % et plus préférentiellement 0,3 à 0,5 % en masse d'agent tensioactif **TC**,
- 20 à 90 %, de préférence 50 à 80 % et plus préférentiellement 55 à 65 % en masse de bitume,
- au moins 10 % en masse d'eau, la somme des pourcentages étant égale à 100.

En général, le pH de l'émulsion bitumineuse est compris entre 2 et 6,5, de préférence compris entre 4 et 6.

Une autre propriété de l'émulsion bitumineuse conforme à l'invention est de posséder une rupture rapide adaptée et adaptable aussi bien pour les applications routières que pour les applications industrielles.

Par ailleurs, l'émulsion bitumineuse est caractérisée par une stabilité au stockage supérieure à 24 heures selon la norme NF EN 12847.

Une émulsion bitumineuse conforme à l'invention présente en outre une pseudo-viscosité STV à 25°C comprise entre 2 et 200 secondes telle que définie par la norme NF T66-020.

Le bitume utilisé au sein des compositions selon l'invention peut être utilisé non modifié ou modifié. Pour modifier le bitume, on peut utiliser au moins un polymère choisi notamment dans le groupe comprenant :

- les homopolymères et copolymères oléfiniques d'éthylène, propylène, butylène, hexène, 4-méthyl-1-pentène,
- les élastomères telles que l'éthylène propylène diène monomère (EPDM), l'éthylène propylène monomère (EPM), le polyisobutylène, le polybutadiène, le polyisoprène,
- les élastomères thermoplastiques comme les copolymères statistiques ou séquencés de styrène et de butadiène, linéaire ou en étoile (SBR, SBS) ou de styrène et d'isoprène (SIS), éventuellement réticulés,
- le poly(chlorure de vinyle),
- et les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle.

Ce polymère supplémentaire peut représenter de 0,5 à 20 % en masse de la masse de bitume.

Il est également envisageable de mélanger à la composition selon l'invention un agent tensioactif supplémentaire, en plus de l'agent tensioactif **TC** tel que défini ci-dessus. Il s'agit par exemple d'utiliser des tensioactifs cationiques tels que des sels d'acides minéraux, des sels d'acides carboxyliques inférieurs, ou des sels d'ammonium quaternaire ou d'amines, ou bien encore des tensioactifs amphotères.

D'autres additifs usuels, connus de l'homme du métier, peuvent avantageusement être ajoutés à la composition selon l'invention.

En outre, l'invention est relative à un procédé de préparation d'une émulsion bitumineuse comprenant les étapes consistant à :

a) dissoudre dans une phase aqueuse acide au moins partiellement au moins un agent tensioactif **TC**,

b) puis ajouter au moins un bitume éventuellement modifié par au moins un polymère.

On chauffe la phase aqueuse à une température comprise entre 20 et 120°C, de préférence entre 40 et 80°C et mieux encore entre 55 et 65°C, préalablement à l'incorporation de bitume, et notamment pendant la dissolution de l'agent **TC** dans la phase aqueuse. Avantageusement, la température est choisie sensiblement égale à 60°C.

De préférence, le bitume destiné à être incorporé dans la phase aqueuse, est porté à une température comprise entre 80 et 200°C, de préférence comprise entre 100 et 150°C et plus préférentiellement encore, entre 135 et 145°C. Selon une mise en œuvre particulière, la température est sélectionnée proche de 140°C.

Un autre aspect de l'invention concerne la fabrication d'enrobés bitumineux, de préférence à froid, utilisables notamment dans l'industrie routière, à l'aide d'une émulsion telle que définie ci-avant en mélange avec des granulats.

Dans la technique routière, on destine ces enrobés bitumineux à la construction et l'entretien des corps de chaussées et de leurs revêtements, et à la réalisation de tous travaux de voirie. Ils sont composés de granulats minéraux, en majorité de nature siliceuse (silex, quartzites, granit) ou silico-calcaire, et de liants bitumineux.

Outre les applications dans le domaine des enrobés bitumineux, la composition bitumineuse selon l'invention, plus particulièrement sous sa forme émulsion, peut être utilisée pour ou dans d'autres applications routières ou industrielles, par exemple dans ou pour la réalisation d'un enduit industriel ou d'un enduit superficiel routier, lesquels font également partie de l'invention.

Par exemple, la fabrication d'un enduit superficiel routier comprend les étapes suivantes, éventuellement répétées. On commence par déposer une couche de la composition bitumineuse sur un tapis routier à une température comprise entre 50 et 70°C, puis on dépose une couche de granulats routiers, de préférence silico-calcaires, puis on compacte les couches afin de répartir uniformément les granulats au sein du liant.

L'invention concerne également un tensioactif polymère cationique **TC** à base d'au moins un copolymère séquence **Cp** tel que défini ci-dessus, ainsi que l'utilisation d'un copolymère séquencé **Cp** comme agent tensioactif.

EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans les exemples suivants, la masse molaire moyenne en nombre de la séquence PB a été déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (CES), après prélèvement de cette séquence en cours d'expérience.

Les fractions massiques en PB, PMADMAE et P(2-VP) ont été déterminées par RMN du proton. La masse molaire totale a été calculée à partir des deux déterminations précédentes.

Le produit contient une fraction d'homopolybutadiène (PB), cette fraction résulte d'une efficacité de séquençage non quantitative dans les conditions de synthèse utilisée.

Exemple 1: Synthèse du copolymère tensioactif Cp1 polyMADMAE-block-polyBD.

La synthèse se fait sous atmosphère inerte dans un réacteur et sous agitation.

Dans 500 g d'éthylbenzène préalablement purifié (c'est-à-dire débarrassé de toute impureté protique) sont successivement introduits : 0,98 g de solution de *sec*-butyllithium 1,6 M (amorceur) puis 82 g de butadiène. La température du

réacteur est portée à 50°C, et la polymérisation du butadiène est réalisée en 3 heures.

Après dégazage du milieu, le milieu est refroidi à une température inférieure à 0°C et 200 g d'une solution d'éthylbenzène contenant du 1,1-diphényléthylène (2 équivalents molaires / mole d'amorceur), ainsi que du 2-méthoxyéthanolate de lithium (5 équivalents molaires / mole d'amorceur) sont ajoutés.

Ensuite, 30 g de MADMAE (méthacrylate de *N,N*-diméthylaminoéthyle) purifié par passage sur tamis est additionné et polymérise en environ 1 seconde.

On obtient 60 g de copolymère **Cp1** d'une masse molaire de 91,6 kg/mol, constitué de 76 % en masse de polyMADMAE et de 24 % en masse de polyBD.

Exemple 2: Synthèse du copolymère tensioactif Cp2 poly(2-VP)-block-polyBD.

La synthèse se fait sous atmosphère inerte dans un réacteur et sous agitation.

Dans 500 g d'éthylbenzène préalablement purifié (c'est-à-dire débarrassé de toute impureté protique) sont successivement introduits : 0,90 g de solution de *sec*-butyllithium 1,6 M (amorceur) puis 66 g de butadiène. La température du réacteur est portée à 50°C, et la polymérisation du butadiène est réalisée en 3 heures.

Après dégazage, le milieu est refroidi à une température inférieure à -20°C et 200 g d'une solution de THF (tétrahydrofurane) contenant du 1,1-diphényléthylène (2 équivalents molaires / mole d'amorceur), ainsi que du chlorure de lithium (2 équivalents molaires / mole d'amorceur) sont ajoutés.

Ensuite, 64 g de 2-VP (2-vinylpyridine) préalablement purifié par passage sur tamis est additionné et polymérise en environ 1 seconde.

On obtient 76 g de copolymère **Cp2** d'une masse molaire de 71 kg/mol, constitué de 75 % en masse de poly(2-VP) et de 25 % en masse de polyBD.

Ex 3: Propriétés en solution aqueuse du copolymère Cp1.

10 g/L de copolymère **Cp1** ont été solubilisés dans une solution aqueuse de HCl à 0,1 M. La solution finale d'aspect turbide est fluide et de pH compris entre 1,2 à 1,4. La tension superficielle à l'équilibre, c'est-à-dire après 2 minutes, est de 60 mN/m.

Ex4 : Emulsion bitume-copolymère avec copolymère Cp1.

Pour la fabrication de l'émulsion, un bitume Total 160/220 a été mélangé à 140°C dans la phase aqueuse portée à 60°C au sein d'un moulin colloïdal Moritz.

L'émulsion a été testée après un stockage de 24 heures à l'issue de laquelle la rupture peut avoir lieu. Dans le cas contraire, les essais courants sont réalisés selon les normes d'essais en vigueur. Les résultats des essais sont indiqués dans le tableau suivant.

			Emulsion
Bitume		% mas.	60
Teneur en Cp1		% mas.	0,33
pH phase aqueuse			2,3
Stabilité 24 heures, 25°C			Oui
Stabilité 24 heures, 60°C			Oui
pH émulsion	NF EN 12850		5,0
Pseudoviscosité STV 4mm 25°C	NF T66-020	S	72
Résidu 630µm	NF T66-016	%	0,1
IREC	NF EN 13075	g/100 g	60

REVENDICATIONS

1. Composition bitumineuse comprenant au moins un bitume modifié ou non modifié, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un agent polymère tensioactif cationique **TC** comprenant au moins un copolymère séquencé **Cp** choisi parmi les copolymères séquencés comportant au moins deux blocs **A** et **B** reliés entre eux,

le bloc **A** comportant au moins un segment hydrophile, ledit bloc **A** étant obtenu au moins à partir de monomères **a**, identiques ou différents entre eux et comportant au moins un atome d'azote ionisé ou ionisable en milieu acide, et,

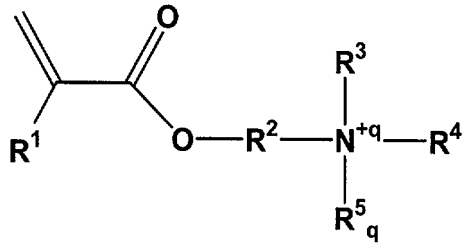
le bloc **B** comportant au moins un segment hydrophobe pouvant être partiellement ou totalement hydrogéné, ledit bloc **B** étant obtenu au moins à partir de monomères **b**, identiques ou différents entre eux et choisis parmi *(i)* les diènes, notamment butadiène, isoprène, substitués ou non, *(ii)* les vinylaromatiques substitués ou non, *(iii)* les vinyliques substitués ou non, *(iv)* et/ou les (méth)acryliques substitués ou non.

2. Composition bitumineuse selon la revendication 1, caractérisée en ce que la liaison entre le bloc **A** et le bloc **B** est effectuée soit au moyen d'une liaison covalente directe entre les blocs, soit au moyen d'une liaison moléculaire intermédiaire reliée à l'un de ces blocs par une première liaison covalente et à l'autre bloc par une seconde liaison covalente.

3. Composition bitumineuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le(s) monomère(s) **a** est(sont) sélectionné(s) dans le groupe comprenant :

- les (méth)acrylates d'alkylamines, d'arylamines, d'alkylammonium, d'arylammonium et d'alkylarylammonium, et plus particulièrement les méthacrylates de trialkylamine ;
- les (méth)acrylates de dialkylaminoéthyle, et plus particulièrement le méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle ;
- les (méth)acrylamides et leurs dérivés tels que la N-méthylolacrylamide ;
- la N-vinylpyrrolidone ;
- les vinylpyridines et leurs dérivés, la 4-vinylpyridine et la 2-vinylpyridine, et plus particulièrement la 2-vinylpyridine ;
- et leurs mélanges.

4. Composition bitumineuse selon la revendication 3, caractérisé en ce que les monomères **a** constitués d'acrylate et de méthacrylate répondent à la formule générale suivante :



où :

- R^1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

- R^2, radical divalent, représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant 1 à 18 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle comportant 3 à 10 atomes de carbone, un groupe aryle comportant 3 à 10 atomes de carbone, un groupe alkyle-cycloalkyle comportant 3 à 18 atomes de carbone dont la partie cyclalkyle comporte 3 à 10 atomes de carbone, ou un groupe arylalkyle comportant 3 à 18 atomes de carbone dont la partie aryle comporte 3 à 10 atomes de carbone, ledit radical pouvant être substitué ou non substitué ;

- R^3, R^4 et R^5, radicaux monovalents, représentent indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant 1 à 18 atomes de carbones, un groupe cycloalkyle comportant 3 à 10 atomes de carbone, ou un groupe aryle comportant 3 à 10 atomes de carbone, un groupe alkyle-cycloalkyle comportant 3 à 18 atomes de carbone dont la partie cycloalkyle comporte 3 à 10 atomes de carbone, ou un groupe arylalkyle comportant 3 à 18 atomes de carbone dont la partie aryle comporte 3 à 10 atomes de carbone, lesdits radicaux pouvant être substitués ou non substitués, et q vaut 0 ou 1 ;

- ou bien R^3 représente un atome d'hydrogène et R^4 représente un groupe carbonyle formant un groupe amide avec l'atome d'azote, linéaire ou ramifié, comportant 1 à 18 atomes de carbone, et q vaut 0.

5. Composition bitumineuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que au moins une partie des monomères **b** est choisie parmi les diènes, identiques ou différents entre eux, substitués ou non.

6. Composition bitumineuse selon la revendication 5, caractérisée en ce que le monomère **b** est un diène conjugué.

7. Composition bitumineuse selon la revendication 6, caractérisée en ce que le monomère **b** est sélectionné dans le groupe comprenant le butadiène, le 2,3-diméthyl-butadiène, l'isoprène, le 1,3-pentadiène, le 1,4-pentadiène, le 1,4-hexadiène, le 1,5-hexadiène, le 1,9-décadiène, le 5-méthylène-2-norbornène, le 5-vinyl-2-norbornène, les 2-alkyl-2,5-norbornadiènes, le 5-éthylène-2-norbornène, le 5-(2-propényl)-2-norbornène, le 5-(5-hexényl)-2-norbornène et leurs mélanges.

8. Composition bitumineuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le copolymère tensioactif **Cp** possède un degré de polymérisation DP compris entre 100 et 5000, de préférence entre 150 et 3000.

9. Composition bitumineuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le copolymère **Cp** est un copolymère dibloc ou tribloc, comprenant au moins un bloc **A** et au moins un bloc **B**.

10. Composition bitumineuse selon la revendication 9, caractérisée en ce que le copolymère dibloc **A-B** répond à la formule $\mathbf{A_i\text{-}B_j}$, et le copolymère tribloc **A-B-A** et **B-A-B** répond respectivement à la formule $\mathbf{A_i\text{-}B_j\text{-}A_k}$ et à la formule $\mathbf{B_j\text{-}A_i\text{-}B_l}$, où :

- i et k sont compris entre 50 et 800, de préférence entre 100 et 600, et,
- j et l sont compris entre 150 et 850, de préférence entre 300 et 700.

11. Composition bitumineuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le bitume au sein de la composition est modifié par au moins un polymère choisi notamment dans le groupe comprenant :

- les homopolymères et copolymères oléfiniques d'éthylène, propylène, butylène, hexène, 4-méthyl-1-pentène ;
- les élastomères telles que l'éthylène propylène diène monomère (EPDM), l'éthylène propylène monomère (EPM), le polyisobutylène, le polybutadiène, le polyisoprène ;
- les élastomères thermoplastiques comme les copolymères statistiques ou séquencés de styrène et de butadiène, linéaire ou en étoile (SBR, SBS) ou de styrène et d'isoprène (SIS), éventuellement réticulés ;
- le poly(chlorure de vinyle) ;
- et les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle.

12. Composition bitumineuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle est sous forme d'émulsion aqueuse.

13. Composition bitumineuse selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'émulsion comprend :

- 0,1 à 20 %, de préférence 0,2 à 8 % en masse d'agent tensioactif **TC**,
- 20 à 90 %, de préférence 50 à 80 % en masse de bitume,
- au moins 10 % en masse d'eau,

la somme des pourcentages étant égale à 100 %.

14. Procédé de préparation d'une émulsion bitumineuse selon l'une quelconque des revendications 12 et 13, comprenant les étapes consistant à :

a) dissoudre dans une phase aqueuse acide au moins partiellement au moins un agent tensioactif **TC**,

b) puis ajouter au moins un bitume modifié ou non modifié.

15. Enrobés bitumineux, de préférence à froid, à base d'un mélange de granulats et d'au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

16. Enduit bitumineux à base d'au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

17. Tensioactif polymère cationique **TC** à base d'au moins un copolymère séquencé **Cp** choisi parmi les copolymères séquencés comportant au moins deux blocs **A** et **B** reliés entre eux,

le bloc **A** comportant au moins un segment hydrophile, ledit bloc **A** étant obtenu au moins à partir de monomères **a**, identiques ou différents entre eux et comportant au moins un atome d'azote ionisé ou ionisable en milieu acide et,

le bloc **B** comportant au moins un segment hydrophobe pouvant être partiellement ou totalement hydrogéné, ledit bloc **B** étant obtenu au moins à partir de monomères **b**, identiques ou différents entre eux et choisis parmi *(i)* les diènes, notamment butadiène, isoprène, substitués ou non, *(ii)* les vinylaromatiques substitués ou non, *(iii)* les vinyliques substitués ou non, *(iv)* et/ou les (méth)acryliques substitués ou non.

18. Tensioactif polymère cationique **TC** selon la revendication 16, caractérisé en ce que le copolymère **Cp** est un copolymère dibloc ou tribloc, comprenant au moins un bloc **A** et au moins un bloc **B**.

19. Tensioactif polymère cationique **TC** selon la revendication 17, caractérisé en ce que le copolymère dibloc **A-B** répond à la formule $\mathbf{A_i\text{-}B_j}$, et le copolymère tribloc **A-B-A** et **B-A-B** répond respectivement à la formule $\mathbf{A_i\text{-}B_j\text{-}A_k}$ et à la formule $\mathbf{B_j\text{-}A_i\text{-}B_l}$, où :

- i et k sont compris entre 50 et 800, de préférence entre 100 et 600, et,
- j et l sont compris entre 150 et 850, de préférence entre 300 et 700.

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 643999
FR 0351127

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	EP 1 111 009 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 27 juin 2001 (2001-06-27) * alinéa [0004] - alinéa [0009]; revendications; exemples * ---	1-16	C08L95/00 E01C7/18
Y	US 5 182 331 A (LIAO WEN P ET AL) 26 janvier 1993 (1993-01-26)	1-16	
X	* colonne 2, ligne 6 - colonne 4, ligne 16; revendications; exemples 2-5,7 * ---	17-19	
Y	EP 1 057 873 A (ATOFINA ;CECA SA (FR)) 6 décembre 2000 (2000-12-06) * alinéa [0009] - alinéa [0011] * * alinéa [0015] - alinéa [0017] * * alinéa [0022] - alinéa [0026]; revendication 3; exemples 5-7 * ---	1-16	
Y	EP 0 637 599 A (BETZ EUROP INC) 8 février 1995 (1995-02-08)	1-16	
X	* page 2, ligne 45 - page 4, ligne 40; revendications; exemples 2-5,7 * ---	17-19	
Y	US 4 523 957 A (GOODRICH JUDSON E ET AL) 18 juin 1985 (1985-06-18) * colonne 2, ligne 21-52 * * colonne 5, ligne 59 - colonne 6, ligne 2 * * colonne 6, ligne 32-56 * * colonne 7, ligne 53 - colonne 8, ligne 21; exemples 4,5; tableau V * ---	1-16	
Y	US 4 755 563 A (WEST MICHAEL W J) 5 juillet 1988 (1988-07-05)	1-16	
X	* colonne 1, ligne 30 - colonne 3, ligne 59; revendications; exemples * ---	17-19	
	-/--		

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)

C08L
E01C

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
18 mai 2004	Otegui Rebollo, J

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

.....

& : membre de la même famille, document correspondant

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 643999
FR 0351127

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	WO 03/049848 A (BAVOUZET BRUNO ;DESTARAC MATHIAS (FR); RHONE POULENC CHIMIE (FR);) 19 juin 2003 (2003-06-19)	1-16	
X	* page 2, ligne 17-30 * * page 3, ligne 11 - page 5, ligne 7 * * page 5, ligne 36 - page 6, ligne 18; exemples 1-3 * ---	17-19	
A	EP 0 409 097 A (DEUCOL EMULSIONSTECHNIK GMBH) 23 janvier 1991 (1991-01-23) * colonne 2, ligne 12 - colonne 3, ligne 19; revendications * -----	1-19	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
18 mai 2004	Otegui Rebollo, J

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0351127 FA 643999

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 18-05-2004
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 1111009	A	27-06-2001	DE	19959314 A1	13-06-2001
			EP	1111009 A2	27-06-2001
US 5182331	A	26-01-1993	CA	2060042 A1	27-08-1992
			US	5234604 A	10-08-1993
EP 1057873	A	06-12-2000	FR	2794468 A1	08-12-2000
			AU	3781300 A	07-12-2000
			BR	0009624 A	23-04-2002
			EP	1057873 A1	06-12-2000
			NO	20002711 A	04-12-2000
			NZ	504869 A	30-11-2001
EP 0637599	A	08-02-1995	US	5368744 A	29-11-1994
			AT	179999 T	15-05-1999
			DE	69418393 D1	17-06-1999
			DE	69418393 T2	28-10-1999
			EP	0637599 A1	08-02-1995
			ES	2131161 T3	16-07-1999
US 4523957	A	18-06-1985	US	4423088 A	27-12-1983
US 4755563	A	05-07-1988	CA	1303267 C	09-06-1992
			EP	0329873 A1	30-08-1989
			DK	89088 A	20-08-1989
			ZA	8801253 A	25-10-1989
			AT	81139 T	15-10-1992
			DE	3875105 D1	05-11-1992
			DE	3875105 T2	18-03-1993
			ES	2035264 T3	16-04-1993
WO 03049848	A	19-06-2003	FR	2833186 A1	13-06-2003
			WO	03049848 A1	19-06-2003
EP 0409097	A	23-01-1991	DE	3923693 A1	24-01-1991
			EP	0409097 A2	23-01-1991

EPO FORM P0465