

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2014/199063 A1**

(43) Date de la publication internationale  
18 décembre 2014 (18.12.2014)

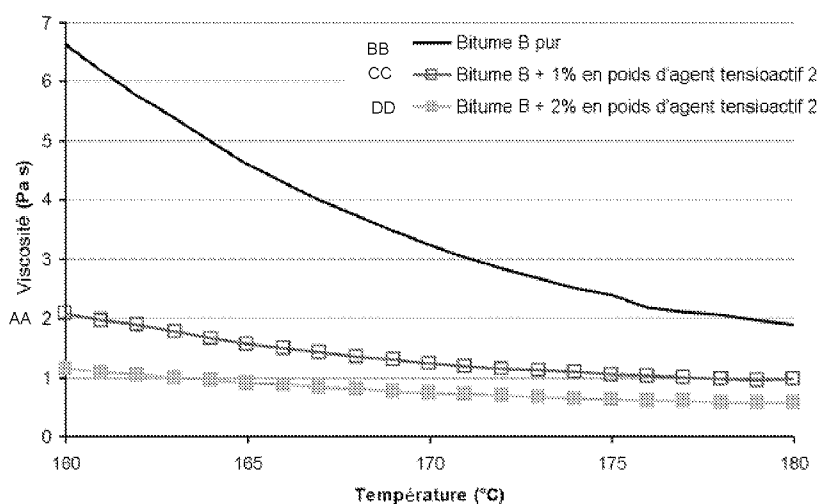
WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :  
C08L 95/00 (2006.01) C08K 5/09 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2014/051385
- (22) Date de dépôt international :  
10 juin 2014 (10.06.2014)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1355470 13 juin 2013 (13.06.2013) FR  
61/834,563 13 juin 2013 (13.06.2013) US
- (71) Déposant : CECA S.A. [FR/FR]; 89, Boulevard National, F-92250 La Garenne Colombes (FR).
- (72) Inventeurs : BARRETO, Gilles; 8 Clos de la Grenive, F-69510 Messimy (FR). GONZALEZ LEON, Juan Antonio; 174, avenue des Frères Lumière, F-69008 Lyon (FR).
- (74) Mandataire : PRAS, Jean-Louis; ARKEMA France (DRD-DPI), 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (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).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : ADDITIVES FOR INDUSTRIAL BITUMEN

(54) Titre : ADDITIFS POUR BITUME INDUSTRIEL



-- Figure 2 --

AA Viscosity  
BB Pure bitumen B  
CC Bitumen B + 1 wt % of surface-active agent 2  
DD Bitumen B + 2 wt % of surface-active agent 2

(57) Abstract : The present invention relates to industrial bitumen compositions, including at least one industrial bitumen and at least one surface-active agent for reducing the viscosity of said bitumen. The present invention also relates to the use of said industrial bitumen compositions for preparing products containing industrial bitumen as well as to the resulting products.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2014/199063 A1

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

— *relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)*

**Publiée :**

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

**ADDITIFS POUR BITUME INDUSTRIEL**

5       **[0001]** La présente invention concerne le domaine des bitumes industriels, en particulier l'utilisation de surfactants spécifiques destinés à réduire la viscosité de ces bitumes industriels, et plus particulièrement des bitumes utiles pour la production de produits imperméables ou étanches. La présente invention concerne également des compositions de bitume industriel, comprenant au moins un desdits agents tensioactifs spécifiques.

10       **[0002]** Les produits imperméables comprennent tous les types de produits qui sont complètement ou au moins partiellement étanches aux liquides et/ou aux gaz et/ou à la température et/ou au bruit. Comme exemples non limitatifs, les produits imperméables au sens de la présente invention comprennent typiquement les produits de couverture, les produits d'hydrofugation, les produits amortisseurs de bruit, les produits d'isolation thermique, les adhésifs, les mastics pour trains de roulement destinés à l'industrie automobile, les protections de joints pour câbles électriques, les composés de remplissage de joint, les mastics marins bitumineux, par exemple ceux utilisés pour les joints de pipelines pour pétrole et gaz, et analogues.

15       **[0003]** Ces produits imperméables contiennent généralement au moins un bitume industriel ainsi que, en vue d'améliorer leurs propriétés rhéologiques, différents éléments dispersés minéraux et/ou organiques, tels que des particules, des billes, des paillettes, des agrégats, des fibres et analogues.

20       **[0004]** Parmi les produits imperméables, les produits de couverture sont couramment et principalement répartis en trois types principaux, qui sont : les couvertures multicouches, les membranes bitumineuses (principalement utilisées pour les toits plats ou à faible pente) et les bardeaux (principalement utilisés pour les toits à pente raide). Les membranes sont principalement commercialisées en Europe, alors que les bardeaux et les couvertures multiples sont principalement commercialisés en Amérique du Nord.

25       **[0005]** Les membranes et les bardeaux sont généralement préparés à partir d'un support non tissé (tissu, natte polymère, feutre organique ou inorganique et analogues) qui est ensuite saturé par une ou plusieurs compositions bitumineuses, comprenant couramment au moins un bitume industriel, typiquement un bitume oxydé. Des couches supplémentaires du même ou d'autres bitume(s) ou du même ou d'autres composition(s) bitumineuse(s) peuvent alors être appliquées sur le support saturé. Ces couches peuvent  
30       comprendre le bitume dur, le bitume oxydé, le bitume modifié par un polymère et un  
35       bitume contenant différents éléments dispersés minéraux et/ou organiques. Des articles de référence relatifs à ces produits de couverture et à leurs procédés de fabrication sont

par exemple, et de manière non limitative, “*Asphalt fume exposures during the manufacture of asphalt roofing products*” (n° de publication 2001-127 par NIOSH (US), (2001), disponible à [www.cdc.gov/niosh](http://www.cdc.gov/niosh)), et “*The Bitumen Roofing Industry – A global Perspective*” publié par l’Asphalt Roofing Manufactures Association, 2ème édition, mars 5 2011, également disponible sur internet.

**[0006]** Les bitumes ou liants asphaltés utilisés pour les utilisations susmentionnées, parfois appelés « bitumes de couverture » pour produits de couverture, comprennent différents types de bitumes. On utilise le plus couramment des bitumes qui ont subi au moins une modification chimique, telle qu’une oxydation, afin d’améliorer leurs propriétés 10 mécaniques, telles que les températures bille-anneau et également la viscosité. L’amélioration des propriétés mécaniques de bitumes utilisés pour la préparation de produits imperméables est nécessaire pour éviter le fluage ou une quelconque dégradation (écoulement, rupture, fusion, etc.) pendant l’utilisation, provoquée par les conditions climatiques (pluies, chaleur du soleil et analogues), les fumées, les huiles, les 15 solvants et leurs vapeurs.

**[0007]** Comme inconvénient principal, pendant la préparation desdits produits imperméables, ces bitumes présentant une température bille-anneau et/ou une viscosité élevées doivent être chauffés à des températures élevées, généralement d’environ 180°C à 200°C ou plus, afin d’atteindre un niveau de viscosité du bitume compatible avec le 20 procédé de fabrication et la vitesse de production souhaitée.

**[0008]** Ces températures élevées, qui sont nécessaires pour travailler efficacement ces bitumes durs pendant l’imprégnation du support de bardeaux ou de membranes, impliquent une consommation d’énergie élevée et génèrent des fumées qui peuvent être dangereuses pour les travailleurs et l’environnement. Il est à noter que les produits 25 bitumineux, qui sont traités à des températures supérieures à 200°C sont en dehors de la conformité d’enregistrement REACH.

**[0009]** Le brevet US6306937 soulève clairement les problèmes de bitumes de haute viscosité utilisés pour les produits de couverture et divulgue des techniques connues pour réduire la viscosité de bitumes durs, qu’ils soient oxydés ou non, lesdites techniques 30 utilisant des quantités importantes de solvants, tels que des solvants de type white spirit, et propose d’ajouter du polybutène afin de diminuer la viscosité des bitumes aux basses températures. D’autres composants peuvent être ajoutés, tels que des agents hydrophobes connus, ainsi que les acides gras et les amines pour faciliter l’incorporation du polybutène dans le bitume. Cependant, il est stipulé que l’addition de polybutène ainsi 35 que d’agents hydrophiles augmente la viscosité aux températures élevées et des

quantités importantes de solvants de type white spirit sont nécessaires pour diminuer la viscosité à des niveaux acceptables dans les exemples.

**[0010]** Le brevet CA1260653 divulgue des compositions asphaltées modifiées destinées à une utilisation comme matériaux de couverture, lesdites compositions présentant une faible viscosité à des températures de traitement élevées, tout en conservant leurs propriétés mécaniques aux températures d'utilisation. Il est stipulé que l'addition de 2% à 10% d'un bis-stéaroylamide est utile pour réduire la viscosité d'une composition bitumineuse pour une application de couverture aux températures de traitement. La réduction pratique de la viscosité montrée dans les exemples est obtenue en remplaçant un bitume complètement soufflé (viscosité élevée) par un mélange de bitume complètement soufflé et partiellement oxydé (de viscosité plus basse) en présence de l'additif bis-stéaroylamide. Cet additif n'est donc pas utilisé pour diminuer la viscosité mais pour compenser la réduction de la température bille-anneau observée avec l'utilisation d'un bitume partiellement oxydé.

**[0011]** La demande de brevet JP10182981A divulgue une composition qui peut empêcher une couche imperméable d'asphalte, utile comme matériau de couverture asphalté, d'être détériorée par de l'eau alcaline. Cette composition contient un organophosphate acide présentant un radical P-OH comprenant un groupe intramoléculaire hydrocarboné à longue chaîne dans un rapport de 0,1% en poids à 5% en poids par rapport à la composition asphaltée. La composition contient également un composé phosphoré inorganique, par exemple choisi parmi le pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ), l'acide polyphosphorique, le pentasulfure de phosphore ( $P_2S_5$ ), le trichlorure d'oxyphosphore ( $POCl_3$ ) et le trichlorure de phosphore ( $PCl_3$ ), dans un rapport de 0,075% en poids à 5% en poids par rapport à la composition asphaltée. Selon cette divulgation, une feuille en fibres saturée par une composition asphaltée contenant un mélange d'un organophosphate acide et d'un composé phosphoré inorganique, conduit à un matériau de couverture à système asphalté, pour lequel la dégradation par l'humidité alcaline peut être empêchée. Cependant, il est actuellement connu, au sein de l'industrie des liants asphaltés, que les composés phosphorés inorganiques tendent en fait à augmenter la viscosité d'un liant asphalté. Ces effets sont par exemple décrits dans FR-A-2065076 et dans "Energy and Fuels", (2008), vol 22, page 2637 par J.F. Masson.

**[0012]** Les additifs qui peuvent diminuer la viscosité de bitumes durs, tout en conservant les propriétés mécaniques aux températures d'application, peuvent également être utilisés pour diminuer la température de production de produits bitumineux (améliorant ainsi la manipulation des produits et la sécurité du procédé). Ces additifs peuvent également être utilisés pour augmenter la vitesse de production des produits

impermeables, tout en continuant à travailler aux températures élevées classiques, étant donné que la viscosité est une variable importante qui oriente la vitesse de traitement, par exemple la vitesse maximale à laquelle l'imprégnation du bitume dans le support se produit.

5 **[0013]** Il existe donc toujours, et il s'agit d'un premier objectif de la présente invention, un besoin pour des compositions de bitume industriel, telles que des compositions de bitume dur, et en particulier des compositions de bitume oxydé, qui présentent une viscosité modérée à basse à des températures modérées à élevées.

10 **[0014]** Comme deuxième objectif, la présente invention vise à fournir des compositions de bitume industriel présentant une viscosité modérée à basse à des températures modérées à élevées et qui peuvent être facilement préparées à l'échelle industrielle.

15 **[0015]** Un troisième objectif est de fournir des compositions de bitume industriel, qui permettent une préparation rapide de matériaux imperméables efficaces, qui peuvent résister à tous types de dégradations (écoulement, rupture, fusion, etc.) pendant l'utilisation, dégradations provoquées par les conditions climatiques (pluies, chaleur du soleil, neige, froid, variations de température et analogues), les fumées, les huiles, les solvants et leurs vapeurs.

20 **[0016]** Un autre objectif encore est de fournir des compositions de bitume industriel permettant la préparation de matériaux imperméables, à des températures réduites. Un autre objectif encore est de fournir des compositions de bitume industriel et des matériaux imperméables contenant ladite composition de bitume présentant moins de contraintes lors de leur préparation et/ou un retrait thermique moindre suite au premier refroidissement subi pendant le procédé de fabrication desdits matériaux imperméables. Un autre objectif encore est de fournir des matériaux industriels et imperméables, 25 contenant ladite composition de bitume, qui sont plus faciles à recycler.

**[0017]** Encore un autre objet est de fournir des compositions de bitume industriel qui comprennent un ou plusieurs additifs de faible toxicité et de préférence qui soient non toxiques ou non nuisibles pour l'environnement, pour les êtres humains et les animaux.

30 **[0018]** Les inventeurs ont découvert à présent que les objectifs ci-dessus sont atteints en totalité ou en partie par les compositions de bitume oxydé de la présente invention, et qui est expliquée et détaillée ci-dessous.

**[0019]** Selon un premier aspect, la présente invention concerne une composition bitumineuse comprenant :

- 35 a) au moins un bitume industriel, et  
b) au moins un agent tensioactif.

**[0020]** Les bitumes industriels sont tous les types de bitume qui ne sont pas prévus pour préparer un enrobé destiné à la construction de routes. Plus spécifiquement, les bitumes industriels sont des bitumes durs à la température d'application, comme par exemple des bitumes oxydés complètement ou partiellement oxydés et plus généralement des bitumes de température bille-anneau élevée, c'est-à-dire des bitumes qui présentent généralement une température bille-anneau substantiellement plus élevée que les bitumes utiles pour la construction des routes. Les "bitumes durs" sont bien connus par l'homme du métier et facilement disponibles auprès des usines à bitume comme décrit dans la norme NF EN 13305 (septembre 2009).

**[0021]** Selon un mode de réalisation préférée, « bitume industriel » signifie un bitume présentant une température bille-anneau allant de 50°C à 180°C, de préférence de 50°C à 170°C, plus préférablement de 70°C à 160°C, encore plus préférablement de 80°C à 150°C, bornes incluses. La « température bille-anneau » est la température à laquelle un disque du matériau testé est suffisamment mou pour permettre à une bille en acier de tomber, enveloppée dans le liant bitumeux, d'une distance de  $25 \pm 0,4$  mm. Pour cette invention, la température bille-anneau est mesurée selon la norme NF EN 1427 de juin 2007 en utilisant un appareil bille-anneau automatique (par exemple un instrument Normalab Analis NBA440 instrument) avec du glycérol comme liquide de bain.

**[0022]** Dans la présente invention, "bitume oxydé" représente un bitume dur quelconque obtenu par un quelconque traitement chimique et/ou physique de manière telle que, par rapport à un bitume non traité, il contient une proportion augmentée d'asphaltènes, une proportion diminuée de naphthènes et d'aromatiques polaires et la même proportion de substances saturées, comme décrit dans "*The Bitumen Roofing Industry – A global Perspective*", publié par l'Asphalt Roofing Manufacturers Association, 2ème édition, mars 2011.

**[0023]** L'oxydation du bitume peut être réalisée par plusieurs moyens artificiels, tels que la réaction directe avec de l'air, avec ou sans catalyseurs à des températures élevées, de préférence de 200°C à 280°C inclus. Le procédé d'oxydation peut néanmoins survenir « naturellement » par l'exposition du bitume ou du liant asphalté à l'air à température ambiante pendant un très long laps de temps. Les liants bitumineux présents dans les revêtements de routes après plusieurs années d'utilisation sont donc également considérés comme des bitumes oxydés dans le contexte de la présente invention.

**[0024]** De préférence, « bitume oxydé » pour une utilisation dans les compositions de la présente invention comprennent des bitumes ou des asphaltes complètement ou partiellement soufflés à l'air qui peuvent contenir ou non d'autres additifs tels que des

agents de modification polymères, également connus sous l'appellation polymères de modification du bitume, comme expliqué ci-après.

**[0025]** Les bitumes qui peuvent être utilisés pour préparer les « bitumes oxydés » définis ci-dessus sont n'importe quels types de bitumes ou de liants asphaltés, et de préférence des bitumes choisis parmi les produits obtenus à partir du pétrole par distillation directe ou par distillation de pétrole à des pressions réduites, les produits obtenus par extraction de goudrons et de sables bitumineux, les produits d'oxydation et/ou de fluxage avec des solvants carbonés, incluant les paraffines et les cires de ces matériaux bitumineux, les bitumes synthétiques (tels que décrits dans le document FR 2 853 647 A1), les goudrons, les résines huileuses ou les résines d'indène-coumarone mélangées avec des hydrocarbures aromatiques et/ou paraffiniques, les mélanges de ceux-ci et les mélanges de ces matériaux bitumineux avec des acides et analogues. Ces bitumes sont modifiés en « bitumes oxydés » définis ci-dessus par de quelconques techniques connues par l'homme du métier, par exemple celles décrites dans *"The Bitumen Roofing Industry – A global Perspective"*, *ibidem*.

**[0026]** La composition de la présente invention comprend donc au moins un bitume industriel, de préférence au moins un bitume dur et en particulier au moins un bitume oxydé tel que défini ci-dessus et au moins un agent tensioactif. Les agents tensioactifs qui peuvent être utilisés sont tous types d'agents tensioactifs connus. Des agents tensioactifs préférés sont des composés organiques comprenant au moins un fragment hydrophile et au moins un fragment lipophile.

**[0027]** Dans le contexte de la présente invention, « fragment hydrophile » signifie un fragment quelconque de l'agent tensioactif qui n'est pas un fragment lipophile. « Fragment lipophile » signifie n'importe quelle partie de l'agent tensioactif constitué uniquement d'atomes de carbone et d'atomes d'hydrogène et dans laquelle 3 atomes de carbone ou plus sont liés directement les uns aux autres, via une simple, une double et/ou une triple liaison, et la chaîne hydrocarbonée de 3 atomes de carbone ou plus peut être une combinaison ou non de chaînes linéaires, ramifiées et/ou cycliques.

**[0028]** Selon une forme de réalisation préférée, les agents tensioactifs pour une utilisation dans la présente invention sont ceux présentant au moins une, de préférence au moins deux, plus préférablement plus de deux et encore plus préférablement toutes les caractéristiques suivantes :

- 1) l'agent tensioactif comprend au moins un fragment lipophile pour chaque fragment hydrophile individuel ;

- 2) l'agent tensioactif comprend au moins un fragment lipophile qui est une chaîne hydrocarbonée aliphatique ou insaturée ou aromatique comprenant 6 atomes de carbone ou plus ;
- 3) l'agent tensioactif est un composé organique comprenant au moins un hétéroatome, de préférence au moins deux hétéroatomes, choisis parmi l'oxygène, l'azote, le phosphore et le soufre ;
- 4) l'agent tensioactif est un composé organique présentant un poids moléculaire allant de 50 daltons à 2000 daltons, de préférence de 150 daltons à 1500 daltons et plus préférentiellement de 250 daltons à 1000 daltons inclus ;
- 5) l'agent tensioactif comprend au moins un atome d'oxygène et le rapport du nombre total d'atomes d'oxygène (O) au nombre total d'atomes de carbone (C) est tel que  $0 < O/C \leq 0,5$ , de préférence  $0 < O/C \leq 0,33$  ;
- 6) l'agent tensioactif comprend au moins un atome d'oxygène et au moins un atome d'azote, et le rapport du nombre total d'atomes d'oxygène (O) au nombre total d'atomes d'azote (N) est tel que  $1 \leq N/O < 4$ , de préférence  $1 \leq N/O \leq 3$ .

**[0029]** Des agents tensioactifs préférés pour une utilisation dans la présente invention sont ceux qui présentent les caractéristiques 1), 2) et 3) telles que définies ci-dessus. Des agents tensioactifs tout à fait préférés pour une utilisation dans la présente invention sont ceux qui présentent les caractéristiques 1), 2), 3) et 4) telles que définies ci-dessus.

**[0030]** Selon une autre forme de réalisation préférée, les agents tensioactifs pour une utilisation dans la présente invention sont des composés organiques comprenant au moins un groupe chimique choisi parmi C=O, S=O et P=O.

**[0031]** Selon une autre forme de réalisation préférée, les agents tensioactifs pour une utilisation dans la présente invention ne comprennent qu'un fragment lipophile contenant au moins 4 atomes de carbone lorsqu'il existe plus d'un fragment amide, « fragment amide » signifiant un groupe -C(=O)-N dans une chaîne linéaire (c'est-à-dire non cyclique).

**[0032]** Selon une autre forme de réalisation préférée, l'agent tensioactif est un composé organique comprenant au moins deux hétéroatomes, choisis parmi l'oxygène, l'azote, le phosphore et le soufre et présentant l'une quelconque des autres caractéristiques listées ci-dessus.

**[0033]** Selon une autre forme de réalisation préférée, les agents tensioactifs pour une utilisation dans la présente invention ne contiennent aucun groupe -NH<sub>2</sub>.

**[0034]** Selon encore un autre mode de réalisation préféré, l'agent tensioactif destiné à une utilisation dans la composition de la présente invention est un acide gras choisi parmi, à titre d'exemples non limitatifs, les acides carboxyliques linéaires ou ramifiés, saturés ou

partiellement insaturés, en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>26</sub>. Des exemples de ces acides gras comprennent les acides caproïque, caprylique, pélargonique, caprique, undécylique, laurique, tridécylique, myristique, myristoléique, palmitique, palmitoléique, stéarique, oléique, ricinoléique, linoléique, arachidique, arachidonique, cérotique, montanique et mélistique et leurs mélanges.

**[0035]** Selon encore un autre mode de réalisation, l'agent tensioactif destiné à une utilisation dans la composition de la présente invention est un amide gras choisi parmi les alkylamides linéaires ou ramifiés, saturés ou partiellement insaturés, non substitués, monosubstitués ou disubstitués en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>26</sub>. Des exemples de ces amides gras comprennent, de manière illustrative et non limitative, l'hexanamide, l'heptanamide, l'octanamide, le nonamide, le décénamide, l'undécénamide, le dodécénamide, le 9c-dodécénamide, le tridécénamide, le tétradécénamide, le 9c-tétradécénamide, l'hexadécénamide, le 9c-hexadécénamide, l'octadécénamide, le 6c-octadécénamide, le 9c-octadécénamide, le 12-hydroxy-9c-octadécénamide, le 9c,12c,15c-octadécénamide, le nonadécénamide, l'eicosanamide, et leurs mélanges.

**[0036]** Comme autre mode de réalisation préféré, l'agent tensioactif est choisi parmi les esters de l'acide phosphorique et de préférence parmi les esters de (di)alkylphosphate, encore plus préférablement les esters alcoylés de (di)alkylphosphate, tels que les esters éthoxylés, propoxylés et/ou butoxylés de (di)alkylphosphate, tels que par exemple ceux décrits dans le document WO 2008/148974. Des exemples d'esters alcoylés d'alkylphosphate sont les esters éthoxylés d'alkylphosphate et leurs mélanges, un exemple caractéristique étant le Cecabase<sup>®</sup> RT BIO9 disponible chez CECA S.A..

**[0037]** Selon un autre mode de réalisation préféré, l'agent tensioactif destiné à une utilisation dans la présente invention comprend au moins un, et de préférence un, noyau hétérocyclique de cinq ou six membres contenant de l'azote et éventuellement, mais de préférence, un groupe amide. Des exemples de tels agents tensioactifs comprennent les alkylamido-alkylène-imidazolidinones linéaires ou ramifiées en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>26</sub>, par exemple le N-[2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)éthyl]-9-octadécénamide (CAS 87041-09-6), les alkylamido-alkylène-pipérazines linéaires ou ramifiées en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>26</sub>, par exemple le Cecabase<sup>®</sup> 280, disponible chez CECA S.A., et leurs mélanges.

**[0038]** Un autre mode de réalisation de la présente invention utilise des agents tensioactifs choisis parmi les sels d'acide carboxylique d'amines et de diamines, tels que les sels d'alkyldiamine de di(carboxylate gras). Des exemples de ces sels de diamine de dicarboxylate incluent l'Inipol<sup>®</sup> OO2 et l'Inipol<sup>®</sup> OT2 disponibles chez CECA S.A., et leurs mélanges.

**[0039]** Encore un autre mode de réalisation de la présente invention utilise des agents tensioactifs choisis parmi les amines alcoxylées et les polyamines alcoxylées, telles que les alkylamines grasses éthoxylées et/ou propoxylées et/ou butoxylées et les alkylpolyamines grasses éthoxylées et/ou propoxylées et/ou butoxylées, par exemple le  
5 Dinoramox<sup>®</sup> S12, le Dinoramox<sup>®</sup> S7 disponibles chez CECA S.A., et analogues, ainsi que leurs mélanges.

**[0040]** Selon un autre mode de réalisation préféré, les agents tensioactifs destinés à une utilisation dans la présente invention ne perdent pas plus de 15% de leur poids, de préférence pas plus de 10%, plus préférablement pas plus de 5% de leur poids à 200°C  
10 lorsqu'ils sont soumis à une analyse thermogravimétrique standard sous air (1 L/h) à une vitesse de chauffage de 2°C/min.

**[0041]** Selon un autre mode de réalisation préféré, les agents tensioactifs destinés à être utilisés dans la présente invention diminuent de 20%, de préférence de 40%, plus préférablement de 50%, le plus préférablement de 60% la viscosité d'un bitume industriel  
15 comme mesuré dans un rhéomètre à cisaillement dynamique à 150°C à une contrainte de cisaillement de 0,1 s<sup>-1</sup> en utilisant une géométrie à plaques parallèles (diamètre 25 mm) après avoir été soumis à un chauffage pendant 20 minutes à la même température.

**[0042]** La quantité d'agent(s) tensioactif(s) présente dans la composition de la présente invention peut varier dans de grandes proportions. Toutefois, la quantité d'agent(s)  
20 tensioactif(s) est en effet plus basse que le serait la quantité nécessaire d'un solvant classique afin de réduire la viscosité dudit bitume. Par conséquent, la quantité d'agent(s) tensioactif(s) présent(s) dans la composition de l'invention s'étend généralement de 0,1% en poids à 4% en poids, bornes incluses, par rapport au poids total de ladite composition, de préférence de 0,3% en poids à 3% en poids, bornes incluses, et encore plus  
25 préférablement de 0,5% en poids à 2% en poids, bornes incluses, par rapport au poids total de ladite composition. Une plus petite quantité d'agent(s) tensioactif(s) ne conduirait pas à une réduction efficace de la viscosité du bitume industriel et une quantité plus élevée pourrait agir comme solvant liquide et affecterait les propriétés mécaniques du bitume aux températures d'application.

**[0043]** La composition de la présente invention peut en outre comprendre d'autres additifs connus de l'homme du métier, tels que par exemple et de préférence choisis  
30 parmi les polymères, les fibres, les argiles, les minéraux, les charges, les nanotubes de carbone, les fibres de verre, la pulpe de bois, le caoutchouc broyé, les additifs d'adhésivité organiques et analogues ainsi que leurs mélanges. Toutefois, les additifs  
35 inorganiques contenant du phosphore et en particulier ceux choisis parmi le pentoxyde de phosphore (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), l'acide polyphosphorique, le pentasulfure de phosphore (P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>), le

trichlorure d'oxyphosphore ( $\text{POCl}_3$ ) et le trichlorure de phosphore ( $\text{PCl}_3$ ), ne sont pas préférés comme autres additifs. Lorsque de tels additifs inorganiques contenant du phosphore sont présents dans la composition de l'invention, leur proportion ne devrait pas dépasser 0,07% en poids par rapport à ladite composition de bitume industriel.

5 **[0044]** Par conséquent, et comme mode de réalisation préféré, la présente invention concerne une composition bitumineuse comprenant au moins un bitume industriel tel que défini ci-dessus, au moins un agent tensioactif tel que défini ci-dessus et éventuellement au moins un additif inorganique de phosphore, choisi parmi le pentoxyde de phosphore ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), l'acide polyphosphorique, l'acide phosphorique, le pentasulfure de phosphore  
10 ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ), le trichlorure d'oxyphosphore ( $\text{POCl}_3$ ) et le trichlorure de phosphore ( $\text{PCl}_3$ ) en une quantité inférieure à 0,07% en poids par rapport au poids total de la composition bitumineuse.

**[0045]** Les polymères qui peuvent être présents dans les compositions de la présente invention sont n'importe quels types de polymères, de préférence des agents de  
15 modification polymères, également connus comme polymères de modification du bitume.

**[0046]** Ces polymères, linéaires ou ramifiés et/ou chimiquement réticulés, sont bien connus par l'homme du métier et comprennent, en tant qu'exemples non limitatifs, le polybutadiène, le polyisoprène, le polychloroprène et leurs versions hydrogénées, le polyisobutylène, les copolymères à blocs du polybutadiène et de l'isoprène avec du  
20 styrène, et leurs versions hydrogénées, telles que le poly(styrène-b-butadiène) (SB), le poly(styrène-b-butadiène-b-styrène) (SBS), le poly(styrène-b-isoprène-b-styrène) (SIS), le poly(styrène-b-(isoprène-stat-butadiène)-b-styrène) ou le poly(styrène-b-isoprène-b-butadiène-b-styrène) (SIBS), le SBS hydrogéné (SEBS), le poly(styrène-b-butadiène-b-méthacrylate de méthyle) (SBM), sa version hydrogénée (SEBM), le poly(méthacrylate de  
25 méthyle-b-acrylate de butyle-b-méthacrylate de méthyle) (MAM), le poly(styrène-b-acrylate de butyle-b-styrène) (SAS), les copolymères statistiques de butadiène avec du styrène (SBR) et de l'acrylonitrile (NBR) et leurs versions hydrogénées, le caoutchouc de butyle ou un caoutchouc halogéné, le polyéthylène, le polypropylène, le copolymère d'éthylène-alcool vinylique, le copolymère d'éthylène-acétate de vinyle, le copolymère  
30 d'éthylène-propylène et le copolymère d'éthylène-propylène-diène (EPDM), les copolymères d'éthylène avec des monomères acryliques, les copolymères d'éthylène et d'esters acryliques, les copolymères d'éthylène, d'ester acrylique, d'anhydride maléique, les copolymères d'éthylène, d'ester acrylique, les esters acryliques fonctionnalisés, tels que l'acrylate ou le méthacrylate de glycidyle, disponibles chez la société ARKEMA sous  
35 la dénomination commerciale LOTADER®, les polymères ou copolymères acryliques ou méthacryliques tels que les résines à base d'esters (méth)acryliques, tels que le

poly(acrylate de butyle) et ses copolymères avec le styrène, le méthacrylate de méthyle ou d'autres monomères acryliques, ainsi que leurs mélanges.

**[0047]** La composition de la présente invention peut être préparée selon tout procédé quelconque connu de l'homme du métier. Avantageusement, les agent(s) tensioactif(s) est(sont) ajouté(s) à un bitume industriel qui a été chauffé précédemment à une température allant de 150°C à 250°C. D'autres additifs, tels que ceux décrits ci-dessus peuvent être ajoutés de préférence en même temps ou encore avant ou après le(s) agent(s) tensioactif(s). L'addition des agent(s) tensioactif(s) et des éventuels autres additifs est réalisée sous agitation, ou encore ajout simultané ou séquencé desdits additifs, selon une ou plusieurs techniques classiques connues et par exemple en utilisant un agitateur mécanique et/ou une recirculation par une pompe.

**[0048]** Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'au moins un agent tensioactif tel que défini ci-dessus pour abaisser la viscosité d'une composition bitumineuse comprenant au moins un bitume industriel, de préférence un bitume dur, plus préférablement un bitume oxydé.

**[0049]** Comme décrit ci-dessus, les bitumes industriels durs ou oxydés sont hautement visqueux aux températures élevées, c'est-à-dire que les bitumes oxydés sont d'une viscosité nettement plus élevée que le bitume non oxydé correspondant à la même température. Les inventeurs ont découvert de manière surprenante que l'addition d'au moins un agent tensioactif dans un bitume industriel, de préférence dur, plus préférablement oxydé, permet une diminution significative de la viscosité dudit bitume oxydé.

**[0050]** L'addition d'au moins un agent tensioactif comme défini ci-dessus, en une quantité de 0,1% en poids à 4% en poids, bornes incluses, de préférence de 0,3% en poids à 3% en poids, bornes incluses, et plus préférablement de 0,5% en poids à 2% en poids, bornes incluses, dans une composition bitumineuse comprenant au moins un bitume industriel tel que défini ci-dessus conduit à une diminution de la viscosité de ladite composition bitumineuse comme décrit ci-dessus.

**[0051]** Pour le but de la présente invention, la réduction de la viscosité (RV) est le rapport défini par la formule suivante :

$$RV = \frac{V_{SA}}{V_{IB}}$$

où  $V_{SA}$  est la valeur de la viscosité de la composition bitumineuse contenant le bitume industriel a) et l'agent tensioactif b) et

$V_{IB}$  est la valeur de viscosité dudit bitume industriel a),

et où  $V_{SA}$  et  $V_{IB}$  sont mesurés dans un rhéomètre dynamique à cisaillement à 150°C et à une contrainte de cisaillement de  $0,1 \text{ s}^{-1}$ , en utilisant une géométrie à plaques parallèles (diamètre 25 mm) après soumission à un chauffage pendant 20 min à la même température.

5 **[0052]** La présente invention concerne donc également des compositions bitumineuses comprenant au moins un bitume industriel tel que défini ci-dessus et au moins un agent tensioactif qui permet une réduction de la viscosité (RV telle que définie ci-dessus), telle que :

10  $0 < RV \leq 0,8$ , de préférence  $0 < RV \leq 0,6$ , plus préférablement  $0 < RV \leq 0,5$ , le plus préférablement  $0 < RV \leq 0,4$ .

**[0053]** Contrairement à l'enseignement de l'état antérieur de la technique (cf. par exemple WO 2008/148974), où les agents tensioactifs, tels que les esters de phosphate, ne modifient pas la viscosité des bitumes classiques, il est à présent montré que les agents tensioactifs présentent un effet sur la viscosité de bitumes oxydés : comme stipulé  
15 ci-dessus, la viscosité est abaissée de manière substantielle.

**[0054]** La diminution de la viscosité de bitumes industriels, sans modifier ou substantiellement sans modifier leurs autres propriétés mécaniques a depuis longtemps été un problème dans l'industrie et la présente invention résoud à présent ce problème, de manière simple et efficace. La préparation de produits contenant du bitume industriel,  
20 tels que des matériaux imperméables, et analogues, avec les compositions de la présente invention peut à présent être effectuée à des températures plus basses, évitant ainsi des fumées toxiques et dangereuses et économisant une énergie de chauffage.

**[0055]** En variante, la préparation de produits contenant du bitume industriel et analogues avec les compositions de la présente invention peut à présent être effectuée à  
25 des températures élevées, permettant même une viscosité plus basse, par rapport auxdits bitumes ne contenant pas d'agents tensioactifs et par conséquent des procédés de préparation plus rapides et donc plus économiques.

**[0056]** Grâce aux compositions bitumineuses de l'invention, il est également possible de combiner les deux avantages ci-dessus pour la production de produits contenant du  
30 bitume industriel, en particulier de produits imperméables, c'est-à-dire de combiner l'abaissement de la température de production et en même temps l'augmentation de la vitesse de production.

**[0057]** En variante, la préparation de produits contenant du bitume industriel, tels que des matériaux imperméables, et analogues avec les compositions de la présente  
35 invention peut à présent être effectuée à des températures élevées, permettant ainsi même une viscosité plus basse, par rapport auxdits bitumes industriels ne contenant pas

d'agents tensioactifs. Comme conséquence avantageuse, on observe de moindres contraintes et/ou un retrait thermique moindre pendant le procédé de production de produits contenant du bitume industriel, lors du refroidissement et, de manière caractéristique pendant le procédé de production de produits imperméables tels que les bardeaux ou les membranes. La composition bitumineuse décrite dans la présente invention peut ainsi être appliquée à un substrat pour produire un produit imperméable, dans lequel le substrat ou support peut avoir fait l'objet d'un traitement antérieur avec un autre revêtement. Des exemples non limitatifs de supports comprennent les sols, murs, toits, plafonds, tubes, et les supports organiques ou minéraux, flexibles, tissés ou non-tissés, tels que les fibres de cellulose, les fibres de verre, ainsi que les feutres, par exemple les feutres polyester. Il a été observé, comme autre avantage, que l'agent tensio-actif présent dans la composition bitumineuse de l'invention permet une meilleure mouillabilité dudit substrat ou support.

**[0058]** Les compositions bitumineuses de l'invention peuvent donc également fournir des avantages supplémentaires lors de la production et pour les propriétés finales de produits contenant du bitume industriel, puisque que des contraintes moindres doivent être appliquées, par exemple sur un support non tissé pendant la production de bardeaux, de membranes et analogues. De manière similaire, la production à des températures inférieures lors de l'utilisation des compositions bitumineuses de l'invention résulte en des contraintes thermiques résiduelles plus basses sur les produits contenant du bitume industriel, améliorant ainsi leurs propriétés mécaniques finales.

**[0059]** Comme autre avantage de la présente invention, les produits contenant du bitume industriel, tels que les matériaux imperméables, préparés à partir d'au moins une composition selon la présente invention, sont faciles à recycler ou sont recyclés de manière plus simple par rapport aux produits contenant du bitume industriel qui n'incluent pas de composition de la présente invention, grâce aux viscosités plus basses aux températures des procédés de recyclage.

**[0060]** Par conséquent, et selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'au moins une composition de bitume industriel telle que décrite ci-dessus pour la préparation de produits contenant du bitume industriel, tels que des matériaux imperméables, incluant, de manière non limitative, des produits de couverture, d'étanchéité et d'autres produits d'hydrofugation, les bardeaux asphaltés, les produits de couverture à base de bitume modifié par un polymère, les produits de couverture en rouleau, les membranes, les adhésifs, les revêtements de tuyaux, les produits hydrauliques, les enrobés de revêtement, les revêtements de canaux, de fossés et d'étangs, les protections de barrages et de ponts, les peintures hydrophobes, les

protections de joints de câbles électriques, les joints de pipelines pour pétrole et gaz, les composés de remplissage de joints, les produits d'isolation phonique, les feutres de renforcement et de sous-couche, les protections inférieures pour les revêtements en béton à base de ciment Portland et analogues.

5 **[0061]** Selon encore un autre aspect, la présente invention concerne un produit contenant du bitume industriel, tel qu'un matériau imperméable, comme listé ci-dessus.

**[0062]** La présente invention est en outre illustrée par les exemples suivants qui ne visent pas à limiter l'étendue recherchée de la protection qui est définie dans les revendications annexées.

10

### Exemple 1

**[0063]** Des compositions bitumineuses sont préparées comme suit : 100 g d'un bitume oxydé 100/40 présentant une température bille-anneau de 114°C (bitume A) dans un récipient métallique est chauffé à 180°C dans un four pendant 2 heures. Ensuite, le  
15 récipient est prélevé du four et placé sur un appareil d'agitation mécanique équipé d'une plaque de chauffage à température commandée. Lorsque la température est stabilisée à 180°C, l'additif est introduit sous agitation. Le mélange est ensuite agité pendant 10 minutes supplémentaires, l'agitation est arrêtée et les échantillons sont versés sur un moule en silicone. Les échantillons sont entreposés pendant 24 heures à 18°C pendant  
20 une nuit avant de mesurer leur viscosité à l'aide d'un rhéomètre dynamique à cisaillement Anton Paar MCR301. La viscosité des compositions est mesurée à 150°C en fonction d'une contrainte de cisaillement de 10 s<sup>-1</sup> à 0,1 s<sup>-1</sup> en utilisant une géométrie à plaques parallèles (diamètre 25 mm) après avoir été soumises à un chauffage pendant 20 min à la même température.

25 **[0064]** Les compositions testées sont :

- Bitume A pur, c'est-à-dire sans additif ;
- Bitume A + 3% en poids de Solvant 1, qui est l'ester méthylique d'huile de colza (disponible commercialement sous la dénomination Solvester) ;
- Bitume A + 1% en poids d'Agent tensioactif 1, qui est le N-[2-(2-oxo-1-  
30 imidazolidinyl)éthyl]-9-octadécénamide (CAS 87041-09-6) ; et
- Bitume A + 3% en poids d'Agent tensioactif 1.

**[0065]** La Figure 1 annexée montre la viscosité à 150°C en fonction d'une contrainte de cisaillement de chaque composition bitumineuse comprenant le bitume A avec les quantités indiquées de Solvant 1 et d'Agent tensioactif 1.

35 **[0066]** Il découle clairement de cette figure 1 qu'il existe une influence de la contrainte de cisaillement sur la viscosité du bitume A pur, présentant une plus grande valeur à une

contrainte de cisaillement basse. La composition contenant 3% en poids de solvant présente un comportement similaire à celui du bitume pur A à une viscosité légèrement inférieure aux contraintes de cisaillement plus basses. Les compositions contenant l'Agent tensioactif 1 selon la présente invention affichent une diminution significative sur la viscosité du bitume A.

**[0067]** Avec 1% en poids d'Agent tensioactif 1, la diminution de la viscosité est nettement plus grande que celle obtenue avec 3% en poids de Solvant 1. La composition présentant 3% en poids d'Agent tensioactif 1 (même quantité que pour la composition avec le Solvant 1), affiche une diminution encore plus grande de la viscosité, qui est inférieure de plus d'un ordre de grandeur que le bitume pur aux contraintes de cisaillement inférieures. Il est intéressant de souligner également la forme de la courbe qui est différente pour la composition contenant 3% en poids d'Agent tensioactif 1, correspondant à une plus faible sensibilité à la contrainte de cisaillement.

**[0068]** Cet exemple montre clairement que la présente invention n'est pas basée sur la dissolution ou le fluxage, comme dans le cas d'un simple solvant, mais qu'il existe effectivement un effet surprenant lié à l'addition d'un agent tensioactif qui semble effectivement interagir avec le bitume oxydé, résultant en une diminution précieuse de sa viscosité.

## **Exemple 2**

**[0069]** Des compositions bitumineuses comprenant un bitume soufflé R100-40 fourni par Shell (Bitume B) sont préparées en ajoutant respectivement 1% en poids et 2% en poids d'Agent tensioactif 2 disponible sous le nom de Cecabase<sup>®</sup> RT BIO9 chez CECA S.A. On ajoute respectivement un et deux grammes de l'Agent tensioactif 2 à 100 g de bitume B, chauffé à 180°C et agité en utilisant un agitateur mécanique de manière similaire à celle décrite dans l'exemple 1.

**[0070]** La Figure 2 annexée montre la viscosité de la composition comprenant le bitume B avec les quantités indiquées d'Agent tensioactif 2, à une contrainte de cisaillement de 10 [1/s] en fonction de la température de la composition bitumineuse, mesurée à l'aide d'un rhéomètre dynamique à cisaillement Anton Paar MCR301 utilisant une géométrie à plaques parallèles (diamètre 25 mm).

**[0071]** Il peut être observé que la viscosité du bitume B pur est relativement sensible à la température multipliant sa valeur de manière relativement importante par un facteur 3 à une différence de seulement 20°C. À l'inverse, les compositions selon la présente invention, c'est-à-dire contenant un agent tensioactif, respectivement à raison de 1% en poids et de 2% en poids non seulement montrent une viscosité significativement plus

basse à toutes les températures testées mais également une influence nettement moins forte de la température sur la viscosité. Cet exemple illustratif de l'invention montre clairement qu'un procédé de préparation d'un produit contenant du bitume oxydé peut être effectué à des températures réduites d'environ 20°C ou plus étant donné que la viscosité est nettement inférieure à ces températures basses à celle du bitume oxydé pur. Il est également possible de réaliser un tel procédé de préparation à des températures plus élevées, où la viscosité des compositions de la présente invention est toujours inférieure à celle du bitume oxydé pur, l'avantage de ces viscosités inférieures étant un écoulement, un mélange, un revêtement et analogues plus faciles et plus rapides.

10

### Exemple 3

**[0072]** Neuf compositions bitumineuses (Composition 1 à Composition 9) comprenant un bitume soufflé R100-40 fourni par Shell (Bitume B) sont préparées de manière similaire à l'exemple 2, afin d'évaluer l'effet de l'addition d'un agent tensioactif sur la viscosité d'un bitume industriel. Les échantillons de ces compositions sont entreposés pendant 24 heures à 18°C avant de mesurer leur viscosité à l'aide d'un rhéomètre dynamique à cisaillement Anton Paar MCR301. La viscosité du bitume pur et de chacune des compositions est mesurée à 150°C à une contrainte de cisaillement de 0,1 s<sup>-1</sup> en utilisant une géométrie à plaques parallèles (diamètre 25 mm) après avoir été soumises à un chauffage pendant 20 min à la même température.

15

20

**[0073]** Les compositions 1 à 6 sont les suivantes :

- Composition 1 (selon l'invention) : 1% en poids d'Agent tensioactif 1, comme dans l'exemple 1 ;
- Composition 2 (selon l'invention) : 1% en poids d'Agent tensioactif 2, qui est le Cecabase® RT BIO9, disponible chez CECA S.A. ;
- Composition 3 (selon l'invention) : 1% en poids d'Agent tensioactif 3, qui est le Surfaline® TS18L de CECA S.A. (tristyrylphénol éthoxylé) ;
- Composition 4 (selon l'invention) : 1% en poids d'Agent tensioactif 4, qui est le Dinoramox® S12 de CECA S.A. (alkylamine éthoxylée) ;
- Composition 5 (selon l'invention) : 2% en poids d'Agent tensioactif 5, qui est l'Inipol® OO2 de CECA S.A. (dioléate de diamine) ;
- Composition 6 (selon l'invention) : 2% en poids d'agent tensioactif 6, qui est un octadécanamide (de qualité technique) de Sigma-Aldrich.
- Composition 7 (exemple comparatif) : 1% en poids d'agent tensioactif 7, qui est un tensioactif à base d'un copolymère à blocs de poly(oxyde d'éthylène)/poly(oxyde de propylène) préparé par éthoxylation (18 unités d'oxyde d'éthylène) d'un

30

35

monobutylétherpolypropylèneglycol de masse molaire totale de 3218 g/mole, et présente un rapport O/C de 0,364 ;

- Composition 8 (exemple comparatif) : 1% en poids d'agent tensioactif 5, qui est l'amide d'acide oléique de la tétraéthylènepentamine (CAS n° 68953-36-6). Cet agent tensioactif présente un rapport N/O de 5.
- Composition 9 (exemple comparatif) : 1% en poids d'agent tensioactif 2, et 0,4% en poids de pentoxyde de phosphore.

**[0074]** Le tableau 1 ci-après présente le rapport de viscosité RV mesuré pour chacune des compositions 1 à 9.

**-- Tableau 1 :**

<b>Composition testée</b>	<b>RV</b>
Composition 1	0,27
Composition 2	0,51
Composition 3	0,75
Composition 4	0,64
Composition 5	0,41
Composition 6	0,23
Composition 7	1,43
Composition 8	0,91
Composition 9	6,06

**[0075]** Ces résultats montrent que les compositions 1 à 6 selon l'invention abaissent effectivement la viscosité d'un bitume oxydé, mettant en évidence le fait qu'à partir de 1% en poids de l'agent tensioactif selon l'invention, la viscosité d'un bitume industriel est étonnamment et très fortement abaissée.

**[0076]** Ces résultats montrent également que les agents tensioactifs qui sont en dehors de l'étendue de la présente invention sont soit moins efficaces, soit résultent en une augmentation de la viscosité aux mêmes concentrations. En particulier, la composition 9 présente une viscosité élevée, plus de 6 fois plus élevée que la viscosité du bitume pur. Ce résultat prouve l'effet dramatique sur la viscosité lorsque des composés phosphorés inorganiques sont présents dans des compositions industrielles du bitume.

**REVENDICATIONS**

- 5       **1.**       Composition bitumineuse comprenant :
- a) au moins un bitume industriel, et
- b) au moins un agent tensioactif.
- 2.**       Composition bitumineuse selon la revendication 1, ledit au moins un agent
- 10       tensioactif présentant au moins une, de préférence au moins deux, plus préférablement
- plus de deux et encore plus préférablement toutes les caractéristiques suivantes :
- 1) l'agent tensioactif comprend au moins un fragment lipophile pour chaque fragment
- hydrophile individuel ;
- 2) l'agent tensioactif comprend au moins un fragment lipophile qui est une chaîne
- 15       hydrocarbonée aliphatique ou insaturée ou aromatique comprenant 6 atomes de
- carbone ou plus ;
- 3) l'agent tensioactif est un composé organique comprenant au moins un hétéroatome, de
- préférence au moins deux hétéroatomes, choisis parmi l'oxygène, l'azote, le phosphore
- et le soufre ;
- 20       4) l'agent tensioactif est un composé organique présentant un poids moléculaire allant de
- 50 daltons à 2000 daltons, de préférence de 150 daltons à 1500 daltons et plus
- préférablement de 250 daltons à 1000 daltons inclus ;
- 5) l'agent tensioactif comprend au moins un atome d'oxygène et le rapport du nombre
- total d'atomes d'oxygène (O) au nombre total d'atomes de carbone (C) est tel que
- 25        $0 < O/C \leq 0,5$ , de préférence  $0 < O/C \leq 0,33$  ;
- 6) l'agent tensioactif comprend au moins un atome d'oxygène et au moins un atome
- d'azote, et le rapport du nombre total d'atomes d'oxygène (O) au nombre total
- d'atomes d'azote (N) est tel que  $1 \leq N/O < 4$ , de préférence  $1 \leq N/O \leq 3$ .
- 30       **3.**       Composition bitumineuse selon la revendication 1 ou 2, la quantité d'agent(s)
- tensioactif(s) s'étendant de 0,1% en poids à 4% en poids, de préférence de 0,3% en poids
- à 3% en poids et plus préférablement de 0,5% en poids à 2% en poids par rapport au
- poids total de la composition bitumineuse.
- 35       **4.**       Composition bitumineuse selon l'une quelconque des revendications précédentes,
- comprenant en outre d'autres additifs, de préférence choisis parmi les polymères, les

fibres, les argiles, les minéraux, les charges, les nanotubes de carbone, les fibres de verre, la pâte mécanique, le caoutchouc broyé, les additifs d'adhésivité organiques et analogues ainsi que leurs mélanges.

5       **5.**       Composition bitumineuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant éventuellement en outre au moins un additif inorganique de phosphore, choisi parmi le pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ), l'acide polyphosphorique, l'acide phosphorique, le pentasulfure de phosphore ( $P_2S_5$ ), le trichlorure d'oxyphosphore ( $POCl_3$ ) et le trichlorure de phosphore ( $PCl_3$ ) en une quantité inférieure à 0,07% en poids par rapport au poids total de la composition bitumineuse.

10

**6.**       Composition bitumineuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit au moins un bitume industriel étant un bitume dur.

15       **7.**       Composition bitumineuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit au moins un bitume industriel étant un bitume oxydé.

**8.**       Composition bitumineuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit au moins un bitume industriel présentant une température bille-anneau s'étendant de 20 50°C à 180°C, de préférence de 50°C à 170°C, plus préférablement de 50°C à 150°C, bornes incluses.

**9.**       Composition bitumineuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit au moins un agent tensioactif étant un acide gras choisi parmi les acides 25 carboxyliques linéaires ou ramifiés, saturés ou partiellement insaturés en  $C_6$ - $C_{30}$ , de préférence en  $C_8$ - $C_{26}$ , de préférence choisi parmi les acides caproïque, caprylique, pélargonique, caprique, undécylique, laurique, tridécylique, myristique, myristoléique, palmitique, palmitoléique, stéarique, oléique, ricinoléique, linoléique, arachidique, arachidonique, cérotique, montanique et mélistique, et leurs mélanges.

30

**10.**      Composition bitumineuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, ledit au moins un agent tensioactif étant un amide gras choisi parmi les alkylamides linéaires ou ramifiés, saturés ou partiellement insaturés, non substitués, monosubstitués ou disubstitués en  $C_6$ - $C_{30}$ , de préférence en  $C_8$ - $C_{26}$ , et de préférence choisi parmi 35 l'hexanamide, l'heptanamide, l'octanamide, le nonamide, le décénamide, l'undécénamide, le dodécénamide, le 9c-dodécénamide, le tridécénamide, le tétradécénamide, le 9c-

tétradécénamide, l'hexadécénamide, le 9c-hexadécénamide, l'octadécénamide, le 6c-octadécénamide, le 9c-octadécénamide, le 12-hydroxy-9c-octadécénamide, le 9c,12c,15c-octadécénamide, le nonadécénamide, l'eicosanamide, et leurs mélanges.

5 **11.** Composition bitumineuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, ledit au moins un agent tensioactif étant choisi parmi les esters de l'acide phosphorique et de préférence parmi les esters de (di)alkylphosphate, encore plus préférablement parmi les esters alcoylés de (di)alkylphosphate.

10 **12.** Composition bitumineuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, ledit au moins un agent tensioactif comprenant au moins un, et de préférence un, noyau hétérocyclique de cinq ou six membres contenant de l'azote et éventuellement, mais de préférence, un groupe amide, ledit au moins un agent tensioactif étant de préférence  
15 choisi parmi les alkylamido-alkylène-imidazolidinones linéaires ou ramifiées en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>26</sub>, les alkylamido-alkylène-pipérazines linéaires ou ramifiées en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>26</sub> et leurs mélanges.

**13.** Composition bitumineuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, ledit au moins un agent tensioactif étant choisi parmi les sels d'acide carboxylique d'amines et de  
20 diamines, tels que les sels d'alkyldiamine de di(carboxylate gras).

**14.** Composition bitumineuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, ledit au moins un agent tensioactif étant choisi parmi les alkylamines grasses éthoxylées et/ou  
25 propoxylées et/ou butoxylées et les alkylpolyamines grasses éthoxylées et/ou propoxylées et/ou butoxylées.

**15.** Utilisation d'au moins un agent tensioactif pour abaisser la viscosité d'une composition bitumineuse comprenant au moins un bitume industriel, de préférence un bitume dur, plus préférablement un bitume oxydé, ledit au moins un agent tensioactif étant  
30 tel que défini dans les revendications 2 à 14.

**16.** Utilisation de la composition bitumineuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, pour la préparation d'un produit contenant du bitume industriel.

35 **17.** Utilisation selon la revendication 16, le produit contenant du bitume industriel étant un produit imperméable et de préférence un produit imperméable choisi parmi les produits

de couverture, d'étanchéité et d'autres produits d'hydrofugation, les bardeaux asphaltés, les produits de couverture à base de bitume modifié par un polymère, les produits de couverture en rouleau, les membranes, les adhésifs, les revêtements de tuyaux, les produits hydrauliques, les enrobés de revêtement, les revêtements de canaux, de fossés  
5 et d'étangs, les protections de barrages et de ponts, les peintures hydrophobes, les protections de joints de câbles électriques, les joints de pipelines pour pétrole et gaz, les composés de remplissage de joints, les produits d'isolation phonique, les feutres de renforcement et de sous-couche, les protections inférieures pour les revêtements en béton à base de ciment Portland et analogues.

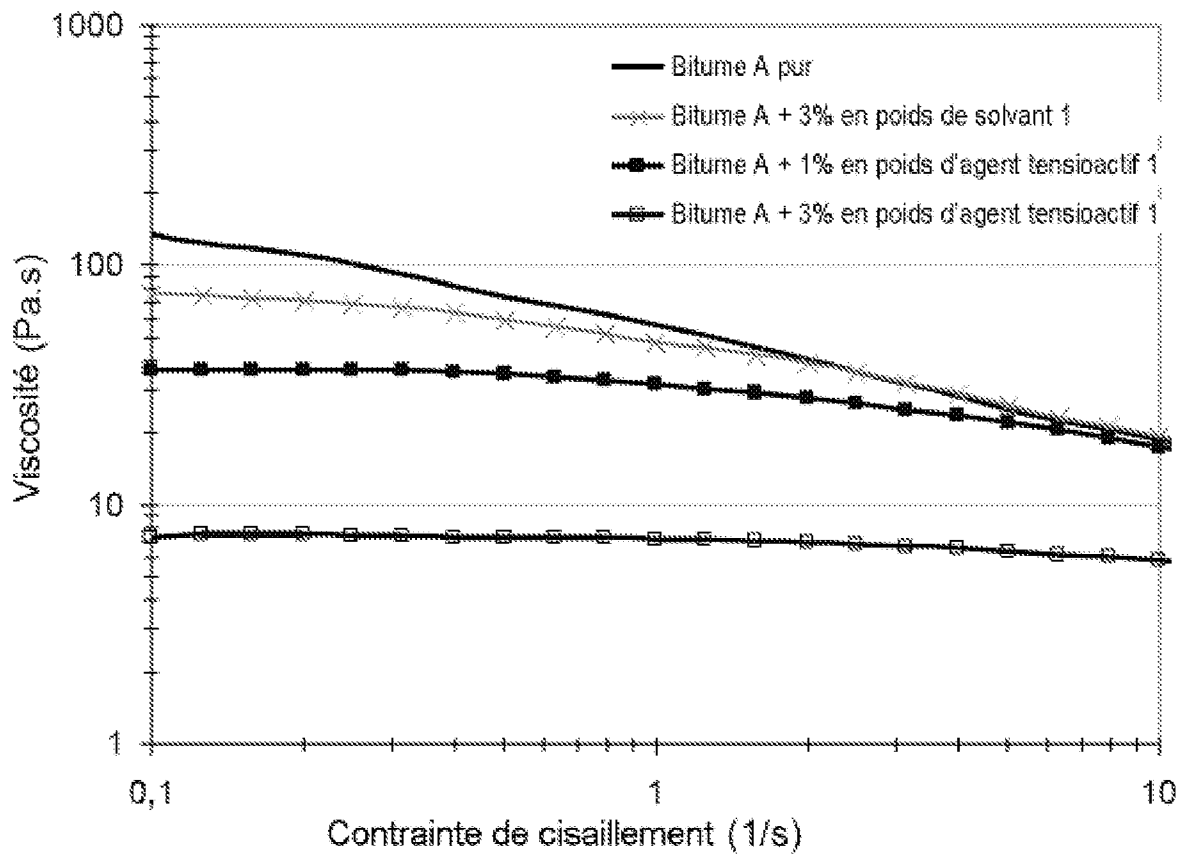
10

**18.** Produit bitumineux comprenant au moins une composition bitumineuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

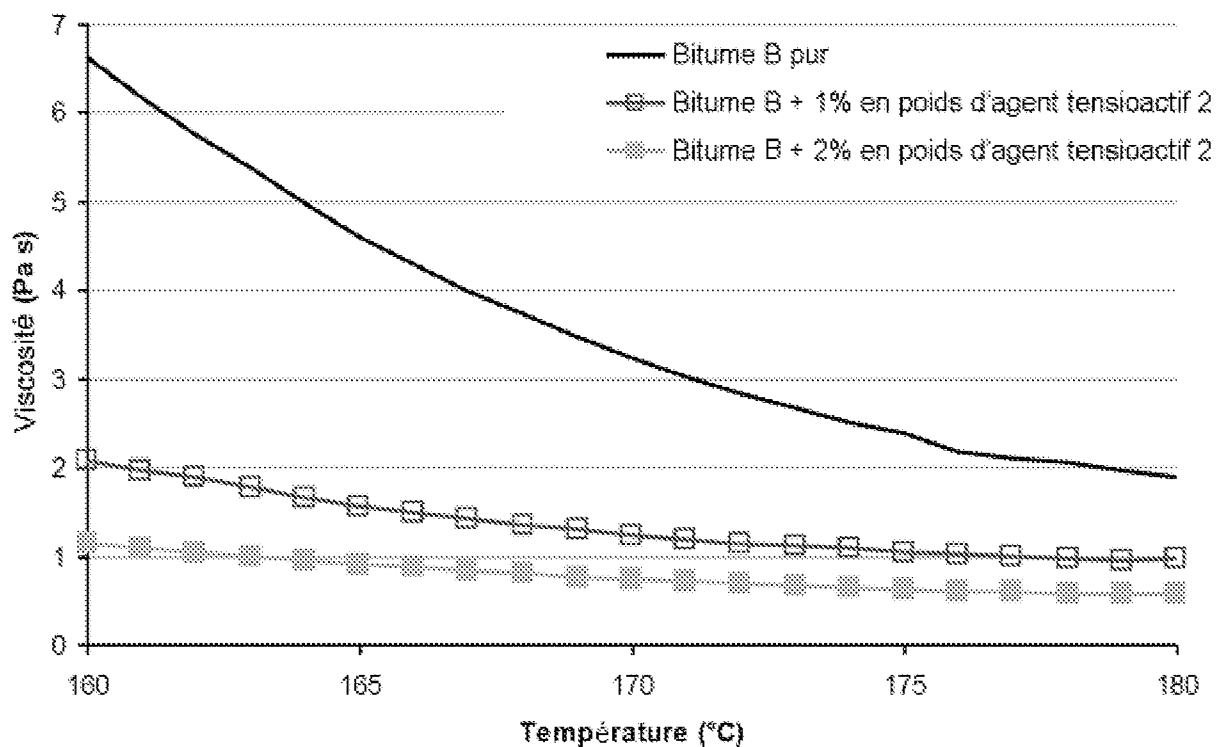
15

**19.** Produit bitumineux selon la revendication 18, qui est un produit imperméable et de préférence un produit imperméable choisi parmi les produits de couverture, d'étanchéité et d'autres produits d'hydrofugation, les bardeaux asphaltés, les produits de couverture à base de bitume modifié par un polymère, les produits de couverture en rouleau, les membranes, les adhésifs, les revêtements de tuyaux, les produits hydrauliques, les enrobés de revêtement, les revêtements de canaux, de fossés et d'étangs, les protections  
20 de barrages et de ponts, les peintures hydrophobes, les protections de joints de câbles électriques, les joints de pipelines pour pétrole et gaz, les composés de remplissage de joints, les produits d'isolation phonique, les feutres de renforcement et de sous-couche, les protections inférieures pour les revêtements en béton à base de ciment Portland et analogues.

25



-- Figure 1 --



-- Figure 2 --

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/FR2014/051385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C08L95/00 C08K5/09  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

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

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.
X	US 6 306 937 B1 (FIELDS JOHN R [US]) 23 October 2001 (2001-10-23) example 2 the whole document -----	1-9, 15-19

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

30 September 2014

Date of mailing of the international search report

28/11/2014

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

Authorized officer  
olde Scheper, Bernd

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/051385

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6306937	B1	23-10-2001	NONE
-----			

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/FR2014/051385

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2014/051385

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/051385

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L95/00 C08K5/09 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08L C08K		
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
X	US 6 306 937 B1 (FIELDS JOHN R [US]) 23 octobre 2001 (2001-10-23) exemple 2 le document en entier -----	1-9, 15-19
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  30 septembre 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  28/11/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  olde Scheper, Bernd

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/051385

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6306937	B1	23-10-2001	AUCUN

**SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210**

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 9(complètement); 1-8, 15-19(en partie)

une composition bitumineuse comprenant un bitume industriel et un agent tensioactif qui est un acide gras.

---

2. revendications: 10(complètement); 1-8, 15-19(en partie)

une composition bitumineuse comprenant un bitume industriel et un agent tensioactif qui est un amide gras.

---

3. revendications: 11(complètement); 1-8, 15-19(en partie)

une composition bitumineuse comprenant un bitume industriel et un agent tensioactif qui est choisi parmi les esters de l'acide phosphorique.

---

4. revendications: 12(complètement); 1-8, 15-19(en partie)

une composition bitumineuse comprenant un bitume industriel et un agent tensioactif comprenant au moins un noyau hétérocyclique de cinq ou six membres contenant de l'azote.

---

5. revendications: 13(complètement); 1-8, 15-19(en partie)

une composition bitumineuse comprenant un bitume industriel et un agent tensioactif qui est choisi parmi les sels d'acide carboxylique d'amines et de diamines.

---

6. revendications: 14(complètement); 1-8, 15-19(en partie)

un agent tensioactif qui est choisi parmi les alkylamines grasses éthoxylées et/ou propoxylées et/ou butoxylées et les alkylpolyamines grasses éthoxylées et/ou propoxylées et/ou butoxylées.

---

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**Demande internationale n°  
PCT/FR2014/051385**Cadre n° II Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)**

Le rapport de recherche internationale n'a pas été établi en ce qui concerne certaines revendications conformément à l'article 17.2)a) pour les raisons suivantes :

1.  Les revendications n<sup>os</sup> se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration chargée de la recherche internationale n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir :
  
2.  Les revendications n<sup>os</sup> parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier :
  
3.  Les revendications n<sup>os</sup> parce qu'elles sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

**Cadre n° III Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)**

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1.  Comme toutes les taxes additionnelles exigées ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
  
2.  Comme toutes les revendications qui se prêtent à la recherche ont pu faire l'objet de cette recherche sans effort particulier justifiant des taxes additionnelles, l'administration chargée de la recherche internationale n'a sollicité le paiement d'aucunes taxes de cette nature.
  
3.  Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n<sup>os</sup>:
  
4.  Aucune taxes additionnelles demandées n'ont été payées dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n<sup>os</sup>:  
9 (complètement); 1-8, 15-19 (en partie)

- Remarque quant à la réserve**
- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant et, le cas échéant, du paiement de la taxe de réserve.
- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve n'a pas été payée dans le délai prescrit dans l'invitation.
- Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.