

⑤④ **PRODUITS ASPHALTIQUES AYANT DES PROPRIETES DE MANIABILITE AMELIOREES.**

②② **Date de dépôt :** 18.04.17.

③③ **Priorité :**

④③ **Date de mise à la disposition du public
de la demande :** 19.10.18 Bulletin 18/42.

④⑤ **Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention :** 21.06.19 Bulletin 19/25.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ **Références à d'autres documents nationaux
apparentés :**

○ **Demande(s) d'extension :**

⑦① **Demandeur(s) :** EUROVIA Société anonyme — FR.

⑦② **Inventeur(s) :** LEBARBE THOMAS, DELFOSSE
FREDERIC, DECAMPS JACQUES-ANTOINE,
GIANETTI THOMAS et RAS SOPHIE.

⑦③ **Titulaire(s) :** EUROVIA Société anonyme.

⑦④ **Mandataire(s) :** REGIMBEAU.



PRODUITS ASPHALTIQUES AYANT DES PROPRIETES DE MANIABILITE AMELIOREES

La présente invention concerne des produits asphaltiques en particulier à base de bitume non naphénique, tel que du bitume paraffinique, ayant des propriétés de maniabilité satisfaisantes.

Par « produit asphaltique », dans la présente invention, on entend un mélange coulable à chaud de liant hydrocarboné de type bitumineux avec une charge minérale. En particulier, un produit asphaltique comprend 1) un mastic à base de liant bitumineux et de charge minérale et 2) des granulats, y compris du sable.

Le mastic d'asphalte comprend un liant bitumineux et des fines, on parle alors d'asphalte synthétique, ou de la poudre d'asphalte et on parle alors d'asphalte naturel.

Les fines peuvent avantageusement provenir de roche naturelle broyée, telle qu'une roche calcaire ou siliceuse, de poudre de roche d'asphalte naturel ou de la récupération de poussières de filtration. Les fines passent au tamis de 0,063 mm.

Dans un produit asphaltique, les matières minérales sont mélangées de manière à ne laisser que peu de vide. Dans un asphalte coulé routier, le volume des fines et de liant bitumineux est supérieur au volume des vides restant dans le mélange de granulats et de bitume. La teneur et la consistance du liant doivent être déterminées en fonction des vides entre les matières premières minérales, de façon à ce que, une fois le produit asphaltique posé, tous les vides soient comblés et qu'il n'y ait qu'un léger excédent de liant bitumineux.

Le produit asphaltique peut être coulé et étalé à chaud et il est d'une grande compacité après refroidissement. A la différence de l'enrobé bitumineux classique, il n'est pas nécessaire de compacter l'asphalte coulé au rouleau lors de sa mise en place.

Le produit asphaltique doit à la fois offrir une bonne stabilité (comportement de déformation) et être facile à travailler. L'avantage du produit asphaltique étant précisément de ne pas nécessiter de compactage lors de la mise en place, il doit être facile à couler et à étaler.

Les asphaltes sont codifiés dans le fascicule 10 du Cahier des Charges de l'Office des Asphaltes (2012) et les spécifications des matériaux sont décrites dans la norme NF EN 13108-6 (décembre 2006).

La préparation d'un produit asphaltique (tel que l'asphalte coulé) comprend le mélange du liant et des charges à une température, appelée température de fabrication, puis le coulage de ce mélange à une température de mise en œuvre, suivi d'un refroidissement. Des températures élevées de fabrication et de mise en œuvre représentent une forte
5 dépense d'énergie et simultanément une pollution environnementale due aux effluents gazeux indésirables

On cherche donc constamment à améliorer la maniabilité du liant bitumineux afin d'abaisser la température de fabrication, de transport, en conservant les mêmes propriétés mécaniques.

10 On distingue deux grandes catégories de bitumes : les bitumes naphthéniques et les bitumes paraffiniques.

Les bitumes naphthéniques présentent les spécificités suivantes : acidité naturelle (3 à 5 mg KOH/g de bitume), présence de dinaphtène, d'acides naphthéniques, traces de Ni et Vd. La structure chimique des acides naphthéniques n'est pas connue précisément mais il
15 semblerait que ces molécules aient des propriétés pseudo-tensioactives contribuant aux propriétés spécifiques des bitumes naphthéniques.

Les bitumes paraffiniques, ou bitumes « traditionnels », sont moins chers que les bitumes naphthéniques. Ils ont une acidité très faible (0,1 à 0,2 mg KOH/g de bitume), et il est considéré qu'ils ne comprennent pas de molécules ayant des propriétés pseudo-
20 tensioactives.

Pour des produits asphaltiques, les bitumes naphthéniques permettent d'obtenir une meilleure maniabilité et une meilleure dispersion de la charge (cf exemple 1) qu'avec les bitumes paraffiniques.

Cependant, l'emploi d'un seul type de bitume pour une application donnée n'est pas
25 souhaité, pour des raisons à la fois techniques, logistiques et économiques. On cherche donc à diversifier les sources de liant bitumineux et idéalement à pouvoir utiliser des liants bitumineux de toute origine.

Pour se rapprocher du comportement d'un bitume naphthénique, on a déjà proposé de doper le bitume paraffinique avec des acides gras, tels que l'acide oléique, l'acide stéarique,
30 les dimères d'acides gras:

Récemment, la société Ingevity a proposé un nouvel additif permettant, pour un asphalte coulé, de retrouver les propriétés des bitumes naphthéniques à partir de bitumes paraffiniques (RGRA N°940, octobre-novembre 2016, pages 22-25).

L'invention a pour objet un produit asphaltique comprenant un liant hydrocarboné bitumineux ou de synthèse et au moins une charge minérale, caractérisé en ce qu'il comprend également 0,02 à 5 % en poids, par rapport au poids dudit liant hydrocarboné, d'un polymère thermoplastique compatible avec le liant hydrocarboné, ayant au moins une terminaison acide carboxylique, le polymère étant un polyester, un polyamide, un poly(ester-amide), un polyéther fonctionnalisé en bout de chaîne acide carboxylique, ou un polydiène fonctionnalisé en bout de chaîne acide carboxylique lorsque ledit polymère thermoplastique comprend plus d'une fonction acide carboxylique, au moins 20 atomes de carbone séparent ces fonctions acide carboxylique.

Liant hydrocarboné :

Dans le cadre de l'invention, on utilisera un liant conforme aux spécifications pour un asphalte coulé, en particulier conforme au fascicule 10 du Cahier des Charges de l'Office des Asphaltes (2012)).

En accord avec ce fascicule, on entend par « liant » une matière dont les propriétés thermoplastiques lui permettent de durcir lors du refroidissement et de lier les granulats entre eux. Le liant comprend en général du bitume et éventuellement des adjuvants, le bitume pouvant être remplacé par un liant de synthèse.

L'invention s'intéresse plus particulièrement à un liant bitumineux non naphtéinique, en particulier les liants bitumineux paraffiniques ou les liants de synthèse, plus particulièrement les liants bitumineux paraffiniques.

Le liant bitumineux naturel paraffinique ou de synthèse a, par définition, un indice d'acide compris entre 0 et 2 mg KOH/g de bitume, avantageusement inférieur à 1 mg KOH/g de bitume. L'indice d'acide d'un tel liant peut être nul.

Avantageusement le liant a une pénétrabilité, mesurée selon la norme EN1426 (juin 2007) allant de 20 à 220 1/10 mm à 25°C.

Le liant peut comprendre des additifs couramment utilisés dans le domaine des asphaltes coulés tels que des polymères, des fibres, des pigments.

Le liant constitue avantageusement 5 à 12% en poids du poids du produit asphaltique, encore plus avantageusement 7 à 9% en poids du poids du produit asphaltique.

Granulats :

Par "granulats", on entend ici tous granulats utilisables pour la réalisation de produits asphaltiques, en particulier d'asphalte coulé, notamment pour la construction routière, tels que par exemple définis dans la norme NF EN 13043 du 01/08/2003 et XP P18-545 (février 2004), allant des fines aux gravillons. Les granulats utilisables pour la réalisation de produits asphaltiques comprennent notamment les granulats minéraux naturels issus de carrière ou de gravière, les produits de recyclage résultant notamment du recyclage des matériaux récupérés lors de la réfection des routes, y compris les agrégats d'enrobés, les rebuts de fabrication, les granulats provenant du recyclage de matériaux routiers y compris les bétons, les laitiers en particulier les scories, les schistes en particulier la bauxite ou le corindon, les poudrettes de caoutchouc provenant du recyclage des pneus notamment, ainsi que leurs mélanges en toutes proportions.

On entend par « agrégats d'enrobés » des enrobés (mélange de granulats et de liants bitumineux) provenant de fraisage de couches d'enrobé, de concassage de plaques extraites de chaussées en enrobés, de morceaux de plaques d'enrobés, de déchets d'enrobé ou de surplus de productions d'enrobés (les surplus de productions sont des matériaux enrobés ou partiellement enrobés en centrale résultant des phases transitoires de fabrication). Ces éléments et les autres produits de recyclage seront concassés et/ou tamisés pour ne pas excéder un diamètre adapté au coulis asphaltique fini.

Parmi les granulats, on distingue les fines, les charges, le sable et les gravillons.

Par fines, on entend toutes fines passant au tamis de 0,063 mm dans le mélange asphaltique considérées comme fines d'apport ou fines de récupération. Les fines d'apport peuvent être issues de roches massives : le filler calcaire est utilisé majoritairement. On rencontre aussi également d'autres matériaux tels que le ciment, la chaux vive, le filler activé (mélange de fines calcaires et de chaux éteinte), la chaux éteinte, les cendres volantes, les fillers de cimenterie, les ardoises et les fillers siliceux.

Par charge, on entend les granulats retenus au tamis de 0,063 mm et passant généralement au tamis de 2 mm. Les charges sont le plus souvent obtenues par broyage d'une roche calcaire. Avantagusement, la teneur en carbonate de calcium est supérieure à 80% en masse, par rapport au poids total de la charge.

Par sable, on entend les granulats retenus au tamis de 0,063 mm et passant au tamis de 4 mm. Le sable peut être minéral et issus de roches calcaires ou siliceuses.

Les gravillons ont des dimensions supérieures à 2 mm. Avantagement, les gravillons ont des dimensions inférieures à 10 mm. Les gravillons peuvent être minéraux et
5 issus de roches calcaires ou siliceuses. On peut avantagement utiliser des coupures d/D 2/4 ou 2/6, avec d et D étant respectivement les dimensions inférieure (d) et supérieure (D) de tamis.

Pour un asphalte routier, les gravillons peuvent avoir des dimensions allant jusqu'à
10 D = 22 mm

La taille des granulats minéraux est mesurée par les essais décrits dans la norme NF EN 933-1 (version mai 2012).

Les granulats constituent avantagement 70 à 94% en poids du poids du produit
15 asphaltique. Les fines constituent avantagement au moins 20% en poids du poids du produit asphaltique.

Additif selon l'invention

20 L'invention se caractérise en ce que le produit asphaltique comprend un polymère thermoplastique compatible avec le liant hydrocarboné ayant au moins une terminaison acide carboxylique. Par le terme « polymère », on entend également désigner les oligomères.

Cet additif permet d'améliorer la maniabilité de l'asphalte.

25 En particulier avec un bitume naphthénique ou un liant de synthèse, on peut atteindre les performances qui seraient obtenues avec du bitume naphthénique, à une même température d'application.

Pour un même type de bitume, en particulier un bitume naphthénique, on peut améliorer la maniabilité et ainsi diminuer la température de fabrication et de mise en œuvre.

30 Sans être lié par cette théorie, les inventeurs pensent que l'additif permet d'améliorer la dispersion de la charge dans le liant hydrocarboné.

Cet additif est compatible avec le liant hydrocarboné, ayant ainsi une bonne affinité avec le liant hydrocarboné. En particulier, il est soluble dans le bitume. L'affinité de l'additif avec le liant hydrocarboné peut être vérifiée en utilisant le test de stabilité au stockage décrit dans la norme NF EN 13399 (août 2000).

5

Le produit asphaltique selon l'invention comprend 0,02 à 5% en poids, par rapport au poids du liant, dudit additif. En particulier, le produit asphaltique selon l'invention comprend 0,1 à 2% en poids, avantageusement 0,2 à 1,5 % en poids, plus avantageusement 0,2 à 1% en poids, par rapport au poids du liant, dudit additif.

10

Cet additif comprend une terminaison acide carboxylique (-COOH) permettant ainsi une interaction chimique avec la charge, en particulier avec le carbonate de calcium.

La ou les fonctions acide carboxylique peuvent être toutes totalement acide, ou totalement ou partiellement neutralisée par tout agent de neutralisation. A titre d'exemple d'agent de neutralisation, on peut citer les hydroxydes de sodium, de potassium, les hydroxydes et/ou oxydes de calcium, de magnésium, l'ammoniaque, ou leurs mélanges.

L'additif selon l'invention est un polymère, c'est-à-dire qu'il comprend plusieurs unités de répétition. Par « plusieurs », on entend « au moins deux », avantageusement « au moins trois ». Ce polymère comprend au moins une fonction acide carboxylique terminale. Lorsque le polymère comprend plus d'une fonction acide carboxylique, au moins 20 atomes de carbone séparent ces fonctions acide carboxylique.

Ce polymère est thermoplastique, avantageusement linéaire.

Le polymère thermoplastique a avantageusement une masse moléculaire en poids d'au moins 500 g/mol, plus avantageusement de 500 g/mol à 200 000 g/mol.

Le polymère thermoplastique a avantageusement un indice d'acide inférieur à 100 mgKOH/g, plus avantageusement inférieur à 50 mgKOH/g. L'indice d'acide est la masse d'hydroxyde de potassium (exprimé en mg) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans un gramme de polymère, additif de l'invention.

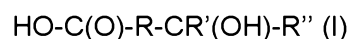
30

Selon l'invention, le polymère est un polyester, un polyamide, un poly(ester-amide), un polyéther fonctionnalisé en bout de chaîne acide carboxylique ou un polydiène fonctionnalisé en bout de chaîne acide carboxylique.

5 Dans une première variante de l'invention, le polymère thermoplastique est un polyester, un polyamide ou un poly(ester-amide). Ainsi, en fonction de sa nature, le polymère comprendra une ou deux fonctions acide carboxylique terminales.

10 Le polyester peut être synthétisé par différentes méthodes connues de l'homme de l'art.

Dans un mode de réalisation, le polyester est obtenu par polymérisation d'au moins un hydroxyacide de formule (I) :



Où

15 R est une chaîne hydrocarbonée, aliphatique, en C8-C20, saturée ou insaturée, éventuellement ramifiée, comprenant éventuellement un ou des atomes d'oxygène, comprenant une chaîne principale linéaire d'au moins 8 atomes de carbone

20 R', R'' représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, H ou une chaîne hydrocarbonée, aliphatique, en C1-C10

Avantageusement, R répond à l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, avantageusement à l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- R est une chaîne hydrocarbonée linéaire ;
- 25 - R est une chaîne hydrocarbonée qui peut être saturée ou insaturée. L'insaturation, lorsqu'elle est présente, est avantageusement une double liaison C=C ou une triple liaison C≡C, plus avantageusement une double liaison C=C. Dans un mode de réalisation, R est une chaîne hydrocarbonée qui comprend 0 à 3 doubles liaisons C=C, avantageusement 0 à 2 doubles liaisons C=C, plus avantageusement 0 ou 1
- 30 double liaison C=C ;
- R est une chaîne hydrocarbonée en C8-C15, plus avantageusement en C10-C15.

En outre, R peut comprendre un ou plusieurs atomes d'oxygène soit interrompant la chaîne (fonctions éther) soit pendant sous la forme de fonctions hydroxyle ou éther en C1-C6.

5 Avantageusement, R' représente H ou une chaîne hydrocarbonée, aliphatique, linéaire, saturée, plus avantageusement en C1-C4. Plus avantageusement, R' représente H.

Avantageusement, R'' représente une chaîne hydrocarbonée, aliphatique, linéaire, saturée ou insaturée. L'insaturation, lorsqu'elle est présente, est avantageusement une
10 double liaison C=C ou une triple liaison C≡C, plus avantageusement une double liaison C=C. Dans un mode de réalisation, R'' est une chaîne hydrocarbonée qui comprend 0 ou 1 double liaison C=C. Avantageusement, R'' est une chaîne en C4-C8. R'' peut comprendre un ou plusieurs atomes d'oxygène soit interrompant la chaîne (fonctions éther) soit pendant sous la forme de fonctions hydroxyle ou éther en C1-C6.

15

On peut homopolymériser un hydroxyacide de formule (I) ou copolymériser plusieurs hydroxyacides de formule (I).

En outre, la réaction de polymérisation peut être conduite en présence d'acides gras non hydroxylés, en particulier des acides gras saturés ou insaturés oléfiniques comprenant
20 de 8 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitués par un radical alkyle en C1-C4. On peut par exemple citer l'acide oléique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide linoléique, l'acide 2-ethylhexanoïque, ...

L'hydroxyacide de formule (I) à polymériser peut comprendre jusqu'à 20% en poids, tel que de 10 à 15% en poids, par rapport au poids de l'hydroxyacide, de tels acides gras non
25 hydroxylés.

Le polyester ainsi obtenu peut répondre à la formule suivante (II) :



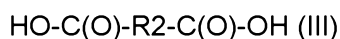
Où

30 n varie avantageusement de 0 à 5

R''' représente OH ou H ou un radical alkyle en C1-C4

R, R', R'' sont tels que définis précédemment et peuvent varier d'une unité répétitive à l'autre en cas de copolymérisation de plusieurs hydroxyacides de formule (I).

- 5 On peut également copolymériser au moins un hydroxyacide de formule (I), éventuellement en présence d'acides gras non hydroxylés, avec un diacide carboxylique. Avantageusement, le diacide carboxylique est de formule (III) :



Où

- 10 R₂ est une chaîne hydrocarbonée aliphatique en C₁-C₆₀, saturée ou insaturée, éventuellement ramifiée, comprenant éventuellement un ou des atomes d'oxygène, ou un groupement aromatique.

- Avantageusement, R₂ répond à l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, 15 avantageusement à l'ensemble des caractéristiques suivantes :

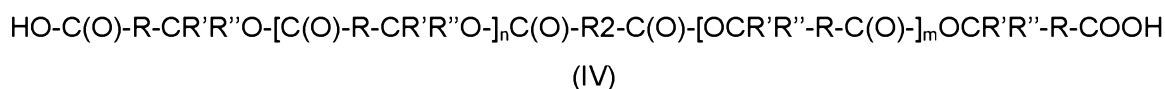
- R₂ est une chaîne aliphatique
- R₂ est une chaîne hydrocarbonée linéaire ;
- R₂ est une chaîne hydrocarbonée qui peut être saturée ou insaturée. L'insaturation, lorsqu'elle est présente, est avantageusement une double liaison C=C ou une triple 20 liaison C≡C, plus avantageusement une double liaison C=C. Dans un mode de réalisation, R est une chaîne hydrocarbonée qui comprend 0 à 3 doubles liaisons C=C, avantageusement 0 à 2 doubles liaisons C=C, plus avantageusement 0 ou 1 double liaison C=C ;

- 25 En outre, R₂ peut comprendre un ou plusieurs atomes d'oxygène soit interrompant la chaîne (fonctions éther) soit pendant sous la forme de fonctions hydroxyle ou éther en C₁-C₆.

- 30 Dans un mode de réalisation, R₂ est une chaîne hydrocarbonée en C₆-C₅₀, plus avantageusement en C₁₀-C₄₀. Dans un mode de réalisation, R₂ est une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₀, plus avantageusement en C₁-C₆.

R2 peut également être un groupement aromatique, en particulier un benzyle ou un naphthyle. Le noyau aromatique peut être substitué ou non, les substituants possibles étant une fonction hydroxyle ou par un radical alkyle en C1-C4.

5 Le polyester ainsi obtenu peut répondre à la formule suivante (IV) :



Où

10 n varie avantageusement de 0 à 5

m varie avantageusement de 0 à

R, R', R'', R2 sont tels que définis précédemment et peuvent varier d'une unité répétitive à l'autre en cas de copolymérisation de plusieurs hydroxyacides de formule (I).

15 Dans un autre mode de réalisation, le polyester peut être obtenu par copolymérisation d'au moins un diacide carboxylique et d'au moins un diol. Il est entendu que l'on peut copolymériser un ou plusieurs diacides carboxyliques avec un ou plusieurs diols.

20 Avantageusement le diacide carboxylique est un diacide en C3-C20, plus avantageusement en C4-C16, encore plus avantageusement en C4-C12. Le diacide est avantageusement aliphatique, avantageusement linéaire ou ramifié. Le diacide peut comprendre une ou plusieurs insaturations, en particulier oléfinique.

25 Le diacide carboxylique est avantageusement l'acide sébacique, l'acide azélaïque, l'acide adipique, l'acide glutarique, l'acide succinique, l'acide maléique, l'acide itaconique, et leurs mélanges.

Avantageusement le diol est un diol comprenant au moins trois atomes de carbone. Le diol peut en particulier être un alkyle diol, avantageusement en C3-C20, le terme alkyle englobant les alcènes et les alcynes, ou un polymère hydroxytélchélique.

30 Avantageusement, le diol est un alkyle diol insaturé en C3-C20, tel que par exemple le dodecanediol, le decanediol, l'hexane diol, le butanediol, ou le propanediol. Avantageusement le diol est un polymère hydroxytélchélique, le polymère étant choisi parmi les polydiènes ou les polyethers, tel que par exemple les polybutadiènes

hydroxytéléchéliques, les polytetrahydrofurane hydroxytéléchéliques, ou les polypropylène glycol hydroxytéléchéliques. On peut également utiliser un mélange de tels diols. Avantageusement, le diol est choisi parmi le dodécane-1,2-diol, le décane-1,2-diol, l'hexane-1,2-diol, le butane-1,2-diol, le propane-1,2-diol, les polybutadiènes hydroxytéléchéliques, les polytetrahydrofurane hydroxytéléchéliques, les polypropylène glycol hydroxytéléchéliques et leurs mélanges.

Le polyester peut également être obtenu par polymérisation par ouverture de cycle d'une lactone et être fonctionnalisé avec un groupe acide carboxylique terminal par condensation avec un polyacide, par exemple un diacide, en excès, ou par ouverture de cycle d'une lactone, d'un lactide ou d'un anhydride cyclique. L'anhydride cyclique peut comprendre de 4 à 10 atomes de carbone cycliques.

Avantageusement, le polymère est choisi parmi le poly(acide ricinoléique) ou le poly(acide 12-hydroxystéarique).

Le polymère peut également être un polyamide. Un tel polyamide peut être obtenu par polymérisation d'au moins un diacide carboxylique et d'au moins une diamine. Il est entendu que l'on peut copolymériser un ou plusieurs diacides carboxyliques avec une ou plusieurs amines.

Avantageusement le diacide carboxylique est tel que défini précédemment pour le polyester.

Avantageusement la diamine est une alkyle diamine, le terme alkyle englobant les alcènes et les alcynes, plus avantageusement en C₄-C₂₀. A titre d'exemple, on peut notamment citer la tétraméthylène diamine, l'hexaméthylène diamine, ou la décanediamine.

Des polyamides peuvent également être préparés par polymérisation par ouverture de cycle de lactames, en particulier de lactames comprenant au moins 5 atomes de carbone.

Des polyester-amide peuvent être obtenus par copolymérisation d'au moins un diacide carboxylique, d'au moins un diol et d'au moins une amine. Le diacide carboxylique, le diol et la diamine sont avantageusement tel que définis précédemment.

Des polyester-amide peuvent être obtenus par copolymérisation d'au moins un diacide carboxylique, d'au moins un diol et d'au moins un lactame. Les monomères sont tels que décrits précédemment.

Dans une deuxième variante de l'invention, le polymère thermoplastique est polyéther fonctionnalisé en bout de chaîne acide carboxylique ou un polydiène fonctionnalisé en bout de chaîne acide carboxylique. Ainsi, la fonction acide carboxylique est introduite par modification d'un polymère.

- 5 Le polydiène est avantageusement le polybutadiène ou le polyisoprène ainsi que les copolymères d'isoprène-butadiène.

Le polyéther est avantageusement le polytétrahydrofurane ou le polypropylene glycol.

Le polymère peut être fonctionnalisé acide carboxylique en position terminale par toute méthode connue de l'homme du métier.

- 10 En particulier, le polymère peut être obtenu par condensation d'un polyéther mono ou dihydroxytéléchélique et d'un polyacide, par exemple un diacide, en excès, ou par ouverture de cycle d'une lactone, d'un lactide ou d'un anhydride cyclique avec un polyéther mono ou dihydroxytéléchélique.

- 15 En particulier, le polymère peut être obtenu par condensation d'un polydiène mono ou dihydroxytéléchélique et d'un diacide en excès, ou par ouverture de cycle d'une lactone, d'un lactide ou d'un anhydride cyclique avec un polydiène mono ou dihydroxytéléchélique.

Le diacide peut être un diacide carboxylique tel que défini précédemment.

L'anhydride cyclique peut comprendre de 4 à 10 atomes de carbone cycliques.

- 20 Les composés mentionnés dans la description et les polymères peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse.

25 **Autres additifs de maniabilité**

Le produit asphaltique peut également comprendre d'autres additifs de maniabilité.

- 30 Cet autre additif de maniabilité peut être un additif présentant une température de fusion supérieure à 60 °C et inférieure à 130°C. Un tel additif présente une température de fusion supérieure à 60 °C, avantageusement supérieure à 80°C. Un tel additif a une température de fusion inférieure à 130°C, avantageusement inférieure à 120°C.

En particulier, un tel autre additif est au moins un triglycéride d'acides gras, ledit acide gras étant choisi dans le groupe constitué par les acides gras saturés, comprenant de 12 à

30 atomes de carbone, avantageusement de 12 à 20 atomes de carbone, et pouvant être substitués par au moins une fonction hydroxyle ou par un radical alkyle en C₁-C₄. Un acide gras saturé ne comporte pas d'insaturations (double ou triple liaison carbone carbone). En particulier, l'acide gras est choisi dans le groupe constitué par les acides gras saturés comprenant de 12 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitués par au moins une fonction hydroxyle ou par un radical alkyle en C₁-C₄, en particulier l'acide gras est choisi dans le groupe constitué par l'acide 12-hydroxy-octadécanoïque, l'acide hexadécanoïque, l'acide octadécanoïque, l'acide 9,10-dihydroxy-octadécanoïque, l'acide icosanoïque, l'acide nonadécanoïque, et leurs mélanges.

10 L'autre additif de maniabilité est avantageusement un triglycéride d'acides gras, l'acide gras étant avantageusement choisi dans le groupe défini précédemment. En particulier, l'additif comprend au moins un triglycéride dont une molécule d'acide gras est constituée de l'acide 12-hydroxy-octadécanoïque. Un tel additif est par exemple décrit dans la demande EP 2 062 941.

15

Comme autre additif, on peut également citer des cires d'origines animale, végétale ou d'hydrocarbures, en particulier des cires hydrocarbonées à chaîne longue (plus de 30 atomes de carbone). En particulier, on peut citer les cires hydrocarbonées à base de polyéthylène ou également de cire hydrocarbonée obtenue par la synthèse de Fischer Tropsch (telle que la cire Fischer Tropsch commercialisée sous le nom commercial Sasobit® par la société Sasol), de poids moléculaire supérieur à 400 g/mol et inférieur à 6 000 g/mol. De telles cires sont par exemple décrites dans les brevets US 6588974, FR 2 855 523, EP 1 017 760, EP 690 102.

20 Comme autre additif, on peut également introduire un dérivé d'acide gras choisi dans le groupe constitué par les diesters d'acide gras, les éthers d'acide gras, les cires d'amides, les cires de diamide et leurs mélanges.

Comme additif de maniabilité, on peut également introduire une résine naturelle, éventuellement modifiée, d'origine végétale.

30 La majorité des résines naturelles ou naturelles modifiées d'origine végétale n'ont pas de point de fusion déterminé mais présentent une zone de ramollissement. La résine présente avantageusement un point de ramollissement inférieur à 130°C, encore plus avantageusement inférieur à 120°C et en outre avantageusement supérieur à 65°C.

La résine d'origine végétale est avantageusement choisie dans le groupe constitué par les colophanes naturelles ou naturelles modifiées, les esters de colophane, les savons de colophane, les terpènes, le tall oil, le dammar, les résines accroïdes. La résine d'origine végétale est plus particulièrement une résine de colophane, par exemple le glycérol ester de colophane maléique. On peut par exemple citer les additifs décrits dans les brevets

FR 2 945 818, FR 2 965 271.

On peut également citer les additifs décrits dans les brevets EP 2 062 943, FR 2 939 143, FR 2 901 279.

L'autre additif de maniabilité peut ne pas avoir de point de fusion / changement d'état dans la plage de température d'intérêt. Par exemple, on peut introduire un fluxant, également appelé huile de fluxage, à base de matières grasses animales et/ou végétales (huiles et graisses). L'huile de fluxage peut être une huile végétale, un résidu de distillation d'une huile végétale, l'un de ses dérivés tels que sa partie acide gras, un mélange d'acides gras, un produit de transestérification (par un alcanol en C1-C6) tel qu'un ester méthylique de l'huile végétale ou un dérivé de résine alkyde de l'huile végétale. L'huile végétale comprend des chaînes grasses insaturées. De telles huiles sont par exemple décrites dans les brevets

FR 2 910 477, EP 900 822, FR 2 721 043, FR 2 891 838.

On pourra également utiliser des fluxants tels que ceux décrits dans les brevets

WO2006/070104, WO 2011/151387 et FR16/57180 (demande non encore publiée).

On peut également envisager des additifs diminuant les tensions superficielles à l'interface liant/granulat (meilleure mouillabilité).

On peut par exemple utiliser les additifs décrits dans les demandes de brevet

FR 2 883 882, EP 1 716 207, EP 1 915 420.

Des polymères superabsorbants, tels que ceux décrits dans la demande

FR 2 950 893, pourraient également être utilisés.

Les composés mentionnés dans la description et les polymères peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse.

Procédé de préparation

Le produit asphalte, en particulier l'asphalte coulé, selon l'invention pourra être préparé comme un asphalte coulé traditionnel mais à une température de fabrication qui
5 pourra être abaissée, avantageusement d'au moins 20°C, plus avantageusement d'au moins 30°C.

De même, la température de mise en œuvre du produit asphaltique, en particulier de l'asphalte coulé, de l'invention, par rapport à un produit asphaltique de même formulation sans l'additif de l'invention, pourra être abaissée, avantageusement d'au moins 20°C, plus
10 avantageusement d'au moins 30°C.

Propriétés du produit asphaltique

L'invention permet d'accéder à des produits asphaltiques, en particulier des asphaltes
15 coulés, répondant aux exigences attendues par l'homme de l'art pour ces produits, notamment indentation, mais avec une maniabilité significativement améliorée. Cette maniabilité améliorée permet d'abaisser la température de fabrication et la température de mise en œuvre. Ce gain en maniabilité ne se fait pas au détriment de l'indentation qui reste sensiblement la même.

Pour une même température de mise en œuvre, l'invention permet d'accéder à des
20 produits asphaltiques avec un liant bitumineux paraffinique ou de synthèse ayant les mêmes propriétés de maniabilité qu'un produit asphaltique avec un liant bitumineux naphtélique. Cela permet une économie de coûts le liant naphtélique étant plus onéreux, et une plus grande facilité de gestion, le liant naphtélique étant moins facilement disponible.

25

Utilisations du produit asphaltique

Le produit asphaltique selon l'invention peut être utilisé dans toutes ses applications usuelles, en particulier pour la fabrication de revêtement de chaussées, de trottoirs ou autres
30 aménagements urbains, de couches d'étanchéité d'ouvrages et bâtiments.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un polymère thermoplastique selon l'invention, tel que défini précédemment, pour améliorer la dispersion d'une charge minérale

dans un liant hydrocarboné d'un produit asphaltique. Avantageusement le liant hydrocarboné est un liant bitumineux paraffinique ou un liant de de synthèse.

Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention.

5

Descriptif des figures :

La figure 1 représente l'influence de la température sur les coulées de mastics bitumineux. On a représenté la longueur de coulée (en cm) en fonction de la température (°C), en suivant le test de l'exemple 1, pour le bitume paraffinique comprenant 0,6% en poids, par rapport au poids du liant, de l'additif selon l'invention (×). En référence, on a également indiqué sur ce graphique la longueur de coulée pour le même bitume paraffinique sans additif à 200°C (trait continu horizontal) et la longueur de coulée pour un bitume naphténique sans additif à 200°C (trait discontinu horizontal)

15

EXEMPLES

Exemple 1 : Maniabilité d'un mastic d'asphalte

On a évalué le comportement de trois mastics, deux mastics témoin, un mastic selon l'invention, à l'écoulement, à différentes températures. L'essai consiste à mesurer la longueur d'écoulement des mastics bitumineux sur un plan incliné à 45°. L'évaluation du comportement du mastic à l'écoulement qui en résulte est basée sur l'appréciation de la coulée du mastic (longueur et aspect).

25

La composition des mastics est donnée dans le tableau suivant :

		MTem1	MTem2	MInv
Liant bitumineux	Type	35/50 (naphténique)	35/50 (paraffinique)	35/50 (paraffinique)
	Quantité	25,5g	25,5g	25,5g
Charge calcaire	Quantité	100g	100g	100g
Additif selon l'invention	Quantité	0	0	0,6

Tableau 1

L'additif selon l'invention est un poly(acide ricinoléique) ayant un indice d'acide de 50 mgKOH/g. Ce produit est commercialisé par la société Oléon sous la dénomination Nouracid CE 80, n°CAS : 68604-47-7.

La teneur en additif selon l'invention est exprimée en pourcentage en poids par rapport au poids du liant bitumineux.

On mesure la longueur de coulée des trois mastics à 200°C :

- MTem1 : 37 cm
- MTem2 : 23 cm
- MInv : 38 cm

On constate que, à 200°C, le témoin MTem1 est beaucoup plus maniable que le témoin MTem2.

A 200°C, le mastic selon l'invention MInv est plus maniable que le témoin MTem1 et beaucoup plus maniable que le témoin MTem2.

On a mesuré les longueurs de coulée du mastic MInv pour différentes températures de mise en œuvre : 200°C, 190°C, 180°C, 170°C et 160°C.

Les résultats sont reportés sur la figure 1. A titre de référence, on a également ajouté sur la figure 1 les longueurs de coulées, à 200°C, pour les mastics témoins MTem1 et MTem2.

On constate que l'ajout de l'additif au mastic selon l'invention MInv permet un gain en température d'environ 40°C : en comparaison avec MTem2 mis en œuvre à 200°C, une même longueur de coulée est obtenue pour un mastic selon l'invention MInv mis en œuvre à une température très significativement plus faible, à savoir à 160°C.

A 200°C, l'ajout de l'additif au mastic selon l'invention MInv permet d'atteindre les performances obtenues avec un bitume naphtélique, MTem2.

Exemple 2 : Maniabilité d'un asphalte coulé

30

La maniabilité de deux asphaltes coulés témoins et d'un asphalte selon l'invention ont été comparés, par deux méthodes usuelles : l'extension dimensionnelle au seau et la mesure de puissance du malaxeur

L'extension dimensionnelle au seau est un essai permettant de mesurer l'étalement naturel par son propre poids d'un volume d'asphalte connu, et donc d'identifier sa maniabilité à une température de mise en œuvre.

5

On utilise un seau en bois pour asphalte et bitume de chez Jacquenet-Malin (9L – 30cm de diamètre – Hauteur 32cm) (protocole décrit lors de la présentation congrès de l'AIA, Paris, septembre 2015, M. FAUCON-DUMONT et M. LOUP).

10 L'essai de maniabilité par mesure de puissance au malaxeur consiste à mesurer dans un malaxeur (ici un FREUNDEL GZM30) le produit asphaltique la puissance nécessaire au dispositif de malaxage pour pétrir l'asphalte.

Cette mesure est effectuée à une température donnée, ici 200°C, et à une vitesse de rotation de malaxage donnée, ici 6 tours/min. Cette mesure s'effectue en watts.

15

Les formules testées sont les suivantes :

Matériaux	ATem1	ATem2	AInv
Gravillon 2/4	32,1%	32,1%	32,1%
Sable 0/4	32,0%	32,0%	32,0%
Filler calcaire	27,5%	27,5%	27,5%
Bitume 35/50 paraffinique	-	8,0%	8,0%
Bitume 35/50 Naphténique	8,0%	-	-
Cire	0,4%	0,4%	0,4%
Additif de l'invention	0%	0%	0,6% du bitume

Tableau 2

20

L'additif de l'invention est un poly(acide ricinoléique) ayant un indice d'acide de 50 mgKOH/g. Ce produit est commercialisé par la société Oléon sous la dénomination Nouracid CE 80, n°CAS : 68604-47-7.

Les résultats de maniabilité sont les suivants :

	AT1	AT2	Formule selon l'invention	Spécifications requises
Extension dimensionnelle au seau en cm à 200°C	72 cm	61 cm	74 cm	>68cm
Maniabilité au malaxage en watts à 200°C	5 W	7 W	4,5 W	< 6W

Tableau 3

5

Indentation

Les essais d'indentations sont réalisés selon la norme NF EN 12697-21 (septembre 2012). Cette norme décrit une méthode de mesure de l'indentation d'un asphalte coulé lorsqu'il est soumis à la pénétration d'un poinçon normalisé cylindrique avec embout plat circulaire, à des valeurs données de température et de charge et pour un temps d'application fixé.

Le poinçon a un diamètre de (25,2 $\pm$ 0,1) mm pour une surface de 500mm²
 (11,3 $\pm$ 0,1) mm pour une surface de 100mm²
 (6,35 $\pm$ 0,1) mm pour une surface de 31,7mm²

15

Les échantillons sont coulés dans des moules à la température de fabrication du produit asphaltique et laissé refroidir à l'air libre.

Les échantillons sont ensuite immergés pendant au moins 60 min dans le bain thermostatique régulé à la température d'essai. Ensuite, l'éprouvette est placée sous l'appareil de mesure. Plusieurs essais sont effectués sur la même éprouvette ; le poinçon n'est pas placé à moins de 30 mm du bord et à moins de 30 mm de l'emplacement de l'essai précédent.

20

Les conditions d'essai sont conformes au tableau suivant :

25

Paramètre	Type			
	Essai W	Essai A	Essai B	Essai C
Température	25°C, 35°C, 45°C	25°C	40°C	25°C, 35°C, 45°C
Surface de poinçon	31,7 mm ²	500 mm ²	500 mm ²	100 mm ²
Charge appliquée	311 +/- 2 N	515 +/- 3 N	515 +/- 3 N	515 +/- 3 N
Durée d'application de la charge	70s	6min	31min	31min
Mesure entre	10s et 70s	1 min et 6 min	1 min et 31 min	1 min et 31 min

Tableau 4

Dans le cas présent, on met en œuvre l'essai B. Les résultats sont les suivants :

	ATem1	ATem2	Alnv	Spécifications requises
Indentation en 1/10mm selon la norme NF EN 12697-21	22	6	21	20 - 50

5

Tableau 5

En comparant Alnv avec ATem1, on constate l'asphalte selon l'invention a une maniabilité réduite sans détériorer l'indentation, qui est sensiblement identique pour ATem1 et Alnv.

REVENDICATIONS

1. Produit asphaltique comprenant un liant hydrocarboné bitumineux ou de
synthèse et au moins une charge minérale, caractérisé en ce qu'il comprend
également 0,02 à 5 % en poids, par rapport au poids dudit liant bitumineux, d'un
polymère thermoplastique compatible avec le liant hydrocarboné, ayant au
moins une terminaison acide carboxylique, le polymère étant un polyester, un
polyamide, un poly(ester-amide), un polyéther fonctionnalisé en bout de chaîne
acide carboxylique, ou un polydiène fonctionnalisé en bout de chaîne acide
carboxylique lorsque ledit polymère thermoplastique comprend plus d'une
fonction acide carboxylique, au moins 20 atomes de carbone séparent ces
fonctions acide carboxylique.
2. Produit asphaltique selon la revendication 1, caractérisé en ce le liant
hydrocarboné est un liant bitumineux naturel paraffinique ou un liant de
synthèse.
3. Produit asphaltique selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce qu'il comprend 0,2 à 1,5% en poids, par rapport au poids dudit
liant hydrocarboné, dudit polymère thermoplastique compatible avec le bitume.
4. Produit asphaltique selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce que le polymère thermoplastique a un indice d'acide inférieur à
100 mgKOH/g, avantageusement inférieur à 50mgKOH/g.
5. Produit asphaltique selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce que le polymère thermoplastique a une masse moléculaire en
poids d'au moins 500 g/mol, avantageusement de 500 g/mol à 200 000 g/mol.
6. Produit asphaltique selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce que le polymère thermoplastique est un polyester, un
polyamide ou un poly(ester-amide).

7. Produit asphaltique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère est obtenu par polymérisation d'au moins un hydroxyacide de formule (I) :

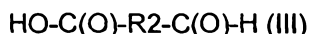


Où

R est une chaîne hydrocarbonée, aliphatique, en C8-C20, saturée ou insaturée, éventuellement ramifiée, comprenant éventuellement un ou des atomes d'oxygène, comprenant une chaîne principale linéaire d'au moins 8 atomes de carbone ;

R', R'' représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, H ou une chaîne hydrocarbonée, aliphatique, en C1-C10.

8. Produit asphaltique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polymère est obtenu par polymérisation d'au moins un hydroxyacide de formule (I), tel que défini à la revendication précédente, en présence d'au moins un diacide carboxylique de formule (III) :



Où

R₂ est une chaîne hydrocarbonée aliphatique en C1-C60, saturée ou insaturée, éventuellement ramifiée, comprenant éventuellement un ou des atomes d'oxygène, ou un groupement aromatique.

9. Produit asphaltique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polymère est obtenu par polycondensation d'un diacide choisi parmi l'acide sébacique, l'acide azélaïque, l'acide adipique, l'acide glutarique, l'acide succinique, l'acide maléique, l'acide itaconique, et leurs mélanges et d'un diol choisi parmi le dodécane diol, le decane diol, l'hexane diol, le butane diol, le propane diol, les polybutadiènes hydroxytélchéliques, les polytetrahydrofurane hydroxytélchéliques, les polypropylene glycol hydroxytélchéliques et leurs mélanges.

10. Produit asphaltique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polymère est obtenu par polycondensation d'un diacide choisi

- 5 parmi l'acide sébacique, l'acide azélaïque, l'acide adipique, l'acide glutarique, l'acide succinique, l'acide maléique, l'acide itaconique, et leurs mélanges et d'un diol, d'une diamine ou d'un mélange d'un diol et d'une diamine, ledit diol étant choisi parmi le dodecanediol, le decanediol, l'hexane diol, le butanediol, le propanediol, les polybutadiènes hydroxytéléchéliques, les polytetrahydrofurane hydroxytéléchéliques, les polypropylene glycol hydroxytéléchéliques et leurs mélanges, ladite diamine étant tétraméthylène diamine, l'hexaméthylène diamine, ou la décanediamine et leurs mélanges.
- 10 11. Produit asphaltique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polymère est obtenu par condensation d'un polyéther mono ou dihydroxytéléchélique et d'un polyacide en excès, ou par ouverture de cycle d'une lactone, d'un lactide ou d'un anhydride cyclique avec un polyéther mono ou dihydroxytéléchélique.
- 15 12. Produit asphaltique selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le polyéther est le polytétrahydrofurane ou le polypropylene glycol.
- 20 13. Produit asphaltique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polymère est obtenu par condensation d'un polydiène mono ou dihydroxytéléchélique et d'un polyacide en excès, ou par ouverture de cycle d'une lactone, d'un lactide ou d'un anhydride cyclique avec un polydiène mono ou dihydroxytéléchélique.
- 25 14. Produit asphaltique selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le polydiène est le polybutadiène ou le polyisoprène ainsi que les copolymères d'isoprène-butadiène.
- 30 15. Produit asphaltique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polymère est choisi parmi le poly(acide ricinoléique) ou le poly(12-hydroxystérique)
- 35 16. Produit asphaltique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la charge minérale est du carbonate de calcium.

17. Produit asphaltique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend également un autre additif de maniabilité.
- 5 18. Utilisation d'un produit asphaltique selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour la fabrication de revêtement de chaussées, de trottoirs ou autres aménagements urbains, de couches d'étanchéité d'ouvrages et bâtiments.
- 10 19. Utilisation d'un polymère thermoplastique, compatible avec le bitume, ayant au moins une terminaison acide carboxylique, tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 17, pour améliorer la dispersion d'une charge minérale dans un liant hydrocarboné d'un produit asphaltique.
- 15 20. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le liant hydrocarboné est un liant bitumineux paraffinique ou un liant de synthèse.

1/1

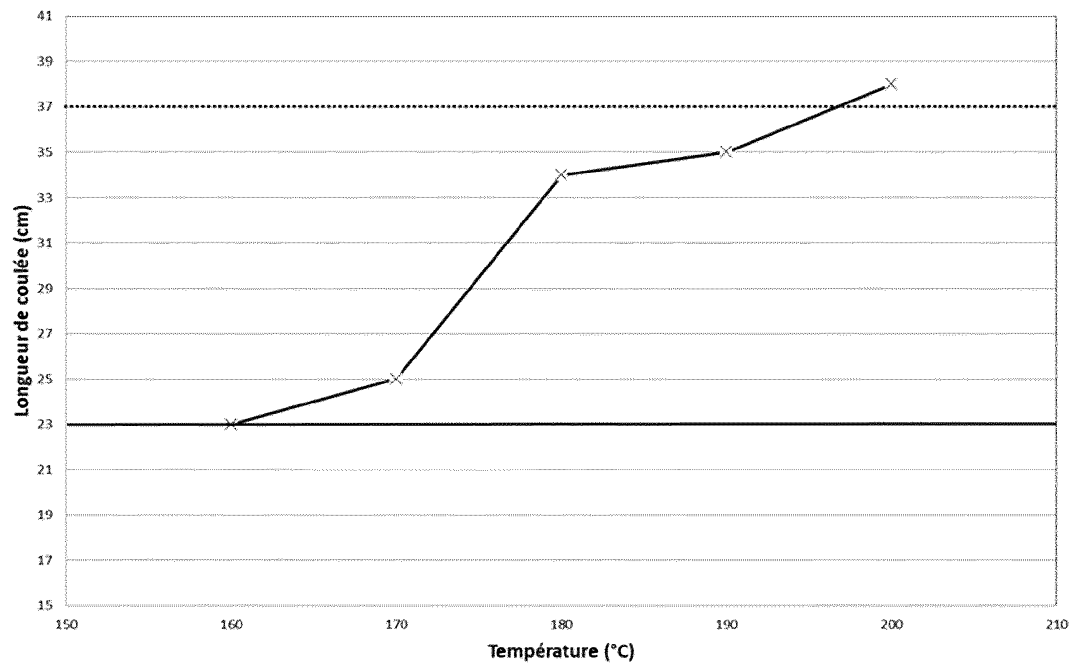


Figure 1

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

EP 0 937 750 A1 (TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION [FR]; INST FRANCAIS DU PETROLE [FR])
25 août 1999 (1999-08-25)

EP 1 698 669 A2 (AXTER [FR]) 6 septembre 2006 (2006-09-06)

EP 2 062 941 A1 (EUROVIA [FR]) 27 mai 2009 (2009-05-27)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT