

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 février 2016 (04.02.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/016320 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C08K 5/09 (2006.01) C08K 5/16 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2015/067409
- (22) Date de dépôt international :
29 juillet 2015 (29.07.2015)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1457537 1 août 2014 (01.08.2014) FR
- (71) Déposant : TOTAL MARKETING SERVICES
[FR/FR]; 24, Cours Michelet, 92800 Puteaux (FR).
- (72) Inventeurs : VINCENT, Régis; 25 Lotissement les Grui-
zards, F-69520 Grigny (FR). MOUAZEN, Mouhamad;
37, rue Maryse Bastié, F-69008 Lyon (FR). LAPALU,
Laurence; 3, rue Georges Courteline, F-69100 Villeur-
banne (FR).
- (74) Mandataire : INNOVATION COMPETENCE
GROUP; CORIZZI, Valérie, 310 bis avenue Berthelot,
69008 Lyon (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR THE TRANSPORTATION AND/OR STORAGE OF ROAD BITUMEN

(54) Titre : PROCÉDE DE TRANSPORT ET/OU DE STOCKAGE DE BITUME ROUTIER

(57) Abstract : The present invention concerns a method for the cold transportation and/or storage of road bitumen, said bitumen being transported and/or stored in the form of bitumen blocks and comprising at least one chemical additive chosen from: a compound of general formula (I): $R^1-(COOH)_z$ in which R^1 is a linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon chain comprising between 4 and 68 carbon atoms, preferably between 4 and 54 carbon atoms, and more preferably between 4 and 36 carbon atoms and z is an integer varying between 1 and 4, preferably between 2 and 4, and a compound of general formula (II): $R-(NH)_nCONH-(X)_m-NHCO(NH)_n-R'$ in which: - R and R' , identical or different, contain a linear or branched, saturated or unsaturated, cyclic or acyclic hydrocarbon chain, having between 1 and 22 carbon atoms and optionally comprising heteroatoms and/or cycles having between 3 and 12 atoms and/or heterocycles having between 3 and 12 atoms; - X contains a linear or branched, saturated or unsaturated, cyclic or acyclic hydrocarbon chain, having between 1 and 22 carbon atoms and optionally comprising one or more heteroatoms and/or cycles having between 3 and 12 atoms and/or heterocycles having between 3 and 12 atoms; - n and m are integers having, separately from each other, a value of 0 or 1. The present invention also concerns the use of bitumen blocks according to the invention as a road binder and the use of same for producing coated materials.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de transport et/ou de stockage de bitume routier à froid, ledit bitume étant transporté et/ou stocké sous forme de pain de bitume et comprenant au moins un additif chimique choisi parmi : un composé de formule générale (I) : $R^1-(COOH)_z$ dans laquelle R^1 est une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée comprenant de 4 à 68 atomes de carbone, de préférence de 4 à 54 atomes de carbone, plus préférentiellement de 4 à 36 atomes de carbone et z un entier variant de 1 à 4, de préférence de 2 à 4, et un composé de formule générale (II) : $R-(NH)_nCONH-(X)_m-NHCO(NH)_n-R'$ dans laquelle: - R et R' , identiques ou différents, contiennent une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, ayant de 1 à 22 atomes de carbone et comprenant éventuellement des hétéroatomes et/ou des cycles ayant de 3 à 12 atomes et/ou des hétérocycles ayant de 3 à 12 atomes; - X contient une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, ayant de 1 à 22 atomes de carbone et comprenant éventuellement

[Suite sur la page suivante]



WO 2016/016320 A1

PROCEDE DE TRANSPORT ET/OU DE STOCKAGE DE BITUME ROUTIER

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a pour objet un procédé de transport et/ou de stockage d'un bitume routier. La présente invention concerne également l'utilisation de pain de bitume selon l'invention comme liant routier ainsi que leur utilisation pour la fabrication d'enrobés.

ETAT DE L'ART

La grande majorité du bitume est utilisée en construction, principalement pour la fabrication de chaussées routières ou dans l'industrie, par exemple pour des applications de toiture. Il se présente généralement sous la forme d'un matériau noir fortement visqueux, voire solide à température ambiante, qui se fluidifie en chauffant. De manière générale, le bitume est stocké et transporté à chaud, en vrac, dans des camions-citernes ou par bateaux à des températures élevées de l'ordre de 120°C à 160°C. Or le stockage et le transport du bitume à chaud présente certains inconvénients. D'une part, le transport du bitume à chaud sous forme liquide est considéré comme dangereux et il est très encadré d'un point de vue réglementaire. Ce mode de transport ne présente pas de difficultés particulières lorsque les équipements et les infrastructures de transport sont en bon état. Dans le cas contraire, il peut devenir problématique : si le camion-citerne n'est pas suffisamment calorifugé, le bitume pourra devenir visqueux durant un trajet trop long. Les distances de livraison du bitume sont donc limitées. D'autre part, le maintien du bitume à des températures élevées dans les cuves ou dans les camions-citernes consomme de l'énergie. En outre, le maintien en température du bitume pendant une période donnée peut affecter les propriétés du bitume, notamment les propriétés de vieillissement et ainsi changer les performances finales de l'enrobé.

Pour pallier les problèmes de transport et de stockage du bitume à chaud, des solutions de transport et de stockage en conditionnement à froid ont été développées. Ce mode de transport du bitume en conditionnement à froid ne représente qu'une fraction minime des quantités transportées dans le monde, mais il correspond à des besoins bien réels pour les régions géographiques d'accès difficile et coûteux par les moyens de transport traditionnels.

A titre d'exemple on peut citer le transport du bitume à température ambiante dans des fûts métalliques. Ce moyen est de plus en plus contestable d'un point de vue environnemental car le bitume froid stocké dans les fûts doit être réchauffé avant son utilisation comme liant routier. Or cette opération est difficile à mettre en œuvre pour ce type de conditionnement et

les fûts constituent un déchet après utilisation. D'autre part, le stockage du bitume à froid dans des fûts conduit à des pertes car le bitume est très visqueux et une partie du produit reste sur les parois du fût lors du transvasement dans les cuves des unités de production des enrobés. Quant à la manipulation et au transport de produits bitumineux dans ces fûts, ils peuvent s'avérer difficiles et dangereux si l'équipement spécialisé de manutention des fûts n'est pas disponible chez les transporteurs ou sur le lieu d'utilisation du bitume.

Le conditionnement des produits bitumineux dans des sacs en papier ou en matériau thermoplastique, tel que le polypropylène ou le polyéthylène, a fait l'objet de développements récents. A titre d'exemple, la demande de brevet US 2011/0290695 décrit un système de distribution et de conditionnement de produits bitumineux sous forme de blocs. Chaque bloc de bitume est entouré par un film de composition bitumineuse constitué d'environ 10 à 30% en poids de bitume naturel et d'environ 5 à 25% en poids d'un élastomère synthétique et de copolymères. Le film de composition bitumineuse est fondu avec le produit bitumineux et est entièrement compatible avec le bitume en fusion.

Or, il a été constaté que les produits bitumineux conditionnés sous forme de sacs papier ou en matériau thermoplastique peuvent fluer durant leur manipulation, leur stockage et leur transport, car les sacs ou les films en matériau thermoplastique peuvent se percer augmentant les risques de déformation et de fuite notamment lorsque la température extérieure est élevée. Lorsque les sacs ou les films en matériau thermoplastique sont transpercés, le bitume s'écoule et les sacs ou les blocs entourés de film en matériau thermoplastique collent entre eux. La manipulation des sacs ou des blocs entourés de film en matériau thermoplastique ainsi détériorés devient impossible, ce qui les rend inutilisables.

Malgré le développement récent des conditionnements de produits bitumineux, il existe toujours un besoin de trouver une solution de stockage et de transport des bitumes routiers et matériaux bitumineux à froid permettant de remédier aux inconvénients cités ci-dessus.

En particulier, le but de la présente invention est de proposer un procédé de transport et/ou de stockage à froid amélioré.

Un autre objectif de l'invention est de proposer un procédé permettant une manipulation facile du bitume routier lors des opérations de manutention.

Un autre objectif de l'invention est de proposer un procédé écologique et économique pour transporter le bitume routier et éviter l'utilisation de moyens supplémentaires pour le maintien en température dudit bitume lors du transport et/ou du stockage.

Un autre objectif de l'invention est de proposer un procédé écologique permettant de minimiser la présence de déchets et/ou de résidus.

OBJET DE L'INVENTION

5

L'objet de l'invention concerne un procédé de transport et/ou de stockage de bitume routier à froid, ledit bitume étant transporté et/ou stocké sous forme de pain de bitume et comprenant au moins un additif chimique choisi parmi :

- 10 • un composé de formule générale **(I)** : $R^1-(COOH)_z$ dans laquelle R^1 est une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée comprenant de 4 à 68 atomes de carbone, de préférence de 4 à 54 atomes de carbone, plus préférentiellement de 4 à 36 atomes de carbone et z un entier variant de 1 à 4, de préférence de 2 à 4, et
- un composé de formule générale **(II)** : $R-(NH)_nCONH-(X)_m-NHCO(NH)_n-R'$ dans laquelle:
 - 15 - R et R', identiques ou différents, contiennent une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, ayant de 1 à 22 atomes de carbone et comprenant éventuellement des hétéroatomes et/ou des cycles ayant de 3 à 12 atomes et/ou des hétérocycles ayant de 3 à 12 atomes;
 - 20 - X contient une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, ayant de 1 à 22 atomes de carbone et comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et/ou des cycles ayant de 3 à 12 atomes et/ou des hétérocycles ayant de 3 à 12 atomes;
 - n et m sont des entiers ayant indépendamment l'un de l'autre une valeur de 0 ou de 1.

25 On entend par bitume routier, les compositions bitumineuses constituées d'une ou de plusieurs bases bitume et comprenant un ou plusieurs additifs chimiques, lesdites compositions étant destinées à une application routière.

30 Selon un mode de réalisation particulier, le bitume routier est transporté et/ou stocké à une température inférieure à 100°C. En particulier, la température de transport et/ou de stockage correspond à la température ambiante. On entend par température ambiante, la température qui est atteinte lors du transport et/ou de stockage du bitume selon l'invention sans que ledit bitume soit chauffé par tout type de procédé. Ainsi, la température ambiante

peut atteindre des températures élevées, inférieure à 100°C durant les périodes estivales, en particulier dans les régions géographiques à climat chaud.

Selon un mode de réalisation particulier préférentiel, le bitume est transporté et/ou stocké à une température comprise entre 20°C et 90°C, de préférence comprise entre 20°C et 80°C, plus préférentiellement comprise entre 40°C et 80°C, encore plus préférentiellement comprise entre 50°C et 70°C, encore plus préférentiellement comprise entre 40°C et 60°C.

Selon un mode de réalisation particulier, l'additif chimique est un composé de formule générale (I) : $R^1-(COOH)_z$ dans laquelle R^1 est une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée comprenant de 4 à 68 atomes de carbone, de préférence de 4 à 54 atomes de carbone, plus préférentiellement de 4 à 36 atomes de carbone et z un entier variant de 1 à 4, de préférence de 2 à 4.

Selon un mode de réalisation particulier préférentiel, le composé est un diacide de formule générale $HOOC-C_wH_{2w}-COOH$ dans laquelle w est un entier variant de 4 à 22, de préférence de 4 à 12.

Avantageusement, le composé est un diacide choisi parmi le groupe constitué par l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide 1,2-dodécanedioïque et l'acide tétradécanedioïque.

Selon un mode de réalisation particulier, l'additif chimique est un composé de formule générale (II) : $R-(NH)_nCONH-(X)_m-NHCO(NH)_n-R'$ dans laquelle:

- R et R', identiques ou différents, contiennent une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, ayant de 1 à 22 atomes de carbone et comprenant éventuellement des hétéroatomes et/ou des cycles ayant de 3 à 12 atomes et/ou des hétérocycles ayant de 3 à 12 atomes;
- X contient une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, ayant de 1 à 22 atomes de carbone et comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et/ou des cycles ayant de 3 à 12 atomes et/ou des hétérocycles ayant de 3 à 12 atomes;
- n et m sont des entiers ayant indépendamment l'un de l'autre une valeur de 0 ou de 1.

Selon un mode de réalisation particulier préférentiel, le composé comprend un motif hydrazide quand n et m ont une valeur de 0.

Avantageusement, les groupements R et/ou R', identiques ou différents, comprennent un ou plusieurs cycles ou hétérocycles mono- ou polycycliques aromatiques éventuellement substitués par une ou plusieurs fonctions hydroxyle et/ou une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées saturées, linéaires ou ramifiées, ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation particulier préférentiel, le composé comprend deux motifs amide quand n a une valeur de 0 et m a une valeur de 1.

Selon un mode de réalisation particulier préférentiel, les groupements R et/ou R', identiques ou différents, comprennent une chaîne hydrocarbonée aliphatique de 4 à 22 atomes de carbone, notamment choisie parmi les groupements C₄H₉, C₅H₁₁, C₉H₁₉, C₁₁H₂₃, C₁₂H₂₅, C₁₇H₃₅, C₁₈H₃₇, C₂₁H₄₃, C₂₂H₄₅.

Avantageusement, le groupement X comprend une chaîne hydrocarbonée aliphatique de 1 à 2 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation particulier, le bitume routier comprend de 0,1% à 5% en masse, de préférence de 0,5% à 4% en masse, plus préférentiellement de 0,5% à 2,5% en masse de l'additif chimique par rapport à la masse totale dudit bitume.

Selon un autre mode de réalisation particulier, le bitume routier comprend de 5% à 30% en masse, de préférence de 6% à 28% en masse, plus préférentiellement de 7% à 26% en masse de l'additif chimique par rapport à la masse totale dudit bitume.

Selon un mode de réalisation particulier, le bitume routier comprend entre 0,05% et 15% en masse, de préférence entre 0,1% et 10% en masse, plus préférentiellement entre 0,5% et 6% en masse d'un adjuvant polymère oléfinique.

L'objet de l'invention concerne également l'utilisation de pain de bitume comme liant routier, ledit pain de bitume étant constitué de bitume routier tel que décrit dans le procédé selon l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier, le pain de bitume est utilisé pour la fabrication d'enrobés, ledit pain de bitume étant constitué de bitume routier tel que décrit dans le procédé selon l'invention.

5 DESCRIPTION DETAILLÉE

Selon un mode de réalisation particulier, on prépare un bitume routier en mettant en contact :

- au moins une base bitume,
- 10 - entre 0,1% et 5% en masse, de préférence entre 0,5% et 4% en masse, plus préférentiellement entre 0,5% et 2,5% en masse d'un additif chimique.

Selon un autre mode de réalisation particulier, on prépare un bitume routier en mettant en contact :

- au moins une base bitume,
- 15 - entre 5% et 30% en masse, de préférence entre 6% et 28% en masse, plus préférentiellement entre 7% et 26% en masse de l'additif chimique par rapport à la masse totale dudit bitume.

Au sens de l'invention, lorsque le bitume routier comprend entre 5% et 30% en masse, de préférence entre 6% et 28% en masse, plus préférentiellement entre 7% et 26% en masse de l'additif chimique par rapport à la masse totale dudit bitume, ledit bitume routier peut également s'appeler bitume routier concentré.

Dans la suite de la description, les pourcentages massiques sont calculés par rapport à la masse totale du bitume.

On opère à des températures de fabrication comprises entre 100°C et 200°C, de préférence entre 140°C et 200°C, plus préférentiellement entre 140°C et 170°C, et sous agitation pendant une durée d'au moins 10 minutes, de préférence comprise entre 30 minutes et 10 heures, plus préférentiellement entre 1 heure et 6 heures. On entend par température de fabrication, la température de chauffage de la base bitume avant mélange ainsi que la température de mélange. La température et la durée du chauffage varient selon la quantité de bitume utilisée et sont définies par la norme NF EN 12594.

Parmi les bases bitumes utilisables selon l'invention, on peut citer tout d'abord les bitumes d'origine naturelle, ceux contenus dans des gisements de bitume naturel, d'asphalte naturel ou les sables bitumineux et les bitumes provenant du raffinage du pétrole brut. Les

bases bitumes selon l'invention sont avantageusement choisies parmi les bases bitumes provenant du raffinage du pétrole brut. Les bases bitumes peuvent être choisies parmi les bases bitumes ou mélange de bases bitumes provenant du raffinage du pétrole brut, en particulier des bases bitumes contenant des asphaltènes. Les bases bitumes peuvent être
5 obtenues par des procédés conventionnels de fabrication des bases bitumes en raffinerie, en particulier par distillation directe et/ou distillation sous vide du pétrole. Ces bases bitumes peuvent être éventuellement viscoréduites et/ou désasphaltées et/ou rectifiées à l'air. Les différentes bases bitumes obtenues par les procédés de raffinage peuvent être combinées entre elles pour obtenir le meilleur compromis technique. La base bitume peut aussi être une base
10 bitume de recyclage. Les bases bitumes peuvent être des bases bitumes de grade dur ou de grade mou. Les bases bitumes selon l'invention ont une pénétrabilité, mesurée à 25°C selon la norme EN 1426, comprise entre 5 et 300 1/10 mm, de préférence entre 10 et 100 1/10 mm, plus préférentiellement entre 30 et 100 1/10 mm.

15 Selon un mode de réalisation particulier, l'additif chimique peut être un composé de formule générale **(I)** suivante :



dans laquelle R^1 est une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée comprenant de 4 à 68 atomes de carbone, de préférence de 4 à 54 atomes de carbone, plus
20 préférentiellement de 4 à 36 atomes de carbone et z un entier variant de 1 à 4, de préférence de 2 à 4, plus préférentiellement égal à 2.

Les additifs chimiques répondant à la formule **(I)** peuvent avantageusement être des monoacides ($z=1$), des diacides ($z = 2$), des triacides ($z = 3$) ou des tétracides ($z = 4$). Les additifs chimiques préférés sont des diacides avec $z = 2$. De même, le groupement R^1 est, de
25 préférence, une chaîne hydrocarbonée linéaire et saturée de formule C_wH_{2w} avec w un entier variant de 4 à 22, de préférence de 4 à 12.

Les additifs chimiques ont, en particulier, la formule générale $HOOC-C_wH_{2w}-COOH$ où w est un entier variant de 4 à 22, de préférence de 4 à 12. Ces additifs chimiques correspondent à la formule **(I)** précédente dans laquelle $z = 2$ et $R^1 = C_wH_{2w}$.

30 Les diacides préférés sont les suivants :

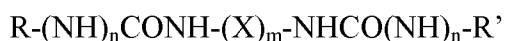
- l'acide adipique ou acide 1,6-hexanedioïque avec $w = 4$
- l'acide pimélique ou acide 1,7-heptanedioïque avec $w = 5$
- l'acide subérique ou acide 1,8-octanedioïque avec $w = 6$
- l'acide azélaïque ou acide 1,9-nonanedioïque avec $w = 7$

- l'acide sébacique ou acide 1,10-decanedioïque avec $w = 8$
- l'acide undécanedioïque avec $w = 9$
- l'acide 1,2-dodécanedioïque avec $w = 10$
- l'acide tétradécanedioïque avec $w = 12$.

5 Avantageusement, le diacide est l'acide sébacique.

Les diacides peuvent aussi être des dimères diacide d'acide(s) gras insaturé(s) c'est-à-dire des dimères formés à partir d'au moins un acide gras insaturé, par exemple à partir d'un seul acide gras insaturé ou à partir de deux acides gras insaturés différents. Les dimères diacide d'acide(s) gras insaturé(s) sont classiquement obtenus par réaction de dimérisation intermoléculaire d'au moins un acide gras insaturé (réaction de Diels Alder par exemple). De préférence, on dimérise un seul type d'acide gras insaturé. Ils dérivent en particulier de la dimérisation d'un acide gras insaturé notamment en C_8 à C_{34} , notamment en C_{12} à C_{22} , en particulier en C_{16} à C_{20} , et plus particulièrement en C_{18} . Un dimère d'acide gras préféré est obtenu par dimérisation de l'acide linoléïque, celui-ci pouvant ensuite être partiellement ou totalement hydrogéné. Un autre dimère d'acide gras préféré a pour formule $HOOC-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$. Un autre dimère d'acide gras préféré est obtenu par dimérisation du linoléate de méthyle. De la même façon, on peut trouver des triacides d'acides gras et des tétracides d'acides gras, obtenus respectivement par trimérisation et tétramérisation d'au moins un acide gras.

20 Selon un autre mode de réalisation particulier, l'additif chimique peut être un composé de formule générale (II) suivante :



dans laquelle:

- 25 - R et R', identiques ou différents, contiennent une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, ayant de 1 à 22 atomes de carbone et comprenant éventuellement des hétéroatomes et/ou des cycles ayant de 3 à 12 atomes et/ou des hétérocycles ayant de 3 à 12 atomes;
- 30 - X contient une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, ayant de 1 à 22 atomes de carbone et comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et/ou des cycles ayant de 3 à 12 atomes et/ou des hétérocycles ayant de 3 à 12 atomes;
- n et m sont des entiers ayant indépendamment l'un de l'autre une valeur de 0 ou de 1.

Selon une variante de l'invention, l'entier m a une valeur de 0. Dans ce cas particulier, les groupements $R-(NH)_nCONH$ et $NHCO(NH)_n-R'$ sont liés de façon covalente par une liaison hydrazide $CONH-NHCO$. Les groupements R et/ou R' , identiques ou différents, comprennent alors un groupement choisi parmi au moins une chaîne hydrocarbonée d'au moins 4 atomes de carbone, au moins un cycle aliphatique de 3 à 8 atomes, au moins un système polycyclique condensé aliphatique, partiellement aromatique ou entièrement aromatique, chaque cycle comprenant 5 ou 6 atomes, pris seul ou en mélange.

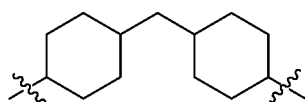
De préférence, les groupements R et/ou R' , identiques ou différents, sont des chaînes hydrocarbonées linéaires, saturées comprenant de 4 à 22 atomes de carbone. Parmi les chaînes hydrocarbonées linéaires, saturées préférées, on peut citer les groupements C_4H_9 , C_5H_{11} , C_9H_{19} , $C_{11}H_{23}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{17}H_{35}$, $C_{18}H_{37}$, $C_{21}H_{43}$, $C_{22}H_{45}$.

Selon une autre variante de l'invention, l'entier m a une valeur de 1. Le groupement R , le groupement R' et/ou le groupement X , comprennent alors un groupement choisi parmi au moins une chaîne hydrocarbonée d'au moins 4 atomes de carbone, au moins un cycle aliphatique de 3 à 8 atomes, au moins un système polycyclique condensé aliphatique, partiellement aromatique ou entièrement aromatique, chaque cycle comprenant 5 ou 6 atomes, pris seul ou en mélange.

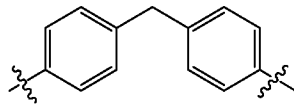
De préférence, le groupement X représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée comprenant de 1 à 22 atomes de carbone. De préférence, le groupement X est choisi parmi les groupements C_2H_4 , C_3H_6 .

Le groupement X peut aussi être un groupement cyclohexyle ou un groupement phényle, les radicaux $R-(NH)_nCONH-$ et $NHCO(NH)_n-R'-$ peuvent alors être en position ortho, méta ou para. Par ailleurs, ils peuvent être en position cis ou trans l'un par rapport à l'autre. De plus, lorsque le radical X est cyclique, ce cycle peut être substitué par d'autres groupements que les deux groupements principaux $R-(NH)_nCONH-$ et $-NHCO(NH)_n-R'$.

Le groupement X peut également comprendre deux ou plusieurs cycles aliphatiques et/ou aromatiques condensés ou non. Ainsi selon une variante préférée de l'invention, le groupement X est un groupement comportant deux cycles aliphatiques reliés par un groupement CH_2 éventuellement substitué comme par exemple:



Selon une autre variante de l'invention, le groupement X est un groupement comportant deux cycles aromatiques reliés par un groupement CH₂ éventuellement substitué comme par exemple:



5 D'autres composés particuliers sont les dérivés uréides, dont une urée particulière la 4,4'-bis(dodécylaminocarbonylamino)diphénylméthane qui a pour formule:



10 Selon un mode de réalisation particulier préféré, l'additif chimique est un composé de formule générale (II) dans laquelle l'entier n a une valeur de 0.

Parmi les composés préférés selon l'invention, on peut citer les dérivés hydrazides répondant aux formules suivantes:



15 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{-CONH-NHCO-C}_{11}\text{H}_{23}$



On peut également citer les diamides, dont une diamide préférée est la N,N'-éthylènedi(stéaramide), $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{-CONH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NHCO-C}_{17}\text{H}_{35}$.

20 On peut également citer comme dérivé hydrazide, le 2',3-bis[[3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyl]] propionohydrazide,

25 Selon un mode de réalisation particulier, le bitume routier comprend de 0,1% à 5% en masse, de préférence de 0,5% à 4% en masse, plus préférentiellement de 0,5% à 2,5% en masse de l'additif chimique par rapport à la masse totale dudit bitume.

Selon un autre mode de réalisation particulier, le bitume routier comprend de 5% à 30% en masse, de préférence de 6% à 28% en masse, plus préférentiellement de 7% à 26% en masse de l'additif chimique par rapport à la masse totale dudit bitume.

30 Selon un mode de réalisation particulier, on prépare un bitume routier en mettant en contact :

- au moins une base bitume,

- entre 0,1% et 5% en masse, de préférence entre 0,5% et 4% en masse, plus préférentiellement entre 0,5% et 2,5% en masse d'un additif chimique,
- et entre 0,05% et 15% en masse, de préférence entre 0,1% et 10% en masse, plus préférentiellement entre 0,5% et 6% en masse d'un adjuvant polymère oléfinique.

5 Selon un autre mode de réalisation particulier, on prépare un bitume routier en mettant en contact :

- au moins une base bitume,
- entre 5% et 30% en masse, de préférence entre 6% et 28% en masse, plus préférentiellement entre 7% et 26% en masse de l'additif chimique par rapport à la
- 10 masse totale dudit bitume,
- et entre 0,05% et 15% en masse, de préférence entre 0,1% et 10% en masse, plus préférentiellement entre 0,5% et 6% en masse d'un adjuvant polymère oléfinique.

La base bitume et l'additif chimique sont tels que décrits ci-dessus.

15 L'adjuvant polymère oléfinique est choisi, de préférence, dans le groupe consistant en (a) les copolymères éthylène/(méth)acrylate de glycidyle ; (b) les terpolymères éthylène/monomère A/monomère B et (c) les copolymères résultant du greffage d'un monomère B sur un substrat polymère.

(a) Les copolymères éthylène/(méth)acrylate de glycidyle sont, avantageusement, choisis

20 parmi les copolymères statistiques ou séquencés, de préférence statistiques, d'éthylène et d'un monomère choisi parmi l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, comprenant de 50% à 99,7% en masse, de préférence de 60% à 95% en masse, plus préférentiellement 60% à 90% en masse d'éthylène.

(b) Les terpolymères sont, avantageusement, choisis parmi les terpolymères statistiques ou

25 séquencés, de préférence statistiques, d'éthylène, d'un monomère A et d'un monomère B.

Le monomère A est choisi parmi l'acétate de vinyle et les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C₁ à C₆.

Le monomère B est choisi parmi l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle.

Les terpolymères éthylène/monomère A/monomère B comprennent de 0,5% à 40% en masse,

30 de préférence de 5% à 35% en masse, plus préférentiellement de 10% à 30% en masse de motifs issus du monomère A et, de 0,5% à 15% en masse, de préférence de 2,5% à 15% en masse de motifs issus du monomère B, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène.

(c) Les copolymères résultent du greffage d'un monomère B choisi parmi l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, sur un substrat polymère. Le substrat polymère consiste en un polymère choisi parmi les polyéthylènes, notamment les polyéthylènes basse densité, les polypropylènes, les copolymères statistiques ou séquencés, de préférence statistiques, d'éthylène et d'acétate de vinyle et les copolymère statistiques ou séquencés, de préférence statistiques, d'éthylène et d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle en C₁ à C₆, comprenant de 40% à 99,7% en masse, de préférence de 50% à 99% en masse d'éthylène. Lesdits copolymères greffés comprennent de 0,5% à 15% en masse, de préférence de 2,5% à 15% en masse de motifs greffés issus du monomère B.

10 L'adjuvant polymère oléfinique est, de préférence, choisi parmi les terpolymères (b) éthylène/monomère A/monomère B décrits ci-dessus.

Avantageusement, l'adjuvant polymère oléfinique est choisi parmi les terpolymères statistiques d'éthylène, d'un monomère A choisi parmi les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C₁ à C₆ et d'un monomère B choisi parmi l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, comprenant de 0,5% à 40% en masse, de préférence de 5% à 35% masse, plus préférentiellement de 10% à 30% en masse de motifs issus du monomère A et, de 0,5% à 15% en masse, de préférence de 2,5% à 15% en masse de motifs issus du monomère B, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène.

Selon un mode de réalisation particulier, le bitume comprend de 0,05% à 15% en masse, de préférence de 0,1% à 10% en masse, plus préférentiellement de 0,5% à 6% en masse de l'adjuvant polymère oléfinique par rapport à la masse totale dudit bitume.

Les quantités de l'additif chimique et, éventuellement, de l'adjuvant polymère oléfinique sont ajustées en fonction de la nature de la base bitume utilisée. En particulier, la pénétrabilité visée est de préférence comprise entre 20 et 45 1/10mm et la température de ramollissement bille et anneau (TBA) visée est, de préférence, supérieure à 90°C, étant entendu que la pénétrabilité est mesurée à 25°C selon la norme EN 1426 et la TBA selon la norme EN 1427.

Selon un mode de réalisation particulier préféré, le bitume routier comprend une combinaison de l'additif chimique de formule (II) et l'adjuvant polymère oléfinique décrits ci-dessus.

On préférera la combinaison dans laquelle l'additif chimique a une formule (II) où $m=0$, plus préférentiellement où $m=0$ et $n=0$.

On préférera également la combinaison dans laquelle l'adjuvant polymère oléfinique est choisi parmi les terpolymère (b) éthylène/monomère A/monomère B décrits ci-dessus.

Plus préférentiellement, le bitume routier comprend l'additif chimique de formule (II) où $m=0$, plus préférentiellement où $m=0$ et $n=0$ et l'adjuvant polymère oléfinique choisi

5 parmi les terpolymères (b) éthylène/monomère A/monomère B décrits ci-dessus.

Le bitume routier tel que décrit ci-dessus peut également contenir d'autres additifs connus ou d'autres élastomères pour bitume connus tels que les copolymères SB (copolymère à blocs du styrène et du butadiène), SBS (copolymère à blocs styrène-butadiène-styrène), SIS (styrène-isoprène-styrène), SBS* (copolymère à blocs styrène-butadiène-styrène en étoile),
10 SBR (styrène-b-butadiène-rubber), EPDM (éthylène propylène diène modifié). Ces élastomères peuvent en outre être réticulés selon tout procédé connu, par exemple avec du soufre. On peut également citer les élastomères réalisés à partir de monomères styrène et de monomères butadiène permettant une réticulation sans agent réticulant tels que décrits dans les documents WO2007/058994, WO2008/137394 et par la demanderesse dans la demande de
15 brevet WO2011/013073.

Selon un mode de réalisation particulier, le bitume routier est constitué uniquement d'une ou de plusieurs bases bitumes et d'un ou de plusieurs additifs chimiques tels que décrits ci-dessus.

20 L'objet de l'invention concerne un procédé de transport et/ou de stockage d'un bitume routier à froid, ledit bitume étant transporté et/ou stocké sous forme de pain de bitume. Le bitume est tel que décrit ci-dessus.

On entend par transport et/ou stockage à froid, un transport et/ou un stockage à une température inférieure à 100°C, de préférence à une température ambiante inférieure à 100°C.

25 La température est, de préférence, comprise entre 20°C et 90°C, de préférence comprise entre 20°C et 80°C, plus préférentiellement comprise entre 40°C et 80°C, encore plus préférentiellement comprise entre 50°C et 70°C, encore plus préférentiellement comprise entre 40°C et 60°C.

On entend par pain de bitume, un bloc de bitume routier ayant une masse comprise
30 entre 1 kg et 1000 kg, de préférence, entre 1 kg et 200 kg, plus préférentiellement entre 1 kg et 50 kg, encore plus préférentiellement entre 5 kg et 25 kg, encore plus préférentiellement entre 10 kg et 30 kg, ledit bloc étant avantageusement parallélépipédique, de préférence étant un pavé.

Le pain de bitume a, de préférence, un volume compris entre 1000 cm³ et 50000 cm³, de préférence entre 5000 cm³ et 25000 cm³, plus préférentiellement entre 10000 cm³ et 30000 cm³, encore plus préférentiellement entre 14000 cm³ et 25000 cm³.

Lorsque le pain de bitume est manipulé manuellement par une personne, la masse du pain de bitume peut varier de 1 à 20 kg, et de 20 à 50 kg dans le cas d'une manutention par deux personnes. Lorsque la manutention est réalisée par des équipements mécaniques, la masse du pain de bitume peut varier de 50 à 1000 kg.

Le pain de bitume est fabriqué à partir du bitume routier tel que décrit ci-dessus selon tout procédé connu industriellement, par exemple par extrusion, par moulage, ou selon le procédé de fabrication décrit dans le document US2011/0290695.

Le pain de bitume est avantageusement emballé d'un film thermofusible selon tout procédé connu, de préférence par un film en polypropylène, polyéthylène ou un mélange de polyéthylène et polypropylène. Le bitume conditionné en pain de bitume emballé d'un film thermofusible présente l'avantage d'être prêt à l'emploi c'est-à-dire qu'il peut être directement chauffé dans le fondoir sans déballage préalable ou éventuellement introduit directement dans l'unité d'enrobage de fabrication des enrobés routiers. Le matériau thermofusible qui fond avec le bitume n'affecte pas les propriétés dudit bitume.

Le pain de bitume peut également être conditionné dans un carton selon tout procédé connu.

En particulier, le pain de bitume est conditionné dans un carton en faisant couler à chaud le bitume dans un carton dont la paroi de la face interne est siliconée puis refroidit, les dimensions du carton étant adaptées au poids et/ou volume du pain de bitume souhaité.

Lorsque le pain de bitume selon l'invention est emballé d'un film thermofusible ou est conditionné dans un carton, la demanderesse a démontré que la détérioration dudit film thermofusible ou dudit carton lors du transport et/ou du stockage à froid dudit pain de bitume n'entraînait pas le fluage du bitume. Par conséquent, les pains de bitume selon l'invention conservent leur forme initiale et ne collent pas entre eux lors de leur transport et/ou stockage à froid malgré le fait que le film thermofusible ou le carton soit endommagé. L'absence de fluage du bitume sous forme de pain lors de son transport et/ou stockage à froid est due à la présence d'au moins un additif chimique de formule (I) ou (II) au sein du bitume.

L'objet de l'invention concerne également l'utilisation de pain de bitume tel que décrit ci-dessus comme liant routier.

De manière générale, lorsque le pain de bitume selon l'invention est composé de bitume routier concentré, celui-ci est fondu puis dilué avec au moins une autre base bitume non additivée afin d'obtenir un bitume routier pouvant être utilisé comme liant routier.

Le liant routier peut à son tour être employé pour fabriquer des enrobés, en association avec des granulats selon tout procédé connu. Les enrobés bitumineux sont utilisés comme matériaux pour la construction et l'entretien des corps de chaussée et de leur revêtement, ainsi que pour la réalisation de tous travaux de voiries. On peut citer par exemple les enduits superficiels, les enrobés à chaud, les enrobés à froid, les enrobés coulés à froid, les graves émulsions, les couches de bases, de liaison, d'accrochage et de roulement, et d'autres associations d'un liant bitumineux et du granulats routier possédant des propriétés particulières, telles que les couches anti-orniérantes, les enrobés drainants, ou les asphaltes (mélange entre un liant et des granulats du type du sable).

Les pains de bitume selon la présente invention sont remarquables en ce qu'ils permettent le transport et/ou le stockage de bitume routier à froid dans des conditions optimales, en particulier sans qu'il y ait fluage desdits pains lors de leur transport et/ou le stockage, même lorsque la température ambiante est élevée et sans dégrader les propriétés dudit bitume routier pour une application routière, voire en les améliorant.

Les différents modes de réalisation, variantes, les préférences et les avantages décrits ci-dessus pour chacun des objets de l'invention s'appliquent à tous les objets de l'invention et peuvent être pris séparément ou en combinaison.

L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

25 Exemples

Les caractéristiques rhéologiques et mécaniques des bitumes auxquelles on fait référence dans ces exemples sont mesurées de la façon indiquée dans le tableau 1.

Tableau 1

Propriété	Abréviation	Unité	Norme de mesure
Pénétrabilité à l'aiguille à 25°C	P ₂₅	1/10 mm	NF EN 1426
Température de ramollissement bille et anneau	TBA	°C	NF EN 1427
Viscosité Cylindre	η	Pa.s	NF EN 13702

Bitumes B₁, B₂, B₃, B₄, B₉, B₁₀, B₁₁, B₁₂, B₁₃, B₁₄ et B₁₅

Différents bitumes **B₁, B₂, B₃, B₄, B₉, B₁₀, B₁₁, B₁₂, B₁₃, B₁₄** et **B₁₅** sont préparés à partir des produits suivants :

- 5 - une base bitume de grade 35/50, notée **B₀**, ayant une pénétrabilité P₂₅ de 34 1/10 mm et une TBA de 54,4°C et disponible commercialement auprès du groupe TOTAL sous la marque AZALT[®] ;
- une base bitume de grade 50/70, notée **B₅**, ayant une pénétrabilité P₂₅ de 58 1/10 mm et une TBA de 52°C et disponible commercialement auprès du groupe TOTAL sous la
10 marque AZALT[®] ;
- une base bitume de grade 50/70, notée **B₆**, ayant une pénétrabilité P₂₅ de 55 1/10 mm et une TBA de 49,6°C et disponible commercialement auprès du groupe TOTAL sous la marque AZALT[®] ;
- une base bitume de grade 13/40 aux polymères réticulée, notée **B₇**, ayant une
15 pénétrabilité P₂₅ de 47 1/10 mm et une TBA de 66,4°C, disponible commercialement auprès du groupe TOTAL sous la marque STYRELF[®] ;
- une base bitume de grade 30/45, notée **B₈**, ayant une pénétrabilité P₂₅ de 37 1/10 mm et une TBA de 81,2°C, disponible commercialement auprès du groupe TOTAL sous la marque ALTEK PM 30/45[®] ;
- 20 - un copolymère diséquencé styrène/butadiène, noté **SB**, ayant une quantité en masse de styrène de 30% par rapport à la masse du copolymère, commercialisé par la société KRATON sous le nom D1184 A ;
- une cire Fischer-Tropsch disponible commercialement auprès de la société SASOL sous la marque Sasobit[®] ;
- 25 - l'acide sébacique ;
- un additif chimique, le 2',3-bis[[3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyl]]propionhydrazide, noté **hydrazide**.

Les quantités en pourcentage massique utilisées pour chaque bitume sont indiquées dans le
30 tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Bitume	B ₁ (témoin)	B ₂ (témoin)	B ₃	B ₄	B ₉	B ₁₀	B ₁₁	B ₁₂	B ₁₃	B ₁₄	B ₁₅
Base bitume B ₀	95%	96,5%	98,6%	99,15%	-	-	-	-	-	-	-
Base bitume B ₅	-	-	-	-	98,5%	98,4%	-	-	-	92,5%	75%
Base bitume B ₆	-	-	-	-	-	-	98,5%	-	-	-	-
Base bitume B ₇	-	-	-	-	-	-	-	98,5%	-	-	-
Base bitume B ₈	-	-	-	-	-	-	-	-	98,5%	-	-
SB	5%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sasobit [®]	-	3,5%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acide sébacique	-	-	1,4%	-	1,5%	1,6%	1,5%	1,5%	1,5%	7,5%	25%
Hydrazide	-	-	-	0,85%	-	-	-	-	-	-	-
P ₂₅ (1/10 mm)	27	28	25	29	31	26	31	36	37	29	27
TBA (°C)	95	86	109	106	93	96,5	112,5	69	81,2	103	84

La quantité d'additifs pour chaque bitume est ajustée de manière à obtenir des bitumes ayant des propriétés mécaniques équivalentes, notamment une pénétrabilité P_{25} et une TBA proches.

Les bitumes sont préparés de la manière suivante.

5 Pour le bitume **B₁**, on introduit dans un réacteur maintenu à 185°C et sous agitation à 300 tours/min, la base bitume **B₀** et le copolymère SB. Le contenu du réacteur est ensuite maintenu à 185°C sous agitation à 300 tours/min pendant 4 heures.

10 Pour le bitume **B₂**, on introduit la base bitume **B₀** dans un réacteur maintenu à 165°C sous agitation à 300 tours/min. On introduit ensuite dans le réacteur la cire Fischer-Tropsch. Le contenu du réacteur est maintenu à 165°C sous agitation à 300 tours/min pendant 1 heure.

15 Les préparations des bitumes **B₃** et **B₄** sont réalisées en introduisant d'abord la base bitume **B₀** dans un réacteur à 160°C sous agitation à 300 tours/min. Ensuite, on ajoute l'acide sébacique (**B₃**) ou l'hydrazide (**B₄**) sous forme de granulés. Les mélanges sont agités pendant environ 1 heure à 160°C pour obtenir un aspect final homogène. Les mélanges sont refroidis à température ambiante.

Les préparations des bitumes **B₉** et **B₁₀** sont préparées à partir de la base bitume **B₅** de la même manière que la préparation de bitume **B₃**.

La préparation du bitume **B₁₁** est préparée à partir de la base bitume **B₆** de la même manière que la préparation de bitume **B₃**.

20 Pour le bitume **B₁₂**, on introduit dans un réacteur maintenu à 160°C et sous agitation à 300 tours/min, la base bitume **B₇**, puis on ajoute l'acide. Le mélange est agité pendant environ 1 heure à 160°C pour obtenir un aspect final homogène. Le mélange est refroidi à température ambiante.

25 Pour le bitume **B₁₃**, on introduit dans un réacteur maintenu à 160°C et sous agitation à 300 tours/min, la base bitume **B₈**, puis on ajoute l'acide. Le mélange est agité pendant environ 1 heure à 160°C pour obtenir un aspect final homogène. Le mélange est refroidi à température ambiante.

Les préparations des bitumes **B₁₄** et **B₁₅** sont préparées à partir de la base bitume **B₅** de la même manière que la préparation de bitume **B₃**.

30

Etude des propriétés de vieillissement des bitumes **B₀**, **B₃**, **B₅** et **B₉**

Les vieillissements des bitumes **B₀** et **B₃** ainsi que des bitumes **B₅** et **B₉** ont été étudiés selon le protocole suivant: **B₀**, **B₃**, **B₅** et **B₉** subissent un premier vieillissement selon la méthode

RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test) tel que décrit dans la norme NF EN 12607-1 puis sont soumis à un second test basé sur le principe du test PAV (Pressure Aging Vessel) tel que décrit dans la norme ASTM D6521.

5 Les propriétés de résistance au vieillissement des bitumes **B₀** et **B₃** et des bitumes **B₅** et **B₉** mesurées selon les normes citées ci-dessus sont consignées dans le tableau 3 suivant :

Tableau 3

Bitume	B₀	B₃	B₅	B₉
P ₂₅ (1/10 mm)	34	25	58	31
Viscosité Cylindre (Pa.s) à :				
- 120°C	1,940	1,965	1,92	1,91
- 130°C	1,030	0,991	1,08	0,95
- 140°C	0,620	0,535	0,62	0,59
- 150°C	0,375	0,360	0,41	0,35
- 160°C	0,224	0,230	0,24	0,21
Après vieillissement RTFOT				
P ₂₅ (1/10 mm)	25	21	31	31
Viscosité Cylindre (Pa.s) à :				
- 120°C	3,140	3,279	3,38	3,67
- 130°C	1,610	1,621	1,74	1,94
- 140°C	0,898	0,942	1,01	1,06
- 150°C	0,537	0,564	0,58	0,64
- 160°C	0,343	0,352	0,39	0,38
Après vieillissement RTFOT et PAV				
P ₂₅ (1/10 mm)	18	19	23	21
Température d'isomodule à 300 MPa (°C)	-12,6	-13,0	-16,1	-15,6
Pente à la température d'isomodule à 300 MPa	0,273	0,266	0,288	0,28
Température critique (m=0,300) (°C)	-8,5	-8,4	-14,2	-13,3

10 Les bitumes **B₃** et **B₉** présentent respectivement des propriétés de résistance au vieillissement équivalentes aux bases bitumes **B₀** et **B₅** non additivées. Les valeurs de viscosité des bitumes **B₃** et **B₉** restent quasiment identiques respectivement par rapport à celles des bases bitumes **B₀** et **B₅**. La maniabilité des bitumes **B₃** et **B₉** à chaud reste donc inchangée respectivement par rapport aux bases bitumes **B₀** et **B₅**.

Par ailleurs, les propriétés des bitumes **B₃** et **B₉** selon l'invention ne sont pas affectées après vieillissement RTFOT. Le test RTFOT montre que les pénétrabilités diminuent moins dans les bitumes **B₃** et **B₉** que respectivement dans les bases bitumes de départ **B₀** et **B₅**, après vieillissement simulé.

- 5 Ainsi, l'ajout de l'acide sébacique aux bases bitumes **B₀** et **B₅** ne modifie pas leurs propriétés et permet donc d'obtenir un liant ayant les spécifications nécessaires pour une application routière.

Préparation des pains de bitume **P₁** à **P₅** et **P₉** à **P₁₈**

- 10 Des pains de bitume **P₁** à **P₅** et **P₉** à **P₁₅**, sont préparés à partir des bitumes **B₁** à **B₅** et **B₉** à **B₁₅** respectivement selon la méthode suivante. Une masse d'environ 0,5 kg de bitume est coulée à 160°C dans un moule rectangulaire en acier couvert d'un film thermofusible en polyéthylène. Le moule est ensuite refroidi à température ambiante puis démoulé.

Un pain de bitume **P₁₆** est préparé de manière industrielle par moulage à partir du bitume **B₉**.

- 15 Des pains de bitumes **P₁₇** et **P₁₈** sont respectivement préparés à partir des pains de bitume concentrés **P₁₄** et **P₁₅**.

Pour obtenir le pain de bitume **P₁₇**, le pain de bitume **P₁₄** est fondu puis mélangé avec du bitume **B₅** de grade 50/70 préalablement chauffé à 160°C. Le mélange ainsi obtenu est agité pendant environ 1 heure à 160°C pour obtenir un aspect final homogène, puis coulé à 160°C

- 20 dans un moule rectangulaire en acier couvert d'un film thermofusible en polyéthylène. Le moule est ensuite refroidi à température ambiante puis démoulé. Le pain de bitume **P₁₇** ainsi obtenu comprend environ 1,5% d'acide sébacique, c'est-à-dire que le ratio massique du mélange entre le pain **P₁₄** et le bitume **B₅** est de 1/5.

Le pain de bitume **P₁₈** est obtenu de la même manière que le pain de bitume **P₁₇** à partir d'un

25 mélange entre le pain de bitume **P₁₅** et le bitume **B₅** avec un ratio massique du mélange entre le pain **P₁₅** et le bitume **B₅** de 1/16,6.

Essai de fluage

- 30 Un essai de fluage qualitatif est préalablement réalisé. Les pains de bitume **P₁** à **P₅** et **P₉** à **P₁₃** ainsi obtenus sont placés dans des étuves à différentes températures et sous une charge de 3,65 kg (+/- 50 g) pour simuler l'empilement des pains les uns sur les autres, lors de leur transport et/ou leur stockage. En effet, on estime que 6 pains sont empilés verticalement sur

une palette lors du transport et/ou du stockage des pains de bitume. Dès lors, la charge de 3,65 kg (+/- 50 g) correspondant à la charge appliquée sur un bloc de 500 g équivaut environ à la charge appliquée sur un bloc de 25 kg dans une palette contenant 40 blocs et ayant une masse totale d'environ 1000 kg.

- 5 La formule mathématique permettant de calculer la charge pour un bloc de 25 kg au sein d'une palette de 40 blocs est $P = [(M \cdot g) / S] / n$
avec M étant la charge soit environ 1000 kg, g étant la constante gravitationnelle de $9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$, S étant la surface de la palette soit de $1,21 \text{ m}^2$ et n étant le nombre de bloc dans la palette soit 40.
- 10 Les blocs sont d'abord placés en étuve à une température de 40°C . Si aucun fluage n'est observé après un certain temps, au maximum après 3 semaines, de nouveaux pains sont moulés et placés à une température d'étuve de 50°C pendant au minimum 7 jours. Cette opération est répétée en augmentant la température de 10°C jusqu'à une température maximale de 80°C si aucun fluage n'est observé, ou jusqu'à la température où un fluage important des pains est observé si ladite température est inférieure à 80°C .
- 15 Le fluage se traduit visuellement par une déformation des pains et un écoulement du bitume.

Le tableau 4 ci-dessous répertorie les résultats de l'essai de fluage obtenus pour les différents pains de bitume.

Tableau 4

Pain de bitume	P₁ (témoin)	P₂ (témoin)	P₃	P₄	P₅ (témoin)	P₉	P₁₀	P₁₁	P₁₂	P₁₃	P₁₆
	Température de l'étuve (°C)										
40	+	+	+++	+++	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++
50	-	-	+++	+++	-	+++	+++	+++	+++	+++	+++
60	np*	np*	+++	+++	np*	+++	+++	+++	+++	+++	+++
70	np*	np*	+++	+++	np*	+++	+++	+++	+++	+++	+++
80	np*	np*	++	++	np*	++	+++	+++	+++	++	++

5 +++ : aucun fluage observé après 15 jours

++ : aucun fluage observé après 7 jours

+ : léger fluage observé après 3 jours

- : fluage important en moins de 2 heures

* np : non pertinent ; l'essai de fluage n'a pas été réalisé à cette température dans la mesure où le fluage est observé pour des températures inférieures.

10

Seuls les pains de bitume **P₃** et **P₄** ainsi que les pains de bitume **P₉**, à **P₁₃** et **P₁₆** selon la présente invention ne fluent pas dans les conditions de stockage et/ou de transport conventionnelles.

Essai de résistance au fluage

Cet essai est mis en œuvre afin d'évaluer la résistance à la déformation de chaque pain de bitume **P₁** à **P₅**, **P₇** et **P₈** obtenus respectivement à partir des bases bitumes **B₇** et **B₈** ainsi que **P₉** à **P₁₃**, **P₁₇** et **P₁₈** lorsque celui-ci est soumis à une charge et à une température de 50°C.

L'essai de résistance au fluage proprement dit est réalisé à l'aide d'un analyseur de texture commercialisé sous le nom LF Plus par la société LLOYD Instruments et équipé d'une enceinte thermique. Pour ce faire, on place une boîte métallique et cylindrique contenant une masse de 60 g de pain de bitume à l'intérieur de l'enceinte thermique réglée à une température de 50°C pendant 3 heures. Le piston de l'analyseur de texture est un cylindre de diamètre égal à 20 mm et de hauteur 60 mm. Le piston cylindrique est au départ placé au contact de la surface supérieure du pain de bitume. Ensuite, il se déplace verticalement vers le bas, à une vitesse constante de 1 mm/min, sur une distance calibrée de 10 mm de manière à exercer une force de compression sur la surface supérieure du pain de bitume. L'analyseur de texture mesure la force maximale de compression appliquée par le piston sur le pain de bitume à 50°C. La mesure de la force maximale de compression permet d'évaluer la capacité du pain de bitume à résister à la déformation. Ainsi, plus cette force est importante, meilleure sera la résistance à la déformation du pain de bitume.

Les résultats sont répertoriés dans le tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5

Pain de bitume	P₁ (témoin)	P₂ (témoin)	P₃	P₄	P₅ (témoin)	P₉	P₁₀	P₁₁
Force maximale de compression (N)	3,95	4,40	43,6	110,84	3,6	40,4	31,3	43,6
Pain de bitume	P₇ (témoin)	P₈ (témoin)	P₁₂	P₁₃	P₁₆	P₁₇	P₁₈	
Force maximale de compression (N)	1,9	4	139	73	40,4	21,5	19	

Bien que les valeurs du couple pénétrabilité **P₂₅** et TBA des pains de bitume **P₁** à **P₅**, **P₉** à **P₁₁** et **P₁₆** sont équivalentes, ces dernières se comportent différemment face à la déformation. Il en est de même pour les valeurs du couple pénétrabilité **P₂₅** et TBA des pains de bitume **P₁₂** et **P₁₃** par rapport aux pains de bitume témoin **P₇** et **P₈**. En effet, on estime qu'un pain de bitume

est suffisamment résistant au fluage lorsque la force maximale de compression est au moins égale à 15 N à 50°C. Cette valeur de la force maximale de compression équivaut à des conditions de transport et/ou de stockage des pains de bitume à des températures au moins égales à 50°C. Ainsi, les pains **P₃**, **P₄**, **P₉** à **P₁₁** selon l'invention sont particulièrement résistants au fluage comparativement aux pains de bitume témoins **P₁**, **P₂** et **P₅**. Il en est de même pour les pains de bitume **P₁₂** et **P₁₃**, qui sont particulièrement résistants par rapport aux pains de bitume témoin **P₇** et **P₈**. En outre, le pain **P₄** contenant l'hydrazide et le pain **P₁₁** sont remarquables dans la mesure où les forces maximales de compression sont respectivement environ 25 fois plus importante et environ 70 fois plus importante que celle appliquée respectivement aux pains de bitume témoins **P₁** ou **P₂** et **P₇** qui auront tendance à fluer lors de leur transport ou de leur stockage, notamment à des températures supérieures ou égales à 40°C, de préférence supérieures ou égales à 50°C, plus préférentiellement supérieures ou égales à 60°C.

De plus, les pains de bitume **P₁₇** et **P₁₈** sont résistants au fluage à des températures au moins égales à 50°C étant donné que leur force maximale de compression est supérieure à 15N, c'est-à-dire est respectivement de 21,5N et de 19N. Les forces de compressions des pains de bitume **P₁₇** et **P₁₈** sont au moins 5 fois supérieures à la force de compression du pain de bitume témoin **P₅**.

On observe que la dilution des pains de bitume concentrés **P₁₄** et **P₁₅** pour obtenir les pains de bitume **P₁₇** et **P₁₈** ne provoque pas de détérioration de la résistance au fluage desdits pains de bitumes. Les pains de bitume **P₁₇** et **P₁₈** obtenus par dilution de pain de bitume concentré présentent des résistances au fluage proches des pains de bitume obtenus directement, c'est-à-dire sans étape de dilution de pain de bitume concentré, tels que les pains de bitume **P₃** et **P₁₀**. Dès lors, les pains de bitume **P₁₇** et **P₁₈** obtenus par une voie dite « indirecte » (concentration puis dilution) ne fluent pas lors de leur transport ou de leur stockage, notamment à des températures supérieures ou égales à 40°C, de préférence supérieures ou égales à 50°C, plus préférentiellement supérieures ou égales à 60°C contrairement au pain de bitume témoin **P₅**.

Ainsi, les pains de bitume selon l'invention ne collent pas entre eux et gardent leur forme et leur consistance même à température ambiante élevée. Ainsi, le transport et/ou le stockage sont optimisés pour les pains de bitume selon l'invention, avec une manipulation facilitée, sécurisée et des pertes de bitume minimisées.

Etude des propriétés des enrobés bitumineux E₀ et E₃

Des enrobés E₀, E₃, E₅ et E₉ ont été préparés respectivement à partir des bitumes B₀, B₃, B₅ et B₉.

- 5 Les enrobés E₀, E₃, E₅ et E₉ comprennent respectivement 5,4% en masse de bitume B₀, B₃, B₅ et B₉ et 94,6% en masse de granulats, lesdits pourcentages étant calculés par rapport à la masse de l'enrobé bitumineux.

Les enrobés sont préparés par mélange des bitumes et des granulats à 165°C selon un procédé conventionnel.

- 10 Les propriétés des enrobés E₀, E₃, E₅ et E₉ mesurées ci-dessus sont consignées dans le tableau 6 suivant :

Tableau 6

Enrobé	E ₀	E ₃	E ₅	E ₉
Essai Duriez ⁽¹⁾				
Teneur en vides (%)	10,3	9,8	9,8	9,8
r (MPa)	8,7	10,9	7,6	9,0
R (MPa)	10,5	12,8	8,8	10,4
r/R (%)	83	85,3	86	87
Orniérage ⁽²⁾				
Teneur en vides (%)	6,6	6,8	7,0	6,8
Profondeur d'ornières à 30000 cycles (%)	3,5	3,6	6,0	3,7
Fissuration à basse température (TSRST) ⁽³⁾				
Température de fissuration (°C)	-24,6	-23,0	-27	-26,7
Contrainte à la fissuration (MPa)	4,38	4,20	4,55	4,4
Module à 15°C, 10 Hz, éprouvettes trapézoïdales ⁽⁴⁾				
Teneur en vide (%)	3,7	3,6	3,8	3,9
Module (MPa)	11700	11700	8800	9300
Fatigue à 10°C ⁽⁵⁾				
Teneur en vide (%)	4,0	3,8	3,7	3,9
ε _b µdef	124	135	140	130

⁽¹⁾ Essai de résistance au désenrobage à l'eau selon la norme NF EN 12697-12 (méthode B)

15 ⁽²⁾ Essai de résistance à l'orniérage selon la norme NF EN 12697-22

⁽³⁾ Essai de fissuration à basse température selon la norme NF EN 12697-46

⁽⁴⁾ Module des enrobés selon la norme NF EN 12697-26

⁽⁵⁾ Fatigue des enrobés selon la norme NF EN 12697-24

5 Les enrobés réalisés avec un bitume selon l'invention comme liant routier présentent des propriétés identiques comparativement aux enrobés de l'art antérieur **E₀** et **E₅**. L'ajout d'un ou plusieurs additifs selon l'invention dans un bitume n'affecte pas les propriétés des enrobés réalisés à partir de tel bitume.

10 Ainsi, pour chaque essai réalisé, les teneurs en vides sont comparables pour **E₀** et **E₃** ainsi que pour **E₅** et **E₉**, ce qui traduit une maniabilité équivalente. Cette observation est cohérente puisque les bitumes **B₀** et **B₃** ainsi que les bitumes **B₅** et **B₉** présentent des viscosités comparables entre 120°C et 160°C (cf. tableau 3). En outre, les valeurs de résistance r et R sont plus élevées pour les enrobés **E₃** et **E₉** que pour les enrobés **E₀** et **E₅**.

Les propriétés en module et fatigue de l'enrobé **E₃** et **E₉** sont très satisfaisantes comparativement respectivement aux enrobés **E₀** et **E₅**.

15

REVENDICATIONS

1. Procédé de transport et/ou de stockage de bitume routier à froid, ledit bitume étant transporté et/ou stocké sous forme de pain de bitume et comprenant au moins un additif chimique choisi parmi :
- 5
- un composé de formule générale (I) : $R^1-(COOH)_z$ dans laquelle R^1 est une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée comprenant de 4 à 68 atomes de carbone, de préférence de 4 à 54 atomes de carbone, plus préférentiellement de 4 à 36 atomes de carbone et z un entier variant de 1 à 4, de préférence de 2 à 4, et

10

 - un composé de formule générale (II) : $R-(NH)_nCONH-(X)_m-NHCO(NH)_n-R'$ dans laquelle:
 - R et R', identiques ou différents, contiennent une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, ayant de 1 à 22 atomes de carbone et comprenant éventuellement des hétéroatomes et/ou des cycles ayant de 3 à 12 atomes et/ou des hétérocycles ayant de 3 à 12 atomes;

15

 - X contient une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, ayant de 1 à 22 atomes de carbone et comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et/ou des cycles ayant de 3 à 12 atomes et/ou des hétérocycles ayant de 3 à 12 atomes;

20

 - n et m sont des entiers ayant indépendamment l'un de l'autre une valeur de 0 ou de 1.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit bitume routier est transporté et/ou stocké à une température inférieure à 100°C, de préférence à une température ambiante inférieure à 100°C.
- 25
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel ledit bitume routier est transporté et/ou stocké à une température comprise entre 20°C et 90°C, de préférence comprise entre 20°C et 80°C, plus préférentiellement comprise entre 40°C et 80°C, encore plus préférentiellement comprise entre 50°C et 70°C, encore plus préférentiellement comprise entre 40°C et 60°C.
- 30

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'additif chimique est un composé de formule générale (I) : $R^1-(COOH)_z$ dans laquelle R^1 est une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée comprenant de 4 à 68 atomes de carbone, de préférence de 4 à 54 atomes de carbone, plus préférentiellement de 4 à 36 atomes de carbone et z un entier variant de 1 à 4, de préférence de 2 à 4.
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel ledit composé est un diacide de formule générale $HOOC-C_wH_{2w}-COOH$ dans laquelle w est un entier variant de 4 à 22, de préférence de 4 à 12.
6. Procédé selon l'une des revendications 4 et 5, dans lequel ledit composé est un diacide choisi parmi le groupe constitué par l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide 1,2-dodécanedioïque et l'acide tétradécanedioïque.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'additif chimique est un composé de formule générale (II) : $R-(NH)_nCONH-(X)_m-NHCO(NH)_n-R'$ dans laquelle:
- R et R', identiques ou différents, contiennent une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, ayant de 1 à 22 atomes de carbone et comprenant éventuellement des hétéroatomes et/ou des cycles ayant de 3 à 12 atomes et/ou des hétérocycles ayant de 3 à 12 atomes;
 - X contient une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, ayant de 1 à 22 atomes de carbone et comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et/ou des cycles ayant de 3 à 12 atomes et/ou des hétérocycles ayant de 3 à 12 atomes;
 - n et m sont des entiers ayant indépendamment l'un de l'autre une valeur de 0 ou de 1.
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel ledit composé comprend un motif hydrazide quand n et m ont une valeur de 0.
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel lesdits groupements R et/ou R', identiques ou différents, comprennent un ou plusieurs cycles ou hétérocycles mono- ou

polycycliques aromatiques éventuellement substitués par une ou plusieurs fonctions hydroxyle et/ou une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées saturées, linéaires ou ramifiées, ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

- 5 **10.** Procédé selon la revendication 7, dans lequel ledit composé comprend deux motifs amide quand n a une valeur de 0 et m a une valeur de 1.
- 11.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, dans lequel lesdits groupements R et/ou R', identiques ou différents, comprennent une chaîne hydrocarbonée aliphatique de 4 à 22 atomes de carbone, notamment choisie parmi les
10 groupements C₄H₉, C₅H₁₁, C₉H₁₉, C₁₁H₂₃, C₁₂H₂₅, C₁₇H₃₅, C₁₈H₃₇, C₂₁H₄₃, C₂₂H₄₅.
- 12.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, dans lequel ledit groupement X comprend une chaîne hydrocarbonée aliphatique de 1 à 2 atomes de carbone.
15
- 13.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le bitume routier comprend de 0,1% à 5% en masse, de préférence de 0,5% à 4% en masse, plus préférentiellement de 0,5% à 2,5% en masse dudit additif chimique par rapport à la masse totale dudit bitume.
20
- 14.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, le bitume routier comprend de 5% à 30% en masse, de préférence de 6% à 28% en masse, plus préférentiellement de 7% à 26% en masse de l'additif chimique par rapport à la masse totale dudit bitume.
- 25 **15.** Procédé selon l'une quelconques des revendications 1 à 14, dans lequel le bitume routier comprend entre 0,05% et 15% en masse, de préférence entre 0,1% et 10% en masse, plus préférentiellement entre 0,5% et 6% en masse d'un adjuvant polymère oléfinique.
- 30 **16.** Utilisation de pains de bitume tels que décrits dans l'une quelconque des revendications 1 à 15 comme liant routier.
- 17.** Utilisation selon la revendication 16, pour la fabrication d'enrobés.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/067409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K5/09 C08K5/16
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	"Studies in Ancient Technology ED - Forbes; Robert J", 1 January 1993 (1993-01-01), STUDIES IN ANCIENT TECHNOLOGY (THIRD EDITION), E.J. BRILL, PAGE(S) 1 - 124, XP007922201, ISBN: 90-04-00621-4 the whole document	1-17
A	A. NISSENBAUM ET AL: "The floating asphalt blocks of the Dead Sea", PHYSICS AND CHEMISTRY OF THE EARTH, vol. 12, 1 January 1980 (1980-01-01), pages 157-161, XP055184901, ISSN: 0079-1946, DOI: 10.1016/0079-1946(79)90098-3 the whole document	1-17

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 8 September 2015	Date of mailing of the international search report 17/09/2015
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer olde Scheper, Bernd
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/067409

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Lucy Cramp ET AL: "Molecules from the past, Archaeology meets chemistry", Catalyst, 1 February 2010 (2010-02-01), pages 1-4, XP055074661, Retrieved from the Internet: URL: http://www.catalyststudent.org.uk/d1/d9a28a19d5607b9275ba9bd3c721270f7c0a2733/53-catalyst_20_3_444.pdf [retrieved on 2013-08-09]	1-15
A	-----	16,17
X	WO 2014/005935 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR]) 9 January 2014 (2014-01-09)	1-17
Y	the whole document	1-17
X	-----	
X	US 2 387 514 A (AUGUST HOLMES) 23 October 1945 (1945-10-23)	1-6, 13-17
Y	the whole document	1-6, 13-17
X	-----	
X	US 2013/041075 A1 (HARDERS SYLVIA [DE] ET AL) 14 February 2013 (2013-02-14)	1-17
Y	table 1 the whole document	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2015/067409

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014005935	A1	09-01-2014	CN 104603205 A
			EP 2867306 A1
			FR 2992653 A1
			US 2015183994 A1
			WO 2014005935 A1

US 2387514	A	23-10-1945	NONE

US 2013041075	A1	14-02-2013	CA 2793770 A1
			CN 102892838 A
			EP 2386606 A1
			EP 2787043 A1
			RU 2012145788 A
			US 2013041075 A1
			WO 2011135549 A1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2015/067409

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08K5/09 C08K5/16 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08K C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	"Studies in Ancient Technology ED - Forbes; Robert J", 1 janvier 1993 (1993-01-01), STUDIES IN ANCIENT TECHNOLOGY (THIRD EDITION), E.J. BRILL, PAGE(S) 1 - 124, XP007922201, ISBN: 90-04-00621-4 le document en entier	1-17
A	----- A. NISSENBAUM ET AL: "The floating asphalt blocks of the Dead Sea", PHYSICS AND CHEMISTRY OF THE EARTH, vol. 12, 1 janvier 1980 (1980-01-01), pages 157-161, XP055184901, ISSN: 0079-1946, DOI: 10.1016/0079-1946(79)90098-3 le document en entier ----- -/--	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 8 septembre 2015	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 17/09/2015	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé olde Scheper, Bernd	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	Lucy Cramp ET AL: "Molecules from the past, Archaeology meets chemistry", Catalyst, 1 février 2010 (2010-02-01), pages 1-4, XP055074661, Extrait de l'Internet: URL:http://www.catalyststudent.org.uk/d1/d9a28a19d5607b9275ba9bd3c721270f7c0a2733/53-catalyst_20_3_444.pdf [extrait le 2013-08-09]	1-15
A	-----	16,17
X	WO 2014/005935 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR]) 9 janvier 2014 (2014-01-09)	1-17
Y	le document en entier	1-17
X	US 2 387 514 A (AUGUST HOLMES) 23 octobre 1945 (1945-10-23)	1-6, 13-17
Y	le document en entier	1-6, 13-17
X	US 2013/041075 A1 (HARDERS SYLVIA [DE] ET AL) 14 février 2013 (2013-02-14)	1-17
Y	tableau 1 le document en entier	1-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/067409

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014005935	A1	CN 104603205 A	06-05-2015
		EP 2867306 A1	06-05-2015
		FR 2992653 A1	03-01-2014
		US 2015183994 A1	02-07-2015
		WO 2014005935 A1	09-01-2014

US 2387514	A	AUCUN	

US 2013041075	A1	CA 2793770 A1	03-11-2011
		CN 102892838 A	23-01-2013
		EP 2386606 A1	16-11-2011
		EP 2787043 A1	08-10-2014
		RU 2012145788 A	10-06-2014
		US 2013041075 A1	14-02-2013
		WO 2011135549 A1	03-11-2011
