



(72) PERRET, Patrice, FR

(72) LEBEZ, Jean, FR

(72) MONTIGNAC, Guillaume, FR

(71) ELF ATOCHEM S.A., FR

(51) Int.Cl.⁶ C08L 95/00

(30) 1997/06/24 (97 07859) FR

(54) **BITUMEN MIXTURES OF RUBBER CRUMB AND POLYMER
USED AS ASPHALT BINDERS**

(54) **MELANGES DE BITUME, DE POUDRETTE DE CAOUTCHOUC
ET DE POLYMERES UTILISES COMME LIANT ROUTIER**

(57) La présente invention concerne des mélanges de bitume, de poudrette de caoutchouc et d'au moins un copolymère d'une alpha-oléfine et d'au moins un époxyde insaturé, tels que la viscosité Brookfield à 180° C selon la norme NFT 76102 avec une aiguille 27 est inférieure à 1150 mPa.s, et la différence en valeur absolue des points de ramollissement selon la norme NFT 66008 entre les fractions haute et basse d'un mélange conservé 3 jours à 180° C dans un tube vertical est inférieure ou égale à 5° C. Ces mélanges sont utiles comme liants routiers et sont très stables au stockage.

(57) This invention involves mixtures of bitumen, rubber crumb and at least one copolymer of an alpha-olefin and at least one unsaturated epoxide, such that the Brookfield viscosity at 180° C, in accordance with NFT standard 76102, using a No. 27 spindle, is less than 1,150 mPa.s, and the absolute value difference between softening points, in accordance with NFT standard 66008, between the upper and lower fractions of a mixture stored for 3 days at 180° C in a vertical tube, is less than or equal to 5° C. These mixtures are useful as asphalt binders and remain very stable during storage.

MÉLANGES DE BITUME, DE POUDRETTE DE CAOUTCHOUC ET DE
POLYMÈRE UTILISÉS COMME LIANT ROUTIER

ABRÉGÉ

La présente invention concerne des mélanges de bitume, de poudrette de caoutchouc et d'au moins un copolymère d'une alpha-oléfine et d'au moins un époxyde insaturé, tels que la viscosité Brookfield à 180°C selon la norme NFT 76102 avec une aiguille 27 est inférieure à 1150 m.Pa.s, et la différence en valeur absolue des points de ramollissement selon la norme NFT 66008 entre les fractions haute et basse d'un mélange conservé 3 jours à 180°C dans un tube vertical est inférieure ou égale à 5°C. Ces mélanges sont utiles comme liants routiers et sont très stables au stockage.

- 1 -

MÉLANGES DE BITUME, DE POUDRETTE DE CAOUTCHOUC ET DE
POLYMÈRE UTILISÉS COMME LIANT ROUTIER

La présente invention concerne des mélanges de bitume, de poudrette de caoutchouc et de polymère
5 utilisés comme liant routier. Plus précisément, elle concerne des mélanges dans lesquels le polymère est un copolymère thermoplastique d'une alpha-oléfine et d'au moins un époxyde insaturé. Ces mélanges sont très stables au stockage.

10 Les polymères réticulés tels que les caoutchoucs ne sont pas recyclables en tant que tels parce que la réticulation ou la vulcanisation sont irréversibles à la différence des polymères thermoplastiques. Ainsi les pneus usagés d'automobiles et
15 de poids lourds, les tuyaux usagés en caoutchouc doivent être broyés et utilisés comme charge. La Demanderesse a découvert que l'incorporation de ces caoutchoucs broyés (désignés par "poudrette de caoutchouc" dans la suite du texte) en association avec un copolymère spécifique dans
20 des bitumes permettait d'améliorer les propriétés des bitumes. En particulier, on augmente la température bille/anneau et on réduit la pénétration sans augmenter trop sa viscosité.

Le brevet européen No. 305225 décrit des
25 bitumes dans lesquels on a ajouté 8 à 10% en poids de poudre de caoutchouc, 4 à 6% en poids d'huile lourde à caractère naphteno-aromatique et 2 à 3% d'un catalyseur. Le catalyseur est choisi parmi les polymères à insaturation éthylénique déjà préconisés pour
30 l'incorporation aux bitumes vulcanisés au soufre destinés aux enrobés routiers par exemple les polyisoprènes, polybutadiènes, éthylène-acétate de vinyle, butadiène-styrène...

Le brevet européen No. 448425 décrit un procédé
35 d'extrusion de bitumes et de 20 à 95% en poids de résidus de broyage. Les résidus de broyage sont mélangés au préalable avec le bitume broyé et un compatibilisant qui

- 2 -

peut être un copolymère de l'éthylène d'un ester insaturé et soit d'anhydride maléique soit de méthacrylate de glycidyle. L'ensemble est extrudé puis peut être utilisé comme additif de bitumes routiers. Ces résidus de broyage
5 sont définis comme étant l'ensemble des matériaux minéraux et organiques issus du broyage ou du déchiquetage de carcasses d'automobiles, d'appareils électroménagers et de déchets industriels.

L'art antérieur ci-dessus n'a pas tenu compte
10 de l'augmentation trop forte de la viscosité et surtout ne s'est pas attaché à la stabilité au stockage, condition essentielle pour l'usage des liants routiers sur les chantiers.

Ainsi, l'invention concerne des mélanges de
15 bitume, de poudrette de caoutchouc et d'au moins un copolymère, d'une alpha-oléfine et d'au moins un époxyde insaturé (désigné ci-après "copolymère (A)"), tels que:

- la viscosité Brookfield à 180°C selon la norme NFT 76102 avec une aiguille de 27 est inférieure à
20 1150 m.Pa.s; et

- la différence en valeur absolue des points de ramollissement selon la norme NFT 66008 entre les fractions haute et basse d'un mélange conservé 3 jours à 180°C dans un tube vertical est inférieure ou égale à
25 5°C.

Le bitume (asphalte) utilisé selon la présente invention est un constituant naturel des huiles minérales et des pétroles bruts; il est obtenu par désasphaltage, par exemple par précipitation au propane ou par
30 distillation de produits de raffinage (pitch) et/ou de craquage de produits pétroliers. Il peut également être obtenu à partir de goudrons issus du charbon.

Sans sortir du cadre de l'invention, on peut utiliser également un bitume fluxé, par exemple, à l'aide
35 de distillats ou résidus aromatiques ou encore un bitume oxydé ou soufflé à l'air.

- 3 -

La poudrette de caoutchouc provient du broyage d'objets en polymère réticulés (ou vulcanisés) tels que des pneus, des tuyaux, etc...

Selon les objets et leur provenance, les
5 différents caoutchoucs sont constitués de produits naturels (essentiellement du polyisoprène) et/ou de produits de synthèse. Certains objets ne contiennent que du caoutchouc naturel, d'autres que du caoutchouc de synthèse et d'autres des mélanges. On peut disposer de
10 poudrettes de toutes compositions, on peut aussi mélanger différentes poudrettes sans sortir du cadre de l'invention.

Ces poudrettes ont généralement des tailles de 0,01 à 1 mm.

15 Le copolymère (A) est un copolymère d'une alpha-oléfine comprenant au moins un époxyde insaturé. De préférence l'époxyde insaturé est choisi parmi:

- les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allylglycidyléther, le
20 vinylglycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, l'acrylate et le méthacrylate de glycidyle, et
- les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidylcarboxylate, le cyclohexène-
25 4-glycidyl carboxylate, le 5-norbonène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et l'endoc,s-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.

Avantageusement on utilise le (méth)acrylate de glycidyle.

30 Avantageusement, le copolymère (A) comprend aussi des motifs ester d'acide carboxylique insaturé. L'ester d'acide carboxylique insaturé peut être par exemple un (méth)acrylate d'alkyle, le groupement alkyle pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone. Des exemples
35 d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle utilisables sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate

- 4 -

d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle.

L'alpha-oléfine peut être l'éthylène, le propylène, le butène-1, l'isobutène, le pentène-1, l'hexène-1, le décène-1, le 4-méthylbutène-1, le 4-méthylpentène, le 4,4-diméthylpentène-1, le vinylcyclohexane, le styrène, le méthylstyrène, le styrène substitué avec des alkyls. Avantageusement, on utilise l'éthylène.

10 L'époxyde insaturé peut être greffé ou copolymérisé avec l'alpha-oléfine et éventuellement l'ester d'acide carboxylique insaturé. On préfère la copolymérisation.

Avantageusement, le copolymère (A) est un
15 copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle dont l'alkyle a de 1 à 10 carbones/(méth)acrylate de glycidyle et contenant jusqu'à 65% en poids de (méth)acrylate et jusqu'à 10% en poids d'époxyde. De préférence, le (méth)acrylate d'alkyle représente de 9 à 40% en poids du
20 copolymère (A) et l'époxyde 0,1 à 10% en poids.

Le copolymère (A) peut être utilisé en mélange avec une polyoléfine homo ou copolymère, des copolymères éthylène-acétate de vinyle ou des copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle.

25 Les propriétés des mélanges de l'invention sont mesurées selon les méthodes suivante:

La pénétration est mesurée selon NFT 66004

Charge 50 g (poids de l'équipage mobile et de l'aiguille)

30 Température: 25°C

Temps de pénétration: 10s

La pénétration est exprimée en 1/10 mm

Charge 100 g (poids de l'équipage mobile et de l'aiguille)

35 Température: 25°C

Temps de pénétration: 5s

- 5 -

Le point de ramollissement appelé aussi température bille/anneau est mesuré selon NFT 66008

Fluide: huile de silicone type 47 V 100

Montée en température: 5°C/mn.

5 La viscosité Brookfield est mesurée selon NFT 76102

Températures: 135, 140, 160, 180°C

Aiguille: 27

Vitesses: 2.5, 5, 10, 20, 50, 100 tr/mn.

10 La vitesse retenue est celle qui est adaptée à la viscosité du mélange et qui permet d'obtenir le couple le plus proche possible de 50% du couple maxi de l'appareil.

Stabilité au stockage (méthode interne)

15 **Procédure**

- couler les mélanges dans des tubes en Pyrex;

- faire vieillir en étuve à 180°C en position verticale pendant 3 jours; et

20 - procéder à l'analyse des parties haute et basse de l'échantillon afin de déterminer si il y a eu une démixtion. Cette analyse se fait par différence de température de ramollissement (bille/anneau).

Interprétation

25 On cherche à obtenir des formulations stables au stockage (sans démixtion) c'est-à-dire des échantillons pour lesquels, il n'y a pas de différence de phase entraînant une différence de température de ramollissement (bille/anneau) entre le haut et le bas du tube de plus de 5°C.

30 La Demanderesse a découvert que des quantités de poudrette de caoutchouc de l'ordre de 20% en poids associées à une quantité suffisante du copolymère (A) pour obtenir une bonne stabilité au stockage conduisaient à des viscosités trop importantes.

35 Des quantités de poudrette de caoutchouc de l'ordre de 5% en poids peuvent être utilisées sans copolymère (A). Les mélanges sont stables mais la

- 6 -

température bille/anneau ainsi que la résistance à la pénétration sont insuffisantes.

Les compositions de l'invention présentent une température bille/anneau d'environ 13 à 20°C supérieure à celle du bitume seul. Elles présentent aussi une pénétration (sous 50 g) améliorée d'environ 15 à 35 points (c'est-à-dire en 1/10 mm) par rapport à celle du bitume seul et de préférence 20 à 30 points.

Les poudrettes constituées essentiellement de caoutchouc naturel conduisent à une bonne résistance à la pénétration plutôt dans la partie basse de la fourchette précitée mais conduisent à une amélioration de la température bille/anneau dans la partie basse de la fourchette. C'est pourquoi on préfère les poudrettes comprenant un mélange de caoutchouc naturel et de caoutchouc synthétique; ces mélanges peuvent contenir 20 à 80% en poids de caoutchouc naturel.

L'augmentation de la teneur en poudrette ou de la teneur en copolymère (A) provoque une diminution de la pénétration accompagnée d'une augmentation de la viscosité.

La quantité de poudrette est avantageusement de l'ordre de 7 à 13% en poids (du mélange bitume - poudrette - copolymère (A)).

La quantité de polymère (A) est la quantité suffisante pour que le mélange de l'invention soit stable. Cette quantité peut être par exemple de 0,5 à 5% en poids, et de préférence 1 à 2% (du mélange bitume - poudrette - copolymère (A)).

Avantageusement, la quantité de motifs à fonction époxyde du copolymère (A) est de 1 à 10% en poids.

Ces mélanges de l'invention peuvent y être réalisés dans tout dispositif mélangeur et en particulier les machines utilisées habituellement dans l'industrie des bitumes. Les mélanges de l'invention sont particulièrement utiles soit comme liants routiers,

- 7 -

c'est-à-dire un mélange à raison de 5 à 10% en poids avec des granulats pour faire des revêtements de route ou comme bitume d'étanchéité pour des constructions.

Exemples

5 Les mélanges bitume/terpolymère/poudrette de caoutchouc recyclé sont réalisés avec un mélange à hélice GRENIER-CHARVET (vitesse de rotation de l'hélice: 400 tr/mn) sur un banc chauffant à 180°C pendant deux heures et demie.

10 On utilise les produits suivants:

Bitumes:

NYNAS

TOTAL

ELF

15 Les propriétés sont indiquées dans le tableau 1 ci-après.

Copolymère (A):

AX07 désigne un copolymère de l'éthylène, de l'acrylate de méthyle et du méthacrylate de glycidyle de proportions en poids 67/26/7 et d'indice de fluidité (ou Melt Index MI) 6 à 190°C - 2,16 kg (ASTM D 1238).

AX01 désigne un copolymère de l'éthylène, de l'acrylate de méthyle et du méthacrylate de glycidyle de proportions en poids 71/28/1 et de MI 6 à 190°C - 2,16 kg (ASTM D 1238).

AX02 désigne un copolymère de l'éthylène, de l'acrylate de butyle et du méthacrylate de glycidyle de proportions en poids 68/30/2 et de MI 6 à 190°C - 2,16 kg (ASTM D 1238).

Poudrette de caoutchouc:

30 PC1 taille 0,2 - 0,8 mm provenant de poids lourds et constituée essentiellement de caoutchouc naturel et comprend aussi du SBR et du polybutadiène.

35 PC2 taille 0,01 à 1 mm contenant 70% (poids) de caoutchouc naturel et 30% caoutchouc synthétique (SBR, polybutadiène).

- 8 -

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I. La première ligne "% poids" concerne respectivement les % de poudrette et de copolymère (A).

TABLEAU I

		Bitume NYNAS			Bitume ELF		
		-	PC2 / AX07		-	PC2 / AX07	
% en poids		-	10	8 + 2	-	10	8 + 2
Exemples		1	2	3	4	5	6
Température de ramollissement Bille / Anneau à T0 jrs °C		43	55	62	45	59	61
Température de ramollissement Bille / Anneau à T0 + 3 jrs Haut °C		-	52	64	-	53	60
Température de ramollissement Bille / Anneau à T0 + 3 jrs Bas °C		-	59	63	-	59	59
Delta Tba 1 Thaut - Tbas °C		-	7	1	-	6	2
Stabilité stockage 180°C / 3 jours		-	Instable	Stable	-	Instable	Stable
Pénétration sous 50 g 25°C - 10s	1/10 mm	65	54	45	70	45	53
Pénétration sous 100 g 25°C - 5s NFT66-004		109	64	57	111	62	63
Viscosité Brookfield 135°C 140°C 160°C 180°C Mobile 27 NFT76-102	mPa.s	450	2080	8000	375	2200	3700
		375	1650	6010	275	1700	3060
		150	680	2200	125	750	1360
		75	350	1100	62	420	637

[illegible]

-10-

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme suit:

1. Mélange de bitume, de poudrette de caoutchouc et d'au moins un copolymère d'une alpha-oléfine et d'au moins un époxyde insaturé, caractérisé en ce que:

- la viscosité Brookfield à 180°C selon la norme NFT 76102 avec une aiguille 27 est inférieure à 1150 m.Pa.s; et

- la différence en valeur absolue des points de ramollissement selon la norme NFT 66008 entre les fractions haute et basse d'un mélange conservé 3 jours à 180°C dans un tube vertical est inférieure ou égale à 5°C.

2. Mélange selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolymère est un copolymère de l'éthylène d'un (méth)acrylate d'alkyle et du (méth)acrylate de glycidyle.

3. Mélange selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il présente une température bille/anneau supérieure de 13 à 20°C de celle du bitume seul.

4. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il présente une pénétration améliorée d'environ 15 à 35 points par rapport à celle du bitume seul.

5. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la poudrette de caoutchouc est présente en une quantité de 7 à 13% en poids, par rapport au poids total du mélange.

-11-

6. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la poudrette de caoutchouc contient un mélange de caoutchouc naturel et de caoutchouc synthétique.

7. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le copolymère est présent en une quantité de 1 à 2% en poids, par rapport au poids total du mélange.

8. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le copolymère comprend de 0,1 à 10% en poids de motifs époxyde.