



(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2022/01/28
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2022/08/04
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2023/07/19
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** FR 2022/050161
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2022/162322
(30) **Priorité/Priority:** 2021/01/28 (FRFR2100809)

(51) **Cl.Int./Int.Cl. C08L 95/00** (2006.01)
(71) **Demandeur/Applicant:**
TOTALENERGIES ONE TECH, FR
(72) **Inventeurs/Inventors:**
PREVOST, JULIE, FR;
PAILLAC, JEAN-PHILIPPE, FR
(74) **Agent:** ROBIC

(54) **Titre : COMPOSITIONS POUR LA REALISATION DE MEMBRANES D'ETANCHEITE, PROCEDES ET MEMBRANES ASSOCIES**
(54) **Title: COMPOSITIONS FOR PRODUCING SEALING MEMBRANES, AND ASSOCIATED METHODS AND MEMBRANES**

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne une composition bitumineuse adaptée à la constitution de membranes d'étanchéité comprenant, dans une matrice à base de bitume, des charges C qui représentent de 21 à 40% de la masse totale de la composition et qui sont constituées de particules inorganiques Ci et de particules polymériques Cp de polystyrène cristal ou de polystyrène choc, la masse de particules polymériques Cp représentant de 1 à 10% de la masse totale de la composition et la masse de bitume représentant de 40 à 70% de la masse totale de la composition. L'invention porte également sur leur procédé d'obtention et sur les membranes d'étanchéité obtenues avec des telles compositions.

Date de soumission : 2023/07/19

No de la demande can. : 3205587

Abrégé:

La présente invention concerne une composition bitumineuse adaptée à la constitution de membranes d'étanchéité comprenant, dans une matrice à base de bitume, des charges C qui représentent de 21 à 40% de la masse totale de la composition et qui sont constituées de particules inorganiques Ci et de particules polymériques Cp de polystyrène cristal ou de polystyrène choc, la masse de particules polymériques Cp représentant de 1 à 10% de la masse totale de la composition et la masse de bitume représentant de 40 à 70% de la masse totale de la composition. L'invention porte également sur leur procédé d'obtention et sur les membranes d'étanchéité obtenues avec des telles compositions.

Description

Titre de l'invention : Compositions pour la réalisation de membranes d'étanchéité, procédés et membranes associés

5 **Domaine Technique**

[0001] La présente invention concerne le domaine technique des membranes d'étanchéité et des compositions bitumineuses adaptées à leur fabrication.

Technique antérieure

[0002] De nombreux éléments de construction doivent être protégés contre
10 l'humidité et/ou l'eau provenant notamment des intempéries. Pour cela, des membranes d'étanchéité, pour des utilisations intérieures et extérieures, et en particulier, pour le revêtement de toitures de maisons ou d'immeubles ont été proposées. De telles membranes d'étanchéité se présentant sous la forme de films, souvent multi-couches, réalisées sur place ou au préalable sous la forme
15 de rouleaux, sont décrites dans l'art antérieur. Un certain nombre de solutions à base de bitume ont vu le jour. Au cours des dernières décennies, différentes compositions pour la constitution de membranes d'étanchéité, à base de bitume modifié par un ou plusieurs polymères, du type poly(éthylène acétate de vinyle) (EVA), polypropylène atactique (aPP), copolymère à blocs styrène-butadiène-
20 styrène (SBS), ont été développées (Diani E, et al., "Styrenic block copolymers as bitumen modifiers for improved roofing sheets", Rubber World, 206, 1992, pages 44-48 ; Rodríguez I, et al., "Effect of heat-aging on the thermal and mechanical properties of APP- and SBS-modified bituminous roofing membranes", Mater. Struct., 26, 1993, pages 355-361 ; Wloczysiak P, et al,
25 "Relationships between Rheological Properties, Morphological Characteristics, and Composition of Bitumen-Styrene Butadiene Styrene Copolymers Mixes. I. A Three-Phase System", J. Appl. Polym. Sci.65, 1997, page 1595 ; Fawcett AH, et al., "Blends of bitumen with various polyolefins", Polymer, 41, 2000, pages 5315-5326 ; Fawcett AH, et al., "Studies on Blends of Acetate and Acrylic Functional
30 Polymers with Bitumen", Macromol. Mater. Eng., 286, 2001, pages 126-137 ; Airey GD "Rheological evaluation of ethylene vinylacetate polymer modified bitumens", Construction and Building Materials, 16, 2002, pages 473-487). En

effet, la viscoélasticité du bitume le rend tout à fait adapté à ce type d'applications et l'ajout de tels polymères permet d'améliorer les propriétés rhéologiques et mécaniques de la membrane obtenue, et notamment sa souplesse et sa pliability à basse température. Plus récemment, des charges inorganiques telles que du carbonate de calcium ont également été ajoutées aux compositions pour la constitution de membranes d'étanchéité (Techniques de l'ingénieur, Ref C5438 V1, Comparaison des géomembranes, 10 aout 2015, par Jean-Pierre Giroud). De telles membranes sont notamment proposées par la société Soprema sous les références Elastophène Flam® et Sopralène Flam® (<https://www.sic-34.fr/wp-content/uploads/sites/5350/2018/01/5-09-2068-DTA-Elastophene-Flam-Sopralene-Flam.pdf>).

[0003] On peut également citer la demande EP 1698669 qui propose un liant bitumineux élastomère pour membranes d'étanchéité, comportant un bitume, un ou plusieurs polymères qui comporte(nt) au moins du Styrène Butadiène Styrène (SBS) et une ou plusieurs charges minérales comportant au moins un phyllosilicate, le mélange SBS / phyllosilicate constituant entre 3 et 20% en poids dudit liant bitumineux et la fraction dudit phyllosilicate représentant entre 5 et 25 % en poids dudit SBS. La solution proposée est présentée comme une solution permettant de réduire le prix de revient de la composition bitumineuse et donc de la membrane d'étanchéité obtenue.

[0004] Dans le cadre de l'invention, il est proposé de fournir des compositions alternatives à celles proposées dans l'art antérieur, pour la constitution de membranes d'étanchéité, en particulier pour toiture. Les compositions et procédés de fabrication de telles compositions offrent de nouvelles possibilités de recyclage de déchets plastiques, et sont donc particulièrement avantageuses, d'un point de vue écologique et pour réduire l'empreinte carbone. Les compositions et membranes selon l'invention offrent de nouvelles solutions pour réduire leur prix de revient. Un autre objectif de l'invention est, également, de fournir des compositions permettant un allègement des membranes d'étanchéité obtenues avec de telles compositions, ce qui est avantageux, notamment, pour faciliter leur manipulation et leur transport.

Exposé de l'invention

[0005] L'invention concerne des compositions bitumineuse comprenant, dans une matrice à base de bitume, des charges **C** qui représentent de 21 à 40% de la masse totale de la composition et qui sont constituées de particules inorganiques **Ci** et de particules polymériques **Cp** de polystyrène cristal ou de polystyrène choc, la masse des particules polymériques **Cp** représentant de 1 à 10% de la masse totale de la composition et la masse de bitume représentant de 40 à 70% de la masse totale de la composition.

[0006] Dans le cadre de l'invention, il a été mis en évidence que le remplacement de charges inorganiques **Ci** par les particules polymériques **Cp** sélectionnées qui sont des particules de polystyrène choc ou cristal, dans une composition bitumineuse destinée à la fabrication d'une membrane d'étanchéité, n'entraînait pas de pertes de propriétés de la membrane d'étanchéité obtenue. En particulier, les compositions et membranes obtenues ont été évaluées, en termes de pénétrabilité à 20 et 50°C, de température de ramolissement bille-anneau (TBA), de pliabilité à froid, avant et après vieillissement long-terme accéléré dans un récipient de vieillissement sous pression (PAV) (de l'anglais « Pressure Ageing Vessel »), de rémanence Re et de viscosité. Il a été constaté qu'à % massique de charges **C** égale, la substitution d'une partie des charges inorganiques **Ci** par des charges polymériques **Cp** sélectionnées dans le cadre de l'invention n'entraînait pas de perte de ces propriétés, qui restaient sensiblement identiques. L'invention rend ainsi possible d'utiliser, en tant que charges, des particules polymériques issues du recyclage de déchets plastiques, ce qui ouvre d'autres voies de valorisation de déchets, permet de diminuer l'empreinte environnementale des membranes d'étanchéité obtenues avec les compositions selon l'invention, de favoriser une économie circulaire et de limiter l'utilisation de ressources finies que sont les charges inorganiques. De plus, un tel remplacement d'une partie des charges inorganiques **Ci** par des charges polymériques **Cp** sélectionnées dans le cadre de l'invention permet d'obtenir un allègement de la membrane d'étanchéité obtenue.

[0007] En particulier, le polystyrène choc ou cristal des particules polymériques **Cp** a une M_w dans la gamme allant de 80 à 300 kg/mol, et préférentiellement dans la gamme allant de 100 à 250 kg/mol.

[0008] De manière préférée, les particules polymériques **Cp** comprennent, au moins 85% en masse, de préférence au moins 90% en masse, et préférentiellement au moins 95% en masse de polystyrène choc ou cristal ; ledit polystyrène choc ou cristal est en mélange avec un ou plusieurs polymère(s) **P1**, de préférence, choisi
5 parmi le chlorure de polyvinyle (PVC), le copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), les polycarbonates, le polyéthylène téréphtalate (PET). De manière avantageuse, de telles particules polymériques **Cp** sont, de préférence, issues du recyclage de déchets.

[0009] De manière avantageuse, les compositions selon l'invention comprennent, en outre, en tant que composant(s) additionnel(s), un ou plusieurs polymère(s) **P2**, de préférence choisi(s) parmi les plastomères et les thermoplastiques et, notamment, les élastomères thermoplastiques, en particulier choisis parmi les copolymères à blocs insaturés. En particulier, le(s) polymère(s) **P2** est(sont) choisi(s) parmi les copolymères à blocs styrène-butadiène-styrène, de préférence
10 sous forme ramifiée ou étoilée, le polypropylène atactique et le poly(éthylène acétate de vinyle).

[0010] A titre préféré, la masse de polymère(s) **P2** représente de 5 à 25 %, de préférence de 5 à 20% et, de manière encore plus préférée, de 7 à 18% de la masse totale de la composition.

[0011] En particulier, les particules inorganiques **Ci** sont des particules de carbonate de calcium, de carbonate de magnésium, d'hydroxyde de magnésium, de sulfate de calcium, de sulfate de baryum, de silice, d'argile, de talc, de mica, de wollastonite, de montmorillonite, de zéolite, d'alumine, d'oxyde de titane, d'oxyde de magnésium, d'oxyde de zinc ou de verre, les particules de carbonate de
20 calcium étant préférées.

[0012] A titre préféré, la masse de particules inorganiques **Ci** représente 20 à 39%, de préférence de 25 à 37%, et de manière encore plus préférée de 27 à 34 % de la masse totale de la composition.

[0013] De manière avantageuse, le D50 des particules polymériques **Cp** et/ou le D50 des particules inorganiques **Ci** apparten(en)t à la gamme allant de 10 à 300 µm, de préférence à la gamme allant de 20 à 200 µm, et préférentiellement à la
30 gamme allant de 30 à 150 µm.

[0014] Les compositions préférées, dans le cadre de l'invention, comprennent, voire sont constituées de :

- de 21 à 40% m/m de préférence de 26 à 38 % m/m, et de manière encore plus préférée de 28 à 35% m/m de charges **C**, constituées de particules inorganiques **Ci** et de particules polymériques **Cp** de polystyrène choc ou cristal, les particules polymériques **Cp** représentant de 1 à 10% m/m, de préférence 1 à 5% m/m, et de manière encore plus préférée de 1 à 3% m/m de la masse totale de la composition et les particules inorganiques **Ci** représentant de 20 à 39% m/m, de préférence de 25 à 37% m/m, et de manière encore plus préférée de 27 à 34% m/m de la masse totale de la composition ;
 - de 40 à 70% m/m, de préférence de 50 à 65 % m/m, et de manière encore plus préférée de 55 à 65 % m/m de bitume ;
 - de 5 à 25 % m/m, de préférence de 5 à 20% m/m, et de manière encore plus préférée de 7 à 18% m/m d'un ou plusieurs polymère(s) **P2** tel(s) que défini(s) dans le cadre de l'invention ;
- les % m/m étant des % massiques par rapport à la masse totale de la composition.

[0015] L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une composition selon l'invention, comprenant le mélange sous chauffage d'un ensemble comprenant :

- du bitume, et
- des charges **C** constituées de particules inorganiques **Ci** et de particules polymériques **Cp** de polystyrène choc ou cristal.

[0016] En particulier, le mélange sous chauffage est réalisé à une température appartenant à la gamme allant de 100 à 220° C, de préférence pendant 5 minutes à 10 heures et/ou sous une agitation de 200 à 2000 tours/min.

[0017] De manière avantageuse, le mélange sous chauffage est mené sur un ensemble comprenant, de manière additionnelle, un ou plusieurs polymère(s) **P2** choisi(s) parmi les plastomères et les thermoplastiques et, notamment, les élastomères thermoplastiques, en particulier choisis parmi les copolymères à blocs insaturés, et, de manière encore plus préférée, choisi(s) parmi les copolymères à blocs styrène-butadiène-styrène, de préférence sous forme

ramifiée ou étoilée, le polypropylène atactique et le poly(éthylène acétate de vinyle).

[0018] Aussi, de manière préférée, le procédé selon l'invention comprend l'introduction, dans le bitume, du(des)dit(s) polymère(s) **P2**, avant l'introduction dans le bitume des particules inorganiques **Ci** et des particules polymériques **Cp** de polystyrène choc ou cristal.

[0019] De manière avantageuse, le procédé selon l'invention comprend l'introduction, dans le bitume, de particules inorganiques **Ci** qui présentent un D50 qui appartient à la gamme allant de 10 à 300 µm, de préférence à la gamme allant de 20 à 200 µm, et préférentiellement à la gamme allant de 30 à 150 µm et/ou de particules polymériques **Cp** de polystyrène choc ou cristal qui présentent un D50 qui appartient à la gamme allant de 10 à 300 µm, de préférence à la gamme allant de 20 à 200 µm, et préférentiellement à la gamme allant de 30 à 150 µm.

[0020] L'utilisation des compositions selon l'invention pour la fabrication d'une membrane d'étanchéité, en particulier pour toiture, fait partie intégrante de l'invention. Aussi, selon un autre de ses aspects, l'invention concerne une membrane d'étanchéité, en particulier pour toiture, comprenant une couche formée d'une composition selon l'invention.

[0021] L'invention a également pour objet les membranes d'étanchéité, en particulier pour toiture, comprenant une composition selon l'invention, venant imprégner, au moins pour partie, un matériau fibreux.

[0022] En particulier, l'invention concerne de telles membranes d'étanchéité se présentant sous la forme d'une structure multicouche.

Définitions et Méthodes

[0023] Le D50 est défini comme étant le diamètre des particules pour lequel 50% en volume des particules ont un diamètre supérieur à cette valeur et 50% en volume des particules un diamètre inférieur à cette valeur. Le D50 est déterminé, dans le cadre de l'invention, avec un granulomètre à diffraction laser en voie liquide (alcool). L'étendue de la distribution, ou polydispersité, est caractérisée par le coefficient de variation (CV) défini selon la relation : $CV = (D90-D10)/D50$ où le D90 est défini comme étant le diamètre des particules pour lequel 10% en volume

des particules ont un diamètre supérieur à cette valeur et 90% en volume des particules un diamètre inférieur à cette valeur et le D10 est défini comme étant le diamètre des particules pour lequel 90% en volume des particules ont un diamètre supérieur à cette valeur et 10% en volume des particules un diamètre inférieur à cette valeur. Lorsqu'une particule n'est pas parfaitement sphérique, le diamètre est le diamètre moyen de la particule.

[0024] Les masses moléculaires moyennes peuvent être mesurées par chromatographie de perméation sur gel (CPG) (ou SEC pour « Size Exclusion Chromatography » en anglais). La CPG est une méthode de chromatographie liquide dans laquelle les polymères sont séparés selon leur volume hydrodynamique, qui est ensuite converti par étalonnage externe conventionnel en masse moléculaire moyenne en poids (Mw). Le standard externe utilisé pour déterminer la Mw du polystyrène est un étalon de polystyrène.

[0025] Les normes mentionnées dans le cadre de l'invention correspondent à la version en vigueur à la date du premier janvier 2021, à moins qu'il n'en soit spécifié autrement.

Bitumes

[0026] Les compositions selon l'invention contiennent un seul bitume ou un mélange de bitumes. Parmi les bitumes utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut citer tout d'abord les bitumes d'origine naturelle, ceux contenus dans des gisements de bitume naturel, d'asphalte naturel ou les sables bitumineux et les bitumes provenant du raffinage du pétrole brut. Dans le cadre de l'invention, le ou les bitumes présents dans la composition sont avantageusement choisis parmi les bitumes provenant du raffinage du pétrole brut, en particulier les bitumes contenant des asphaltènes ou des brais. Les bitumes peuvent être obtenus par des procédés conventionnels de fabrication des bitumes en raffinerie, en particulier par distillation directe et/ou distillation sous vide du pétrole. Ces bitumes peuvent être éventuellement viscoréduits et/ou désasphaltés et/ou rectifiés à l'air. Il est courant de procéder à la distillation sous vide des résidus atmosphériques provenant de la distillation atmosphérique de pétrole brut. Ce procédé de fabrication correspond, par conséquent, à la succession d'une distillation atmosphérique et d'une distillation sous vide, la charge alimentant la

distillation sous vide correspondant aux résidus atmosphériques. Ces résidus sous vide issus de la tour de distillation sous vide peuvent être également utilisés comme bitumes. Il est également courant d'injecter de l'air dans une charge composée habituellement de distillats et de produits lourds provenant de la

5 distillation sous vide de résidus atmosphériques provenant de la distillation du pétrole. Ce procédé permet d'obtenir un bitume soufflé, ou semi-soufflé ou oxydé ou rectifié à l'air ou rectifié partiellement à l'air. Différents bitumes obtenus par les procédés de raffinage peuvent être combinés dans les compositions selon l'invention, pour obtenir le meilleur compromis, en termes de performances

10 techniques. Dans les procédés conventionnels de mélanges de différents bitumes, on opère à des températures comprises entre 100°C et 200°C, de préférence entre 140°C et 200°C, et sous agitation pendant une durée d'au moins 10 minutes, de préférence comprise entre 30 minutes et 10 heures, plus préférentiellement entre 1 heure et 6 heures. La température et la durée du

15 chauffage varient selon la quantité de bitume utilisée et sont définies par la norme NF EN 12594. Les bitumes soufflés peuvent être fabriqués dans une unité de soufflage, en faisant passer un flux d'air et/ou d'oxygène à travers un bitume ou mélange de bitumes de départ. Cette opération peut être menée en présence d'un

20 catalyseur d'oxydation, par exemple de l'acide phosphorique. Généralement, le soufflage est réalisé à des températures élevées, de l'ordre de 200 à 300°C, pendant des durées relativement longues typiquement comprises entre 30 minutes et 2 heures, en continu ou par lots. La durée et la température de soufflage sont ajustées en fonction des propriétés visées pour le bitume soufflé et en fonction de la qualité du bitume de départ.

25 [0027] Parmi les bitumes utilisables selon l'invention, on peut également citer les bitumes issus du recyclage.

[0028] Les bitumes peuvent être des bitumes de grade dur (tels que les grades 10/20 et 20/30) ou de grade mou (tel que le grade 160/220) définis par la norme EN 12591.

30 [0029] L'invention est particulièrement adaptée, aux cas où la composition est formée avec un bitume choisi(s) parmi les bitumes de grades 160/220 et 70/100 et leurs mélanges. Les bitumes utilisables dans le cadre de l'invention ont, de préférence, une pénétrabilité, mesurée à 25°C selon la norme EN 1426, de 5 à

330 1/10 mm, de préférence entre 10 à 220 1/10 mm. De manière bien connue, la mesure dite de « pénétrabilité à l'aiguille » est réalisée au moyen d'un test normalisé NF EN 1426 à 25 °C (Pene). Cette caractéristique de pénétrabilité est exprimée en dixièmes de millimètre (dmm ou 1/10 mm). La pénétrabilité à l'aiguille, mesurée à 25 °C, selon le test normalisé NF EN 1426, représente la mesure de la pénétration dans un échantillon de bitume, au bout d'un temps de 5 secondes, d'une aiguille dont le poids avec son support est de 100 g.

Charges C

[0030] Les compositions selon l'invention comprennent des charges qui sont réparties dans le bitume ou plus généralement dans une matrice formée de un ou plusieurs bitumes, voire d'un mélange bitume(s)/polymère(s) **P2** défini(s) dans le cadre de l'invention. Les charges **C** dans le cadre de l'invention sont de deux sortes : une partie est constituée de particules ou charges inorganiques, nommés **Ci**, l'autre partie est constituée de particules ou charges polymériques de polystyrène choc ou cristal, nommées **Cp**. Ces deux types de particules sont définis, de manière plus détaillée, plus loin dans la description. Dans le cadre de l'invention, il a été démontré qu'une partie des charges minérales utilisées dans les compositions de l'art antérieur pouvait être remplacée par des charges polymériques **Cp** et que ceci n'altérerait pas les propriétés évaluées dans les exemples, des membranes obtenues. Il est ainsi possible d'utiliser en tant que charges, des particules polymériques **Cp** constituées ou majoritairement constituées d'un polystyrène cristal ou choc. Ceci ouvre donc de nombreuses possibilités pour utiliser des charges polymériques issues du recyclage de déchets plastiques, et notamment des déchets de polystyrène recyclés.

[0031] Dans le cadre de l'invention, les charges **C** présentes dans la composition, qu'il s'agisse de particules polymériques **Cp** ou de particules inorganiques **Ci**, sont, de préférence, de taille micrométrique et notamment ont une taille maximale inférieure ou égale à 500 µm. Lorsqu'une particule est parfaitement sphérique, sa taille maximale est son diamètre. De manière préférée, les particules polymériques **Cp** et/ou les particules inorganiques **Ci** ont un D50 qui appartient à la gamme allant de 10 à 300 µm, de préférence à la gamme allant de 20 à 200 µm, et préférentiellement à la gamme allant de 30 à 150 µm.

[0032] De manière avantageuse, les particules polymériques **Cp** présentes dans la composition ont un coefficient de variation CV, caractérisant leur dispersion en taille, de 1,1 à 5, de préférence de 1,1 à 4, et préférentiellement de 1,1 à 3 et/ou les particules inorganiques **Ci** présentes dans la composition ont un coefficient de variation CV, caractérisant leur dispersion en taille, de 1,1 à 5, de préférence de 1,1 à 4, et préférentiellement de 1,1 à 3.

[0033] Des charges inorganiques **Ci** présentant une telle taille sont disponibles commercialement. Mais, la taille des particules polymériques **Cp** et des particules inorganiques **Ci** introduites pourra être ajustée selon toutes techniques classiques bien connues de l'homme du métier. En particulier, une opération de broyage est effectuée, suivie d'une sélection de la taille de particules par passage au travers de un ou plusieurs tamis. Dans le cas de particules polymériques **Cp**, obtenues à partir de déchets plastiques, une opération grossière de découpage en copeaux est généralement réalisée, avant une opération de broyage plus fin.

[0034] Ainsi, les compositions selon l'invention peuvent être obtenues par introduction, dans une matrice à base de bitume, de particules polymériques **Cp** ayant un D50 qui appartient à la gamme allant de 10 à 300 μm , de préférence à la gamme allant de 20 à 200 μm , et préférentiellement à la gamme allant de 30 à 150 μm et de particules inorganiques **Ci** ayant un D50 qui appartient à la gamme allant de 10 à 300 μm , de préférence à la gamme allant de 20 à 200 μm , et préférentiellement à la gamme allant de 30 à 150 μm . Les particules polymériques **Cp** et les particules inorganiques **Ci** introduites, peuvent, cependant, avoir une taille identique ou différente.

[0035] De manière avantageuse, les compositions selon l'invention peuvent être obtenues par introduction, dans une matrice à base de bitume, de particules polymériques **Cp** ayant un coefficient de variation CV, caractérisant leur dispersion en taille, de 1,1 à 5, de préférence de 1,1 à 4, et préférentiellement de 1,1 à 3 et/ou de particules inorganiques **Ci** ayant un coefficient de variation CV, caractérisant leur dispersion en taille, de 1,1 à 5, de préférence de 1,1 à 4, et préférentiellement de 1,1 à 3.

Particules polymériques Cp

[0036] Les particules polymériques **Cp** sont des particules de polystyrène choc ou cristal. Les polystyrènes choc et cristal sont des polymères bien connus, qui diffèrent du polystyrène expansé. Le polystyrène cristal est transparent et est un
5 homopolymère du styrène. Le polystyrène choc, également nommé HIPS (de l'anglais « High Impact PolyStyrene ») contient une part de polybutadiène et est défini, notamment, dans la norme EN ISO 1043-1.

[0037] Les particules polymériques **Cp** sont constituées ou majoritairement constituées de polystyrène cristal ou choc, ce qui n'exclut pas la présence de un
10 ou plusieurs composants ou impuretés dans lesdites particules. Cependant, les particules polymériques **Cp** comprennent au moins 85% en masse, de préférence au moins 90% en masse, et préférentiellement au moins 95% en masse de polystyrène choc ou cristal.

[0038] En outre, les particules polymériques **Cp** peuvent comprendre un ou plusieurs polymère(s) **P1**, de préférence, choisi parmi le chlorure de polyvinyle (PVC), le copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), les polycarbonates, le polyéthylène téréphtalate (PET). De manière préférée, la masse de polymère(s) **P1** présent(s) représente au plus 15%, de préférence, au plus 10%, et
15 préférentiellement au plus 5%, de la masse des particules polymériques **Cp**.

[0039] De manière préférée, le polystyrène choc ou cristal des particules polymériques **Cp** a une Mw dans la gamme allant de 80 à 300 kg/mol, et préférentiellement dans la gamme allant de 100 à 250 kg/mol. Selon un mode de réalisation particulier, les particules polymériques **Cp** comprennent un polystyrène choc ou cristal, présentant, de manière avantageuse, une Mw dans
20 la gamme allant de 80 à 300 kg/mol, et préférentiellement dans la gamme allant de 100 à 250 kg/mol, en mélange avec un autre polymère **P1**, et en particulier en mélange avec un copolymère ABS. Notamment, les particules polymériques **Cp** sont constituées d'un polystyrène cristal ou choc (et en particulier un polystyrène choc ayant, de préférence, une Mw définie précédemment) ou d'un mélange
25 polystyrène cristal ou choc/polymère **P1** (et en particulier dans lequel le polystyrène est un polystyrène choc, ayant, de préférence, une Mw définie précédemment), et notamment d'un mélange polystyrène cristal ou choc/ABS.
30

Dans ce cas, de préférence, la quantité de polymère **P1**, et en particulier d'ABS, représente de 5 à 15%, et de préférence de 8 à 12% de la masse des particules polymériques **Cp**. De telles particules sont notamment obtenues à partir de polymère(s) recyclé(s), notamment issu(s) de déchets d'emballages ou d'appareils électroménagers tels que des réfrigérateurs.

[0040] Par ailleurs, les particules polymériques **Cp** peuvent être constituées de particules de même nature ou de particules de natures différentes. Il est, notamment, possible d'utiliser un mélange de particules de polystyrène choc et de particules de polystyrène cristal. Il est possible, également, que la composition comprenne, en tant que particules polymériques **Cp**, des particules constituées d'un polystyrène choc ou cristal et des particules constituées d'un mélange d'un polystyrène choc ou cristal et d'un polymère **P1**, comme précédemment décrit.

Particules inorganiques Ci

[0041] Les compositions selon l'invention comprennent des particules inorganiques **Ci**, qui constituent en partie les charges **C**. Dans l'art antérieur, ces particules inorganiques sont introduites dans les compositions pour membranes d'étanchéité pour conférer une bonne résistance à la marche et une résistance au fluage des membranes obtenues.

[0042] Toutes particules inorganiques utilisées par l'homme du métier dans des compositions adaptées à la réalisation de membranes d'étanchéité peuvent être utilisées. Les particules inorganiques **Ci** sont, avantageusement, des particules de carbonate de calcium, de carbonate de magnésium, d'hydroxyde de magnésium, de sulfate de calcium, de sulfate de baryum, de silice, d'argile, de talc, de mica, de wollastonite, de montmorillonite, de zéolite, d'alumine, d'oxyde de titane, d'oxyde de magnésium, d'oxyde de zinc ou de verre. De manière particulièrement préférée, les compositions selon l'invention comprennent des particules de carbonate de calcium, en tant que particules inorganiques **Ci**.

Polymères P2 dits additionnels

[0043] De manière avantageuse, les compositions selon l'invention, comprennent en outre, au moins un composant additionnel, en plus du bitume, des particules inorganiques **Ci** et des particules polymériques **Cp**. A titre de composant additionnel, les compositions selon l'invention comprennent, de manière

avantageuse, un ou plusieurs polymère(s) **P2**, qualifié(s) de polymère(s) additionnel(s). En effet, ce ou ces polymères **P2** sont dits additionnels, car ils ne correspondent pas au(x) polymère(s) présent(s) dans les particules polymériques **Cp**. Ainsi, un polymère **P2** n'est pas un polystyrène choc ou un polystyrène cristal. A titre de polymère **P2**, particulièrement préféré dans le cadre de l'invention, on peut citer les polymères choisis parmi les plastomères, notamment les polyoléfinés et copolymères oléfiniques, tels que le poly(éthylène acétate de vinyle) (EVA) et le polypropylène atactique (aPP), les thermoplastiques et, notamment, les élastomères thermoplastiques, en particulier choisis parmi les copolymères à blocs insaturés. Dans les compositions bitumineuses adaptées à la constitution de membranes d'étanchéité, il est classique qu'un tel polymère soit utilisé, en particulier pour conférer une souplesse et pliability satisfaisantes à la membrane obtenue. En tant qu'élastomères thermoplastiques particulièrement préférés, les exemples typiques sont les copolymères à blocs styrène-butadiène-styrène (SBS), styrène-isoprène-styrène (SIS) ou styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS), de préférence sous forme radiale ou étoilée. De tels polymères sont largement disponibles dans le commerce, notamment auprès des sociétés Kraton ou Evonik. A titre d'exemple, on pourra utiliser un copolymère à blocs SBS commercialisé sous la référence D1184 de Kraton ou un aPP commercialisé sous la référence Vestoplast® 888 d'Evonik.

Compositions selon l'invention

[0044] Les quantités des différents composants présents dans une composition selon l'invention sont données en % massique, par rapport à la masse totale de la composition (nommés ci-après % m/m), à moins qu'il n'en soit spécifié autrement.

[0045] Les quantités préférées des différents composants présents dans les compositions selon l'invention sont données ci-après. Ces quantités pourront être utilisées indépendamment les unes des autres. Bien entendu, elles pourront être utilisées en combinaison et toutes les combinaisons possibles des gammes spécifiées ci-après sont envisagées dans le cadre de l'invention. A titre d'exemple, les gammes de % massique les plus larges données pour chacun des composants pourront être utilisées en combinaison, ou encore les gammes de % massique intermédiaires données pour chacun des composants pourront être

utilisées en combinaison, ou encore les gammes de % massique les plus restreintes données pour chacun des composants pourront être utilisées en combinaison.

[0046] Les compositions selon l'invention comprennent de 21 à 40% m/m de charges **C**, de préférence de 26 à 38 % m/m, et de manière encore plus préférée de 28 à 35% m/m. Ces charges **C** sont constituées de particules polymériques **Cp**, et de particules inorganiques **Ci**, telles que précédemment définies. Les particules polymériques **Cp** représentent 1 à 10% m/m, de préférence 1 à 5% m/m, et de manière encore plus préférée de 1 à 3% m/m de la masse totale de la composition. De manière avantageuse, les particules inorganiques **Ci** représentent 20 à 39% m/m, de préférence de 25 à 37% m/m, et de manière encore plus préférée de 27 à 34% m/m de la masse totale de la composition.

[0047] De manière particulièrement préférée, les compositions selon l'invention comprennent :

- de 1 à 10% m/m, de préférence 1 à 5% m/m, et de manière encore plus préférée de 1 à 3% m/m de particules polymériques **Cp** d'un polystyrène choc ou cristal, qui, de manière avantageuse, a une Mw dans la gamme allant de 80 à 300 kg/mol, et préférentiellement dans la gamme allant de 100 à 250 kg/mol, en tant que particules polymériques **Cp**; et/ou

- 20 à 39% m/m, de préférence de 25 à 37% m/m, et de manière encore plus préférée de 27 à 34% m/m de carbonate de calcium, en tant que particules inorganiques **Ci**.

Bien entendu, les quantités massiques des particules polymériques **Cp** et des particules inorganiques **Ci** sont sélectionnées dans les gammes ci-dessus, pour avoir au global, dans les compositions selon l'invention de 21 à 40% m/m, de préférence de 26 à 38 % m/m, et de manière encore plus préférée de 28 à 35% m/m de charges **C**.

[0048] En particulier, de telles particules polymériques **Cp** comprennent, voire sont constituées, d'un mélange d'un polystyrène choc ou cristal et d'un polymère **P1** choisi parmi, le chlorure de polyvinyle (PVC), le copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), les polycarbonates, le polyéthylène téréphtalate (PET), avec le polystyrène choc ou cristal qui présente au moins 85%, de préférence au

moins 90%, et préférentiellement au moins 95% de la masse des particules polymériques **Cp** qui sont, de préférence, issues du recyclage de déchets.

[0049] Les compositions selon l'invention comprennent de 40 à 70% m/m de bitume, de préférence de 50 à 65 % m/m, et de manière encore plus préférée de 55 à 65 % m/m de bitume.

[0050] A titre optionnel, mais préféré pour la constitution de membranes d'étanchéité, en particulier pour toiture, les compositions selon l'invention comprennent de 5 à 25 % m/m, de préférence de 5 à 20% m/m et préférentiellement de 7 à 18% m/m d'un ou plusieurs polymère(s) additionnel(s) **P2**, en particulier, tels que précédemment définis. De manière préférée, les compositions selon l'invention comprennent de 5 à 25 % m/m, de préférence de 5 à 20% m/m, et préférentiellement de 7 à 18% m/m d'un copolymère à blocs styrène-butadiène-styrène, de préférence sous forme ramifiée ou étoilée, de polypropylène atactique, de poly(éthylène-acétate de vinyle) ou d'un mélange de tels polymères, en tant que polymère **P2**.

[0051] Ainsi, les compositions préférées selon l'invention comprennent, voire sont constituées de :

- de 21 à 40% m/m de préférence de 26 à 38 % m/m, et de manière encore plus préférée de 28 à 35% m/m de charges **C**, constituées de particules inorganiques **Ci** et de particules polymériques **Cp** d'un polystyrène choc ou cristal, les particules polymériques **Cp** représentant de 1 à 10% m/m, de préférence 1 à 5% m/m, et de manière encore plus préférée de 1 à 3% m/m de la masse totale de la composition et les particules inorganiques **Ci** représentant de 20 à 39% m/m, de préférence de 25 à 37% m/m, et de manière encore plus préférée de 27 à 34% m/m de la masse totale de la composition ;
- de 40 à 70% m/m, de préférence de 50 à 65 % m/m, et de manière encore plus préférée de 55 à 65 % m/m de bitume ;
- de 5 à 25 % m/m, de préférence de 5 à 20% m/m, et de manière encore plus préférée de 7 à 18% m/m d'un ou plusieurs polymère(s) additionnel(s) **P2**.

[0052] Dans les compositions préférées selon l'invention, les charges **C**, les particules polymériques **Cp**, les particules inorganiques **Ci**, le(s) polymère(s)

additionnel(s) **P2** et le bitume, présentés comme préférés seront, bien entendu, avantageusement, utilisés.

[0053] Aussi, les compositions particulièrement préférées selon l'invention comprennent, voire sont constituées de :

- 5 - de 21 à 40% m/m de préférence de 26 à 38 % m/m, et de manière encore plus préférée de 28 à 35% m/m de charges **C**, constituées de particules inorganiques **Ci** de CaCO₃ et de particules polymériques **Cp** de polystyrène cristal ou choc, de préférence issues du recyclage de déchets ; les particules polymériques **Cp** représentant de 1 à 10% m/m, de préférence 1 à 5% m/m, et de manière encore plus préférée de 1 à 3% m/m de la masse totale de la composition et les
- 10 particules inorganiques **Ci** représentant de 20 à 39% m/m, de préférence de 25 à 37% m/m, et de manière encore plus préférée de 27 à 34% m/m de la masse totale de la composition ; de manière préférée, lesdites particules polymériques **Cp** comprennent, voire sont constituées, d'un mélange de polymères qui est un
- 15 mélange d'un polystyrène choc ou cristal et d'un polymère **P1** choisi parmi, le chlorure de polyvinyle (PVC), le copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), les polycarbonates, le polyéthylène téréphtalate (PET), avec le polystyrène choc ou cristal qui présente au moins 85%, de préférence au moins 90%, et préférentiellement au moins 95% de la masse des particules
- 20 polymériques **Cp** ; les particules polymériques **Cp** étant, de préférence issues du recyclage de déchets ;
- de 40 à 70% m/m, de préférence de 50 à 65 % m/m, et de manière encore plus préférée de 55 à 65 % m/m de bitume, de préférence choisi parmi les bitumes de grades 160/220 et 70/100 et leurs mélanges ;
- 25 - de 5 à 25 % m/m, de préférence de 5 à 20% m/m, et de manière encore plus préférée de 7 à 18% m/m d'un copolymère à blocs styrène-butadiène-styrène, de préférence sous forme ramifiée ou étoilée, d'un polypropylène atactique, d'un poly(éthylène-acétate de vinyle) ou d'un mélange de tels polymères.

[0054] De manière avantageuse, les compositions selon l'invention, sont adaptées à

30 la constitution de membranes d'étanchéité, et en particulier de membranes d'étanchéité pour toiture.

Description du procédé de fabrication des compositions

[0055] De manière classique, le mélange du bitume et des charges **C**, voire du ou des polymères additionnels **P2**, est réalisé à une température allant de 100 à 220°C, de préférence allant de 120 à 200°C, et préférentiellement allant de 140 à 190°C. De manière avantageuse, le mélange est réalisé à une température supérieure ou égale à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 160°C.

[0056] Un tel mélange est réalisé sous agitation, notamment, pendant une durée de 5 minutes à 10 heures, de préférence de 10 minutes à 3 heures, préférentiellement de 10 à 90 minutes, et de manière encore plus préférée de 20 à 90 minutes. Le mélange peut être mis en œuvre au moyen d'une agitation produisant un fort cisaillement ou d'une agitation produisant un faible cisaillement. En particulier, le mélange est réalisé sous une agitation de 200 à 2000 tr/min, de préférence de 300 à 1500 tr/min. L'agitation est réalisée de manière à faciliter la dispersion et la bonne distribution des charges dans le bitume qui va constituer la matrice de la composition, éventuellement en association avec le(s) polymère(s) additionnel(s) **P2**. Les conditions sont adaptées pour conduire à l'obtention d'un mélange homogène. De manière classique, l'homme du métier ajustera le temps et la puissance de l'agitation, ainsi que la température de mélange, en particulier en fonction du bitume, voire du ou des polymère(s) additionnel(s) **P2**, pour avoir un mélange en fusion, et de la taille et de la quantité des charges **C**. De manière classique, le mélange est effectué de manière à favoriser une bonne répartition des charges **C**, voire du ou des polymère(s) additionnel(s) **P2**, dans la composition bitumineuse finale obtenue.

[0057] De manière avantageuse, lorsqu'un polymère additionnel **P2**, est souhaité dans la composition bitumineuse à préparer, celui est ajouté au bitume, avant les charges **C**. En effet, la présence des charges **C** rend plus difficile une bonne répartition du polymère additionnel **P2**, au sein de la matrice bitumineuse, si celui-ci est ajouté après.

[0058] Concernant les particules polymériques **Cp** et les particules inorganiques **Ci**, constituant les charges **C**, celles-ci pourront être introduites ensemble ou de

manière séparée. Selon un mode de réalisation préféré, les particules polymériques **Cp** sont introduites, avant les particules inorganiques **Ci**.

[0059] En particulier, sont introduites, ensemble ou séparément, dans une matrice à base de bitume ou constituée de bitume, des particules polymériques **Cp** ayant un D50 qui appartient à la gamme allant de 10 à 300 µm, de préférence à la gamme allant de 20 à 200 µm, et préférentiellement à la gamme allant de 30 à 150 µm et des particules inorganiques **Ci** ayant un D50 qui appartient à la gamme allant de 10 à 300 µm, de préférence à la gamme allant de 20 à 200 µm, et préférentiellement à la gamme allant de 30 à 150 µm. Les particules polymériques **Cp** et les particules inorganiques **Ci** introduites, peuvent, cependant, avoir une taille identique ou différente.

[0060] En particulier, sont introduites, ensemble ou séparément, dans une matrice à base de bitume ou constituée de bitume, des particules polymériques **Cp** ayant un coefficient de variation CV, caractérisant leur dispersion en taille, de 1,1 à 5, de préférence de 1,1 à 4, et préférentiellement de 1,1 à 3 et/ou des particules inorganiques **Ci** ayant un coefficient de variation CV, caractérisant leur dispersion en taille, de 1,1 à 5, de préférence de 1,1 à 4, et préférentiellement de 1,1 à 3.

[0061] En général, et ce de manière connue de l'homme du métier, le bitume ou mélange de bitumes utilisé pour la fabrication de la composition est préalablement chauffé et agité, avant incorporation des autres constituants de la composition. Les constituants sont, en général, introduits de manière séquencée. Un chauffage est maintenu tout au long du procédé, et la température de chauffage peut être modulée au cours du procédé. L'agitation peut être maintenue ou interrompue par intermittence si besoin, notamment lors de l'introduction des particules inorganiques **Ci** et/ou peut être modulée en intensité. En particulier, l'agitation pourra être plus importante lors de l'introduction de certains des constituants et, en particulier, lors de l'introduction des particules inorganiques **Ci**.

[0062] Dans le procédé selon l'invention, sont, de préférence, utilisés un ou plusieurs bitume(s), des charges **C**, des particules polymériques **Cp**, et des particules inorganiques **Ci**, voire un ou plusieurs polymère(s) **P2**, correspondant aux descriptions données précédemment dans les parties correspondantes.

[0063] Bien entendu, dans le procédé, les quantités utilisées de bitume, charges **C**, et donc de particules polymériques **Cp**, et de particules inorganiques **Ci**, voire de polymère(s) **P2** éventuellement présent(s), seront ajustées par l'homme du métier pour obtenir au final les quantités souhaitées dans la composition finale, et en particulier celles mentionnées dans la précédente partie relative aux compositions selon l'invention.

[0064] Les compositions bitumineuses susceptibles d'être obtenues par un tel procédé font également partie intégrante de l'invention.

Membranes d'étanchéité

[0065] L'invention a également pour objet une membrane d'étanchéité, en particulier pour toiture, comprenant une couche formée d'une composition selon l'invention. Une telle couche obtenue par dépôt d'une composition selon l'invention, a typiquement une épaisseur de 2 à 10 mm, notamment de 3 à 5 mm.

[0066] L'obtention d'une couche à partir d'une composition selon l'invention, pour la fabrication d'une membrane d'étanchéité, est réalisée selon toute technique de dépôt adaptée. Avant son application, il est préférable que la composition soit à l'état de pâte malléable et/ou fluide ou de pâte visqueuse, ce qui va nécessiter un chauffage. L'application peut être réalisée, manuellement, par exemple à la taloche, par enduction, ou par projection, directement sur le support dont l'étanchéité est à assurer ou sur un matériau fibreux. Un tel matériau fibreux peut, par exemple, être en fibres de verre, en fibres de polyamide, en fibres de polyester et/ou se trouver sous la forme d'un non-tissé. Ledit matériau fibreux peut faire partie intégrante de la membrane d'étanchéité et jouer le rôle d'armature.

[0067] La membrane peut être réalisée directement sur site ou être fabriquée au préalable. Dans ce dernier cas, la membrane présente, bien souvent, un caractère enroulable et peut se trouver sous la forme d'un rouleau, facilitant son stockage avant sa mise en œuvre.

[0068] L'invention a également pour objet une membrane d'étanchéité, en particulier pour toiture, comprenant une composition selon l'invention, venant imprégner, au moins pour partie, un matériau fibreux. Un tel matériau fibreux peut, par exemple,

être en fibres de verre, en fibres de polyamide, en fibres de polyester et/ou se trouver sous la forme d'un non-tissé.

[0069] L'invention a également pour objet une membrane d'étanchéité, en particulier pour toiture se présentant sous la forme d'une structure multicouche et
5 comprenant une couche formée d'une composition selon l'invention.

[0070] Une membrane d'étanchéité pour toiture, sous la forme d'une structure multicouche, comprend typiquement une couche supérieure en matière polymère qui est agencée pour réfléchir des rayons UV, une couche inférieure d'étanchéité qui est agencée pour recouvrir une toiture, et une armature disposée entre ladite
10 couche supérieure et ladite couche inférieure. La couche inférieure d'étanchéité est alors constituée d'une composition selon l'invention. L'armature est, notamment, un matériau fibreux précédemment décrit.

[0071] Bien entendu, toutes les préférences mentionnées pour les compositions selon l'invention s'appliquent aux membranes d'étanchéité selon l'invention, et,
15 en particulier aux membranes d'étanchéité pour toiture selon l'invention.

Exemples

[0072] Les composants suivants ont été utilisés :

- un bitume de grade 160/220 présentant une TBA de 38,4°C et une pénétrabilité à 25°C de 197 1/10mm,
- 20 - des particules de CaCO₃, commercialisées par MEAC. Ces particules présentaient une taille maximale inférieure à 90 µm.
- deux types de particules polymériques issues des mêmes déchets plastiques à base de polystyrène choc (nommées **PS1** et **PS2**), issus de déchets de réfrigérateurs. La différence entre les particules **PS1** et **PS2** réside dans la taille
25 des particules. Leurs caractéristiques sont données dans le Tableau 1 ci-après.
- un copolymère à bloc SBS branché commercialisé sous la référence D1184 ASM par la société Kraton.

[0073] [Tableau 1]

	D50 (μm) CV D100 (μm)	Composition (RMN ^1H et ^{13}C)	Mw (kg/mol) du polystyrène
PS1 (exemple 1 à 1% m/m)	N.D.	PS*/ABS (10% m/m ABS)	170
PS2 (exemple 2 à 3% m/m)	56 CV = 2,2 278	PS/ABS (10% m/m ABS)	170

[0074] N.D. non déterminé, mais au vu de la technique de tamisage utilisée pour la sélection de taille, leur taille est comprise entre 125 et 250 μm , ce qui signifie que leur taille maximale est inférieure ou égale à 250 μm . Le D50 a été déterminé conformément à la méthode précédemment décrite dans la description.

[0075] *PS = polystyrène choc

[0076] La masse Mw a été évaluée par CPG, en utilisant du tétrahydrofurane (THF), en tant que solvant THF, sur une colonne à 25°C, avec un détecteur réfractomètre. Le calibrage a été réalisé avec 12 étalons PS de masses 1,01 à 44800 kg/mol, achetés chez Tosoh.

[0077] Les performances des compositions et des membranes qui ont été évaluées sont :

- la température bille-anneau TBA, selon la norme EN1427 (évaluée sur les compositions),
- la pénétrabilité à 25°C et 50°C (qui est plus pertinente pour les compositions bitumineuses pour membranes), selon la norme EN 1426 (évaluée sur les compositions),
- la pliabilité à froid selon la norme EN 1109 (évaluée sur les membranes), qui permet de connaître le comportement d'une membrane à des températures faibles et donc de connaître son point de fracture,
- la rémanence selon la norme NFT 46009 (évaluée sur les membranes), qui permet de connaître la déformation résiduelle d'une membrane après une sollicitation à de grandes déformations,
- viscosité Brookfield CAP 2000+ à 180°C, avec un gradient de vitesse de 50 s⁻¹

et utilisation d'un mobile 7 à géométrie cone-plan (évaluée sur les compositions),
- un vieillissement PAV a été réalisé dans les conditions suivantes : 21 bar d'air
et 100 °C, pendant 44h. Les mesures de TBA, pénétrabilité et pliabilité à froid ont
été répétées après un tel vieillissement.

- 5 [0078] Deux compositions (exemples 1 et 2) selon l'invention ont été préparées
comme suit, l'une avec les particules polymériques du polystyrène **PS1**, à raison
de 1% m/m (exemple 1) et l'autre avec les particules polymériques du
polystyrène **PS2**, à raison de 3% m/m (exemple 2).

[0079] Compositions de l'exemple 1 :

- 10 - bitume : 58% m/m,
- CaCO₃ : 34% m/m,
- **PS1** : 1% m/m,
- SBS : 7% m/m.

[0080] Composition de l'exemple 2 :

- 15 - bitume : 58% m/m,
- CaCO₃ : 32% m/m,
- **PS2** : 3% m/m,
- SBS : 7% m/m.

[0081] Ces compositions ont été préparées comme suit :

- 20 [0082] Le bitume a été chauffé pendant 10 minutes à une température de 180 °C tout
en agitant à 200 tr/min, puis l'agitation a été augmentée à 400 tr/min et le
polymère SBS a été ajouté (pour avoir 7 % massique en polymère SBS au final
dans la composition) lentement afin de favoriser la bonne dispersion de celui-ci.
Une fois le SBS introduit, l'agitation a été abaissée à 200 tr/min et maintenue,
25 pendant environ 20 minutes à 180 °C. La quantité souhaitée de **PS1** ou **PS2** a
alors été introduite.

[0083] L'agitation a alors été augmentée à 800 tours/min. Ensuite, la quantité
nécessaire de CaCO₃ a été introduite, pour avoir au final dans la composition 35
% massique de (CaCO₃ + **PS1**) ou (CaCO₃ + **PS2**). L'ajout de CaCO₃
30 provoquant des bulles d'air, l'agitation a été stoppée par intermittence pour ne
pas avoir des projections de bitume chaud. Une fois l'addition de CaCO₃

terminée, l'agitation a été rabaissée à 200 tr/min et le mélange a été agité pendant 40 minutes à 190°C.

[0084] Une membrane a alors été obtenue, en coulant le mélange sur un moule et en réalisant un tirage à l'aide d'une lame préalablement chauffée, afin d'obtenir
5 au final une membrane de même épaisseur de 2 mm.

[0085] Les résultats obtenus pour les deux compositions selon l'invention ont été comparés avec ceux obtenus avec une composition de référence qui ne comprend que des charges inorganiques, soit 35% m/m de CaCO₃, et pas de particules polymériques en tant que charge.

10 [0086] Composition de référence :

- bitume : 58% m/m,
- CaCO₃ : 35% m/m,
- SBS : 7% m/m.

[0087] Les résultats sont présentés dans le Tableau 2 ci-dessous.

15

[0088] [Tableau 2]

	Référence (35% m/m CaCO ₃)	Exemple 1 (1% PS1)	Exemple 2 (3% PS2)
TBA (°C)	131	133	135,5
TBA après PAV (°C)	112	113,5	114,5
Pénétrabilité à 25°C (1/10 mm)	46	44	43
Pénétrabilité à 50°C (1/10 mm)	97	93	91
pénétrabilité à 25°C après PAV (1/10 mm)	25	24	22
pénétrabilité à 50°C après PAV (1/10 mm)	84	85	88
Pliabilité à froid	-22	-26	-22
Pliabilité à froid après PAV	-8	-6	-6
Rémanence (en % pour un allongement de 200%)	7,5	7,5	10
Viscosité à 180°C (Pa.s)	8,35	8,88	10,16

[0089] Ces résultats montrent que la substitution d'une partie du CaCO₃ par des particules à base de polystyrène choc, issues de déchets, n'affectent en rien les propriétés étudiées. En particulier, les résultats obtenus sont conformes au repère UEatc (Union européenne pour l'agrément technique dans la construction) qui correspond à des recommandations à atteindre pour être en adéquation avec le matériel utilisé sur des chantiers. On utilise ce repère pour les membranes d'étanchéité, afin de garantir la résistance à la pluie, au vent et au feu.

[0090] Il ressort également des résultats de ce Tableau que la pénétrabilité à 50 °C, qui est associée à la résistance à la marche, est améliorée avec les compositions selon l'invention.

Revendications

- 5 [Revendication 1] Composition bitumineuse comprenant, dans une matrice à base de bitume, des charges **C** qui représentent de 21 à 40% de la masse totale de la composition et qui sont constituées de particules inorganiques **Ci** et de particules polymériques **Cp** de polystyrène cristal ou de polystyrène choc, la masse des particules polymériques **Cp** représentant de 1 à 10% de la masse totale de la composition et la masse de bitume représentant de 40 à 70% de la masse totale de la composition.
- 10 [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polystyrène choc ou cristal des particules polymériques **Cp** a une Mw dans la gamme allant de 80 à 300 kg/mol, et préférentiellement dans la gamme allant de 100 à 250 kg/mol.
- 15 [Revendication 3] Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les particules polymériques **Cp** comprennent, au moins 85% en masse, de préférence au moins 90% en masse, et préférentiellement au moins 95% en masse de polystyrène choc ou cristal, en mélange avec un ou plusieurs polymère(s) **P1**, de préférence, choisi parmi le chlorure de polyvinyle (PVC), le copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), les polycarbonates, le polyéthylène téréphtalate (PET), et les particules polymériques **Cp** étant, de préférence, issues du recyclage de déchets.
- 20 [Revendication 4] Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre, en tant que composant(s) additionnel(s), un ou plusieurs polymère(s) **P2**, de préférence choisi(s) parmi les plastomères et les thermoplastiques et, notamment, les élastomères thermoplastiques, en particulier choisis parmi les copolymères à blocs insaturés.
- 25 [Revendication 5] Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le(s) polymère(s) **P2** est(sont) choisi(s) parmi les copolymères à blocs styrène-butadiène-styrène, de préférence sous forme ramifiée ou étoilée, le polypropylène atactique et le poly(éthylène acétate de vinyle).
- 30 [Revendication 6] Composition selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce que la masse de polymère(s) **P2** représente de 5 à 25 %, de préférence

de 5 à 20% et, de manière encore plus préférée, de 7 à 18% de la masse totale de la composition.

[Revendication 7] Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que les particules inorganiques **Ci** sont des particules de carbonate de calcium, de carbonate de magnésium, d'hydroxyde de magnésium, de sulfate de calcium, de sulfate de baryum, de silice, d'argile, de talc, de mica, de wollastonite, de montmorillonite, de zéolite, d'alumine, d'oxyde de titane, d'oxyde de magnésium, d'oxyde de zinc ou de verre, les particules de carbonate de calcium étant préférées.

10 [Revendication 8] Composition selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que la masse de particules inorganiques **Ci** représente 20 à 39%, de préférence de 25 à 37%, et de manière encore plus préférée de 27 à 34 % de la masse totale de la composition.

15 [Revendication 9] Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le D50 des particules polymériques **Cp** et/ou le D50 des particules inorganiques **Ci** apparten(en)t à la gamme allant de 10 à 300 μm , de préférence à la gamme allant de 20 à 200 μm , et préférentiellement à la gamme allant de 30 à 150 μm .

20 [Revendication 10] Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend, voire est constituée de :

- de 21 à 40% m/m, de préférence de 26 à 38 % m/m, et de manière encore plus préférée de 28 à 35% m/m de charges **C**, constituées de particules inorganiques **Ci** et de particules polymériques **Cp** de polystyrène choc ou cristal, les particules polymériques **Cp** représentant de 1 à 10% m/m, de préférence 1 à 5% m/m, et de manière encore plus préférée de 1 à 3% m/m de la masse totale de la composition et les particules inorganiques **Ci** représentant de 20 à 39% m/m, de préférence de 25 à 37% m/m, et de manière encore plus préférée de 27 à 34% m/m de la masse totale de la composition ;
- 25 - de 40 à 70% m/m, de préférence de 50 à 65% m/m, et de manière encore plus préférée de 55 à 65 % m/m de bitume ;
- 30 - de 5 à 25% m/m, de préférence de 5 à 20% m/m, et de manière encore plus préférée de 7 à 18% m/m d'un ou plusieurs polymère(s) **P2** tel(s) que défini(s) à la revendication 4 ou 5 ;

les % m/m étant des % massiques par rapport à la masse totale de la composition.

[Revendication 11] Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 10, comprenant le mélange sous chauffage d'un ensemble comprenant :

- du bitume, et
- des charges **C** constituées de particules inorganiques **Ci** et de particules polymériques **Cp** de polystyrène choc ou cristal.

[Revendication 12] Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le mélange sous chauffage est réalisé à une température appartenant à la gamme allant de 100 à 220 °C, de préférence pendant 5 minutes à 10 heures et/ou sous une agitation de 200 à 2000 tours/min.

[Revendication 13] Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que le mélange sous chauffage est mené sur un ensemble comprenant, de manière additionnelle, un ou plusieurs polymère(s) **P2** choisi(s) parmi les plastomères et les thermoplastiques et, notamment, les élastomères thermoplastiques, en particulier choisis parmi les copolymères à blocs insaturés, et, de manière encore plus préférée, choisi(s) parmi les copolymères à blocs styrène-butadiène-styrène, de préférence sous forme ramifiée ou étoilée, le polypropylène atactique et le poly(éthylène acétate de vinyle).

[Revendication 14] Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il comprend l'introduction, dans le bitume, du(des)dit(s) polymère(s) **P2**, avant l'introduction dans le bitume des particules inorganiques **Ci** et des particules polymériques **Cp** de polystyrène choc ou cristal.

[Revendication 15] Procédé selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend l'introduction, dans le bitume, de particules inorganiques **Ci** qui présentent un D50 qui appartient à la gamme allant de 10 à 300 µm, de préférence à la gamme allant de 20 à 200 µm, et préférentiellement à la gamme allant de 30 à 150 µm et/ou de particules polymériques **Cp** de polystyrène choc ou cristal qui présentent un D50 qui appartient à la gamme allant de 10 à 300 µm, de préférence à la gamme allant de 20 à 200 µm, et préférentiellement à la gamme allant de 30 à 150 µm.

[Revendication 16] Membrane d'étanchéité, en particulier pour toiture, comprenant une couche formée d'une composition selon l'une des revendications 1 à 10.

5 [Revendication 17] Membrane d'étanchéité, en particulier pour toiture, comprenant une composition selon l'une des revendications 1 à 10, venant imprégner, au moins pour partie, un matériau fibreux.

[Revendication 18] Membrane d'étanchéité selon la revendication 16 ou 17 se présentant sous la forme d'une structure multicouche.

10