

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 852 018

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

②① N° d'enregistrement national :

03 02896

⑤① Int Cl⁷ : C 08 L 95/00, C 08 K 3/24, 3/32, C 04 B 26/26, E 04 D 7/00, E 01 C 7/22, 7/26 // (C 08 L 95/00, 21:00)

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 07.03.03.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 10.09.04 Bulletin 04/37.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : EUROVIA Société anonyme — FR et RHODIA CONSUMER SPECIALTIES LTD — GB.

⑦② Inventeur(s) : ORANGE GILLES, DUPUIS DOMINIQUE, POTTI JUAN JOSE et LESUEUR DIDIER.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : REGIMBEAU.

⑤④ LIANT BITUMINEUX ET SON PROCEDE DE PREPARATION.

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de préparation d'un liant bitumineux ainsi que le liant bitumineux susceptible d'être obtenu par le procédé. Le procédé de préparation du liant bitumineux comprend une étape de mélange de 0,05 à 5% en poids d'acide, de 0,5 à 25% en poids de poudrettes de caoutchouc et de 70 à 99,5% en poids de bitume. La présente invention concerne également les bétons bitumineux comprenant ce liant, leur procédé de préparation et leur utilisation.

FR 2 852 018 - A1



La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un liant
5 bitumineux, le liant bitumineux susceptible d'être obtenu par ce procédé et des bétons bitumineux comprenant ce liant.

Les liants bitumineux sont notamment utilisés dans les domaines des chaussées, des matériaux de toitures, des revêtements, de l'étanchéité. On peut d'ailleurs citer
10 l'utilisation de l'asphalte pour la réalisation des chaussées.

Au sens de la présente invention, on entend par liant bitumineux les bitumes et/ou toutes les compositions à base de bitumes. Par liant bitumineux, on entend ainsi au sens de la présente invention aussi bien un liant à base de bitume pur que des liants contenant tout type d'additifs habituels, notamment des polymères. Dans le cadre de la
15 présente invention, on parlera indifféremment de liant ou de liant bitumineux.

En général, les bétons bitumineux comprennent un liant bitumineux et des agrégats ou des charges minérales. Il peut s'agir notamment de granulats ou cailloux, de sable, et de fines. Les bétons bitumineux peuvent aussi être appelés enrobés bitumineux.

20 Toutefois, de tels liants présentent de nombreux inconvénients lorsqu'ils sont utilisés en tant que tels pour différentes applications : on peut citer notamment une sensibilité importante à la température, une adhérence limitée vis à vis des agrégats, des propriétés médiocres à basses températures, une faible résistance à la fatigue et aux chocs.

25 De plus les liants bitumineux sont difficiles à manipuler, et nécessitent des technologies spécifiques.

Ainsi dans le cas d'une chaussée, notamment dans le cas de la couche de roulement d'une chaussée ou route, les constituants principaux sont des bétons bitumineux qui sont constitués d'environ 95 % en masse de granulés et d'environ 5 %
30 en masse de bitume qui sert de liant. Dans ce cas le rôle du bitume en tant que liant est prépondérant sur les propriétés de la route qui est soumise à diverses contraintes d'origine mécanique : fracture thermique, fatigue et orniérage.

En effet à basse température, inférieure à environ -10°C , le liant, évolue vers un état vitreux et devient cassant. Il peut alors se former de longues fissures transversales dues aux contraintes thermiques, dites fractures thermiques. Ces microfissures sont dues à l'hétérogénéité du matériau.

- 5 A plus haute température, aux alentours de 0°C , la chaussée peut toujours se fissurer sous l'effet de la fatigue. Il en résulte une multitude de fissures, principalement longitudinales, interconnectées.

Enfin, à des températures plus élevées, supérieures ou égales à environ 60°C , le liant passe de l'état solide à l'état visqueux, de plus en plus fluide. Aussi le passage
10 répété de masses élevées, que constituent les véhicules, dont les poids-lourds, sur la chaussée contribue à déformer le liant bitumineux de façon permanente et donc à déformer la chaussée. Ce phénomène est à l'origine des ornières.

Le liant assure en outre l'imperméabilisation de la chaussée, protégeant ainsi les soubassements de la route.

- 15 Les principales caractéristiques demandées à la chaussée d'une route et donc aux liants bitumineux sont donc une bonne résistance aux fissurations à basse température, typiquement à des températures inférieures ou égales à environ -15°C , et une faible déformation à haute température, typiquement à des températures supérieures ou égales à environ 60°C , et une bonne résistance à la fatigue pour améliorer la
20 durabilité.

Les industriels utilisent généralement des additifs pour palier aux déficiences des liants bitumineux et ainsi améliorer leurs propriétés, notamment leurs propriétés rhéologiques.

- Notamment, il est connu d'ajouter à ces liants bitumineux des acides minéraux
25 ou des composés phosphorés. Par exemple, la demande de brevet internationale WO 98/44047 décrit un mélange de bitume, de polymères et d'acide polyphosphorique. L'ajout d'acide permet d'améliorer les propriétés viscoélastiques du liant bitumineux à des températures basses et à des températures élevées. De plus, cet ajout d'acide permet de conserver de bonnes propriétés du mélange pour une quantité en polymères
30 ajoutée plus faible. Selon la demande de brevet internationale WO 96/28513, un traitement d'un mélange de bitume additivé de polymères par un adjuvant de type acide permet de promouvoir les liaisons chimiques entre le bitume et les polymères.

Il est aussi connu d'ajouter à ces liants bitumineux des poudrettes de caoutchouc vulcanisées. Par exemple, la demande de brevet française FR 2 764 897 décrit un mélange de bitume, de poudrettes de caoutchouc et de copolymères utilisé comme liant routier. La demande de brevet française FR 2 732 702 décrit un mélange de bitume, de
5 poudrettes de caoutchouc et de catalyseurs de digestions, qui sont des polymères synthétiques à insaturation oléfiniques, tels que les copolymères de type SBS, SBR, EVA, EMA, EPDM et le caoutchouc nitrile. La demande française FR 2 657 447 décrit un procédé de préparation d'un mélange bitume-caoutchouc.

L'introduction de caoutchouc dans des bitumes permet d'améliorer les propriétés
10 des enrobés, de donner une plus grande souplesse aux revêtements réalisés, d'améliorer leur résistance à la fatigue aux basses températures, et de diminuer les phénomènes de bruit et de réflexions de sources lumineuses. L'utilisation de caoutchouc de récupération à cet effet permet de plus, de contribuer à l'élimination de pneus usés d'origines diverses.

15 Les poudrettes de caoutchouc peuvent être utilisées soit comme poudres ajoutées au mélange sable et granulats, on parle alors d'incorporation par voie « sèche », soit incorporées à chaud directement dans le liant, on parle alors d'incorporation par voie « humide ». Les propriétés obtenues sont alors différentes, selon la technologie utilisée.

20 L'incorporation de la poudrette de caoutchouc dans le bitume à chaud permet ainsi de modifier les propriétés du liant.

Cependant l'utilisation de ces poudrettes de caoutchouc est peu aisée car ces produits doivent être utilisés à des taux relativement élevés, ce qui pose des problèmes d'incorporation dans le bitume et de viscosité du bitume ainsi additivé.

25

D'une manière surprenante, la Demanderesse a découvert que l'incorporation dans le bitume de poudrettes de caoutchouc et d'acide permet d'améliorer les propriétés du liant bitumineux, notamment ses propriétés rhéologiques.

D'une manière surprenante, la Demanderesse a découvert une synergie entre
30 l'acide et les poudrettes de caoutchouc.

La présente invention a donc pour objet un procédé de préparation d'un liant bitumineux comprenant les étapes successives suivantes de :

- a)- mélange de 0,05 à 5 % en poids d'acide, de 0,5 à 25 % en poids de poudrettes de caoutchouc et de 70 à 99,5 % en poids de bitume chauffé à une température comprise entre 120 et 220°C,
- b)- chauffage du mélange à une température comprise entre 120 et 220°C pendant
- 5 un temps compris entre 15 minutes et 3 heures sous agitation, et
- c)- le cas échéant, dégazage des bulles d'air éventuellement présentes dans le mélange.

Au sens de la présente invention, on entend par acide tout acide de Bronsted et
 10 de Lewis. Il peut s'agir d'acides minéraux ou organiques.

Au sens de la présente invention, on entend par acide minéral l'acide chlorhydrique, nitrique, sulfurique, phosphoreux, hypophosphorique, phosphorique, polyphosphorique, sulfonique ou les sels métalliques de ces acides, tels que notamment les nitrates, sulfates, chlorures de fer, cerium, cuivre, aluminium par exemple.

15 Au sens de la présente invention, on entend par acide organique les acides mono ou polycarboxyliques ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 1 et 22, notamment l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide sulfonique, l'acide adipique, avantageusement ayant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 8, les acides organophosphates, les acides organophosphonates, notamment les acides
 20 alkylphosphoniques (OPA), les acides organophosphinates, les amino-acides, les acides amino phosphoniques (AMPA), les acides amino phosphoriques, les acides aminophosphiniques, les acides carbamiques, les acides organothiophosphoriques, les acides organothiophosphoniques, les acides organothiophosphiniques, les thioic acides.

Avantageusement, l'acide utilisé est un acide sulfurique, un acide phosphorique,
 25 un acide polyphosphorique ou un acide organophosphate. Encore plus avantageusement, l'acide ajouté est un acide phosphorique ou un acide polyphosphorique.

Avantageusement l'acide phosphorique est l'acide orthophosphorique, encore appelé acide monophosphorique, de la formule H_3PO_4 . Les acides polyphosphoriques
 30 selon l'invention peuvent être choisis parmi ceux décrits dans le livre intitulé « Phosphorus an outline of its Chemistry, Biochemistry and Uses », fifth Edition, D.E.C. Corbridge, Elsevier, 1995 pages 170 et 180 à 182.

L'acide polyphosphorique est choisi avantageusement parmi l'acide pyrophosphorique ou acide disphosphorique de formule $H_4P_2O_7$, l'acide triphosphorique de formule $H_5P_3O_{10}$, les acides polyphosphoriques de formule $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, les acides métaphosphoriques de formule $H_nP_nO_{3n}$ ou leurs mélanges.

- 5 Comme indiqué à la page 181 du document « Phosphorus an outline of its Chemistry, Biochemistry and Uses » mentionné ci-dessus, l'acide phosphorique ou les acides polyphosphoriques commerciaux sont caractérisés par leur équivalent en P_2O_5 ou H_3PO_4 exprimés en pourcentage par rapport au poids de l'acide.

Ainsi il existe une classe d'acides dits superphosphoriques dont l'équivalent en H_3PO_4 est supérieur à 100. Ces acides superphosphoriques sont les acides polyphosphoriques les plus avantageux.

Les acides peuvent être utilisés sous forme libre ou sous la forme de sels.

Les acides peuvent être sous forme liquide ou solide. Lorsque les acides sont sous forme liquide, il est possible de les mettre sous forme d'une poudre par imprégnation d'un support minéral poreux dans le cas de l'acide ortho ou polyphosphorique. Le support minéral poreux est un solide minéral de grande porosité, avantageusement son volume est d'au moins 1ml/g, encore plus avantageusement d'au moins 3ml/g. Il est notamment choisi parmi les silices, les alumines, les silicoaluminates.

- 20 L'avantage du composé à base d'acide phosphorique ou polyphosphorique supporté sur un solide minéral de grande porosité est qu'il est sous forme de poudre ou granulés et donc est très facilement manipulable par rapport aux solutions d'acides liquides qui sont très visqueuses.

Un autre avantage de ce composé est qu'il permet de renforcer les produits bitumineux dans lesquels il est incorporé, notamment au niveau de la rigidité à haute température.

Enfin ce composé conserve les mêmes propriétés que celles des acides phosphoriques ou polyphosphoriques.

- 30 Selon une variante avantageuse de l'invention, la quantité en poids d'acide ajoutée dans le mélange à l'étape a) est comprise entre 0,5 et 2% en poids par rapport au poids total du mélange.

Les poudrettes de caoutchouc peuvent être obtenues à partir de caoutchouc naturel ou de synthèse, du type styrène-butadiène, ou par broyage notamment de pneumatiques, de tapis de sol ou de semelles de chaussures.

Comme exemples de compositions de poudrettes de caoutchouc, on donne les

5 compositions approximatives suivantes :

	Véhicules légers	Poids lourds
Caoutchouc/élastomères	48%	45%
Noir de carbone/silice	22%	22%
Métal	15%	25%
Textile	5%	-
Oxyde de zinc	1%	2%
Soufre	1%	1%
Autres additifs divers	8%	5%

Le métal et le textile ont bien évidemment été éliminés des poudrettes de caoutchouc après broyage.

10 La différence essentielle entre les différents types de poudrettes réside dans la nature des caoutchoucs qui peuvent être un ou plusieurs élastomères de synthèse, tels que le polybutadiène, le SBR, pouvant être associés à du caoutchouc naturel dans le cas des pneus de véhicules légers, ou du caoutchouc naturel dans le cas des pneus des poids lourds.

15 Une analyse DSC, calorimétrie différentielle, de grains de poudrettes montre des températures de transition vitreuse assez constante et de l'ordre de -60°C sur des poudrettes issues de pneus de poids lourds, plus variables, entre -35 et -100°C , sur des poudrettes issues de pneus de véhicules légers ; cette dispersion est vraisemblablement due à la diversité des élastomères utilisés.

20 La granulométrie est définie par les usines de broyage qui proposent un grand nombre de fuseaux selon les utilisations envisagées. Les fuseaux les plus courants correspondent à une granulométrie comprise entre 0,5 et 1,5 mm, 1 et 2 mm, 1 et 3 mm, 1 et 4 mm, 1 et 5 mm, 1 et 6 mm, 1 et 7 mm.

Dans le cadre de la présente invention, les poudrettes de caoutchouc ont un diamètre inférieur à 5 mm, avantageusement le diamètre des poudrettes de caoutchouc

est compris entre 0,0001 et 2 mm, encore plus avantageusement il est inférieur à 1,5 mm.

Selon une variante avantageuse de l'invention, la quantité en poids de poudrettes de caoutchouc ajoutée dans le mélange à l'étape a) est comprise entre 1 et 10% en
5 poids par rapport au poids total du mélange, encore plus avantageusement entre 3 et 7% en poids par rapport au poids total du mélange.

La quantité totale de bitume ajoutée au mélange correspond au poids total du mélange moins le poids des quantités d'acide et de poudrettes de caoutchouc ajoutées.

Au sens de la présente invention, on entend par bitume aussi bien toute
10 composition de bitume pur que toute composition à base de bitume contenant tout type d'additifs habituels, notamment des polymères.

Selon une autre variante avantageuse de l'invention, le bitume, ajouté lors de l'étape a), est chauffé à une température comprise entre 140 et 190°C.

Le mélange obtenu suite à l'étape b) est ensuite avantageusement chauffé à une
15 température comprise entre 140°C et 190°C.

Le nouveau procédé se déroule dans des conditions plus douces que les procédés à chaud de l'art antérieur, dans lesquels il fallait fortement chauffer le bitume pour faciliter le gonflement des poudrettes. Ceci permet en outre de limiter les phénomènes d'oxydation du bitume et de raccourcir les temps d'homogénéisation d'un mélange
20 polymère-bitume classique.

Selon une variante avantageuse de l'invention, l'étape a) est réalisée par mélange du bitume et de l'acide suivi de l'ajout des poudrettes de caoutchouc.

Selon une autre variante avantageuse de l'invention, l'étape a) est réalisée par le pré-mélange de l'acide et des poudrettes de caoutchouc avant leur ajout dans le bitume.

25 Selon une autre variante avantageuse de l'invention, l'étape a) est réalisée par mélange d'au moins une partie du bitume et des poudrettes de caoutchouc suivi de l'ajout de l'acide et la cas échéant de l'addition finale de la quantité restante de bitume.

30 La présente invention a aussi pour objet un liant bitumineux susceptible d'être obtenu par le procédé, tel que décrit précédemment.

Le rapport de viscosité, à 135°C, entre un liant bitumineux comprenant des poudrettes de caoutchouc mais pas d'acide, dit liant sans acide, et un liant bitumineux selon l'invention, dit liant contenant de l'acide, est compris entre 10 et 50%. Le bitume utilisé pour la fabrication du liant sans acide et pour celle du liant avec acide est
5 identique, notamment, il comprend les mêmes additifs, tels que des polymères, mis à part l'acide. Le liant bitumineux selon l'invention est moins visqueux qu'un liant sans acide, à température égale.

La différence de température critique entre liant bitumineux comprenant des poudrettes de caoutchouc mais pas d'acide, dit liant sans acide, et un liant bitumineux
10 selon l'invention, dit liant contenant de l'acide, est comprise entre 1 et 25°C. Le bitume utilisé pour la fabrication du liant sans acide et pour celle du liant avec acide est identique, notamment, il comprend les mêmes additifs, tels que des polymères, mis à part l'acide. Le liant bitumineux selon l'invention présente une température critique plus élevée que celle du liant sans acide, la température critique étant mesurée selon le
15 même mode opératoire.

La température critique, qui est définie dans la norme AASHTO, peut être mesurée soit selon un mode opératoire dit à chaud soit selon un mode opératoire dit à froid.

La détermination de la température critique selon un mode opératoire à chaud est
20 décrite dans la norme HTPP5-98 ou EN1427. On mesure alors la température de rupture selon le test appelé TBA, soit Ring and Ball Test.

La détermination de la température critique selon un mode opératoire à froid est décrite dans la norme HTPP1-98 ou AASHTO. On mesure alors la température de déformation sous contrainte selon le test appelé BBR, soit Bending Beam Rheometer.

25 Le procédé selon l'invention permet l'obtention d'un liant bitumineux qui contient un plus faible pourcentage de poudrettes de caoutchouc et qui présente les mêmes propriétés, notamment rhéologiques, qu'un liant bitumineux de l'art antérieur comprenant un plus fort pourcentage de poudrettes de caoutchouc.

Le liant bitumineux selon l'invention peut également être préparé sous forme
30 d'un mélange-maître avec des concentrations plus fortes en acide et en poudrettes de caoutchouc et par la suite dilué à chaud avec du bitume pur et/ou avec un liant bitumineux quelconque, de façon à obtenir un liant bitumineux présentant les

concentrations en acide et en poudrettes de caoutchouc recherchées ainsi que les propriétés, notamment rhéologiques, désirées.

Le liant bitumineux selon l'invention peut être utilisé dans des matériaux de
5 construction, notamment des matériaux de toiture. Il peut également être utilisé comme agent d'étanchéité, comme enduit superficiel ou comme système anti-remontée de fissures.

Le liant selon l'invention peut être utilisé comme bitume polymère, dans la fabrication de béton bitumineux à chaud ou à froid utilisable notamment comme
10 couche de roulement ou basse, comme enduit superficiel ou comme système anti-remontée de fissures.

La présente invention a également pour objet un béton bitumineux comprenant le liant selon l'invention et la quantité nécessaire de granulats.

15 La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'un tel béton bitumineux.

Selon une variante avantageuse de l'invention, le béton bitumineux est préparé selon un procédé à chaud. Les granulats sont ajoutés au liant selon l'invention, sous agitation, à une température comprise entre 120 et 220°C. Avantageusement, les
20 granulats sont ajoutés au liant sous agitation à une température comprise entre 120 et 190°C.

Selon une variante avantageuse de l'invention, le béton bitumineux est préparé selon un procédé à froid. Le procédé de préparation à froid du béton bitumineux comprend les étapes suivantes :

25 i) préparation d'une émulsion de bitume en mélangeant de l'eau, un liant bitumineux selon l'invention et un émulsifiant à température ambiante,

ii) incorporation de granulats dans l'émulsion de bitume, obtenue à l'étape i), sous agitation à température ambiante,

30 iii) on épand l'émulsion obtenue à l'étape ii) pour obtenir une couche uniforme du mélange obtenu à l'étape ii),

iv) on casse l'émulsion de bitume.

Tout type d'émulsifiant peut être utilisé dans l'étape i).

Selon une variante de l'invention, les poudrettes de caoutchouc, éventuellement pré-mélangées à l'acide, sont introduites en même temps que les granulats dans le bitume, comprenant éventuellement l'acide.

De préférence, les granulats sont introduits ultérieurement au mélange bitume-
5 poudrettes de caoutchouc-acide, c'est-à-dire dans le liant selon l'invention.

Le béton selon l'invention est utilisé pour la fabrication de chaussées, notamment de la couche de roulement d'une chaussée ou d'une route.

Il peut également être utilisé comme enduit superficiel ou comme système anti-
10 remontée de fissures.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'un acide pour faciliter l'incorporation de poudrettes de caoutchouc dans un liant bitumineux.

15 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1 : Préparation du bitume additivé et détermination des propriétés rhéologiques.

Un bitume de grade 70/100, dénommé Pen, a été utilisé pour les essais. Il s'agit d'un
20 bitume de provenance de la société SHELL, située à Petit Couronne en France.

1/ Préparation du bitume additivé

Le bitume est placé dans un bécher. Le bécher est alors chauffé à l'aide d'une plaque chauffante jusqu'à 170°C.

25 L'incorporation de l'additif sous forme poudre est ensuite effectuée. L'additif peut être tout additif ajouté habituellement, notamment un polymère, et/ou poudrettes de caoutchouc et/ou de l'acide.

Le mélange est maintenu à 170°C environ pendant 120 minutes sous agitation à l'aide d'un agitateur rotatif à 260 tours/min. La température est maintenue strictement en
30 dessous de 180°C, afin de ne pas altérer les caractéristiques du bitume.

Après le malaxage, le mélange est maintenu 5 minutes à environ 170°C sous brassage à vitesse lente afin d'éliminer les bulles d'air qui auraient pu se former.

Le mélange est alors terminé, et prêt à être utilisé.

5 2/ Essais de rhéologie

La caractérisation rhéologique du bitume additivé est faite selon une procédure dérivée des normes SHRP (AASHTO TP5-98) : essais DSR, Dynamic Shear Rheometer.

Le domaine de fréquence utilisé va de 7,8 Hz à 200 Hz, pour un domaine de température variant entre 25°C et 60°C.

- 10 Les essais de rhéologie sont réalisés en cisaillement annulaire, à l'aide d'un viscoélasticimètre Metravib RDS VA 2000.

Le bitume liquide est introduit dans la cellule de cisaillement, préalablement chauffée à 110°C. Lorsque la température est descendue vers 45°C, le bitume ne coule plus et l'ensemble de la structure est alors serré et prêt pour les mesures.

- 15 L'échantillon de bitume a une épaisseur de 1 mm.

Les essais sont réalisés à différentes températures, à 30, 40, 50 et 60°C, et dans un domaine de fréquences permettant de mettre en évidence le comportement du matériau, soit à 7,8 - 15,6 - 31,2 - 62,5 - 125 et 200 Hz.

- 20 Exemple 2 : Propriétés rhéologiques de bitumes en présence de poudrettes de caoutchouc vulcanisé. Comparaison avec une poudre d'élastomère thermoplastique (SBS).

Les résultats obtenus concernent le module de Coulomb, encore dénommé module complexe, G^* , les composantes élastiques G' et visqueuses G'' , et l'angle de phase δ .

- 25 Ces résultats peuvent être représentés soit à iso-fréquence en fonction de la température, soit à iso-température (isothermes) en fonction de la fréquence.

Dans cet exemple, on a utilisé le bitume décrit dans l'exemple 1, les modes de préparation du bitume et les essais de rhéologie ont été menés tels que décrits dans l'exemple 1.

Trois produits ont été comparés :

- i) Bitume de référence sans additif;
- ii) Bitume additivé poudrette caoutchouc vulcanisé : 5% , et 10%.
- iii) Bitume additivé poudre styrène butadiène styrène (SBS) : 3%.

5

Le tableau 1 suivant rassemble les valeurs mesurées à 60°C, pour une fréquence de 7,8 Hz.

Tableau 1 :

	G* (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	δ
Shell 70/100 (Bitume i)	10,275	950	10,400	85,2
Shell + 5% Caoutchouc (Bitume ii)	13,630	1,593	13,540	83,2
Shell + 10% Caoutchouc (Bitume ii)	20,605	3,495	20,310	80,25
Shell + 3% SBS (Bitume iii)	20,460	4,370	19,985	77,5

- 10 On voit clairement l'effet de renforcement, c'est-à-dire de rigidification, apporté par l'additif poudre, caoutchouc ou SBS. En effet, on observe une augmentation du module complexe G*, et surtout de la composante visqueuse G'' en présence de 10% poudre caoutchouc.

L'angle de phase δ est sensiblement réduit, ce qui traduit un comportement plus

- 15 élastique du bitume additivé de caoutchouc ou de SBS.

L'ajout de 3% de SBS conduit à un bitume modifié avec un comportement élastique nettement marqué.

- 20 Le tableau 2 suivant rassemble les valeurs mesurées à 25°C et à 40°C pour l'angle de phase δ , pour une fréquence de 7,8 Hz.

La température critique Tc est déterminée selon le critère décrit dans la procédure SHRP. Tc est la température pour laquelle le rapport $G^*/\sin \delta$ est supérieur à 1000 Pa.

- 25 La susceptibilité thermique du bitume est déterminée par un indice I.S., qui est l'indice de susceptibilité thermique. I.S. est défini par la pente, appelée a, de la droite $\log G^* = f(T)$ à 7,8 Hz.

On a l'équation suivante : $\frac{20-IS}{10+IS} = 50|a|$

Tableau 2 :

	G^* 25°C (10 ⁶ Pa)	G' 25°C (10 ⁶ Pa)	G'' 25°C (10 ⁶ Pa)	δ 40°C	T _c (°C)	I.S.
Shell 70/100 (Bitume i)	3,5	1,5	3,25	78,5	72,25	- 3,60
Shell + 5% poudre caoutchouc (Bitume ii)	2,55	1,43	2,12	72	76,3	-3,00
Shell + 10% poudre caoutchouc (Bitume ii)	5,50	3,12	4,50	67,1	77,25	- 3,25
Shell + 3% poudre SBS (Bitume iii)	2,80	1,32	2,48	70,6	80,9	- 2,58

La température critique T_c est nettement augmentée en présence de la poudrette de caoutchouc, et ceci dès l'ajout de 5% de poudrette.

- 5 De même, on constate une baisse sensible de la susceptibilité thermique IS dès l'ajout de 5% de poudrette de caoutchouc.

L'angle de phase δ , à une température de 40°C, est fortement réduit, ce qui traduit un comportement plus élastique du bitume additivé. Cet effet est d'autant plus marqué que

- 10 la teneur en poudrette caoutchouc est importante.

On note également un gain important des modules, c'est-à-dire du module complexe G^* , du module élastique G' et du module visqueux G'' , à température ambiante, 25°C, pour l'ajout de 10% de poudrette de caoutchouc.

15

Exemple 3 : Propriétés rhéologiques de bitumes modifiés acide polyphosphorique en présence de polymère sous forme de caoutchouc vulcanisé.

Les résultats obtenus concernent le module de Coulomb, encore dénommé module complexe, G^* , les composantes élastiques G' et visqueuses G'' , et l'angle de phase δ .

- 20 Ces résultats peuvent être représentés soit à iso-fréquence en fonction de la température, soit à iso-température (isothermes) en fonction de la fréquence.

Dans cet exemple, on a utilisé le bitume décrit dans l'exemple 1, les modes de préparation du bitume et les essais de rhéologie ont été menés tels que décrits précédemment.

25

Deux produits ont été comparés :

i) Bitume de référence sans additif;

iv) Bitume additivé : 1% d'acide polyphosphorique (APP) et 5% de poudrettes de caoutchouc vulcanisé.

- 5 Le tableau 3 suivant rassemble les valeurs mesurées à 60°C, pour une fréquence de 7,8 Hz.

Tableau 3 :

	G* (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	δ
Shell 70/100 (Bitume i)	10,275	950	10,400	85,2
Shell + 1% Acide APP + 5% Caoutchouc (Bitume iv)	23,828	5,463	23,193	76,75

- L'ajout de 5% de poudrette de caoutchouc en présence d'acide polyphosphorique (1% APP) permet d'obtenir des propriétés rhéologiques nettement améliorées. On observe ainsi une augmentation des modules, G' et G'', et une réduction importante de l'angle de phase δ . Cela montre clairement l'effet de renforcement, c'est-à-dire de rigidification, apporté par l'additif poudrette de caoutchouc. Le comportement du bitume additivé est ainsi nettement plus élastique.

- 15 Les performances obtenues à 60°C avec 1% acide polyphosphorique et 5% de poudrettes de caoutchouc sont supérieures à celles mesurées avec 3% de polymère SBS.

- 20 Le tableau 4 suivant rassemble les valeurs mesurées à 25°C, et à 40°C pour l'angle de phase δ , pour une fréquence de 7,8 Hz.

La température critique Tc est déterminée selon le critère décrit dans la procédure SHRP. Tc est la température pour laquelle le rapport $G^*/\sin \delta$ est supérieur à 1000 Pa.

- La susceptibilité thermique du bitume est déterminée par un indice I.S., indice de susceptibilité thermique. I.S. est défini par la pente a de la droite $\log G^* = f(T)$ à 25 7,8 Hz.

On a l'équation suivante : $\frac{20-IS}{10+IS} = 50|a|$

Tableau 4 :

	G^* 25°C (10 ⁶ Pa)	G' 25°C (10 ⁶ Pa)	G'' 25°C (10 ⁶ Pa)	δ 40°C	Tc (°C)	I.S.
Shell 70/100 (Bitume i)	3,5	1,5	3,25	78,5	72,25	- 3,60
Shell + 1% Acide APP + 5% poudre caoutchouc (Bitume iv)	5,2	3,02	4,24	66,5	79,0	-3,05

La température critique Tc est fortement augmentée par l'association acide polyphosphorique (1%) et poudrettes de caoutchouc (5%).

- 5 De même, on constate une baisse sensible de la susceptibilité thermique IS, dans le cas du bitume additivé acide polyphosphorique (1%) et poudrettes de caoutchouc (5%).

- 10 L'angle de phase δ , à 40°C, est très fortement réduit dans le cas du bitume additivé acide polyphosphorique (1%) et poudrettes de caoutchouc (5%), ce qui traduit un comportement plus élastique du bitume additivé. Cet angle est plus faible que celui obtenu dans le cas du bitume additivé avec 3% de poudre de polymère SBS.

Les propriétés élastiques à température ambiante, 25°C, sont fortement augmentées : le module complexe G^* , et les modules G' , G'' sont beaucoup plus élevés.

- 15 L'additivation du bitume par un mixte acide polyphosphorique (1%) et poudrettes de caoutchouc vulcanisé (5%) permet d'atteindre les performances des bitumes modifiés polymère (BmP) contenant 3% de polymère SBS.

- 20 Si l'on considère le bitume additivé avec 10% de poudrettes de caoutchouc, l'utilisation d'acide polyphosphorique (1%) permet de réduire fortement la teneur en caoutchouc à ajouter tout en conservant les propriétés du bitume obtenu. Cette réduction du taux de caoutchouc permet d'améliorer de façon considérable la rhéologie du bitume liquide à 160°C.

REVENDICATIONS

- 1) Procédé de préparation d'un liant bitumineux comprenant les étapes successives suivantes de :
 - 5 a)- mélange de 0,05 à 5 % en poids d'acide, de 0,5 à 25 % en poids de poudrettes de caoutchouc et de 70 à 99,5 % en poids de bitume chauffé à une température comprise entre 120 et 220°C,
 - b)- chauffage du mélange à une température comprise entre 120 et 220°C pendant un temps compris entre 15 minutes et 3 heures sous agitation, et
 - 10 c)- le cas échéant, dégazage des bulles d'air éventuellement présentes dans le mélange.
- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide est un acide phosphorique ou un acide polyphosphorique.
- 15 3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'étape a) est réalisée par mélange du bitume et de l'acide suivi de l'ajout des poudrettes de caoutchouc.
- 20 4) Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'étape a) est réalisée par le pré-mélange de l'acide et des poudrettes de caoutchouc avant leur ajout dans le bitume.
- 5) Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'étape a) est
25 réalisée par mélange d'au moins une partie du bitume, chauffé à une température comprise entre 120 et 220°C, et des poudrettes de caoutchouc suivi de l'ajout de l'acide et le cas échéant, addition finale de la partie restante de bitume.
- 6) Liant bitumineux susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une
30 quelconque des revendications précédentes.

- 7) Liant bitumineux selon la revendications 6, caractérisé en ce que le rapport de viscosité à 135°C entre un liant sans acide et un liant contenant de l'acide soit comprise entre 10 et 50 %, et en ce que la différence de température critique entre un liant sans acide et un liant contenant de l'acide soit comprise entre 1 et 25°C.
- 5
- 8) Utilisation du liant selon la revendication 6 ou 7 dans des matériaux de construction, notamment des matériaux de toiture.
- 9) Utilisation du liant selon la revendication 6 ou 7 comme agent d'étanchéité,
- 10 comme enduit superficiel ou comme système anti-remontée de fissures.
- 10) Béton bitumineux comprenant le liant selon la revendication 7 et la quantité nécessaire de granulats.
- 15 11) Procédé de préparation du béton bitumineux selon la revendication 10, caractérisé en ce que des granulats sont ajoutés au liant selon la revendication 6 ou 7 sous agitation à une température comprise entre 120 et 220°C.
- 12) Procédé de préparation du béton bitumineux selon la revendication 10 caractérisé
- 20 en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- i) préparation d'une émulsion de bitume en mélangeant de l'eau, un liant bitumineux selon la revendication 6 ou 7 et un émulsifiant à température ambiante,
 - ii) incorporation de granulats dans l'émulsion de bitume, obtenue à l'étape i), sous agitation à température ambiante,
 - 25 iii) on épand l'émulsion obtenue à l'étape ii) pour obtenir une couche uniforme du mélange obtenu à l'étape ii),
 - iv) on casse l'émulsion de bitume.
- 13) Utilisation du béton bitumineux selon la revendication 10 pour la fabrication de
- 30 chaussée, notamment de la couche de roulement d'une chaussée ou d'une route, comme enduit superficiel ou comme système anti-remontée de fissures.

- 14) Utilisation d'un acide pour faciliter l'incorporation de poudrettes de caoutchouc dans un liant bitumineux.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement
national

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

FA 631213
FR 0302896

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	FR 2 732 702 A (BEUGNET SA) 11 octobre 1996 (1996-10-11) * le document en entier *		C08L95/00 C08K3/24 C08K3/32 C04B26/26 E04D7/00 E01C7/22 E01C7/26
A,D	FR 2 764 897 A (ATOCHER ELF SA) 24 décembre 1998 (1998-12-24) * le document en entier *		
A	US 5 385 401 A (NATH ROBERT H) 31 janvier 1995 (1995-01-31)		
D,A	WO 99 58600 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 18 novembre 1999 (1999-11-18) * le document en entier *		
A	EP 0 792 918 A (KAO CORP) 3 septembre 1997 (1997-09-03) * le document en entier *		
A	WO 97 43342 A (ELF ANTAR FRANCE ;PLANCHE JEAN PASCAL (FR); TURELLO PATRICK (FR);) 20 novembre 1997 (1997-11-20) * le document en entier *		
D,A	WO 98 44047 A (ERGON INC) 8 octobre 1998 (1998-10-08) * le document en entier *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C08K C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 novembre 2003		Leroy, A	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0302896 FA 631213**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 12-11-2003

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2732702	A	11-10-1996	FR 2732702 A1	11-10-1996
FR 2764897	A	24-12-1998	FR 2764897 A1	24-12-1998
			CA 2242016 A1	24-12-1998
			EP 0887384 A1	30-12-1998
			JP 11079813 A	23-03-1999
			US 5990207 A	23-11-1999
US 5385401	A	31-01-1995	AUCUN	
WO 9958600	A	18-11-1999	US 6414056 B1	02-07-2002
			CA 2327872 A1	18-11-1999
			EP 1078015 A1	28-02-2001
			WO 9958600 A1	18-11-1999
EP 0792918	A	03-09-1997	JP 3375244 B2	10-02-2003
			JP 9235470 A	09-09-1997
			EP 0792918 A2	03-09-1997
			US 5990206 A	23-11-1999
WO 9743342	A	20-11-1997	FR 2748488 A1	14-11-1997
			AU 2902697 A	05-12-1997
			BR 9702211 A	20-07-1999
			CA 2224418 A1	20-11-1997
			CN 1195361 A ,B	07-10-1998
			EP 0837910 A1	29-04-1998
			WO 9743342 A1	20-11-1997
			JP 11510553 T	14-09-1999
			NO 980085 A	10-03-1998
			US 6011095 A	04-01-2000
WO 9844047	A	08-10-1998	US 6031029 A	29-02-2000
			AU 6793898 A	22-10-1998
			EP 0977812 A1	09-02-2000
			WO 9844047 A1	08-10-1998
			US 6228909 B1	08-05-2001