

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
29 mars 2018 (29.03.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/055263 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08K 5/16 (2006.01) *E01C 7/20* (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01) *C08L 95/00* (2006.01)
C08K 5/51 (2006.01)

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17(ii))
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17(iii))

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2017/052453

(22) Date de dépôt international :

14 septembre 2017 (14.09.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1658915 22 septembre 2016 (22.09.2016) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

(72) Inventeurs : **JORDA, Eric** ; 2 Place Ennemond Fousseret, 69005 LYON (FR). **LIGIER, Sandrine** ; 32 Avenue des Arrondieres, 69520 GRIGNY (FR). **LUCA, Vincent** ; 98, Rue Gilbert Descrottes, 69360 SOLAIZE (FR).

(74) Mandataire : **PRAS, Jean-Louis** ; ARKEMA France (DRD-DPI), 420, rue d'Estienne d'Orves, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (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

(54) Title: BITUMEN EMULSIONS COMPRISING ONE OR MORE PARTICULAR ADDITIVES

(54) Titre : EMULSIONS BITUMINEUSES COMPRENANT UN OU PLUSIEURS ADDITIFS PARTICULIERS

(57) Abstract: The invention relates to a bitumen emulsion comprising at least one bitumen, at least one emulsifier, phosphoric acid or one of the derivatives thereof, at least one aqueous phase, and at least one particular additive. The invention further relates to a method for producing the emulsion, as well as to the use of the emulsion in order to improve the ravelling resistance of a cold mix.

(57) Abrégé : L'invention concerne une émulsion bitumineuse comprenant au moins un bitume, au moins un émulsifiant, de l'acide phosphorique ou un de ses dérivés, au moins une phase aqueuse, et au moins un additif particulier. L'invention porte également sur un procédé de préparation de ladite émulsion ainsi que l'utilisation de l'émulsion pour améliorer la résistance au désenrobage d'un enrobé coulé à froid.



WO 2018/055263 A1

Emulsions bitumineuses comprenant un ou plusieurs additifs particuliers

5 **[0001]** La présente invention concerne une émulsion bitumineuse comprenant au moins un bitume, un émulsifiant, de l'acide phosphorique, une phase aqueuse et un ou plusieurs additifs particuliers, destinée à la préparation d'enrobés coulés à froid. La présente invention concerne également un procédé de préparation de ladite émulsion.

10 **[0002]** Dans le domaine de l'industrie routière, les revêtements bitumineux sont généralement préparés selon deux techniques : les techniques dites « à chaud », dans lesquelles le bitume est porté à des températures élevées (typiquement 150°C-170°C) et les techniques dites « à froid », basées sur l'utilisation d'émulsions de bitume en phase aqueuse, à des températures beaucoup plus faibles (typiquement 30°C à 60°C).

15 **[0003]** Ces émulsions de bitume sont utilisées de manière courante pour diverses applications routières, où elles peuvent être répandues seules pour obtenir par exemple des couches d'accrochage, des couches d'imprégnation et des réparations ponctuelles (joints, colmatages de fissures, et autres), soit en présence de granulats pour réaliser des enduits superficiels. Elles peuvent également être mélangées à des granulats pour obtenir des enrobés à froid, soit juste avant la pose (enrobés coulés à froid ou ECF), soit en centrale
20 d'enrobage (grave-émulsions, bétons bitumineux à l'émulsion, etc.).

[0004] Il est par ailleurs connu d'utiliser divers additifs dans les bitumes afin d'en améliorer les performances, de contrôler leur viscosité, d'ajuster leur degré d'enrobage sur des granulats minéraux pour former des enrobés, et autres.

25 **[0005]** Parmi les additifs couramment utilisés dans les bitumes, les tensioactifs occupent aujourd'hui une place tout à fait prépondérante dans la plupart des techniques de préparation des bitumes et des enrobés :

- pour les techniques dites « à chaud », les tensio-actifs peuvent être ajoutés directement dans le bitume pour améliorer les propriétés d'adhésivité du bitume sur le granulat, ou pour permettre l'obtention d'un enrobé à plus basse température (technologie dite « tiède ») ;
30

- pour les techniques dites « en émulsion », le recours à un ou plusieurs tensio-actifs utilisés comme agents émulsifiants sont nécessaires pour former les émulsions.

35 **[0006]** Concernant les techniques dites « en émulsion », dans lesquelles le bitume est émulsionné avec une phase aqueuse, on distingue les émulsions non ioniques, anioniques et cationiques.

[0007] Les émulsions non ioniques utilisent des tensio-actifs (émulsifiants) non chargés (de type alcools gras polyalcoylés, nonylphénol polyalcoylés ou autre composés polyalcoylés, alkyl-polyglucosides et autres). L'émulsion peut être réalisée à pH neutre, basique ou acide.

5 **[0008]** Les émulsions anioniques utilisent des tensio-actifs anioniques, c'est-à-dire des émulsifiants porteurs de groupements sulfates, sulfonates, carboxylates et autres. Avant la formation de l'émulsion proprement dite, la phase aqueuse peut être traitée si nécessaire par une base forte afin de salifier les fonctions acides, de sorte que le tensioactif, et par conséquent les gouttelettes de bitume dans l'émulsion, soient chargés négativement. Dans
10 ce cas, l'émulsion anionique présente un pH basique.

[0009] Les émulsions cationiques utilisent des tensioactifs cationiques c'est-à-dire des émulsifiants porteurs de fonctions amines, ammonium quaternaire, et autres. Avant la formation de l'émulsion proprement dite, la phase aqueuse peut être traitée si nécessaire par un acide fort, de sorte que le tensioactif, et par conséquent les gouttelettes de bitume
15 dans l'émulsion, soient chargés positivement. Dans ce cas, l'émulsion cationique présente un pH acide. Lorsque le tensio-actif est sous forme de sel d'ammonium quaternaire, dans lequel le ou les atomes d'azote sont chargés positivement de manière permanente, l'émulsion résultante peut ainsi être utilisée sans ajustement de pH.

[0010] Actuellement la grande majorité des tensioactifs utilisés pour réaliser des
20 émulsions de bitume anioniques est issue de la chimie des acides gras et des polyacides, tels que par exemple le Stabiram[®] EB commercialisé par CECA S.A.

[0011] Pour les émulsions de bitume cationiques, les tensioactifs commerciaux sont issus de la chimie des polyamines grasses et polyamines grasses alcoylées, telles que par exemple les Dinoram[®] S, Dinoram[®] SL, Polyram[®] S et Polyram[®] SL commercialisés par
25 CECA S.A., ainsi que des produits issus de la condensation de mono- ou poly-acides gras sur des polyéthylènepolyamines ou des polyéthanolamines, telles que par exemple les Émulsamine[®] L60, Émulsamine[®] L70 et Émulsamine[®] LZ commercialisées par CECA S.A.

[0012] Il est connu de l'homme du métier que les émulsions cationiques conduisent à une bonne adhésion du bitume sur les granulats acides dont la surface est chargée
30 négativement (par exemple quartz, silicates, et autres). Il est à noter que ceci est particulièrement vrai pour les tensioactifs aminés qui ne présentent pas de fonctions ammonium quaternaires. La sensibilité à l'eau de ces derniers, rend alors l'adhésion bitume/granulats moins robuste.

[0013] Dans le cas général des enrobés à froid, les applicateurs recherchent non
35 seulement un bon enrobage du granulat par le bitume, dans toutes les étapes du procédé, mais également de bonnes propriétés d'adhésivité bitume/granulats, ainsi qu'une cohésion

suffisante permettant une ouverture au trafic rapide, sans dégradation (arrachement, fissurations et autres).

[0014] Dans le cas particulier des enrobés coulés à froid (ECF), les applicateurs recherchent non seulement des bonnes propriétés d'adhésivité bitume/granulats et un
5 temps de malaxage suffisant permettant une pose correcte, mais également une prise rapide de l'enrobé.

[0015] Par enrobé coulé à froid (ECF), on entend selon la présente invention un matériau préparé sur place par des machines spécifiques telles que celles proposées par la société Breining, et posé à l'état fluide comme décrit dans la note d'information du SETRA (Service
10 d'Études Techniques des Routes et Autoroutes), « Chaussées Dépendances », n°102, juin 1997. Une autre description de ce type de matériaux peut être trouvée dans les directives publiées en 2003 par l'ISSA (« International Slurry Seal Association » à Annapolis, MD, USA). Les ECF sont entendus ici comme toutes les variantes de cette technologie, tels que les coulis bitumineux (décrits aussi dans la note du SETRA) et les appellations
15 internationales telles que « Microsurfacing » et « slurry seal ». Un autre nom pour ces matériaux est récemment apparu en France avec pour sigle MCBF (Matériaux Bitumineux Coulés en à Froid).

[0016] Tout paramètre égal par ailleurs (granulats, et système émulsifiant), il est connu de l'homme du métier qu'un bitume de type naphtéinique permet une montée en cohésion
20 de l'enrobé beaucoup plus rapide qu'un bitume de type paraffinique. Une distinction entre bitumes naphtéiniques et bitumes paraffiniques peut être réalisée par mesure du taux de fonctions carbonyle comme indiqué par E. Gasthauer et coll. dans « Fuel », **87**, (2008), pages 1428-1434. Des bitumes naphtéiniques issus de bruts pétroliers provenant du Venezuela, sont par exemple commercialisés en Europe par la société Nynas AB. Dans les
25 pays où le bitume naphtéinique est disponible, les ECF sont donc préparés avec ce type de bitume, ce qui permet une réouverture au trafic très rapide, typiquement dès 15 minutes à 30 minutes après l'épandage.

[0017] En revanche, dans les pays où les bitumes naphtéiniques ne sont pas ou peu disponibles, et où les ECF sont donc préparés avec des bitumes paraffiniques, les temps
30 de réouverture au trafic sont beaucoup plus longs, ce qui rend cette technique peu acceptable. Il reste un besoin pour des ECF préparés avec des bitumes paraffiniques qui puissent être utilisés dans les mêmes conditions que les ECF préparés avec des bitumes naphtéiniques.

[0018] Même si la différence est moins marquée pour les autres types d'enrobés à froid,
35 la performance obtenue avec les bitumes naphtéiniques en terme de cohésion est supérieure.

[0019] Les applicateurs sont ainsi à la recherche d'une solution plus robuste qui leur permette d'utiliser non seulement des enrobés à froid préparés avec des bitumes paraffiniques, mais aussi de travailler avec tout type de bitume, notamment pour préparer des enrobés à froid, tout en conservant les mêmes propriétés applicatives, typiquement en permettant une réouverture très rapide au trafic.

[0020] La demande internationale WO2005/012433 propose un mélange pour émulsions qui contient un émulsifiant (tensioactif) et un désémulsionnant. Ce mélange développe une rupture et une montée en cohésion rapides. On entend par « rupture » la déstabilisation de l'émulsion avec séparation de l'eau et du bitume. La « montée en cohésion » se traduit par le durcissement du revêtement sous l'effet du collage de la structure granulaire par le bitume libéré lors de la rupture de l'émulsion.

[0021] L'émulsifiant est un sel de diamine avec un acide phosphorique polyvalent. L'acide polyphosphorique est plus précisément cité. Le désémulsionnant est à base de ciment.

[0022] Les diamines préférées telles que divulguées dans ce document sont des diamines tertiaires, c'est-à-dire totalement substituées. Il est connu de l'homme du métier que ce type d'émulsifiant ne présente pas une adhésivité active suffisante en présence d'eau car les amines tertiaires sont moins basiques que les autres, donc l'affinité avec les granulats acides est moins importante.

[0023] On entend par adhésivité active la capacité pour un émulsifiant de déplacer le film d'eau présent sur la surface d'un granulat et de rendre celle-ci hydrophobe afin de permettre au bitume de mouiller le granulat à la place de l'eau.

[0024] Ainsi, le système décrit dans ce document conduit à l'obtention d'enrobés coulés à froid dont la résistance à l'eau et au désenrobage dans les premières heures suivant la pose, est insuffisante.

[0025] Le brevet US5096495 décrit un « slurry seal » avec une montée en cohésion améliorée grâce à l'utilisation conjointe d'un émulsifiant spécifique et d'un additif introduit dans l'eau de mouillage des granulats. L'introduction dudit additif dans l'eau de mouillage des granulats est peu pratique car elle nécessite l'adaptation des machines et peut interférer avec l'utilisation des additifs de contrôle qui sont couramment utilisés dans ces techniques pour procurer de la souplesse en termes de maniabilité sur le terrain.

[0026] Par ailleurs, le brevet FR2930253 décrit l'amélioration de la montée en cohésion avec bitume paraffinique par ajout d'un acide gras polymérisé dans le bitume avant émulsification.

[0027] Les acides gras polymérisés, sont des acides issus de la polymérisation des chaînes latérales d'au moins un acide gras insaturé. Les acides gras insaturés permettant d'obtenir les acides gras polymérisés, sont des acides gras insaturés de 4 à 24 atomes de

carbone (C₄ à C₂₄), de préférence de 11 à 22 atomes de carbone (C₁₁ à C₂₂), de préférence encore de 16 à 18 atomes de carbone (C₁₆ à C₁₈).

[0028] Il n'existe donc à l'heure actuelle aucune solution technique conduisant à l'obtention d'émulsions bitumineuses comprenant au moins un émulsifiant avec de l'acide phosphorique, permettant d'obtenir une montée en cohésion rapide des enrobés fabriqués sans que lesdits enrobés ne présentent de faiblesse en termes d'adhésivité ou de résistance à l'humidité.

[0029] L'invention a donc pour objet une émulsion bitumineuse comprenant au moins un bitume, au moins un émulsifiant, de l'acide phosphorique ou un de ses dérivés, au moins une phase aqueuse, et au moins un additif de formule (I) suivante : R₁-[C(O)]_r-NR₄₁-(R₂-NR₃)_t-R₄ (I), dans laquelle :

- R₁ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C₆-C₂₂ ;
- R₂ représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C₁-C₁₀, étant entendu que lorsque t > 1, il existe alors plusieurs groupes R₂ qui sont, indépendamment l'un de l'autre, tels que définis ci-avant ;
- R₃ représente un atome d'hydrogène ou un groupe -(CH₂)_uC(O)OH, étant entendu que lorsque t > 1, il existe alors plusieurs groupes R₃ qui sont, indépendamment l'un de l'autre, tels que définis ci-avant, et u étant un nombre entier valant 2 ou 3 ;
- R₄ représente un atome d'hydrogène ou un groupe -(CH₂)_vC(O)OH, v étant un nombre entier valant 2 ou 3 ;
- R₄₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupe -(CH₂)_wC(O)OH, w étant un nombre entier valant 2 ou 3 ;
- r est un nombre entier valant 0 ou 1 ;
- t est un nombre entier allant de 0 à 6 ;

ledit additif comportant au moins un groupement R₃, R₄ ou R₄₁ désignant respectivement -(CH₂)_uC(O)OH, -(CH₂)_vC(O)OH ou -(CH₂)_wC(O)OH.

[0030] L'émulsion selon l'invention permet d'obtenir des performances nettement supérieures à celles obtenues dans les mêmes conditions sans additif. Ces émulsions présentent un intérêt particulier en vue de leur utilisation pour préparer des enrobés coulés à froid, car elles confèrent auxdits enrobés une montée en cohésion très rapide, des propriétés d'adhésivité et des propriétés de résistance à l'eau améliorées, et ce quelque soit le système émulsifiant et la nature des granulats.

[0031] Il est précisé que les expressions « de... à... » utilisées dans la présente description doivent s'entendre comme incluant chacune des bornes mentionnées.

[0032] On entend par émulsifiant dans la présente invention un composé ou un mélange de composés propre à former et/ou stabiliser une émulsion.

[0033] On entend par émulsion dans la présente invention un système hétérogène à deux ou plusieurs phases liquides, constitué par une phase liquide continue et au moins une deuxième phase liquide, dispersée dans la première, sous forme de fines gouttelettes.

[0034] On entend par émulsion bitumineuse dans la présente invention une dispersion aqueuse de bitume comprenant éventuellement un ou plusieurs additifs, tensioactifs, émulsifiants, viscosifiants, épaississants, fluxants, plastifiants et/ou tout autre additif permettant d'ajuster les propriétés de l'émulsion.

[0035] Les bitumes utilisés dans la présente invention sont des bitumes issus de différentes origines. 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.

[0036] Les bitumes selon l'invention sont aussi les bitumes provenant du raffinage du pétrole brut. Les bitumes proviennent de la distillation atmosphérique et/ou sous vide du pétrole. Ces bitumes peuvent être éventuellement soufflés, viscoréduits et/ou désasphaltés. Les bitumes peuvent être des bitumes de grade dur ou de grade mou. Les différents bitumes obtenus par les procédés de raffinage peuvent être combinés entre eux pour obtenir le meilleur compromis technique.

[0037] Les bitumes utilisés peuvent également être des bitumes fluxés par addition de solvants volatils, de fluxants d'origine pétrolière, de fluxants carbochimiques et/ou de fluxants d'origine végétale.

[0038] Les bitumes modifiés par des polymères peuvent également être utilisés. Comme polymère, on peut citer par exemple, et de manière indicative et non limitative, les élastomères thermoplastiques comme les copolymères statistiques ou séquences de styrène et de butadiène, linéaire ou en étoile (SBR, SBS) ou de styrène et d'isoprène (SIS), éventuellement réticulés, les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, les homopolymères et copolymères oléfiniques d'éthylène (ou propylène, ou butylène), les polyisobutylènes, les polybutadiènes, les polyisoprènes, les poly(chlorure de vinyle), les poudrettes de caoutchouc ou encore tout polymère utilisé pour la modification des bitumes ainsi que leurs mélanges. On utilise en général une quantité de polymère de 2 à 10% en poids par rapport au poids de bitume.

[0039] On peut aussi utiliser des bitumes synthétiques également appelés bitumes clairs, pigmentables ou colorables. Ces bitumes contiennent peu ou pas d'asphaltènes et peuvent être par conséquent colorés. Ces bitumes synthétiques sont à base de résine de pétrole et/ou de résine indène-coumarone et d'huile lubrifiante comme décrit par exemple dans le brevet EP179510.

[0040] Avantageusement, le bitume est un bitume de pénétrabilité mesurée selon la norme NF EN 1426 de Juin 2007 allant de 10 à 300, préférentiellement de 20 à 220, plus préférentiellement de 70 à 220.

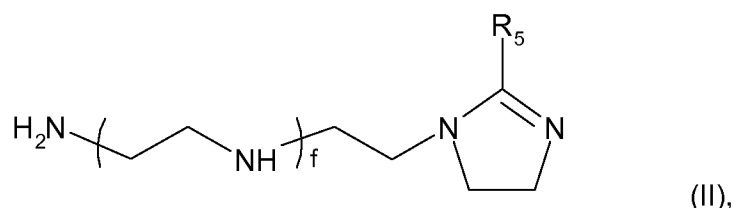
[0041] De préférence, le bitume selon l'invention est choisi parmi les bitumes de raffinage de pétrole brut non modifiés.

[0042] L'émulsion selon l'invention comprend au moins un émulsifiant tel que défini précédemment.

[0043] De manière préférée, ledit émulsifiant est choisi parmi une amine, une polyamine, un amide, une alkylamidoamine, une alkylimidazoline, un ammonium quaternaire, une amine comprenant un ou plusieurs oxydes d'éthylène ou de propylène, et leurs mélanges.

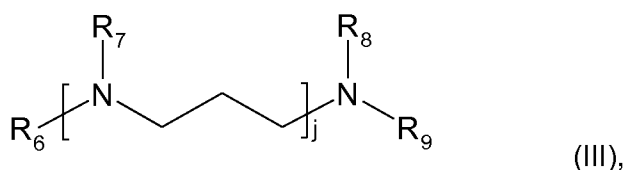
[0044] De préférence, ledit émulsifiant est un émulsifiant :

- de formule (II) suivante :



dans laquelle R_5 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C_5 - C_{21} , préférentiellement en C_7 - C_{17} , et f représente un nombre entier allant de 0 à 5 ; ou

- de formule (III) suivante :



dans laquelle :

- R_6 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C_6 - C_{22} , préférentiellement en C_8 - C_{18} ;

- R_7 , R_8 , R_9 , identiques ou différents, représentent, indépendamment les uns des autres, un groupe choisi parmi :

- un atome d'hydrogène,
- un groupe $-(CH_2CHR_{10}O)_hH$, avec R_{10} représentant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle, et h étant un nombre entier allant de 1 à 10, et
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C_1 - C_4 ; et

- j représente un nombre entier allant de 0 à 4.

[0045] L'émulsifiant de formule (II) existe généralement en mélange avec la forme amide linéaire issue de l'hydrolyse de l'émulsifiant de formule (II).

[0046] Avantageusement, ledit émulsifiant est choisi parmi les alkylimidazopolyamines grasses, les alkylamidopolyamines grasses, les polyamines grasses alcoylées, les polyamines grasses alkylées et leurs mélanges.

[0047] Encore plus avantageusement, ledit émulsifiant est choisi parmi les mélanges d'alkylimidazopolyamines grasses en C₁₆-C₁₈ obtenues par réaction d'acides gras ou d'huile végétale avec des polyéthylènepolyamines comme la triéthylènetétramine (TETA), la tétraéthylènepentamine (TEPA) et la pentaéthylènehexamine (PEHA) et des polyamines grasses de suif éthoxylées.

[0048] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la quantité dudit émulsifiant représente de 0,2 à 3% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

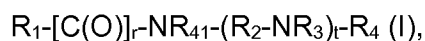
[0049] Les dérivés de l'acide phosphorique peuvent être choisis parmi l'acide pyrophosphorique et les acides polyphosphoriques, comme par exemple l'acide triphosphorique.

[0050] Préférentiellement, l'émulsion comprend de l'acide phosphorique.

[0051] De préférence, la quantité dudit acide phosphorique ou un de ses dérivés représente de 0,1 à 4% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

[0052] De manière préférée, l'acide phosphorique est en une teneur telle que le pH de la phase aqueuse de l'émulsion bitumineuse va de 1 à 5, de préférence de 1,5 à 4.

[0053] L'émulsion selon l'invention comprend au moins un additif de formule (I) suivante :



dans laquelle :

- R₁ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C₁-C₂₂ ;
- R₂ représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C₁-C₁₀, étant entendu que lorsque t > 1, il existe alors plusieurs groupes R₂ qui sont, indépendamment l'un de l'autre, tels que définis ci-avant ;
- R₃ représente un atome d'hydrogène ou un groupe -(CH₂)_uC(O)OH, étant entendu que lorsque t > 1, il existe alors plusieurs groupes R₃ qui sont, indépendamment l'un de l'autre, tels que définis ci-avant, et u étant un nombre entier valant 2 ou 3 ;
- R₄ représente un atome d'hydrogène ou un groupe -(CH₂)_vC(O)OH, v étant un nombre entier valant 2 ou 3 ;
- R₄₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupe -(CH₂)_wC(O)OH, w étant un nombre entier valant 2 ou 3 ;
- r est un nombre entier valant 0 ou 1 ;
- t est un nombre entier allant de 0 à 6 ;

ledit additif comportant au moins un groupement R₃, R₄ ou R₄₁ désignant respectivement -(CH₂)_uC(O)OH, -(CH₂)_vC(O)OH ou -(CH₂)_wC(O)OH.

[0054] Avantageusement, le groupe R_1 de l'additif est un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C_6 - C_{22} , préférentiellement en C_8 - C_{18} .

[0055] De préférence, le groupe R_2 de l'additif est un radical alkylène, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C_1 - C_{10} , préférentiellement en C_2 - C_6 et encore plus préférentiellement en C_2 - C_3 .

[0056] Préférentiellement, le groupe R_3 de l'additif désigne le groupe $-(CH_2)_2C(O)OH$ ou un atome d'hydrogène.

[0057] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le groupe R_4 de l'additif désigne le groupe $-(CH_2)_2C(O)OH$ ou un atome d'hydrogène.

[0058] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le groupe R_{41} de l'additif désigne le groupe $-(CH_2)_2C(O)OH$ ou un atome d'hydrogène.

[0059] De manière particulièrement préférée, les groupes R_3 , R_4 et R_{41} désignent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou le groupe $-(CH_2)_2C(O)OH$.

[0060] De manière préférée, r est égal à 0.

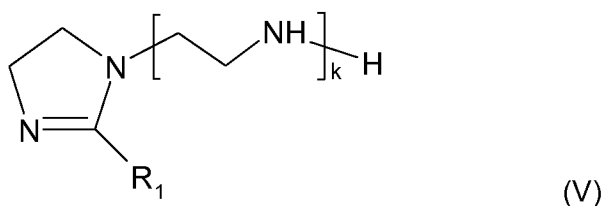
[0061] Selon un autre mode de réalisation, r est égal à 1.

[0062] Avantageusement, t est un nombre entier allant de 1 à 4.

[0063] Avantageusement, ledit additif de formule (I) est un produit de réaction d'au moins une alkyl(amido)amine ou alkylamide de formule (IV) suivante :



dans laquelle r , R_1 , R_2 et t sont tels que définis précédemment, ou d'au moins une alkylimidazoline de formule (V) suivante :



dans laquelle :

- R_1 est tel que défini précédemment ; et

- k est un nombre entier allant de 0 à 5,

avec de l'acide acrylique.

[0064] De manière plus avantageuse, ledit additif de formule (I) est un produit de réaction d'au moins une alkylamidoamine de formule (IV) telle que définie ci-dessus, ou d'au moins une alkylimidazoline de formule (V) telle que définie ci-dessus, avec de 0,2 à 1 équivalent molaire d'acide acrylique par groupement $-NH$ contenu dans la molécule de formule (IV) ou de formule (V).

[0065] En variante, ledit additif de formule (I) est un produit de réaction entre une polyamine de suif, telle que le Dinoram S[®], commercialisé par la société CECA (N° CAS :

61791-55-7), et de 1 à 2 équivalents molaires d'acide acrylique, ou encore entre le Polyram S[®], commercialisé par la société CECA (N° CAS : 68911-79-5), et de 1 à 4 équivalents molaires d'acide acrylique.

5 **[0066]** On préfère particulièrement l'additif de formule (I) qui est un produit de réaction d'une polyamine de formule (IV) telle que définie précédemment, dans laquelle r est égal à 0, avec de 0,2 à 1 équivalent molaire d'acide acrylique par groupement -NH contenu dans la molécule de formule (IV).

[0067] On préfère tout particulièrement l'additif de formule (I) qui est le produit de réaction entre le Dinoram S[®], et 1 à 2 équivalents molaires d'acide acrylique.

10 **[0068]** De préférence, la quantité dudit additif représente de 0,1 à 5% en poids, plus préférentiellement de 0,3 à 2% en poids, encore plus préférentiellement de 0,3 à 1% en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

[0069] De manière préférée, la quantité de bitume représente de 50 à 90% en poids, préférentiellement de 50 à 70%, plus préférentiellement de 60 à 70% en poids, par rapport
15 au poids total de l'émulsion.

[0070] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la quantité de la phase aqueuse représente de 10 à 50% en poids, préférentiellement de 30 à 50% en poids, plus préférentiellement de 30 à 40% en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

[0071] Avantageusement, l'émulsion bitumineuse selon l'invention comprend un ou
20 plusieurs additifs, autres que ceux définis précédemment, couramment utilisés dans le domaine, parmi lesquels on peut citer de manière non limitative, les agents viscosifiants, les latex naturels ou synthétiques, les épaississants, les agents fluxants, les plastifiants, ainsi que tout autre additif permettant d'ajuster les propriétés de l'émulsion, tels que les additifs de procédé cités dans le brevet EP 1 057 873, par exemple les lignines, polymères,
25 agents de salification, alcools, notamment alcools gras, et autres. Il est bien entendu que le(s) additif(s) cité(s) ci-dessus peu(ven)t être incorporé(s) dans l'émulsion bitumineuse à n'importe quelle étape de la fabrication selon les méthodes connues de l'homme du métier.

[0072] L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'au moins une émulsion bitumineuse telle que définie précédemment, comprenant au moins une étape de
30 mélange :

- d'au moins un additif de formule (I) tel que défini précédemment,
- d'un bitume,
- d'au moins un émulsifiant tel que défini précédemment,
- d'acide phosphorique ou un de ses dérivés tel que définis précédemment, et
35 - d'au moins une phase aqueuse.

[0073] Avantageusement, ledit procédé de préparation de l'émulsion bitumineuse selon l'invention est effectué selon les méthodes bien connues de l'homme du métier, et par exemple telles que décrites dans le manuel « Les émulsions de bitume » édité par la Revue Générale des Routes et des Aérodromes (RGRA) (2006).

5 **[0074]** Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ledit procédé comprend les étapes successives suivantes :

- le mélange de l'additif de formule (I) et du bitume ; puis
 - le mélange de la phase aqueuse, de l'émulsifiant, de l'acide phosphorique ou un de ses dérivés et de la composition bitumineuse obtenue à l'issue du mélange du bitume et de
- 10 l'additif.

[0075] Selon un exemple de mise en œuvre du procédé selon l'invention, on prépare, à température ambiante, ou sous léger chauffage (de 40°C à 60°C maximum), un mélange d'au moins un émulsifiant tel que défini précédemment dans de l'eau, puis l'acide phosphorique est ajouté à ce mélange afin d'obtenir un pH de phase aqueuse finale allant

15 de 1 et 5 et de préférence de 2 à 4, plus préférentiellement de 2.

[0076] On prépare parallèlement à la phase aqueuse, à une température où le bitume utilisé est fluide, typiquement entre 140 et 160°C, un mélange entre un additif de formule (I) tel que décrit précédemment et le bitume. Le mélange maintenu en température, est homogénéisé par agitation avec par exemple un agitateur de type Rayneri, pendant

20 15 minutes.

[0077] La solution obtenue à l'issue de la préparation de la phase aqueuse est ensuite mélangée sous fort cisaillement avec le mélange du bitume chaud et d'au moins un additif (température du bitume allant par exemple de 140°C à 160°C).

[0078] Un autre objet de l'invention est un enrobé coulé à froid comprenant au moins une

25 émulsion bitumineuse telle que définie précédemment, et des granulats.

[0079] Avantageusement, lesdits granulats sont de tout type connus de l'homme du métier. Parmi les granulats utilisables pour les enrobés coulés à froid selon l'invention, on peut notamment citer, de manière non limitative, les granulats de nature minéralogique, par exemple de nature éruptive, tels les granites, porphyres, de nature métamorphique, tels les schistes, les gneiss, et de nature sédimentaire de type siliceux, tels les silex, les quartzites,

30 et de type carbonaté, tels les calcaires, les dolomites, mais aussi les agrégats d'enrobés (tels que les recyclats de chaussée, ou « recycled asphalt pavement » (RAP) en langue anglaise), les mâchefers, les bétons concassés, et autres, ainsi que les mélanges de tels granulats. Ces granulats peuvent bien entendu être additivés de ciment et/ou de chaux,

35 selon les techniques connues de l'homme du métier.

[0080] L'invention concerne également l'utilisation d'un additif selon l'invention tel que défini précédemment pour la préparation d'un enrobé coulé à froid, tel que défini précédemment.

5 [0081] L'invention concerne également l'utilisation d'un additif selon l'invention tel que défini précédemment pour améliorer la résistance au désenrobage d'un enrobé coulé à froid tel que mentionné ci-avant.

[0082] L'invention concerne également l'utilisation de l'émulsion telle que définie précédemment pour améliorer la résistance au désenrobage d'un enrobé coulé à froid tel que mentionné ci-avant.

10 [0083] L'invention est illustrée par les exemples suivants nullement limitatifs.

EXEMPLES

Exemple 1

1. Préparation de trois émulsions bitumineuses

15 [0084] Trois émulsions bitumineuses sont fabriquées avec un pilote d'émulsification de marque Emulbitume® équipé d'un moulin colloïdal de type Atomix C.

[0085] Les trois émulsions bitumineuses contiennent 60% en poids de bitume, de pénétrabilité 70/100, provenant de la raffinerie Total de Feyzin, par rapport au poids total de l'émulsion.

20 [0086] Les émulsions d'enrobage préparées sont des émulsions d'enrobage lentes de type C60B6 selon la norme NF EN 13808 d'Août 2013.

[0087] La phase aqueuse 1 est préparée en mélangeant :

- 22 g d'émulsifiant de type amidopolyamine grasse de nom Polyram® L927 commercialisé par la société CECA S.A. ;
- 25 - 754 g d'eau ;
- 24 g d'acide chlorhydrique à 32%.

[0088] La phase aqueuse 2 est préparée en mélangeant :

- 12 g d'une diamine de suif de type Dinoram S®, commercialisée par la société CECA S.A., modifiée avec trois oxydes d'éthylène par mole de diamine ;
- 30 - 8 g d'émulsifiant de type amidopolyamine grasse de nom Polyram® L930 commercialisé par la société CECA S.A. ;
- 758 g d'eau ;
- 22 g d'acide orthophosphorique à 85%.

[0089] La phase aqueuse 3 est préparée en mélangeant :

- 35 - 6 g d'une diamine de suif de type Dinoram S®, commercialisée par la société CECA S.A., modifiée avec trois oxydes d'éthylène par mole de diamine ;

- 4 g d'émulsifiant de type amidopolyamine grasse de nom Polyram® L930 commercialisé par la société CECA S.A. ;
- 758 g d'eau ;
- 20 g d'acide orthophosphorique à 85%.

5 **[0090]** La composition des trois émulsions bitumineuses est indiquée dans le tableau 1 ci-dessous :

-- Tableau 1 --

Type d'émulsions	Emulsion 1 (comparatif)	Emulsion 2 (comparatif)	Emulsion 3 (invention)
bitume (% en poids)	60	60	60
phase aqueuse 1 (% en poids)	Qs	-	-
phase aqueuse 2 (% en poids)	-	Qs	-
phase aqueuse 3 (% en poids)			Qs
Triamphoram® CP1 (% en poids)	-	-	0,5

10 **[0091]** L'additif utilisé dans l'émulsion 3 selon l'invention est le Triamphoram® CP1, commercialisé par la Société CECA S.A. (N° CAS 91745-32-3), correspondant à l'acide N-coco-dipropylène triamino propionique.

[0092] Il est introduit dans le bitume chaud, chauffé à environ 140°C, sous agitation. Le mélange est laissé sous agitation pendant 15 minutes pour homogénéisation avant émulsification.

15 **[0093]** L'émulsification est réalisée de façon standard avec un pilote Emulbitume fonctionnant en continu au débit de 60 litres/h. Le mélange bitume/phase aqueuse au ratio massique (60/40) est introduit dans un atomix C au moyen de deux circuits séparés alimentés par deux pompes.

20 **2. Préparation de trois enrobés coulés à froid**

[0094] Trois enrobés coulés à froid sont préparés à partir des trois émulsions bitumineuses mentionnées ci-dessus.

[0095] Les trois enrobés ont été préparés avec des granulats de type Gneiss provenant de la carrière d'Ambazac. Les granulats sont de classe granulométrique 0-6 cm.

[0096] La quantité d'eau ajoutée aux agrégats secs est de 6 g et est ajustée en fonction du système de manière à maintenir un temps de malaxage aux alentours de 100 ± 10 secondes.

[0097] Il est entendu dans les présents exemples, par temps de malaxage, le temps pendant lequel le mélange décrit ci-dessus reste fluide sous agitation.

[0098] La composition des trois enrobés coulés à froid est indiquée dans le tableau 2 ci-dessous :

-- Tableau 2 --

<i>Type d'enrobés</i>	<i>Enrobé 1 (comp.)</i>	<i>Enrobé 2 (comp.)</i>	<i>Enrobé 3 (inv.)</i>
Emulsion 1 (g)	12	-	-
Emulsion 2 (g)	-	12	-
Emulsion 3 (g)	-	-	12
granulats (g)	100	100	100
Ciment (CEM II)	1	1	1
Eau (g)	6	6	6

10 **3. Evaluation de la résistance à la traction des trois enrobés coulés à froid**

[0099] La cohésion interne de chacun des trois enrobés est évaluée à l'aide du test HCT « Hilt Cohesion Test », décrit dans le guide de l'IDRRIM, sur les « Matériaux Bitumineux Coulés à Froid », 2015.

[0100] Ce test permet d'évaluer la résistance à la traction et à la flexion de l'enrobé testé.

15 **[0101]** Des éprouvettes de MBCF (Matériaux Bitumineux Coulés à Froid) de dimension $120 \times 120 \times 15$ mm sont fabriquées en coulant 400g d'enrobé coulé à froid dans un moule de 120×120 mm aux bords amovibles. Après prise de l'enrobé, les bords du moule sont retirés avec précaution et l'éprouvette est laissée à température ambiante pour mûrissement pendant un temps déterminé.

20 **[0102]** Pour procéder au test, on peut avoir recours à un appareil équipé d'une trappe mais nous avons ici pratiqué le test sur une table. L'objectif étant de mettre la moitié de l'éprouvette dans le vide pendant que l'autre moitié est maintenue sur un support. L'éprouvette est positionnée en bord de table sur un support plastique en deux parties égales non solidaires. Un contrepoids est placé sur la partie qui restera sur la table. L'autre
25 moitié de l'éprouvette est glissé au-dessus du vide et le support sous cette partie est retiré.

[0103] On mesure alors le temps nécessaire à la cassure de l'enrobé après que la moitié de l'éprouvette ait été placée au-dessus du vide. Le résultat (en secondes) représente la valeur de cohésion HCT après un temps de mûrissement défini, dans des conditions de température et d'hygrométrie connues. Plus la durée est élevée (en conditions de

mûrissement équivalentes), plus l'enrobé coulé à froid est résistant et donc plus la montée en cohésion est avancée.

[0104] Le test a été adapté par rapport au guide de l'IDRRIM cité ci-dessus. On évalue ici le temps de mûrissement nécessaire pour obtenir une cohésion HCT de 80 secondes lorsque un tiers de l'éprouvette est placée dans le vide, considérée comme étant une valeur suffisante pour une ouverture au trafic dans ces conditions de test.

[0105] De plus, afin d'évaluer l'adhésivité des enrobés, le profil de fracture est observé après 24 heures de séchage en conditions ambiantes et noté selon le pourcentage de surface désenrobée. A titre d'exemple, si 20% des surfaces minérales sont apparentes, l'adhésivité sera alors notée 80%.

[0106] Les temps de mûrissement à 20°C pour obtenir une cohésion HCT de 80 secondes, appelés temps d'ouverture au trafic, et les résultats en termes d'adhésivité sont présentés dans le tableau 3 ci-dessous :

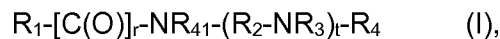
-- Tableau 3 --

Type d'enrobés	Enrobé 1 (comparatif)	Enrobé 2 (comparatif)	Enrobé 3 (invention)
Temps d'ouverture au trafic (minutes)	> 120	45	45
Adhésivité (%)	95	55	90

[0107] Un enrobé comprenant une émulsion selon l'invention présente à la fois un faible temps d'ouverture au trafic et une adhésivité élevée. Dans le cas des enrobés comparatifs, soit le temps d'ouverture au trafic est trop élevé soit l'adhésivité est trop faible.

REVENDICATIONS

5 1. Émulsion bitumineuse comprenant au moins un bitume, au moins un émulsifiant, de l'acide phosphorique ou un de ses dérivés, au moins une phase aqueuse, et au moins un additif de formule (I) suivante :



dans laquelle :

- 10 - R_1 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C_6-C_{22} ;
- R_2 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C_1-C_{10} , étant entendu que lorsque $t > 1$, il existe alors plusieurs groupes R_2 qui sont, indépendamment l'un de l'autre, tels que définis ci-avant ;
- 15 - R_3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe $-(CH_2)_uC(O)OH$, étant entendu que lorsque $t > 1$, il existe alors plusieurs groupes R_3 qui sont, indépendamment l'un de l'autre, tels que définis ci-avant, et u étant un nombre entier valant 2 ou 3 ;
- R_4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe $-(CH_2)_vC(O)OH$, v étant un nombre entier valant 2 ou 3 ;
- 20 - R_{41} représente un atome d'hydrogène ou un groupe $-(CH_2)_wC(O)OH$, w étant un nombre entier valant 2 ou 3 ;
- r est un nombre entier valant 0 ou 1 ;
- t est un nombre entier allant de 0 à 6 ;
- ledit additif comportant au moins un groupement R_3 , R_4 ou R_{41} désignant respectivement - $(CH_2)_uC(O)OH$, $-(CH_2)_vC(O)OH$ ou $-(CH_2)_wC(O)OH$.

25 2. Émulsion selon la revendication 1, dans laquelle ledit émulsifiant est choisi parmi une amine, une polyamine, un amide, une alkylamidoamine, une alkylimidazoline, un ammonium quaternaire, une amine comprenant un ou plusieurs oxydes d'éthylène ou de propylène, et leurs mélanges.

30 3. Émulsion selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle la quantité dudit émulsifiant représente de 0,2 à 3% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

35 4. Émulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle R_1 est un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C_6-C_{22} , préférentiellement en C_8-C_{18} .

5. Émulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle R_2 est un radical alkylène, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C_1 - C_{10} , préférentiellement en C_2 - C_6 et encore plus préférentiellement en C_2 - C_3 .

5

6. Émulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les groupes R_3 , R_4 et R_{41} désignent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou le groupe $-(CH_2)_2C(O)OH$.

10

7. Émulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la quantité de l'acide phosphorique ou un de ses dérivés représente de 0,1 à 4% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

15

8. Émulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de l'acide phosphorique.

20

9. Émulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la quantité dudit additif représente de 0,1 à 5% en poids, plus préférentiellement de 0,3 à 2% en poids, encore plus préférentiellement de 0,3 à 1% en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

25

10. Émulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la quantité de bitume représente de 50 à 90% en poids, préférentiellement de 50 à 70%, plus préférentiellement de 60 à 70% en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

30

11. Procédé de préparation d'au moins une émulsion bitumineuse telle que définie à l'une quelconque des revendications précédentes comprenant au moins une étape de mélange :

- d'au moins un additif de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 6 ;

30

- d'un bitume ;

- d'au moins un émulsifiant tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 10 ;

- d'acide phosphorique ou un de ses dérivés tel que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 10, et

35

- d'au moins une phase aqueuse.

12. Procédé selon la revendication 11, comprenant les étapes successives suivantes :

- le mélange de l'additif et dudit bitume ; puis
- le mélange de la phase aqueuse, de l'émulsifiant, de l'acide phosphorique ou un de ses dérivés et de la composition bitumineuse obtenue à l'issue du mélange du bitume et dudit additif.

13. Enrobé coulé à froid comprenant au moins une émulsion telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 10, et des granulats.

10

14. Utilisation de l'émulsion telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour améliorer la résistance au désenrobage d'un enrobé coulé à froid tel que défini à la revendication 13.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/052453

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08K5/16 C08K5/20 C08K5/51 E01C7/20 C08L95/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08K E01C C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/154985 A2 (CECA SA [FR]) 2 October 2014 (2014-10-02) the whole document -----	1-14
X	BE 671 116 A (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 19 April 1966 (1966-04-19) the whole document -----	1-14
X	DE 11 73 381 B (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 2 July 1964 (1964-07-02) the whole document -----	1-14
☐ 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 3 January 2018	Date of mailing of the international search report 11/01/2018	
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 Rouault, Yannick	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/052453

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014154985 A2	02-10-2014	FR 3003865 A1 WO 2014154985 A2	03-10-2014 02-10-2014
BE 671116 A	19-04-1966	BE 671116 A ES 318586 A1 GB 1123203 A	19-04-1966 16-07-1967 14-08-1968
DE 1173381 B	02-07-1964	DE 1173381 B NL 265976 A	02-07-1964 03-01-2018

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/052453

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08K5/16 C08K5/20 C08K5/51 E01C7/20 C08L95/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08K E01C C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS 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	WO 2014/154985 A2 (CECA SA [FR]) 2 octobre 2014 (2014-10-02) le document en entier -----	1-14
X	BE 671 116 A (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 19 avril 1966 (1966-04-19) le document en entier -----	1-14
X	DE 11 73 381 B (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 2 juillet 1964 (1964-07-02) le document en entier -----	1-14
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 3 janvier 2018		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 11/01/2018
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 Rouault, Yannick

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/052453

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014154985 A2	02-10-2014	FR 3003865 A1	03-10-2014
		WO 2014154985 A2	02-10-2014
BE 671116 A	19-04-1966	BE 671116 A	19-04-1966
		ES 318586 A1	16-07-1967
		GB 1123203 A	14-08-1968
DE 1173381 B	02-07-1964	DE 1173381 B	02-07-1964
		NL 265976 A	03-01-2018