(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
26 juin 2014 (26.06.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/096170 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 25/08 (2006.01) *C08K 5/103* (2006.01)
C08L 95/00 (2006.01) *C04B 24/08* (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01) *C04B 26/00* (2006.01)
C08K 5/18 (2006.01) *C04B 26/26* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/077343

(22) Date de dépôt international :
19 décembre 2013 (19.12.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1262481 20 décembre 2012 (20.12.2012) FR

(71) Déposant : **TOTAL MARKETING SERVICES** [FR/FR]; 24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs : **BARJON, Daniele**; 4 rue de la Grand-Terre, F-38370 Les Roches de Condrieu (FR). **NEUVILLE, Mathieu**; 22 rue Germain, F-69006 Lyon (FR). **RUOT, Carole**; 2bis chemin des Hauts de Celette, F-69540 Irigny (FR).

(74) Mandataire : **HIRSCH & ASSOCIES (Groupement 161)**; 58, Avenue Marceau, F-75008 Paris (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, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (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))*

WO 2014/096170 A1

(54) Title : CLEAR SYNTHETIC BINDER COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION DE LIANT SYNTHETIQUE CLAIR

(57) Abstract : A synthetic binder comprising at least one oil of vegetable origin H, at least one hydrocarbon resin R, at least one polymer and at least one antioxidant agent having improved cracking resistance. The invention also concerns an aqueous emulsion comprising at least one emulsifying agent and an aqueous phase in which said synthetic binder composition is dispersed. Use of this composition or this emulsion for producing layers and/or coatings for constructions, in particular in the field of road engineering and construction coatings.

(57) Abrégé : Composition de liant synthétique comprenant au moins une huile d'origine végétale H, au moins une résine hydrocarbonée R, au moins un polymère et au moins un agent antioxydant présentant des propriétés améliorées de résistance à la fissuration. L'invention concerne également une Emulsion aqueuse comprenant au moins un agent émulsifiant et une phase aqueuse dans laquelle est dispersée ladite composition de liant synthétique. Utilisation de cette composition ou de cette émulsion pour la fabrication de couches et/ou de revêtement de constructions, notamment dans le domaine des techniques routières et des revêtements de construction.

COMPOSITION DE LIANT SYNTHETIQUE CLAIR

DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention concerne une composition de liant synthétique comprenant au moins une huile d'origine végétale H, au moins une résine hydrocarbonée R, au moins un polymère et au moins un agent antioxydant présentant des propriétés améliorées de résistance à la fissuration.

L'invention concerne également une émulsion aqueuse comprenant au moins un agent émulsifiant et une phase aqueuse dans laquelle est dispersée ladite composition de liant synthétique qui comprenant au moins une huile d'origine végétale H, au moins une résine hydrocarbonée R, au moins un polymère et au moins un agent antioxydant.

L'invention concerne également un matériau pour la réalisation de couches et/ou de revêtement de construction comprenant au moins un mélange de granulats et de ladite composition de liant synthétique telle que décrite ci-dessus ou de ladite émulsion telle que décrite ci-dessus.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation de ladite composition de liant synthétique telle que définie ci-dessus et un procédé de préparation de ladite émulsion telle que définie ci-dessus.

L'invention concerne en outre l'utilisation de cette composition ou de cette émulsion pour la fabrication de couches et/ou de revêtement de constructions.

L'invention s'applique au domaine des techniques routières et des revêtements de construction.

ARRIERE PLAN-TECHNOLOGIQUE

Un liant bitumineux est une composition à base d'au moins un bitume. Le bitume est une substance composée d'un mélange d'hydrocarbures. Il est fabriqué à partir du pétrole brut, des schistes bitumineux, des huiles lourdes, des sables bitumineux, etc., obtenus notamment par distillation et désasphaltage de la fraction lourde issue de distillation. Le bitume est sous forme pâteuse ou solide est liquéfiable à chaud et adhère sur les supports sur lesquels on l'applique. Il est connu d'ajouter des additifs au bitume, tels que des agents de fluidification tel que le Greenflux SD ou des agents émulsifiants, de manière à en réguler certaines propriétés. Par exemple, et de manière non limitative, il est possible d'ajouter des additifs tels que des agents favorisant l'adhésion du liant au granulat et/ou des polymères et/ou des additifs visant à réguler la formation de mousse.

Toutefois, de tels liants bitumineux présentent un inconvénient majeur lorsqu'ils sont utilisés en construction routière : leur couleur, invariablement noire, est difficilement modifiable. Cette couleur noire est due à la présence de composés

d'asphaltènes dans le bitume. Les liants bitumineux classiques, en raison de la présence d'asphaltènes, sont donc difficilement colorables.

Or, les revêtements colorés sont de plus en plus utilisés car ils permettent entre autres, d'améliorer la sécurité des usagers de la route en identifiant clairement les voies spécifiques telles que les voies piétonnes, les pistes cyclables, les voies de bus. Ils permettent aussi de matérialiser certaines zones de danger comme les entrées d'agglomération ou les virages dangereux. Les revêtements colorés favorisent la visibilité en condition de faible luminosité, par exemple la nuit ou dans des sites particuliers tels que les tunnels. Enfin, ils permettent tout simplement d'améliorer l'aspect esthétique de la voirie urbaine et peuvent être utilisés pour les places publiques, les cours d'immeubles et d'écoles, les trottoirs, les rues piétonnes, les allées de jardins et de parcs, les aires de parking et de repos.

Par conséquent, pour toutes les applications précitées, la fabrication de revêtements colorés ne peut pas se faire avec des liants bitumineux classiques, car ces bitumes contiennent des composés asphaltènes qui sont à l'origine de la couleur noire du liant bitumineux. On préfère remplacer les compositions bitumineuses par compositions de bitumes synthétiques également appelé liants clairs de synthèse ou liants de synthèse qui ne contiennent pas d'asphaltènes et par conséquent peuvent être colorés.

Des liants dits de synthèse, également appelés liants clairs ou pigmentables ou encore bitumes synthétiques, clairs ou pigmentables, ont donc été développés. Ils permettent de changer à loisir la couleur du liant. Pour cela, il faut donc pouvoir disposer d'une base claire, le liant de synthèse, de couleur blanche, voire jaune ou beige clair, à laquelle il est alors possible d'ajouter tout type de granulats et/ou de pigments de nature organique ou minérale, afin d'obtenir la couleur voulue.

Ces liants éventuellement pigmentés peuvent alors être utilisés, en remplacement des liants bitumineux, dans toutes les applications de ces derniers, par exemple la construction routière.

Jusqu'à présent, les liants synthétiques ou les liants clairs sont fabriqués avec une base claire provenant de coupes de pétrole, donc à partir de matières premières d'origine non renouvelable, le pétrole étant une matière fossile.

Il a été développé récemment des liants synthétiques à base de matières premières d'origine renouvelable, c'est à dire des liants clairs comprenant au moins une huile d'origine végétale et/ou une résine d'origine végétale.

Le document FR2938547 décrit un liant synthétique clair comprenant au moins une huile d'origine végétale, au moins une résine d'origine pétrolière et au moins un polymère, la quantité d'huile d'origine végétale dans le liant est supérieure ou égale à 10% en masse et la quantité de polymère dans le liant est inférieure ou égale à 15% en masse.

Or, il a été observé que les couches de roulements fabriquées avec des enrobées à base de liants synthétiques obtenus à partir de matières d'origines végétales présentent des fissures au bout d'un certain temps d'utilisation. Actuellement, les liants synthétiques clairs obtenus à partir de matières premières d'origine renouvelable ont été retirés de la commercialisation à cause de ce principal inconvénient.

Le phénomène de fissuration des couches de roulements est un phénomène physique complexe dans lequel interviennent de nombreux facteurs dont notamment, les variations de températures diurnes et nocturnes, les variations de températures saisonnières, les sollicitations mécaniques dues aux charges de trafic routier (poids lourds, passage répété et continu de véhicules automobiles, la nature chimique de la composition bitumineuse ou du liant synthétique etc…).

Il n'existe donc pas à ce jour de solution pour éviter l'apparition de fissurations lorsqu'on utilise au moins un liant synthétique à base de matières premières d'origines renouvelables pour la fabrication de couches ou de revêtement de construction.

Le but de la présente invention est par conséquent de formuler une composition de liant synthétique comprenant des composants essentiellement obtenus à partir de matières premières d'origine renouvelable palliant au moins partiellement aux inconvénients précités.

En particulier, le but de la présente invention est de formuler une composition de liant synthétique comprenant des composants essentiellement obtenus à base de matières premières d'origine renouvelable, en particulier à partir de matières premières d'origine végétale, permettant d'obtenir des propriétés rhéologiques au moins équivalentes à celles d'un liant bitumineux et présentant une amélioration à la résistance à la fissuration.

Cette formulation permet d'obtenir une nouvelle composition de liant synthétique comprenant des composants essentiellement obtenus à partir de matières issues de ressources renouvelables, en particulier d'origine végétale, ayant toutes les qualités requises pour être employée en technique routière, en particulier des propriétés mécaniques et adhésives, mais aussi une bonne tenue au stockage, une amélioration de la résistance à la fissuration et les propriétés rhéologiques permettant d'améliorer la maniabilité des enrobés et par conséquent réduire les températures d'enrobage des enrobés à chaud. Cette réduction des températures peut atteindre 40°C.

Pour arriver à ces propriétés, il s'est avéré nécessaire d'ajouter au moins un composé antioxydant dans une composition de liant synthétique.

RESUME DE L'INVENTION

Plus particulièrement, l'invention se rapporte à une composition de liant synthétique obtenue en partie à partir de matières premières d'origine renouvelable, ladite composition permettant la fabrication d'enrobés ayant des propriétés mécaniques améliorées.

A cette fin, l'invention propose une composition de liant synthétique comprenant au moins une huile issue de matières premières d'origine renouvelable H, au moins une résine hydrocarbonée R, au moins un polymère et au moins un agent antioxydant.

Un objet de l'invention concerne une composition de liant synthétique consistant essentiellement en au moins une huile issue de matières premières d'origine renouvelable H, au moins une résine hydrocarbonée R, au moins un polymère et au moins un agent antioxydant,en particulier, une composition de liant synthétique dans laquelle la quantité de résine hydrocarbonée R est de 30% à 70% en masse par rapport à la masse totale de la composition de liant synthétique et la quantité de polymère est de 1% à 15% en masse par rapport à la masse totale de la composition de liant synthétique.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'une composition de liant synthétique telle que définie ci-dessus comprenant les étapes suivantes :

- (i) Mélange d'au moins une huile issue de matières premières d'origine renouvelable H et au moins un agent antioxydant à température ambiante puis chauffage dudit mélange à une température allant de 140°C à 200°C,
- (ii) ajout progressif d'au moins une résine hydrocarbonée R, mélange et maintien à une température allant de 140°C à 200°C,
- (iii) ajout d'au moins un polymère, mélange et maintien à une température allant de 140°C à 200°C,
- (iv) ajout éventuel d'au moins un agent favorisant l'adhésivité, mélange et maintien à une température de 140°C à 200°C.

Un autre objet de la présente invention concerne l'utilisation d'une composition de liant synthétique telle que définie ci-dessus ou l'utilisation d'une composition de liant synthétique susceptible d'être obtenue par le procédé défini ci-dessus pour la fabrication de couches et/ou revêtement de construction.

Un autre objet de la présente invention concerne l'utilisation d'une composition de liant synthétique telle que définie ci-dessus ou l'utilisation d'une composition de

liant synthétique susceptible d'être obtenue par le procédé tel que défini ci-dessus pour la fabrication de couches d'étanchéité et/ou d'ouvrage de génie civil.

Un autre objet de l'invention est une émulsion aqueuse comprenant au moins un agent émulsifiant et une phase aqueuse dans laquelle est dispersée la composition de liant synthétique telle que définie ci-dessus ou susceptible d'être obtenue par le procédé défini ci-dessus.

Un autre objet de la présente invention concerne un procédé de préparation d'une émulsion aqueuse comprenant une étape de dispersion, dans une phase aqueuse en présence d'un agent émulsifiant, de la composition de liant synthétique telle que définie ci-dessus ou susceptible d'être obtenue par le procédé défini ci-dessus.

Un autre objet de la présente invention concerne l'utilisation d'une émulsion telle que définie ci-dessus ou susceptible d'être obtenue par le procédé tel que défini ci-dessus pour la fabrication de couches et/ou revêtements de construction.

Un autre objet de la présente invention concerne un matériau pour la réalisation de couches et/ou revêtements de construction comprenant au moins un mélange :

- de granulats, et
- d'une composition de liant synthétique telle que définie ci-dessus ou susceptible d'être obtenu par le procédé tel que défini ci-dessus ou d'une émulsion aqueuse telle que définie ci-dessus ou susceptible d'être obtenue par le procédé tel que défini ci-dessus.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le matériau tel que défini ci-dessus comprend en outre des charges et éventuellement au moins un pigment.

Un autre objet de la présente invention concerne un asphalte coulé pour la réalisation de couches d'étanchéité et/ou d'ouvrage de génie civil comprenant au moins un mélange :

- de granulats fins tels que des granulats du type du sable, et
- d'une composition de liant synthétique telle que définie ci-dessus ou composition de liant synthétique susceptible d'être obtenue par le procédé tel que défini ci-dessus ou d'une émulsion aqueuse telle que définie ci-dessus ou d'une émulsion aqueuse susceptible d'être obtenue par le procédé tel que défini ci-dessus.

Selon certains modes de réalisation particuliers, les objets de l'invention présentent également une ou plusieurs caractéristiques énumérées ci-dessous:

- ✓ l'agent antioxydant est choisi parmi les composés aromatiques comprenant au moins une fonction alcool ou au moins une fonction amine et leurs combinaisons,
- ✓ l'agent antioxydant est choisi parmi les phénols stériquement encombrés, les esters de phénol stériquement encombrés, les phénols stériquement encombrés comprenant un pont thioéther, les diphénylamines,

les diphénylamines substituées par au moins un groupement alkyle en C1-C12, les N,N' dialkyle aryle diamines et leurs combinaisons,

✓ la quantité d'huile issue de matières premières d'origine renouvelable H est de 10% à 70% en masse par rapport à la masse totale de la composition de liant synthétique,

✓ la quantité d'agent antioxydant est de 0,1% à 7% en masse par rapport à la masse totale de la composition de liant synthétique,

✓ le rapport H/R entre les quantités en masse d'huile issue de matières premières d'origine renouvelable H et de résine hydrocarbonée R est : $0,1 \leq H / R \leq 5$,

✓ l'huile issue de matières premières d'origine renouvelable est une huile d'origine végétale H,

✓ l'huile issue de matières premières d'origine renouvelable est une huile d'origine végétale H choisie parmi les huiles de colza, de tournesol, de soja, de lin, d'olive, de palme, de ricin, de bois, de maïs, de courge, de pépins de raisin, de jojoba, de sésame, de noix, de noisette, d'amande, de karité, de macadamia, de coton, de luzerne, de seigle, de carthame, d'arachide, de coco et de coprah, et leurs mélanges.

✓ la résine hydrocarbonée R est choisie parmi les résines d'origine pétrolière hydrocarbonées issues de la copolymérisation de coupes pétrolières aromatiques, aliphatiques, cyclopentadiéniques et leurs mélanges,

✓ le polymère est choisi parmi le groupe formé par les élastomères, les plastomères et leurs mélanges,

✓ le polymère est choisi parmi les copolymères de styrène et de butadiène, les copolymères de styrène et d'isoprène, les terpolymères éthylène/propène/diène, les polychloroprènes, les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate de méthyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate de butyle, les terpolymères éthylène/acrylate de méthyle/méthacrylate de glycidyle, les terpolymères éthylène/acrylate de butyle/anhydride maléique, les polypropylènes atactiques, et leurs mélanges,

✓ la composition comprend en outre un agent favorisant l'adhésivité.

Par rapport aux compositions de liants synthétiques obtenues à partir de matières premières d'origine renouvelable de l'art antérieur, les compositions de liant synthétiques sont dotées de nombreux avantages:

- la composition de liant synthétique selon l'invention permet d'obtenir, après mélange avec des granulats, un enrobé plus résistant aux phénomènes de fissuration,

-la composition de liant synthétique selon l'invention limite le nombre de colmatages des couches de revêtement, donc limite les coûts d'entretien des couches de revêtement,

- la composition de liant synthétique selon l'invention améliore le confort et la sécurité routière,

- la composition selon l'invention améliore l'étanchéité des couches de revêtement, des couches d'assises,

- la composition selon l'invention améliore la tenue dans le temps de la couleur.

DESCRIPTION DETAILLEE

Par composition de liant au sens de la présente invention on entend une composition possédant les mêmes propriétés rhéologiques et mécaniques que les bitumes ou liants à base de bitumes qui sont généralement utilisés dans les applications routières. Une composition de liant permet l'adhésion de granulats à une surface ou support.

Par composition de liant synthétique ou composition de liant synthétique clair, on entend au sens de la présente invention une composition de liant dont le bitume a été substitué par une huile hydrocarbonée et une résine hydrocarbonée. La composition de liant synthétique présente les mêmes propriétés rhéologiques et mécaniques que les liants bitumineux. Dans une composition de liant synthétique, les asphaltènes peuvent être présents mais en très faible quantité et sont des impuretés contrairement aux liants à base de bitumes dans lesquels les asphaltènes sont un des constituant majeur. Etant donné que les compositions de liant synthétique sont généralement exemptes d'asphaltènes, elles ne sont pas caractérisées par une couleur noire mais par une couleur caramel. On parle donc de composition de liant synthétique clair par opposition aux liants à base de bitume qui sont noirs. Généralement, la couleur des liants synthétiques clairs est mesurée selon la norme ASTM D H4 est inférieure à 7.

Dans la suite de la description, par « matières premières d'origine naturelle renouvelable » ou par « matières premières renouvelables », on entend au sens de la présente invention, une matière première renouvelable qui est une ressource naturelle, animale ou végétale, dont le stock peut se reconstituer sur une période courte à l'échelle humaine.

Les matières premières renouvelables contiennent du carbone 14 noté ^{14}C, contrairement aux matières issues de matières fossiles, notamment issues du pétrole. Par conséquent, la présence de carbone 14 dans une matière, et ce quelle qu'en soit la quantité, donne une indication sur l'origine des molécules la constituant, à savoir qu'elles sont bio-sourcées, c'est-à-dire qu'elles proviennent de matières premières

renouvelables et non de matériaux fossiles. Cette quantité en masse de carbone organique bio-sourcé, i.e. issu de matières premières renouvelables par rapport à la masse totale de carbone peut être mesurée par détermination de la teneur en carbone 14 selon l'une des méthodes décrites dans la norme ASTM D6866-06 (Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis). Cette norme ASTM D6866-06 comporte trois méthodes de mesure de carbone organique issu de matières premières renouvelables (biobased carbon en anglais). Cette norme peut être utilisée comme test pour identifier l'origine des matières premières.

Huile issue de matières premières d'origine renouvelable H :

Comme indiqué précédemment, la composition de liant synthétique selon l'invention comprend au moins une huile issue de matières premières d'origine renouvelable H.

Les huiles issues de matières premières d'origine renouvelable H sont des agents plastifiants pour la composition de liant synthétique. Elles permettent de fluidifier la composition de liant synthétique, de réduire sa viscosité, d'améliorer sa maniabilité et ses propriétés mécaniques.

Par huile issue de matières premières d'origine renouvelable, on entend au sens de la présente invention des huiles d'origine animale ou végétale, saturées ou insaturées.

Les huiles issues de ressources renouvelables sont des huiles brutes ou raffinées, obtenues par trituration de graines, noyaux de fruits de végétaux, en particulier les plantes oléagineuses, telles que, de manière non limitative, l'huile de lin, l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile de lin, l'huile d'olive, l'huile de palme, l'huile de ricin, l'huile de bois, l'huile de maïs, l'huile de courge, l'huile de pépins de raisin, l'huile de jojoba, l'huile de sésame, l'huile de noix, l'huile de noisette, l'huile d'amande, l'huile de karité, l'huile de macadamia, l'huile de coton, l'huile de luzerne, l'huile de seigle, l'huile de carthame, l'huile d'arachide, l'huile de coco, l'huile de coprah, l'huile de tall et l'huile d'argan et leurs mélanges.

Les huiles de tall peuvent comprendre des acides gras et résiniques obtenus par distillation du Tall-Oil. Les huiles issues de ressources renouvelables peuvent aussi être des huiles brutes ou raffinées obtenues à partir de graisses animales en particulier l'huile ou graisse de suif.

Plus particulièrement, une huile issue de matières premières d'origine renouvelable H est une huile d'origine végétale.

De préférence, l'huile d'origine végétale est sélectionnée parmi le groupe formé par l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile de lin, l'huile de coco, l'huile de soja et leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation de l'invention, l'huile d'origine végétale est une huile de colza, une huile de tournesol, une huile de soja, un mélange d'huile de colza et d'huile de soja, un mélange d'huile de colza et d'huile de tournesol, un mélange d'huile de tournesol et d'huile de soja et un mélanges d'huile de colza, d'huile tournesol et d'huile soja.

Les huiles d'origine végétale selon l'invention comprennent des triesters d'acides gras (comme par exemple les triglycérides d'acides gras), des diesters d'acides gras, des monoesters d'acides gras, des acides gras sous forme libre (non estérifiés) et leurs mélanges.

Les huiles d'origine végétale selon l'invention, comprennent, de préférence, une quantité majoritaire de triesters d'acides gras, notamment des triglycérides d'acides gras.

Plus particulièrement, l'huile d'origine végétale selon l'invention comprend plus de 90% en masse de triesters d'acides gras, par rapport à la masse totale d'huile d'origine végétale, préférentiellement plus de 95%.

Les acides gras des huiles d'origine végétale selon l'invention, sont des acides gras saturés, mono-insaturés, poly-insaturés ou un mélange d'acides gras saturés, mono-insaturés et poly-insaturés.

Les acides gras des huiles d'origine végétale selon l'invention sont des acides gras comprenant de 14 à 24 atomes de carbone, de préférence de 16 à 22 atomes de carbone, les acides gras comprenant 18 atomes de carbone étant les acides gras majoritaires dans l'huile. Par "majoritaire dans l'huile", on entendant au sens de la présente invention une quantité d'acides gras comprenant 18 atomes de carbone supérieure à 55% en masse par rapport à la masse totale de l'huile d'origine végétale.

De préférence, la quantité d'acides gras comprenant 18 atomes de carbone est comprise entre 40 et 95% en masse, par rapport à la masse totale de l'huile d'origine végétale, de préférence entre 50 et 95%, plus préférentiellement entre 60 et 90%.

De préférence, la quantité d'acides gras comprenant 18 atomes de carbone sans insaturation (C18:0) est comprise entre 1 et 5% en masse, par rapport à la masse totale de l'huile d'origine végétale. De préférence, la quantité d'acides gras comprenant 18 atomes de carbone et une insaturation (C18:1) est comprise entre 10 et 30% en masse, par rapport à la masse totale de l'huile d'origine végétale. De préférence, la quantité d'acides gras comprenant 18 atomes de carbone et deux insaturations (C18:2) est comprise entre 40 et 60% en masse, par rapport à la masse totale de l'huile d'origine végétale. De préférence, la quantité d'acides gras

comprenant 18 atomes de carbone et trois insaturations (C18:3) est comprise entre 5 et 15% en masse, par rapport à la masse totale de l'huile d'origine végétale.

De préférence, l'huile d'origine végétale est choisie parmi les huiles acides, c'est-à-dire des huiles dont l'indice d'acidité est élevé. De préférence, l'indice d'acidité des huiles mesuré selon la méthode ASTM D664 (American Society for Testing and Materials) est compris entre 50 et 300 mg KOH/g, de préférence entre 80 et 200, plus préférentiellement entre 100 et 150.

De préférence, l'huile d'origine végétale est choisie parmi les huiles ayant une viscosité dynamique à 25°C comprise entre 50 et 500 mPa.s, de préférence entre 80 et 300 mPa.s, plus préférentiellement entre 100 et 200 mPa.s. mesurée selon la norme NF EN 13702. De préférence, l'huile d'origine végétale est choisie parmi les huiles ayant une viscosité dynamique à 50°C comprise entre 10 et 200 mPa.s, de préférence entre 20 et 100 mPa.s, plus préférentiellement entre 30 et 80 mPa.s.

De préférence, l'huile d'origine végétale est choisie parmi les huiles dont l'indice d'iode est de 20 à 200 mg I_2/100 g, de préférence de 80 à 170 mg I_2/100 g, plus préférentiellement de 100 à 150 mg I_2/100 g. L'indice d'iode est mesuré selon la norme NEN 6341

Comme indiqué ci-dessus, les huiles d'origine végétale peuvent être des huiles brutes, des huiles semi raffinées, des huiles raffinées, des co-produits des huiles semi raffinées et/ou des co-produits des huiles raffinées, et leurs mélanges Par co-produits des huiles semi raffinées et/ou co-produits des huiles raffinées, on entend des produits obtenus en même temps que les dites huiles au cours de leur processus de raffinage, par exemple le phosphate de sodium et les pigments de couleur. On préfère les huiles semi raffinées, les huiles raffinées et leurs co-produits, qui sont plus clairs et permettent de colorer plus facilement la composition de liant synthétique clair. Les huiles semi raffinées, les huiles raffinées et leurs co-produits subissent un raffinage chimique ou physique. Dans le raffinage chimique, les huiles sont démucilaginées, neutralisées, lavées, séchées, décolorées, filtrées et désodorisées. Dans le raffinage physique, les huiles sont démucilaginées, décolorées, filtrées et désodorisées. Les huiles semi raffinées, les huiles raffinées et leurs co-produits subissent une partie ou l'ensemble des traitements ci-dessus. Les huiles d'origine végétale peuvent également être modifiées par des réactions chimiques, comme des réactions d'estérification ou d'hydrogénation.

De préférence, le liant synthétique clair selon l'invention comprend de 10% à 70% en masse d'huile issue de matières premières d'origine renouvelable H, notamment une huile d'origine végétale, par rapport à la masse de liant synthétique clair, de préférence de 20 à 60% en masse, plus préférentiellement de 30% à 60%, encore plus préférentiellement de 30% à 50% en masse. Avantageusement, ces

quantités d'huile issue de matières premières d'origine renouvelable, notamment d'huile d'origine végétale, permettent au liant synthétique clair d'être suffisamment fluide.

Les huiles issue de matières premières d'origine renouvelable H, notamment les huiles d'origine végétale, sont par exemple disponibles auprès des fournisseurs Parchem, ICIS ou Cargill.

Dans un mode de réalisation selon l'invention, la composition de liant synthétique peut comprendre, en plus d'une huile issue de matières premières d'origine renouvelable H, une quantité négligeable d'huile d'origine pétrolière.

Par huile d'origine pétrolière on entend au sens de la présente invention, une huile issue d'au moins une fraction provenant du raffinage du pétrole brut. Par quantité négligeable au sens de la présente invention, on entend une quantité inférieure à 10%, en masse par rapport à la masse totale de la composition de liant synthétique, de préférence inférieure à 5%, plus préférentiellement inférieure à 2%, encore plus préférentiellement inférieure à 1%.

De préférence, la composition de liant synthétique selon l'invention est exempte d'huile d'origine pétrolière.

Résine hydrocarbonée R :

Comme indiqué précédemment, la composition de liant synthétique selon l'invention comprend au moins une résine hydrocarbonée R.

Par résine hydrocarbonée R au sens de la présente invention, on entend une résine d'origine naturelle ou d'origine synthétique. Les résines agissent comme agents structurants dans la composition de liant synthétique selon l'invention. Elles apportent à la composition de la consistance c'est-à-dire qu'elles augmentent sa température Bille et Anneau et diminuent sa pénétrabilité.

Par résine synthétique, on entend une résine hydrocarbonée d'origine fossile, donc issue des produits de raffinage du pétrole. Les résines synthétiques sont choisies parmi les co/homo-polymères de faible poids moléculaire (typiquement entre 300g/mol et 10 000 g/mol, de polydispersité supérieure à 1 et dont la température de transition vitreuse est comprise entre 30°C et 100°C. La masse moléculaire peut par exemple être mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (CES) ou chromatographie à perméation de gel (GPC) La température de transition vitreuse est classiquement mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).Les résines synthétiques sont obtenues à partir de pétrole brut, en particulier à partir de coupes pétrolières issues de la distillation du pétrole brut. Les coupes pétrolières utilisables, sont des coupes pétrolières légères, issues de la coupe dite « naphta », dont le point d'ébullition est compris entre 60°C et 200°C. Ces coupes pétrolières peuvent être des

coupes pétrolières aromatiques, des coupes pétrolières aliphatiques ou des coupes pétrolières cyclopentadiéniques. Ces coupes pétrolières, après distillation du pétrole brut, sont craquées et séparées pour conduire à différents monomères qui seront ensuite polymérisés pour donner les résines dites résines synthétiques. Les coupes pétrolières aromatiques donnent en majorité des monomères aromatiques alors que les coupes pétrolières aliphatiques donnent en majorité des monomères aliphatiques.

Les résines synthétiques peuvent être classifiées suivant le type de monomères qu'elles comprennent :

- les monomères aliphatiques tels que l'isoamylène, l'isoprène, le pipérylène,
- les monomères aromatiques tels que le styrène, l'α-méthylstyrène, le vinyltoluène, l'indène, le coumarone, le méthylindène, les monomères dicyclopentadiène ou les monomères terpéniques.

Ces différents monomères sont combinés entre eux pour donner différents types de résines comme par exemple des résines indéniques, issues de la polymérisation de monomères indène et de monomères choisis parmi le styrène, le méthylstyrène, le méthylindène et leurs mélanges. Parmi les résines indéniques, on préfère les résines indène/styrène, issues de la polymérisation de monomères indène et de monomères styrène.

Après polymérisation, les résines synthétiques peuvent être modifiées (par exemple avec du phénol ou de l'anhydride maléique) ou subir des traitements chimiques tels qu'une hydrogénation par exemple.

Dans un mode de réalisation, la résine synthétique selon l'invention est une résine tackifiante. Dans un mode de réalisation de l'invention, la résine synthétique est une résine issue de la copolymérisation de coupes pétrolières aromatiques comprenant majoritairement des monomères aromatiques, préférentiellement en C7-C9.

Les résines hydrocarbonées conformes à l'invention sont choisies parmi les polymères qui peuvent être classifiés, selon le type de monomère qu'elles comprennent, en : résines hydrocarbonées indéniques telles que les résines issues de la polymérisation en proportion majoritaire de monomère indène et en proportion minoritaire de monomère choisi parmi le styrène, le méthylindène, le méthylstyrène et leurs mélanges. Ces résines pouvant éventuellement être hydrogénées. Ces résines peuvent présenter un poids moléculaire allant de 290 à 1150 g/mol. Comme exemples de résines indéniques, on peut citer celles commercialisées sous la référence NORSOLENE S95, NORSOLENE S105, NORSOLENE S115, NORSOLENE S125, NORSOLENE S135, NORSOLENE S145, NORSOLENE S155, par la société Cray Valley, la PICCO A140 commercialisée par la société

Kayser & Mac Kay, la Nevchem LN140 et Nevires HR145 commercialisées par la société Rütgers ou les copolymères indène/méthylstyrène/styrène hydrogéné commercialisées sous la dénomination REGALITE par la société Eastman Chemical, en particulier, REGALITE C6100, REGALITE C6100L, REGALITE R1090, REGALITE R1100, REGALITE R7100, REGALITE R9100, REGALITE S1100, REGALITE S5100, REGALITE S7125, REGALITE R1125

Avantageusement, les résines synthétiques utilisées dans la composition selon l'invention ont un point de ramollissement mesuré selon la norme ISO 4625 compris entre 90°C et 220°C, de préférence entre 110°C et 200°C, plus préférentiellement entre 130°C et 180°C, encore plus préférentiellement entre 130°C et 150°C.

Avantageusement, les résines synthétiques utilisées dans la composition selon l'invention ont une viscosité Brookfield mesurée à 160°C selon la norme NF EN 13702 comprise entre 15 000 Pa.s et 200 000 Pa.s, de préférence entre 30 000 Pa.s et 150 000 Pa.s, plus préférentiellement entre 50 000 Pa.s et 90 000 Pa.s.

Avantageusement, les résines synthétiques utilisées dans la composition selon l'invention ont une viscosité Brookfield mesurée à 200°C selon la norme NF EN 13702, comprise entre 600 mPa.s et 4000 mPa.s, de préférence entre 1200 mPa.s et 3000 mPa.s, plus préférentiellement entre 2000 mPa.s et 2500 mPa.s.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition de liant synthétique selon l'invention comprend de 15 à 75% en masse de résine hydrocarbonée R, par rapport à la masse totale de la composition de liant synthétique, de préférence de 30 à 70% en masse, plus préférentiellement de 40 à 65% en masse.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le rapport entre les quantités en masse d'huile issue de matières premières d'origine renouvelable H, notamment d'huile d'origine végétale, et de résine hydrocarbonée R est de $0,1 \leq H/R \leq 5$, de préférence de $0,2 \leq H/R \leq 3$, plus préférentiellement de $0,2 \leq H/R \leq 2$. Avantageusement, ces rapports entre l'huile issue de matières premières d'origine renouvelable H, notamment l'huile d'origine végétale, et la résine hydrocarbonée permettent d'obtenir un liant synthétique clair ayant un bon compromis entre consistance et viscosité.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition de liant synthétique selon l'invention comprend une quantité négligeable de résine d'origine naturelle. Par quantité négligeable au sens de la présente invention, on entend une quantité inférieure à 10%, en masse par rapport à la masse totale de la composition de liant synthétique, de préférence inférieure à 5%, plus préférentiellement inférieure à 2%, encore plus préférentiellement inférieure à 1%.

Par résine naturelle, on entend une résine obtenue à partir de matières premières d'origine renouvelable. Une résine naturelle peut être une résine d'origine

végétale. Les résines végétales sont des substances naturelles secrétées par certains végétaux. Elles peuvent être utilisées telles quelles après leur récolte (on parle alors de résines de récoltes) ou être transformées chimiquement (on parle alors de résines naturelles modifiées).

Parmi les résines de récolte, on trouve les résines accroïdes, le dammar, les colophanes naturelles, les colophanes modifiées, les esters de colophane et les résinâtes métalliques. Parmi les colophanes naturelles, on peut citer les colophanes de gemme, les colophanes de bois, en particulier de pin, et leurs mélanges.

Parmi les colophanes modifiées, on peut citer les colophanes hydrogénées, les colophanes dismutées, les colophanes polymérisées et/ou les colophanes maléisées et leurs mélanges. Parmi les esters de colophanes, on peut citer les esters méthyliques de colophanes naturelles, les esters méthyliques de colophanes hydrogénées, les esters du glycérol et de colophanes naturelles, les esters du glycérol et de colophanes hydrogénées, les esters du glycérol et de colophanes dismutées, les esters du glycérol et de colophanes polymérisées, les esters du glycérol et de colophanes maléisées, les esters du pentaérythritol et de colophanes naturelles et les esters du pentaérythritol et de colophanes hydrogénées. Ces esters de colophanes peuvent être pris seuls ou en mélange et provenir de colophanes ayant subi un ou plusieurs traitement de dismutation, polymérisation et/ou maléisation.

Pour plus d'informations quant aux résines naturelles et naturelles modifiées, on peut se reporter à l'article K340 de Bernard DELMOND, " Résines naturelles ", Techniques de l'Ingénieur, traité " Constantes physico-chimiques ".

Avantageusement, les résines naturelles utilisées dans les compositions selon l'l'invention ont une température de ramollissement mesurée selon la norme ISO 4625 comprise entre 90°C et 220°C, de préférence entre 110°C et 200°C, plus préférentiellement entre 130°C et 180°C, encore plus préférentiellement entre 130°C et 150°C

Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition de liant synthétique selon l'invention est exempte de résine d'origine végétale.

Polymère :

La composition de liant synthétique selon l'invention comprend au moins un polymère ou un mélange de polymères. Ces polymères sont aussi des agents structurants. Ils confèrent à la composition de liant synthétique selon l'invention des propriétés mécaniques et dynamiques notamment de bonnes propriétés de viscoélasticité.

Les polymères utilisables selon l'invention, sont des élastomères, des plastomères et un mélange d'élastomères et de plastomères.

A titre d'exemples de polymères pour la composition de liant synthétique selon l'invention on peut citer, de manière indicative et non limitative, les copolymères statistiques ou séquencés de styrène et de butadiène, linéaire ou en étoile (SBR, SBS) ou de styrène et d'isoprène (SIS), les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), les copolymères d'éthylène et d'acrylate de méthyle (EMA), les copolymères d'éthylène et d'acrylate de butyle (EBA), les copolymères d'éthylène et d'anhydride maléique, les copolymères d'éthylène et de métacrylate de glycidyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate de glycidyle, les copolymères d'éthylène et de propène, les terpolymères éthylène/propène/diène (EPDM), les terpolymères acrylonitrile/butadiène/styrène (ABS), les terpolymères éthylène/acrylate d'alkyle ou méthacrylate d'alkyle/acrylate de glycidyle ou méthacrylate de glycidyle (comme par exemple les terpolymères éthylène/acrylate de méthyle/méthacrylate de glycidyle), les terpolymères éthylène /acrylate d'alkyle ou méthacrylate d'alkyle/anhydride maléique (comme par exemple les terpolymères éthylène/acrylate de butyle/anhydride maléique), les homopolymères et copolymères oléfiniques d'éthylène (ou de propylène, ou de butylène), les polyisobutylènes, les polybutadiènes (PB), les polyisoprènes (PI), les polychlorures de vinyle, les poudrettes de caoutchouc, les caoutchoucs butyle, les polyacrylates, les polymétacrylates, les polychloroprènes, les polynorbornènes, les polybutènes, les polyisobutènes, les polyéthylènes (PE), les polypropylènes (PP), les polypropylènes atactiques (APP) ou encore tout polymère utilisé pour la modification des bitumes ainsi que leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition de liant synthétique comprend de 1 à 15% en masse de polymère, par rapport à la masse totale de la composition de liant synthétique, de préférence de 1 à 5% en masse, plus préférentiellement de 2 à 5% en masse.

Les polymères préférés sont les copolymères de styrène et de butadiène, les copolymères de styrène et d'isoprène, les terpolymères éthylène/propène/diène, les polychloroprènes, les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate de méthyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate de butyle, les terpolymères éthylène/acrylate de méthyle/méthacrylate de glycidyle, les terpolymères éthylène/acrylate de butyle/anhydride maléique, les polypropylènes atactiques et leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation de l'invention, les polymères préférés sont les copolymères de styrène et de butadiène et les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle et leurs mélanges.

Dans un autre mode de réalisation, le polymère est un mélange de polymères, de préférence un mélange d'un élastomère E et d'un plastomère PL (mélange

élastomère-plastomère E-PL). Lorsqu'un mélange élastomère-plastomère E-PL est utilisé, le rapport entre les quantités en masse d'élastomère E et de plastomère PL (E/PL) est le suivant: $0,25 \leq E/PL \leq 12$, de préférence entre $0,4 \leq E/PL \leq 5$, de manière encore plus préféré E/PL=1,5.

De préférence, le mélange élastomère-plastomère E-PL est un mélange d'au moins un copolymère styrène/butadiène (élastomère E) et d'au moins un copolymère éthylène/acétate de vinyle (plastomère PL). De préférence, le rapport entre les quantités en masse de copolymères styrène/ butadiène E et de copolymères éthylène/acétate de vinyle PL (E/PL) est le suivant: $0,25 \leq E/PL \leq 3$, de préférence entre $0,4 \leq E/PL \leq 2$, de manière encore plus préféré E/PL=1,5.

De manière avantageuse, l'utilisation d'un mélange élastomère (par exemple avec un copolymère de styrène/butadiène) et plastomère (par exemple avec un copolymère éthylène/acétate de vinyle) permet d'obtenir à la fois de bonnes propriétés élastiques (grâce à l'élastomère) sans augmenter trop fortement la viscosité (grâce au plastomère).

Dans un autre mode de réalisation, le polymère est un élastomère et plus particulièrement un copolymère de styrène/butadiène. Dans ce mode de réalisation, on peut avantageusement réticuler le copolymère de styrène/butadiène avec un agent de réticulation, par exemple le soufre et en présence ou non d'accélérateurs de vulcanisation. Selon une caractéristique avantageuse, le polymère peut être un polymère réticulé.

Les proportions d'huile d'origine végétale, de résines hydrocarbonées et de polymères dans la composition de liant synthétique sont ajustées pour obtenir un bon compromis entre viscosité, consistance et élasticité.

Il est à noter que les huiles d'origine végétale, les résines hydrocarbonées et les polymères sélectionnés sont compatibles entre eux. Les compositions de liant synthétiques selon l'invention sont homogènes et stables au stockage.

Comme indiqué précédemment, la composition de liant synthétique selon l'invention comprend au moins un agent antioxydant.

Par agent antioxydant au sens de la présente invention, on entend un composé isolé ou un mélange de composés, le composé pouvant être d'origine synthétique (issue de la chimie) ou issue de produits naturels.

Avantageusement, l'agent antioxydant est choisi parmi les composés aromatiques comprenant au moins une fonction alcool ou au moins une fonction amine et leurs combinaisons.

Dans un mode de réalisation, l'agent antioxydant est choisi parmi les phénols stériquement encombrés, les esters de phénol stériquement encombrés et les phénols stériquement encombrés comprenant un pont thioéther, les diphénylamines, les

diphénylamines substituées par au moins un groupement alkyle en C1-C12, les N,N' dialkyle aryle diamines et leurs combinaisons.

Par phénol stériquement encombré, on entend au sens de la présente invention un composé comprenant un groupement phénol dont au moins un carbone vicinal du carbone portant la fonction alcool est substitué par au moins un groupement alkyle en C1-C10, de préférence un groupement alkyle en C1-C6, de préférence, un groupement alkyle en C4, de préférence par le groupement ter-butyle.

De manière préférée, l'agent antioxydant est un composé comprenant un groupement phénol dont au moins chaque carbone vicinal du carbone portant la fonction alcool est substitué par au moins un groupement alkyle en C1-C10, de préférence un groupement alkyle en C1-C6, de préférence, un groupement alkyle en C4, de préférence par le groupement ter-butyle.

Comme agent antioxydant au moins un groupement phénol stériquement encombré, on peut citer à titre d'exemple: le 4 4,4'-méthylènebis(2,6-di-t-butylphénol), 4,4'-bis(2,6-di-t-butylphénol), 4,4'-bis(2-méthyl-6-t-butylphénol), 2,2'-méthylènebis(4-éthyl-6-t-butylphénol), 2,2'-méthylènebis(4-méthyl-6-t-butylphénol), 4,4'-butylidènebis(3-méthyl-6-t-butylphénol), 4,4'-isopropylidènebis(2,6-di-t-butylphénol), 2,2'-méthylènebis(4-methyl-6-nonylphénol), 2,2'-isobutylidènebis(4,6-dimethylphénol), 2,2'-méthylènebis(4-méthyl-6-cyclohexylphénol), 2,6-di-t-butyl-4-méthylphénol, 2,6-di-t-butyl-4-éthylphénol, 2,4-diméthyl-6-t-butylphénol, 2,6-di-t-amyl-p-cresol, 2,6-di-t-butyl-4-(N,N'-diméthylaminométhylphénol), 4,4'-thiobis(2-méthyl-6-t-butylphénol), 4,4'-thiobis(3-méthyl-6-t-butylphénol), 2,2'-thiobis(4-méthyl-6-t-butylphénol), bis(3-méthyl-4-hydroxy-5-t-butylbenzyl)sulfide, bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfide, n-octadecyl-3-(4-hydroxy-3,5-di-t-butylphényl)propionate, 2,2'-thio[diéthyl-bis-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate] et bis[3-(3,5-di-ter-butyl-4-hydroxyphényl)propionate] de thioéthylène.

Des exemples de d'agents antioxydant comprenant au moins un groupement phénol stériquement encombré utilisables dans les compositions de l'invention sont commercialisés par la société Ciba (actuellement faisant partie de BASF) sous le nom de marque Irganox, notamment Irganox®1098, Irganox®1076, Irganox®1010, Irganox®245, Irganox®259, Irganox®1035, Irganox®3114, Irganox®312.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, l'agent antioxydant est choisi parmi les diphénylamines, les diphénylamines substituées par au moins un groupement alkyle en C1-C12, les N,N' dialkyle aryle diamines et leurs combinaisons.

Parmi ces composés, on peut citer N-phenyl-l-naphthalenamine, N-phenylbenzenamine produits de réaction avec le 2,4,4-triméthylpentène; phenothiazine; dibenzo-l,4,thiazine; 1,2- dihydroquinoline; poly(2,2,4-trimethyl-l,2-dihydroquinoline); et 6,6'-di-tert-butyl-2,2'- methylendi-p-cresol, la N,N',octyl-butyl

diphenylamine. Ces produits sont également commercialisés par la société Ciba sous le nom de marque Irganox.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition de liant synthétique selon l'invention comprend de 0,1% à 7% en masse d'agent antioxydant par rapport à la masse totale du liant synthétique, de préférence de 0,2 à 5%.

Autres additifs:

La composition de liant synthétique selon l'invention peut en outre comprendre au moins un agent colorant. Dans cette forme de réalisation de l'invention, les agents colorants sont incorporés dans la composition de liant synthétique de façon à pouvoir être utilisé pour produire des surfaces colorées.

Par agent colorant, on entend au sens de la présente invention un composant choisi parmi le groupe formé par un pigment minéral, un colorant organique et leurs mélanges.

Les pigments sont sélectionnés suivant la teinte, la couleur, qu'on veut donner aux revêtements.

Parmi les pigments minéraux, on peut choisir des oxydes métalliques tels que des oxydes de fer, des oxydes de chrome, des oxydes de cobalt, des oxydes de titane pour obtenir les couleurs rouge, jaune, gris, vert, bleu ou blanc.

Les agents colorants peuvent être ajoutés, indifféremment dans la composition de liant synthétique selon l'invention, ou bien dans l'enrobé comprenant la composition de liant synthétique selon l'invention ou dans la composition de liant synthétique émulsionnée selon l'invention.

Avantageusement, la composition de liant selon l'invention peut comprendre en outre au moins agent favorisant l'adhésivité.

Par agent favorisant l'adhésivité, on entendant au sens de la présente invention tout composé capable d'améliorer la résistance qu'offre le collage entre deux matériaux au décollement, lorsque ces deux matériaux sont en présence d'eau.

Les agents qui favorisent l'adhésivité sont choisis parmi le groupe formé par les alkyl-polyamines tels que les alkyl amido-polyamines ou les alkyl imidazo-polyamines. Les agents qui favorisent l'adhésivité sont ajoutés à la composition de liant synthétique dans la composition de liant synthétique émulsionnée. Lorsqu'ils sont présents, les agents favorisant l'adhésivité représentent une quantité en masse comprise entre 0,1% et 1% en masse, par rapport à la masse totale de la composition de liant synthétique, de préférence entre 0,1% et 0,5% en masse.

Caractéristiques physico-mécaniques de la composition de liant synthétique selon l'invention:

Avantageusement, la composition de liant synthétique selon l'invention a une pénétrabilité à 25°C, mesurée selon la norme NF EN 1426, comprise entre 10 et 300 1/10 mm, de préférence entre 30 et 200 1/10 mm, plus préférentiellement entre 50 et 160 1/10 mm, encore plus préférentiellement entre 50 et 100 1/10 mm.

Avantageusement, la composition de liant synthétique selon l'invention a une température de ramollissement Bille et Anneau, mesuré selon la norme NF EN 1427, compris entre 40°C et 130°C, de préférence entre 50°C et 100°C.

Avantageusement, la composition de liant synthétique selon l'invention a une viscosité, mesurée à température de 135°C selon la norme NF EN 13702 comprise entre 100 et 1000 mPa.s, de préférence, 400 et 600 mPa.s.

La composition de liant selon l'invention présente une faible viscosité qui améliore la maniabilité lors de la préparation des enrobés. En outre, la faible viscosité de la composition de liant permet de diminuer la température d'enrobage jusqu'à une température comprise entre 120 et 140°C.

Dans un mode de réalisation, la composition de liant synthétique comprend, par rapport à la masse totale de la composition:

- 10% à 70% en masse d'huile d'origine végétale H,
- 1% à 15% en masse de polymère,
- 15% à 75% en masse de résine hydrocarbonée R,
- 0,1% à 7% en masse d'agent antioxydant.
-

Selon un mode de réalisation préférentiel, la composition de liant synthétique comprend, par rapport à la masse totale de la composition:

- 26% à 46% en masse d'huile d'origine végétale H,
- 2% à 4% en masse de polymère,
- 50% à 70% en masse de résine hydrocarbonée R,
- 0,1% à 0.5% en masse d'agent antioxydant.

Procédé de fabrication:

Un autre objet de la présente invention concerne un procédé de préparation d'une composition de liant synthétique comprenant au moins une huile d'origine végétale H, au moins une résine hydrocarbonée R, au moins un polymère et au moins un agent antioxydant tels que défini ci-dessus, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

(i) Mélange d'au moins une huile issue de matières premières d'origine renouvelable H et au moins un anti-oxydant à température ambiante puis chauffage dudit mélange à une température allant 140°C à 200°C,

(ii) ajout progressif d'au moins une résine hydrocarbonée R, mélange et maintien à une température allant de 140°C à 200°C,

(iii) ajout d'au moins un polymère, mélange et maintien à une température allant de 140°C à 200°C.

Avantageusement, le procédé de préparation d'une composition de liant synthétique selon l'invention comprend en outre une étape (iv) dans laquelle on ajoute au mélange obtenu par la mise en œuvre des étapes (i) à (iii) au moins un agent favorisant l'adhésivité, on mélange et on maintient le mélange à une température de 140°C à 200°C.

Dans un mode de réalisation du procédé, l'huile issue de matières premières d'origine renouvelable H peut être une huile d'origine végétale.

Dans une autre réalisation de l'invention ; le procédé de préparation d'une composition de liant synthétique comprend en outre une étape (vi) dans laquelle on ajoute au mélange obtenu par la mise en œuvre des étapes (i) à (iv) ou la mise en œuvre des étapes (i) à (v) au moins un agent colorant on mélange et on maintient le mélange à une température de 140°C à 200°C pour obtenir une composition de liant synthétique colorée.

L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour l'huile issue de matières premières d'origine renouvelable H, de la résine hydrocarbonée R, de l'agent antioxydant et du polymère pour les compositions synthétique de liant s'applique également au procédé de préparation d'une composition de liant synthétique.

Utilisation de la composition de liant synthétique:

De manière avantageuse, la composition de liant synthétique selon l'invention peut être utilisée en substitut du bitume et/ou de tout liant d'origine pétrochimique dans toutes leurs applications liées à la route ou au génie civil, notamment pour confectionner des couches et/ou revêtements de construction routière.

Ainsi, la composition synthétique selon l'invention peut être utilisée pour lier des granulats entre eux et éventuellement les coller sur le support sur lequel ils sont répandus ou faciliter leur adhérence.

La composition de liant synthétique peut être mélangée aux granulats avant application pour former des enrobés (technique d'enrobage) à chaud ou à froid, ou répandu sur la chaussée avant ou après l'épandage des granulats pour former les couches ou revêtements (technique d'enduit superficiel).

L'invention concerne également un matériau pour la réalisation de couches et/ou revêtements de construction comprenant au moins un mélange :

- de granulats, et
- d'une composition de liant synthétique telle que définie ci-dessus ou d'une composition de liant synthétique émulsionnée.

Selon l'invention, le terme granulat représente un granulat répondant aux exigences d'une utilisation routière. Ces granulats sont de préférence issus du concassage de roches massives ou de roches alluvionnaires. Les granulats désignent donc un matériau granulaire utilisé dans la construction. Un granulat peut être naturel, artificiel ou recyclé. Le terme " granulat naturel " désigne un granulat n'ayant subi aucune déformation autre que mécanique. Le terme " granulat artificiel " désigne un granulat d'origine minérale résultant d'un procédé industriel comprenant des transformations thermiques ou autres. Le terme " granulat recyclé " désigne un granulat obtenu par traitement d'une matière inorganique précédemment utilisée dans la construction. Les granulats utilisés sont des granulats routiers, répondant aux normes pertinentes : NF EN 13043 en Europe et ASTM C33 aux Etats-Unis d'Amérique. Les classes granulaires (d/D) des constituants de ces enrobés faisant l'objet de la série de normes produits français NF P98-130 à NF P98-141 pouvant être utilisés selon l'invention sont les suivantes : 0/2 (sable), 0/4, 2/4 (gravillons), 0/6,3, 2/6,3 et 4/6,3. Ces classes granulaires s'entendent au sens de la norme XP P18-540, remplacée aujourd'hui par la norme XP P18-545. Les granulats classiques présents dans une composition selon l'invention peuvent être, sans limitation, des charges, fines, sable, sablon, gravier, gravillons, graves, pierres broyées, poussières. On entend par charge, des particules dont au moins 70 0/0 en masse sont de dimensions inférieures à 0,063 mm.

Pour les enrobés, le matériau selon la présente invention peut comprendre de 3 à 10% en masse de composition liant synthétique telle que définie ci-dessus par rapport à la masse totale du matériau, de préférence de 3 à 6% en masse, le reste étant constitué par les granulats, éventuellement des charges et éventuellement au moins un pigment.

Pour les enduits, le matériau selon la présente invention peut comprendre de 6 à 12kg/m^2 de granulat, de préférence de 5 à 15kg/m^2 et de 0, 8 à 1,8 kg/m^2 de composition de liant synthétique telle que définie ci-dessus, de préférence de 0,5 à 3kg/m^2.

Un autre objet de la présente invention est une couche ou un revêtement de construction caractérisée en ce qu'elle (il) est constitué(e) d'un matériau tel que défini ci-dessus.

De préférence, le matériau est un enrobé ou un enduit superficiel.

Lorsque les granulats sont mélangés à la composition de liant synthétique telle que définie ci-dessus avant application sur un support à recouvrir, ledit matériau est un enrobé.

Dans un autre mode de réalisation, le matériau est donc un enrobé comprenant des granulats, de 1 à 10% en masse de la composition de liant synthétique telle que définie ci-dessus par rapport à la masse totale de l'enrobé et éventuellement des charges, éventuellement au moins un pigment.

Dans un autre mode de réalisation, le matériau peut être un enduit superficiel, c'est-à-dire une couche de roulement de faible épaisseur constituée de couches superposées de liant hydrocarboné et de granulats tels que des gravillons.

Un autre objet de l'invention est un enduit superficiel comprenant de 6 à 12kg/m^2 de granulats, de préférence de 5 à 15kg/m^2 et de 0, 8 à 1,8 kg/m^2 de composition liant synthétique telle que définie ci-dessus, de préférence de 0,5 à 3kg/m^2.

Dans un autre mode de réalisation, le matériau est un asphalte coulé pour la réalisation de couches d'étanchéité et/ou d'ouvrage de génie civil comprenant au moins un mélange :

- de granulats fins tels que des granulats du type du sable, et
- d'une composition de liant synthétique telle que définie ci-dessus ou susceptible d'être obtenue par le procédé tel que défini ci-dessus.

Un autre objet de la présente invention concerne l'utilisation d'une composition de liant synthétique telle que définie ci-dessus pour la fabrication de couches d'étanchéité et/ou d'ouvrage de génie civil.

La composition de liant synthétique selon l'invention peut être utilisée et appliquée indifféremment via les techniques dites à chaud, les techniques dites à froid ou techniques dites tiède.

Par techniques à chaud, on entend des techniques dans lesquelles la composition de liant synthétique est portée lors de son application sur un support à des températures relativement élevées. Les techniques à chaud conduisent à des enduits superficiel, des asphaltes et à des enrobés dits « à chaud » tels que les graves-bitume, les enrobés à module élevé, les sables-bitume, les bétons bitumineux semi-grenus (BBSG), les bétons bitumineux à module élevé (BBME), les bétons bitumineux souples (BBS), les bétons bitumineux minces (BBM), les bétons bitumineux drainants (BBDr), les bétons bitumineux très minces (BBTM), les bétons bitumineux ultra-minces (BBUM). La composition de liant synthétique selon l'invention est adaptée à la préparation des enrobés, des asphaltes et des enduits mentionnés ci-dessus.

Grâce à la faible viscosité de la composition de liant synthétique selon l'invention, le procédé de préparation des enrobés à chaud est caractérisé par des températures de fabrication moins élevées que celles les procédés traditionnels de préparation des enrobés à chaud ou des asphaltes. En effet, dans les procédés traditionnels de préparation des enrobés à chaud (ou des asphaltes), on mélange d'abord le liant avec des granulats, éventuellement des charges et éventuellement des pigments (sans les granulats pour les asphaltes), à une température dite de fabrication de l'ordre de 160°C à 180°C pour les enrobés et de l'ordre de 200°C à 250°C pour

les asphaltes. Le mélange liant/granulats/charges/pigments ou liant/charges/pigments est ensuite répandu (pour les enrobés) ou coulé (pour les asphaltes) à une température dite de mise en œuvre de l'ordre de 140°C à 160°C pour les enrobés et de l'ordre de 180°C à 230°C pour les asphaltes. Pour les enrobés, il existe ensuite une étape de compactage à une température dite de compactage de l'ordre de 130°C à 140°C. Après le compactage de l'enrobé ou le coulage de l'asphalte, l'enrobé ou l'asphalte sont refroidis à température ambiante.

Un autre objet de la présente invention est un procédé de fabrication d'enrobés, ledit procédé comprenant les étapes suivantes:

- mélanger à une température de fabrication comprise entre 100°C et 160°C de préférence entre 120°C et 140°C, des granulats avec la composition de liant synthétique telle que définie ci- dessus pour obtenir mélange
- épandre sur un support, à une température de mise en œuvre comprise entre 80°C et 140°C, de préférence entre 100°C et 120°C, pour obtenir un mélange épandu
- compacter à une température de compactage comprise entre 70°C et 130°C, de préférence entre 90°C et 110°C le mélange épandu.

Un autre objet de la présente invention est un procédé de fabrication d'enduits, ledit procédé comprenant les étapes suivantes:

- chauffer la composition de liant synthétique telle que définie ci-dessus à une température de fabrication comprise entre 140°C et 180°C, de préférence entre 150°C et 170°C pour obtenir une composition de liant synthétique chauffée,
- couler à une température de mise en œuvre comprise entre 120°C et 160°C, de préférence entre 130°C 150°C sur un support
- épandre les granulats sur la couche de liant synthétique pour obtenir une couche de granulats et de liant synthétique, et
- compacter la couche obtenue à l'étape précédente.

La mise en œuvre de la composition de liant synthétique selon l'invention dans les procédés de préparation d'enrobés ou d'asphaltes permet de réduire les dépenses énergétiques et les émissions de fumée, lors de la préparation de ces enrobés ou asphaltes.

Par techniques à froid, on entend des techniques basées sur l'utilisation d'émulsions de liant synthétique en phase aqueuse, à des températures plus faibles de préférence comprise entre 50 et 80°C. Les techniques à froid conduisent à des enduits superficiels à froids, des coulis, des enrobés coulés à froid, des enrobés à froid, des bétons bitumineux à froid, des graves-émulsion, des enrobés à froid

stockables. La composition de liant synthétique selon l'invention peut aussi être adaptée pour la préparation des produits mentionnés ci-dessus.

Ainsi un autre objet de la présente invention est une émulsion aqueuse comprenant au moins un agent émulsifiant et une phase aqueuse dans laquelle est dispersée la composition de liant synthétique selon l'invention comprenant au moins une huile d'origine végétale H, au moins une résine hydrocarbonée R, au moins un polymère et au moins un agent antioxydant tels que définis ci-dessus.

La composition synthétique de liant selon l'invention peut sans difficultés être mise en émulsion avec les émulsifiants classiquement utilisés pour l'émulsification des bitumes et à l'aide de moyens classiques utilisés pour l'émulsification des bitumes, par exemple, le moulin colloïdal, le mélangeur statique ou les procédés par inversion de phase en régime laminaire.

La mise en émulsion peut se faire à l'aide de tout émulsifiant ou mélange d'émulsifiants, choisi par exemple parmi les émulsifiants cationiques, anioniques amphotères ou non-ioniques, bien connus de l'homme de l'art. La formule de l'émulsion est choisie en fonction de l'application visée.

L'émulsion aqueuse (ou composition de liant synthétique émulsionnée) selon l'invention peut alors remplacer les émulsions de bitume dans leurs applications.

Un autre objet de la présente invention est un enrobé à froid obtenu par mélange d'au moins une émulsion aqueuse telle que définie ci-dessus et comprenant des granulats.

Dans un autre mode de réalisation, le matériau est un asphalte coulé pour la réalisation de couches d'étanchéité et/ou d'ouvrage de génie civil comprenant au moins un mélange :

- de granulats fins tels que des granulats du type du sable, et
- d'une émulsion aqueuse telle que définie ci-dessus ou susceptible d'être obtenue par le procédé d'obtention d'une émulsion tel que définie ci-dessus.

L'utilisation de l'émulsion aqueuse telle que définie ci-dessus pour la fabrication de couches et/ou revêtements de construction, notamment un enduit superficiel ou un enrobé coulé à froid, est un autre objet de la présente invention.

Le matériau selon l'invention, notamment l'enrobé ou l'enduit superficiel, peut être utilisé pour la réalisation de matériaux pour le bâtiment et les travaux publics, et en particulier des matériaux pour confectionner des couches et/ou revêtements de construction routière et/ou de génie civil notamment pour la construction et la réparation de routes, autoroutes, pistes d'aérodrome, sols industriels, sportifs ou piétonniers, les aménagements de voirie et réseaux divers, les réseaux de voie ferrée ; des matériaux pour la mise en place des équipements de la route tels que la signalisation ; des matériaux pour la construction de bâtiments industriels notamment pour assurer l'étanchéité et l'isolation des bâtiments industriels, la protection et le

bardage des ouvrages de génie civil et des bâtiments industriels, les murs anti-bruit et tous aménagements de sécurité ainsi que la production de tous matériaux en relation avec ces domaines.

Plus particulièrement, le matériau selon l'invention, notamment l'enrobé ou l'enduit superficiel peut être utilisé pour la réalisation de revêtements colorés de routes, de chaussées colorées , de trottoirs colorés, de voiries colorés, d'aménagements urbains colorés, de sols colorés, d'étanchéité de bâtiments ou d'ouvrages, en particulier pour la fabrication en application routière, de couches de surface telles que les couches de liaison et/ou les couches de roulement.

L'invention a encore pour objet un procédé de fabrication de matériaux pour le bâtiment et les travaux publics, et en particulier des matériaux pour confectionner des couches et/ou revêtements de construction routière et/ou de génie civil notamment pour la construction et la réparation de routes, autoroutes, pistes d'aérodrome, sols industriels, sportifs ou piétonniers, les aménagements de voirie et réseaux divers, les réseaux de voie ferrée ; des matériaux pour la mise en place des équipements de la route tels que la signalisation ; des matériaux pour la construction de bâtiments industriels notamment pour assurer l'étanchéité et l'isolation des bâtiments industriels, la protection et le bardage des ouvrages de génie civil et des bâtiments industriels, les murs anti-bruit dans lequel est mis en œuvre un matériau tel que défini ci-dessus, notamment le matériau est un enrobé tel que défini ci-dessus ou un enduit superficiel tel que défini ci-dessus.

L'invention a encore pour objet un procédé de fabrication de pour la fabrication de couches et/ou revêtements de construction, notamment de revêtements colorés de routes, de chaussées colorées , de trottoirs colorés, de voiries colorées, d'aménagements urbains colorés, de sols colorés dans lequel est mis en œuvre un matériau tel que défini ci-dessus, notamment le matériau est un enrobé tel que défini ci-dessus ou un enduit superficiel tel que défini ci-dessus.

L'invention a encore pour objet un procédé de fabrication de couches de surface telles que les couches de liaison et/ou les couches de roulement dans lequel est mis en œuvre un matériau tel que défini ci-dessus, notamment le matériau est un enrobé tel que défini ci-dessus ou un enduit superficiel tel que défini ci-dessus.

EXEMPLES

Formulation des compositions de liants synthétiques selon l'invention et témoin

Les différents composants utilisés pour formuler les compositions de liants synthétiques selon l'invention et témoin sont données dans le tableau I ci-dessous :

Tableau I: Composants utilisés pour la formulation des compositions de liants synthétiques

Référence	Nature
Huile A	Huile de soja
Résine A	résines indène/styrène ayant un point de ramollissement compris entre 140-150°C mesuré selon la norme ISO 4625.
Polymère A	polymères de type styrène-butadiène
Agent favorisant l'adhésivité (AA1)	Composés alkyl amido-polyamines et des alkyl imidazo-polyamines
Agent antioxydant 1 (AO1)	Benzamine, N-phényl produits de réaction avec le triméthyl-2,4,4 pentène
Agent antioxydant 2 (AO2)	2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol (BHT pour "butylated hydroxy toluene" en terminologie anglosaxonne)

A partir de ces différents composants, différentes composition de liants synthétiques ont été formulées. Les compositions des liants synthétiques clairs L_1 à L_5 sont données dans le tableau II ci-dessous :

Tableau II : Teneur massique des différents composants dans les compositions de liants synthétiques

	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5
Huile A	36,0%	36,6%	36,92%	35,8%	36,6%
Résine A	60,8%	59,8%	59,8%	59,8%	59,8%
Polymère A	3,0%	3,0%	3,0%	3,0%	3,0%
AA1	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
AO1	-	0,4%	0,08%	1,2%	-
AO2	-	-	-	-	0,4%

Préparation des compositions de liants synthétiques selon l'invention

L'huile d'origine végétale est mélangée avec un agent antioxydant à température ambiante ; La résine hydrocarbonée est incorporée petit à petit dans l'huile d'origine végétale. Le mélange est maintenu à une température de 180°C pendant 1 heure sous agitation à 340 rpm. Le ou les polymères sont ensuite ajoutés et le mélange est maintenu à une température de 180°C pendant 1 heure et 30 minutes et sous agitation à 340 rpm. Un agent favorisant l'adhésivité est ensuite ajouté et le mélange est maintenu à une température de 180°C pendant 15MIN et sous agitation à 340 rpm.

Préparation des compositions de liants synthétiques témoins

Les compositions de liants synthétiques témoins sont préparées de la même façon que les compositions de liants synthétiques selon l'invention sauf qu'elles ne comprennent pas d'agent antioxydant.

Etude des propriétés de vieillissement des compositions de liants synthétiques

Le vieillissement des compositions de liants synthétiques a été étudié selon le protocole suivant:

- les compositions de liants synthétiques subissent un premier vieillissement selon le test RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test) tel que décrit dans la norme EN 12607-1).
- les compositions de liant synthétiques vieillies précédemment sont soumises à un second test basé sur le principe du test PAV (Pressure Aging Vessel) tel que décrit dans la norme EN 14769 dans laquelle certains paramètres ont été changés afin de rendre le test plus contraignant. Ce test est appelé PAV-2 dans la suite de la présente demande.

Brièvement pour le test RTFOT, les compositions de liants synthétiques à étudiées sont placées en film mince d'environ 1 mm dans des éprouvettes qui sont exposées pendant 75 min à un flux d'air chaud à 165°C.

Les éprouvettes sont ensuite récupérées et soumise au test PAV-2. Les éprouvettes sont chauffées et leur contenu est versé dans des plateaux métalliques (coupelles contenant 50g de composition de liant synthétique) qui constituent les éprouvettes de l'essai PAV-2. Ces plateaux sont rangés dans un rack qui est placé dans un récipient dans une enceinte thermique. A la température de l'essai soit 102°C, une pression d'air de 2,1 MPa est appliquée dans le récipient. Après une

durée de 500h (contre 20h dans un test de PAV classique) la pression est diminuée lentement. Les plateaux-éprouvette sont placés ensuite dans un four à 60°C (contre 163°C dans un test PAV classique) pendant 30 min.

On mesure alors les propriétés habituelles de la composition de liant telles que la pénétrabilité et la température de ramollissement bille anneau

Le test qui a été développé permet de simuler un vieillissement de 5 à 10 ans sur route alors que le test PAV permet de simuler un vieillissement de 3 à 5 ans sur route.

Les propriétés des liants synthétiques n'ayant pas subi de test de vieillissement (appelé ci-après non vieilli) ou ayant subi un test de vieillissement RTFOT et PAV-2 (appelé vieilli PR2) sont données dans le tableau III ci-dessous

Tableau III : Propriétés des liants synthétiques

	L_1		L_2		L_3		L_4		L_5	
	Non vieilli	Vieilli PR2	Non vieilli	Vieilli PR2	Non vieilli	Vieilli PR2	Non vieilli	Vieilli PR2	Non vieilli	Vieilli PR2
Pénétration 1/10 nm(1)	57	8	62	58	58	40	55	45	58	45
TBA en °C (2)	50	68	48,5	49	50,6	52	50,5	51,8	49,5	50,8
Observation des éprouvettes (3)		cassée		pas cassée		pas cassée		pas cassée		pas cassée

(1) pénétration 1/10 nm mesurée à 25°C selon la norme EN 1426.

(2) Température Bille et Anneau mesurée selon la norme EN 1427

(3) Observation visuelle des éprouvettes. Une éprouvette est dite cassée lorsqu'elle est brisée en plusieurs fragments.

On constate que la composition L_1 témoin, qui ne contient pas d'agent antioxydant, après avoir subi un test de vieillissement tel que décrit ci-dessus (RTFOT+PAV2) présente une valeur de pénétrabilité 1/10 nm mesurée à 25°C qui a chuté à 8 1/10mm. Cette valeur est faible et signifie que la composition L_1 "témoin vieilli" est dure donc susceptible de former des fissures.

En revanche, les compositions selon l'invention L_2, L_3, L_4 et L_5 selon l'invention, après avoir subi un test de vieillissement tel que décrit ci-dessus

(RTFOT+PAV2) présentent respectivement une valeur de pénétrabilité mesurée à 25°C de 58, 40, 45 et 45 1/10 nm. Ces valeurs ont peu baissé par rapport aux valeurs de de pénétrabilité mesurée à 25°C sur ces mêmes compositions mais n'ayant pas subi de test de vieillissement (respectivement 62, 58, 55 et 58 1/10 nm). Ces valeurs élevées indiquent que les compositions de liant synthétique selon l'invention sont restées molles malgré le fait qu'elles aient subi un vieillissement.

Les résultats montrent que les éprouvettes (lamelles) de composition de liant synthétique L_1 sans agent antioxydant sont cassantes (voir figure 1A).

En revanche, toutes les éprouvettes réalisées avec les compositions de liant selon l'invention, c'est à dire comprenant au moins un agent antioxydant, ne se cassent pas. Leurs propriétés élastiques sont préservées

Les compositions de liants synthétiques selon l'invention présentent donc une meilleure résistance à la fissuration (moins cassante après vieillissement) que la composition témoin représentative de l'art antérieur.

REVENDICATIONS

1. Composition de liant synthétique comprenant au moins une huile issue de matières premières d'origine renouvelable H, au moins une résine hydrocarbonée R, au moins un polymère et au moins un agent antioxydant dans laquelle :

- la quantité de résine hydrocarbonée R est de 30% à 70% en masse par rapport à la masse totale de la composition de liant synthétique et,
- la quantité de polymère est de 1% à 15% en masse par rapport à la masse totale de la composition de liant synthétique.

2. Composition de liant synthétique selon la revendication 1 dans laquelle l'agent antioxydant est choisi parmi les composés aromatiques comprenant au moins une fonction alcool ou au moins une fonction amine et leurs combinaisons.

3. Composition de liant synthétique selon la revendication 2 dans laquelle l'agent antioxydant est choisi parmi les phénols stériquement encombrés, les esters de phénol stériquement encombrés, les phénols stériquement encombrés comprenant un pont thioéther, les diphénylamines, les diphénylamines substituées par au moins un groupement alkyle en C1-C12, les N,N'-dialkyle aryle diamines et leurs combinaisons.

4. Composition de liant synthétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle la quantité d'huile issue de matières premières d'origine renouvelable H est de 10% à 70% en masse par rapport à la masse totale de la composition de liant synthétique.

5. Composition de liant synthétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle la quantité d'agent antioxydant est de 0,1% à 7% en masse par rapport à la masse totale de la composition de liant synthétique.

6. Composition de liant synthétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle le rapport H/R entre les quantités en masse d'huile issue de matières premières d'origine renouvelable H et de résine hydrocarbonée R est $0,1 \leq H / R \leq 5$.

7. Composition de liant synthétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans laquelle l'huile issue de matières premières d'origine renouvelable est une huile d'origine végétale H choisie parmi les huiles de colza, de tournesol, de soja, de lin, d'olive, de palme, de ricin, de bois, de maïs, de courge, de pépins de raisin, de jojoba, de sésame, de noix, de noisette, d'amande, de karité, de macadamia, de coton,

de luzerne, de seigle, de carthame, d'arachide, de coco et de coprah, et leurs mélanges.

8. Composition de liant synthétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans laquelle la résine hydrocarbonée R est choisie parmi les résines d'origine pétrolière hydrocarbonées issues de la copolymérisation de coupes pétrolières aromatiques, aliphatiques, cyclopentadiéniques et leurs mélanges.

9. Composition de liant synthétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle le polymère est choisi parmi le groupe formé par les élastomères, les plastomères et leurs mélanges.

10. Composition de liant synthétique selon la revendication 9 dans laquelle le polymère est choisi parmi les copolymères de styrène et de butadiène, les copolymères de styrène et d'isoprène, les terpolymères éthylène/propène/diène, les polychloroprènes, les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate de méthyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate de butyle, les terpolymères éthylène/acrylate de méthyle/méthacrylate de glycidyle, les terpolymères éthylène/acrylate de butyle/anhydride maléique, les polypropylènes atactiques, et leurs mélanges.

11. Composition de liant synthétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 comprenant en outre un agent favorisant l'adhésivité.

12. Emulsion aqueuse comprenant au moins un agent émulsifiant et une phase aqueuse dans laquelle est dispersée la composition de liant synthétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

13. Procédé de préparation d'une composition de liant synthétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 comprenant les étapes suivantes :

- (i) Mélange d'au moins une huile issue de matières premières d'origine renouvelable H et au moins un agent antioxydant à température ambiante puis chauffage dudit mélange à une température allant de 140°C à 200°C,
- (ii) ajout progressif d'au moins une résine hydrocarbonée R, mélange et maintien à une température allant de 140°C à 200°C,
- (iii) ajout d'au moins un polymère, mélange et maintien à une température allant de 140°C à 200°C,
- (iv) ajout éventuel d'au moins un agent favorisant l'adhésivité, mélange et maintien à une température de 140°C à 200°C.

14. Procédé de préparation d'une émulsion aqueuse selon la revendication 12 comprenant une étape de dispersion de la composition de liant synthétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans une phase aqueuse en présence d'un agent émulsifiant.

15. Matériau pour la réalisation de couches et/ou revêtement de construction comprenant au moins un mélange :

- de granulats, et
- d'une composition de liant synthétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou susceptible d'être obtenu par le procédé selon la revendication 13 ou d'une émulsion aqueuse selon la revendication 12 ou susceptible d'être obtenue par le procédé selon la revendication 14.

16. Matériau pour la réalisation de couches et/ou revêtement de construction selon la revendication 15 caractérisé en ce qu'il comprend en outre des charges et éventuellement au moins un pigment.

17. Utilisation d'une composition de liant synthétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour la fabrication de couches et/ou revêtement de construction.

18. Utilisation d'une émulsion selon la revendication 12 pour la fabrication de couches et/ou revêtement de construction.

19. Asphalte coulé pour la réalisation de couches d'étanchéité et/ou d'ouvrage de génie civil comprenant au moins un mélange :

- de granulats fins tels que des granulats du type du sable, et
- d'une composition de liant synthétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou susceptible d'être obtenu par le procédé selon la revendication 13 ou d'une émulsion aqueuse selon la revendication 12 ou susceptible d'être obtenue par le procédé selon la revendication 14.

20. Utilisation d'une composition de liant synthétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour la fabrication de couches d'étanchéité et/ou d'ouvrage de génie civil.

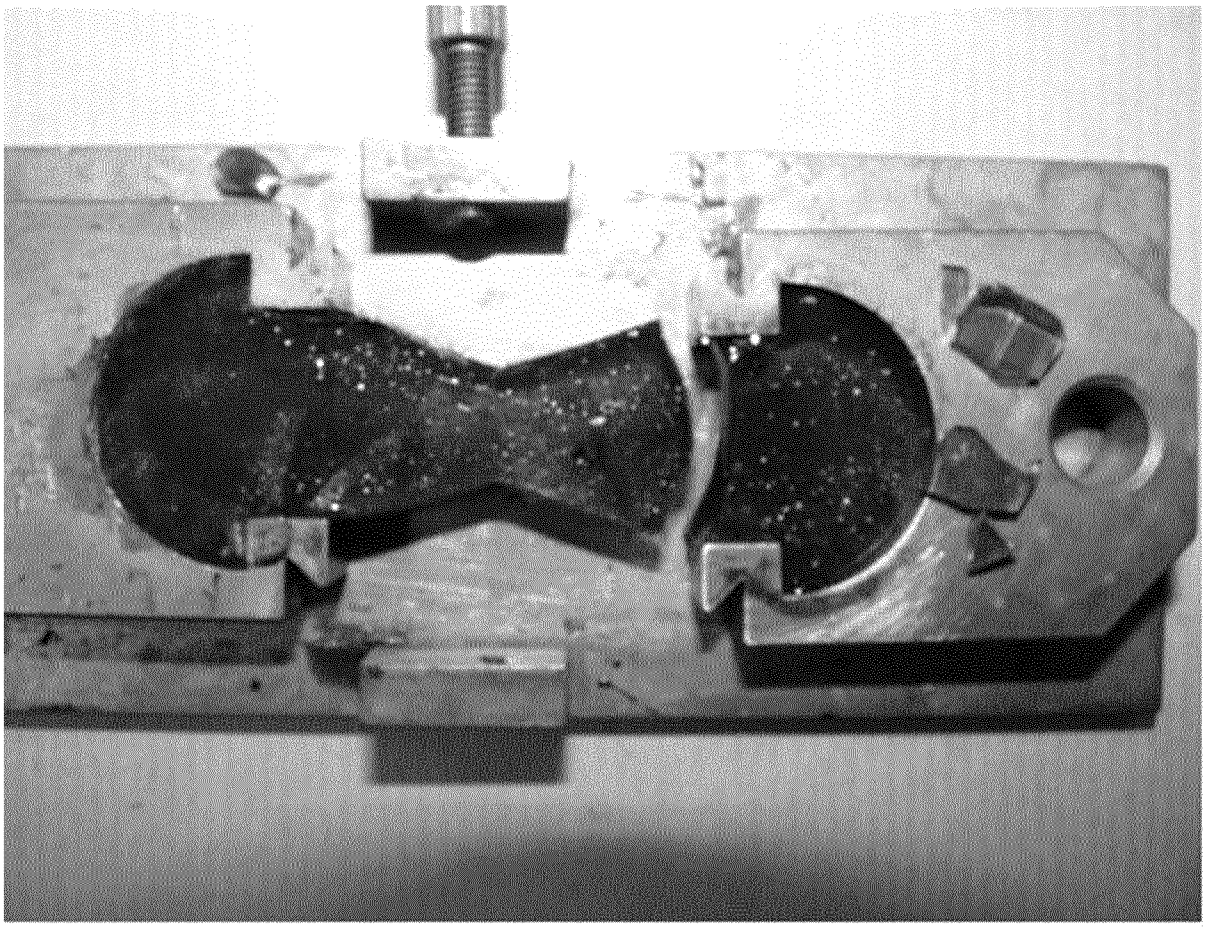


FIGURE 1 A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/077343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L25/08 C08L95/00 C08K5/13 C08K5/18
ADD. C08K5/103 C04B24/08 C04B26/00 C04B26/26

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)
C04B 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	WO 2009/017262 A1 (KOREA KUMHO PETROCHEM CO LTD [KR]; CHEON SEUNG-HAN [KR]; CHEEN SUNWOO) 5 February 2009 (2009-02-05) claim 7 examples	1-20
A	US 2012/071597 A1 (AERTS HANS [BE] ET AL) 22 March 2012 (2012-03-22) examples 1-14	1-20
A	CN 101 928 465 A (SHANGHAI PUDONG ROAD & BRIDGE CONSTRUCTION CO LTD) 29 December 2010 (2010-12-29) the whole document	1-20
A	FR 2 938 547 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]) 21 May 2010 (2010-05-21) cited in the application the whole document	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 March 2014	20/03/2014

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

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/077343

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009017262 A1	05-02-2009	NONE	
US 2012071597 A1	22-03-2012	BE 1019382 A5	05-06-2012
		EP 2399969 A1	28-12-2011
		US 2012041117 A1	16-02-2012
		US 2012071597 A1	22-03-2012
CN 101928465 A	29-12-2010	NONE	
FR 2938547 A1	21-05-2010	CA 2742323 A1	20-05-2010
		EP 2356179 A1	17-08-2011
		FR 2938545 A1	21-05-2010
		FR 2938547 A1	21-05-2010
		RU 2011118994 A	20-12-2012
		US 2011257318 A1	20-10-2011
		WO 2010055491 A1	20-05-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2013/077343

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08L25/08 C08L95/00 C08K5/13 C08K5/18
ADD. C08K5/103 C04B24/08 C04B26/00 C04B26/26

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)
C04B 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	WO 2009/017262 A1 (KOREA KUMHO PETROCHEM CO LTD [KR]; CHEON SEUNG-HAN [KR]; CHEEN SUNWOO) 5 février 2009 (2009-02-05) revendication 7 exemples	1-20
A	US 2012/071597 A1 (AERTS HANS [BE] ET AL) 22 mars 2012 (2012-03-22) exemples 1-14	1-20
A	CN 101 928 465 A (SHANGHAI PUDONG ROAD & BRIDGE CONSTRUCTION CO LTD) 29 décembre 2010 (2010-12-29) le document en entier	1-20
A	FR 2 938 547 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]) 21 mai 2010 (2010-05-21) cité dans la demande le document en entier	1-20

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
13 mars 2014	20/03/2014

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Friebe, Lars

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2013/077343

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2009017262 A1	05-02-2009	AUCUN	
US 2012071597 A1	22-03-2012	BE 1019382 A5	05-06-2012
		EP 2399969 A1	28-12-2011
		US 2012041117 A1	16-02-2012
		US 2012071597 A1	22-03-2012
CN 101928465 A	29-12-2010	AUCUN	
FR 2938547 A1	21-05-2010	CA 2742323 A1	20-05-2010
		EP 2356179 A1	17-08-2011
		FR 2938545 A1	21-05-2010
		FR 2938547 A1	21-05-2010
		RU 2011118994 A	20-12-2012
		US 2011257318 A1	20-10-2011
		WO 2010055491 A1	20-05-2010