



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2623452 A1 2007/03/29

(21) **2 623 452**

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

(13) **A1**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2006/09/21
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2007/03/29
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2008/03/20
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2006/002161
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2007/034081
(30) Priorité/Priority: 2005/09/22 (FR0509695)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08L 95/00* (2006.01),
E01C 7/20 (2006.01)

(71) Demandeurs/Applicants:
EUROVIA, FR;
INNOPHOS, INC., US

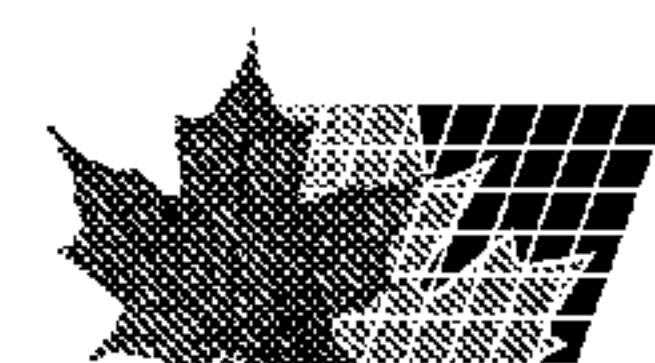
(72) Inventeurs/Inventors:
HURTADO AZNAR, JAVIER, ES;
LESUEUR, DIDIER, ES;
MARTIN, JEAN-VALERY, US;
MONIN, DAVID, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : NOUVELLE COMPOSITION A BASE D'EMULSION DE BITUME
(54) Title: NOVEL BITUMEN EMULSION-BASED COMPOSITION

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne une composition de pavage ou enrobé bitumineux à base d'une émulsion de bitume constituée un agent tensioactif amphotère et son utilisation en technique routière pour la fabrication de matériaux pour chaussées neuves, pour le renforcement ou la maintenance de chaussées anciennes ou leur réparation ponctuelle.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
29 mars 2007 (29.03.2007)(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/034081 A1(51) Classification internationale des brevets :
C08L 95/00 (2006.01) *E01C 7/20* (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/002161(22) Date de dépôt international :
21 septembre 2006 (21.09.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0509695 22 septembre 2005 (22.09.2005) FR(71) **Déposants** (*pour tous les États désignés sauf US*) :
EUROVIA [FR/FR]; 18, place de l'Europe, F-92500
Rueil-Malmaison (FR). **INNOPHOS, INC.** [US/US]; 259
Prospect Plains Road, Cranbury, New Jersey 08512-8000
(US).(72) **Inventeurs; et**(75) **Inventeurs/Déposants** (*pour US seulement*) : **HUR-
TADO AZNAR, Javier** [ES/ES]; Calle Cedro, N°4,
E-28250 Torrelonones, Madrid (ES). **LESUEUR, Didier**
[FR/ES]; Calle Amadeo I, N°5, E-28320 Pinto, Madrid
(ES). **MARTIN, Jean-Valery** [FR/US]; 9 Mapple Street,
Hopewell, NJ 08525 (US). **MONIN, David** [FR/FR]; 76,
rue de la Tombe Issoire, F-75014 PARIS (FR).(74) **Mandataire** : **SANTARELLI**; BP 237, 14, avenue de la
Grande-Armée, F-75822 Paris Cedex 17 (FR).(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abrégiactions" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*(54) **Title:** NOVEL BITUMEN EMULSION-BASED COMPOSITION(54) **Titre :** NOUVELLE COMPOSITION A BASE D'EMULSION DE BITUME(57) **Abstract:** The invention concerns a bitumen emulsion-based surfacing composition or bituminous mix consisting of an am-
photeric surfactant and its use in road highway engineering for making materials for new roads, for reinforcing or maintaining old
roads or for punctually repairing same.(57) **Abrégé :** L'invention concerne une composition de pavage ou enrobé bitumineux à base d'une émulsion de bitume constituée
un agent tensioactif amphotère et son utilisation en technique routière pour la fabrication de matériaux pour chaussées neuves, pour
le renforcement ou la maintenance de chaussées anciennes ou leur réparation ponctuelle.

WO 2007/034081 A1

Nouvelle composition à base d'émulsion de bitume

L'invention concerne une composition de pavage ou enrobé bitumineux à base d'une émulsion de bitume constituée d'un agent tensioactif amphotère et son utilisation en technique routière pour la fabrication de matériaux pour chaussées neuves, pour le renforcement ou la maintenance de chaussées anciennes ou leur réparation ponctuelle.

Les émulsions de bitume sont utilisées de manière courante en application routière pour diverses applications où elles sont répandues, soit seules pour obtenir par exemple des couches d'accrochage, des couches d'imprégnation et des réparations ponctuelles (point à temps, joints, colmatage de fissures) soit en présence de granulats pour réaliser des enduits superficiels ou des enrobés à froid.

Pour une meilleure compréhension de l'invention, il apparaît utile de donner les définitions suivantes :

- par bitume on entend un bitume routier ou toute composition à base de bitume contenant éventuellement un ou plusieurs polymère et/ou un ou plusieurs acide ou base et/ou un ou plusieurs émulsifiants et/ou un ou plusieurs viscosifiants et/ou un ou plusieurs fluxants et/ou un ou plusieurs plastifiants et/ou tout autre additif permettant d'ajuster les propriétés de la composition ;

- par émulsion de bitume, on entend une dispersion aqueuse de bitume contenant éventuellement un ou plusieurs additifs et/ou un ou plusieurs émulsifiants et/ou un ou plusieurs viscosifiants et/ou un ou plusieurs fluxants et/ou un ou plusieurs plastifiants et/ou tout autre additif permettant d'ajuster les propriétés de l'émulsion.

- par enrobé bitumineux, on entend un mélange de granulats triés par taille et d'un bitume comprenant éventuellement un ou plusieurs additif(s), par exemple des fibres organiques ou minérales, des poudrettes de caoutchouc, éventuellement issues du recyclage de pneumatiques usagés, des déchets divers (câbles, polyoléfines, ...) ainsi que leurs mélanges en toutes proportions ;

- par granulats, on entend des granulats d'origine diverses, parmi lesquels les granulats issus de carrières ou de gravières, les produits de recyclage tels que les agrégats provenant du fraisage d'enrobés anciens, les

rebut de fabrication, les matériaux provenant du recyclage de matériaux de construction (bétons de démolition, ...), les laitiers, les schistes, les granulats artificiels de toute origine et provenant par exemple de mâchefers d'incinération des ordures ménagères (MIOM), ainsi que leurs mélanges en toutes proportions ;

- par enrobés à froid on entend tout mélange obtenu par malaxage d'une émulsion de bitume et de granulats, sec ou non, éventuellement en présence d'eau ajoutée en plus de celle de l'émulsion et de celle naturellement présente dans les granulats, et d'additifs qui peuvent être les mêmes que ceux employés généralement dans les enrobés bitumineux, mais aussi des additifs plus spécifiques visant notamment à réguler la rupture de l'émulsion, comme par exemple des rupteurs qui peuvent être choisis par exemple parmi les acides ou les bases, les additifs minéraux tels que le ciment hydraulique (ciment Portland, pouzzolanes, ciments Sorel,...), la chaux, ou des sels minéraux ainsi que des retardateurs de prise qui peuvent également être des sels minéraux ou des composés organiques comme par exemple des acides, des bases ou des tensioactifs, des agents comme des sels ou leur acide de phosphates, phosphonates et phosphinates et/ou polyphosphates minéraux et/ou organiques. Lesdits enrobés à froid peuvent par exemple être obtenus en mélangeant en diverses proportions une émulsion de bitume et un granulat humide ou sec. Généralement le mélange permet d'obtenir au final entre 0,1 et 30 parties massiques de bitume pour 100 parties de granulat sec (soit 0,1-30 parties pour cent notées ppc) et préférentiellement entre 2 et 15 ppc suivant les applications.

De manière non exhaustive, des exemples d'"enrobé à froid" sont les "enrobés coulés à froid", les "graves-émulsion", les "enrobés ouverts ou denses à froid", les "bétons bitumineux à froid", ou encore "le recyclage à froid". L'enrobé à froid est destiné à supporter un trafic moyen de l'ordre de 10 à plus de 5000 poids lourds par jour, et ce pendant des durées comprises entre quelques années à 30 ans, suivant son rôle et sa position dans la chaussée (couche de roulement, couche de base, reprofilage, renforcement d'une chaussée ancienne,...).

- par enrobé coulé à froid (ECF), on entend des matériaux routiers tels que décrits dans la note d'information du Service d'Etudes Techniques des

Routes et Autoroutes (SETRA) de la Direction des Routes du Ministère de l'Équipement (Note d'Information Chaussées Dépendances n°102 "Les enrobés coulés à froid" de Juin 1997), comme un mélange de "granulats non séchés enrobés à l'émulsion de bitume et mis en oeuvre dès la fin de la fabrication en
5 couche très mince", ou encore dans les directives éditées en mai 2003 par l'International Slurry Surfacing Association (Annapolis, MD USA, particulièrement aux sections 7 ("recommended performance guidelines for emulsified asphalt slurry seal") ou 9 ("recommended performance guidelines for micro-surfacing").

Les ECF seront entendus ici comme toutes les variantes de cette
10 technologie, par exemple les Coulis Bitumineux (CB) également décrits dans la note du SETRA citée. Ils possèdent typiquement, et de manière non restrictive, une taille maximale de granulats variant entre 2 et 20 mm, un squelette minérale possédant éventuellement une discontinuité et des teneurs en bitume résiduel entre 4 et 12 ppc.

15 - par Recyclage à froid, on entend la technique à l'émulsion de bitume décrite en détail dans diverses publications, par exemple le guide intitulé "Recyclage des Chaussées", publié en 2003 par le Comité Technique 7/8 "Chaussées Routières" de l'Association Internationale Permanente du Congrès de la Route (AIPCR), siégeant à Paris La Défense. Des notes du SETRA (Notes
20 d'Informations Chaussées Dépendances n°42 "Retraitement des chaussées à l'émulsion de bitume" d'Avril 1988 et n°42 "Retraitement des chaussées à l'émulsion de bitume" d'Avril 1988) définissent également le procédé. Ce procédé qui consiste à fraiser une chaussée ancienne pour utiliser le résidu de fraisage comme le granulats d'un nouvel enrobé à l'émulsion de bitume. Ce
25 procédé peut être réalisé soit in-situ (recyclage en place) soit en centrale d'enrobage, avec éventuellement des apports de granulats neufs en toute proportion et des apports d'additifs divers. Parmi les additifs utilisables on citera notamment ceux qui peuvent être ajoutés à tout enrobé à froid mais aussi des additifs plus spécifiques comme des liants dits de régénération qui permettent,
30 en mélange avec le bitume vieilli recouvrant le résidu de fraisage, de reconstituer un bitume proche d'un liant employé en chaussée neuve.

Les enrobés à froid sont généralement considérés comme inférieurs aux enrobés dits «à chaud» où le bitume est fluidifié par une élévation de

température pour être ensuite mélangé aux granulats du fait de leurs propriétés mécaniques moindres, ce qui les cantonne essentiellement aux voies à faible trafic.

Les enrobés à froids présentent des avantages écologiques reconnus sur
5 leurs homologues à chaud. Ils permettent tout d'abord de supprimer l'étape de séchage des granulats indispensable pour l'enrobage à chaud ce qui constitue une économie d'énergie importante en plus des méfaits pour l'atmosphère que cela supprime (poussières et pollutions liés au chauffage). Ils permettent ensuite de supprimer les émissions de fumées liées au chauffage du bitume à l'enrobage
10 et à l'épandage, ce qui diminue les nuisances à la fois pour les travailleurs et les riverains.

Les enrobés à froid présentent des propriétés mécaniques évolutives dans le temps, du fait de la rupture de l'émulsion, c'est-à-dire le passage d'un état initial où le bitume est dispersé sous forme de fines gouttelettes dans une phase
15 aqueuses (émulsion) vers un état final où le bitume constitue un film enrobant les granulats. Ceci ne provient pas seulement de la présence d'eau à évacuer, mais aussi des interactions complexes entre l'émulsion et le granulat. En conséquence, des temps de réouvertures au trafic parfois très longs peuvent être nécessaires pour permettre la prise du matériau, occasionnant des gênes
20 accrues pour les usagers. Ces problèmes sont encore plus perceptibles lors d'une mise en oeuvre par temps froid, où les temps de réouverture au trafic peuvent devenir extrêmement long au point de rendre impossible l'utilisation de ces techniques pour des travaux qui nécessitent de limiter le temps de fermeture à l'usager. Cependant, une émulsion à rupture immédiate au contact des
25 granulats ne pourrait être utilisée. En effet, la cinétique de rupture de l'émulsion doit permettre la mise en oeuvre de l'enrobé et donc donner une maniabilité suffisante à l'enrobé entre sa sortie du malaxeur et le moment où il est mis en oeuvre sur la chaussée. Le délai de maniabilité est largement tributaire du système de fabrication/mise en oeuvre choisi. A titre d'exemple, il est
30 typiquement entre 30 s à 2 min pour les machines à ECF où le produit sort directement du malaxeur installé sur la machine autoporteuse pour alimenter directement le dispositif d'épandage placé derrière. Il est de plusieurs heures pour les enrobés à froid fabriqués en centrale d'enrobage installée loin du site

d'épandage, le transport étant effectué par camion. Le délai de maniabilité correspond alors au temps de transport entre centrale et atelier de mise en œuvre. Un enrobé à froid doit donc répondre à deux objectifs antinomiques : une rupture suffisamment différée pour permettre la mise en oeuvre, mais ensuite
5 très rapide pour permettre une ouverture au trafic rapide. Ce cahier des charges contradictoire rend la formulation d'enrobé à froid difficile et il est généralement nécessaire de recourir à des additifs contrôlant la rupture.

Les émulsions de bitume comportent généralement entre 50 et 72 % massique de bitume pouvant contenir éventuellement un ou plusieurs additifs et
10 un complément de type phase aqueuse pouvant contenir éventuellement un ou plusieurs émulsifiants et/ou additifs.

On connaît des émulsions cationiques, c'est-à-dire obtenues avec un agent émulsifiant comportant un ou plusieurs groupements ioniques portant une charge électrique positive. Ces émulsifiants nécessitent généralement de
15 travailler en milieu acidifié à des pH pouvant atteindre de manière usuelle et non limitative, des valeurs de 1,5 à 3.

Des émulsions anioniques sont également utilisées, et sont obtenues avec un agent émulsifiant comportant un ou plusieurs groupement(s) ionique(s) portant une charge électrique négative. Ceci nécessite généralement de travailler
20 en milieu basique à des pH pouvant atteindre de manière usuelle des valeurs de 10 à 12.

Il existe également des émulsions à base d'autres types d'émulsifiants, comme les non-ioniques ou les amphotères. Les émulsifiants non-ioniques ne possèdent pas de groupe ionique et les amphotères possèdent à la fois des
25 groupes cationiques et anioniques selon les conditions. Ces émulsifiants ne sont pas employés dans les enrobés à froid et leur usage est restreint à certaines applications très spécifiques qui diffèrent nettement à la fois du champ d'application de la présente invention et de son champ de composition.

Ainsi le brevet US 4.209.337 décrit des émulsions à base de bétaines
30 utilisées en mélange avec des coulis de ciment (rapport massique émulsion/ciment entre 0,3 et 2), pour constituer des bétons de ciment modifiés par du bitume. Ce type d'utilisation des émulsions de bitume sort du champ de composition et d'applications envisagés par l'invention qui elles s'adressent à des

enrobés à froid dans lesquels le ciment n'est qu'un additif éventuel pour lequel le rapport émulsion/ciment est supérieur à 2.

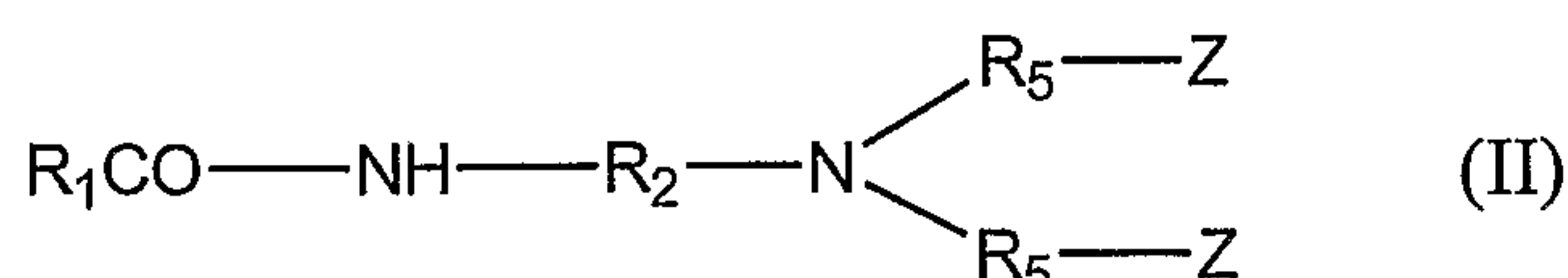
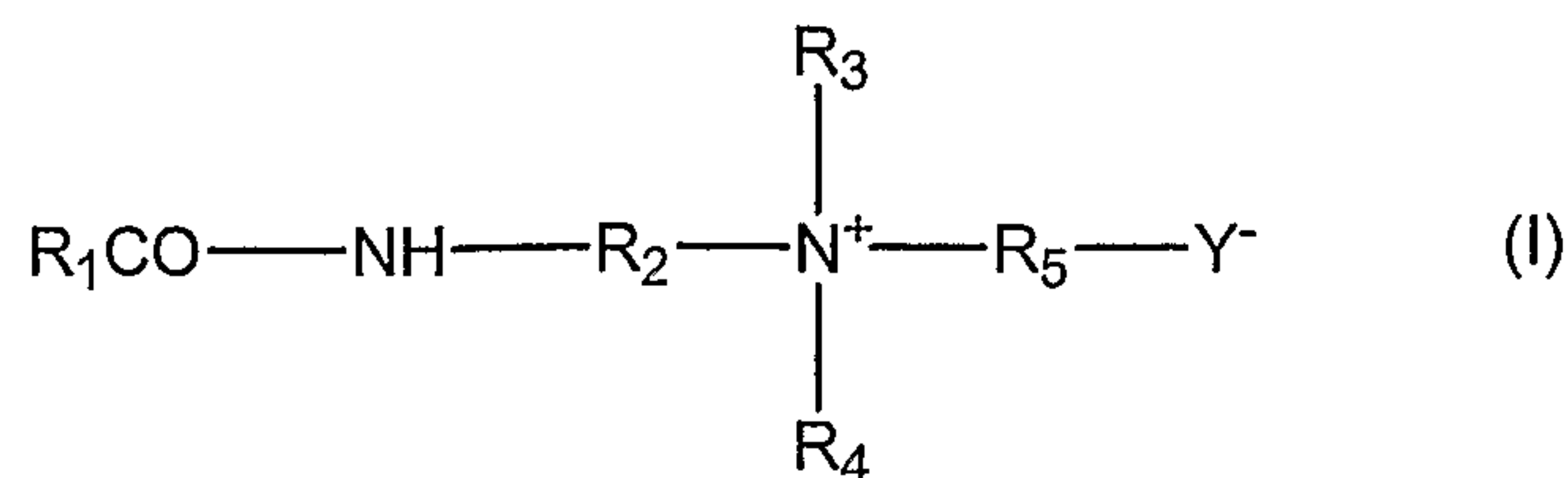
US 5,928,418 décrit des compositions de pavage comprenant une émulsion de bitume comprenant elle-même un tensioactif associé à un composé polyphénolique et à un composé choisi parmi les dispersants polymériques anioniques et les acides hydrocarboxyliques ou leurs sels hydrosolubles, et à un composé choisi parmi les saccharides, les alcools sucres ou polyhydriques.

Les brevets US5,558,702, US5,667,576, US5,667, 577 et WO 96/30.446 décrivent des mélanges d'émulsions/charges comprenant des charges telles que des fibres, des argiles, de la chaux, du sable ou des mélanges de ces composants, qui présentent une grande stabilité pour faire des coulis stockables utilisables ensuite pour des travaux d'imperméabilisation, par exemple de descentes de garage ou de parkings. Ces préparations ne peuvent pas être confondues avec des enrobés à froid puisqu'elles n'en possèdent pas les proportions typiques, sont stockées plusieurs mois après fabrication et font prise en des temps de l'ordre de quelques heures et ne sont pas appelées à supporter un trafic lourd. La présente invention a pour but de résoudre les problèmes des formulations d'enrobés à froid décrites dans l'art antérieur en proposant une formule d'émulsion qui permet une montée en cohésion plus rapide, qui permet de réduire significativement le temps de réouverture au trafic tout en conservant une maniabilité suffisante.

En effet, d'une manière surprenante, la Demanderesse a découvert que l'incorporation d'une émulsion de bitume à base de certains émulsifiants amphotères dans la formulation d'un enrobé à froid, permet d'obtenir un excellent contrôle des propriétés rhéologiques de l'enrobé, en particulier sa maniabilité initiale, assurant une mise en oeuvre aisée, suivie d'une prise rapide garantissant une ouverture au trafic rapide.

Ainsi l'invention a pour objet une composition de pavage constituée :

- i) de 0,5 à 30%, préférentiellement de 2 à 15 % en poids d'une émulsion de bitume elle-même constituée :
 - a. de 0,1 à 3 %, préférentiellement de 0,5 à 1,5 %, en poids en poids d'un agent tensioactif amphotère choisi parmi les produits de formule (I) ou (II)



dans lesquelles :

- R_1 représente un groupement aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ayant de 6 à 24 atomes de carbone ;
- R_2 est un groupement aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, l'un au moins de ces atomes de carbone étant, le cas échéant substitué par un groupe hydroxy ;
- R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent un groupement aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- R_5 , identique ou différent, est un groupement aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, l'un au moins de ces atomes de carbone étant, le cas échéant, substitué par un groupe hydroxy ;
- Y^- est un groupe SO_3^- ou COO^- ;
- Z , identique ou différent, est un groupe SO_3^- ou COO^- ou OH ;

b. de 30 à 95 %, préférentiellement de 45 à 80% en poids de bitume ; et

c. d'eau en quantité suffisante pour compléter l'émulsion (QSP 100%) ;

ii) de 70 à 99,5 %, préférentiellement de 85 à 98 %, en poids de granulats ;

iii) de 0 à 20 % en poids, de préférence entre 1 et 15 %, d'eau totale.

Selon l'invention, l'eau totale s'entend comme la teneur totale en eau, incluant celle déjà présente dans l'émulsion, celle déjà présente dans les granulats et celle éventuellement ajoutée (appelée "eau d'ajout" ou "eau d'apport").

Au titre de groupement aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié

ayant de 1 à 24 atomes de carbone occupant la position R_1 à R_5 on peut citer par exemple les radicaux d'origine synthétique : méthyle, hydroxyméthyle, éthyle, propyle, isopropyle, hydroxypropyle, propylene, isopropylene, butyle, isobutyle, pentyle, isopentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, decanyle, dodecanyle, isotridecyle, et les radicaux d'origine naturelle : caprique, caprylique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, béhénique, oléique, ricinoléique, linoléique, linolénique, gadoléique, érucique ou un mélange de ces différents radicaux.

Selon une forme préférée de l'invention, R_1 représente un mélange de radicaux aliphatiques dérivés de l'huile de coco.

10 Préférentiellement selon l'invention R_2 représente un groupement linéaire à 3 carbones saturés.

Préférentiellement selon l'invention R_3 et/ou R_4 et/ou R_5 représentent un radical méthyle ou éthyle.

15 Très préférentiellement selon l'invention, le tensioactif amphotère peut être choisi parmi la cocoamidopropyl bétaine (CAS : 70851-07-9), la cocoamidopropyl hydroxysultaine (CAS : 70851-08-0) ou le cocoamphoacétate de sodium (CAS : 68650-39-5).

20 Selon une forme préférée de l'invention, l'agent tensioactif amphotère de l'émulsion de bitume peut être un mélange de tensioactifs amphotère dont les radicaux R_1 sont des radicaux aliphatiques d'origine végétale (coco, palme, olive) ou animale.

25 Sous une autre forme particulière de l'invention, la composition peut en outre comprendre des additifs. Dans ce cas, l'homme du métier saura ajuster les quantités des différents ingrédients tout en respectant les proportions d'émulsion de bitume, de granulats et d'eau énoncées ci-dessus.

Selon encore une autre forme préférée de l'invention, la composition peut en outre comprendre un retardateur qui avantageusement peut être un agent tensioactif, particulièrement un agent tensioactif répondant aux formules (I) et/ou (II).

30 Cette composition permet de s'affranchir de l'emploi d'acides et ou de bases dans la formulation des émulsions, ce qui évite les problèmes de sécurité en usine liés à leur utilisation et les risques de brûlure ou corrosion associés à l'emploi d'émulsion acides ou basiques.

Cette composition présente en outre, l'avantage d'être peu toxique pour l'homme et peu toxique pour l'environnement.

Cette composition permet également d'ajouter à l'émulsion tout type de latex c'est-à-dire des latex anioniques ou cationiques, pour obtenir des enrobés
5 modifiés par des polymères, sans déstabiliser l'émulsion.

Selon l'invention, le bitume utilisé dans l'émulsion peut être n'importe quel bitume routier.

Selon l'invention, l'émulsion de bitume peut en outre contenir tout type d'additif permettant d'en réguler les propriétés parmi lesquels les agents
10 viscosifiants, les régulateurs de prise ou les sels, par exemple, les chlorures de calcium, de potassium, de sodium ou tout autre sel de calcium, potassium, sodium ou magnésium. Ladite émulsion peut aussi être une émulsion de bitume, ledit bitume étant modifié par un polymère, par un acide, par une base, par une charge, minérale ou organique ou par un tensioactif, pris seuls ou en combinaison. Dans ce
15 cas, l'homme du métier saura ajuster les quantités des différents ingrédients tout en respectant les proportions de tensioactifs et de bitume énoncées ci-dessus.

Comme polymère, on entend par exemple, et de manière indicative et non limitative, les copolymères de styrène et de butadiène en toutes proportions ou les copolymères de même famille chimique (isoprène, caoutchouc naturel, ...),
20 éventuellement réticulés *in situ*, les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène en toutes proportions ou de la même famille (acétate de butyle, de méthyle,... et les polyoléfines), les poudrettes de caoutchouc issus de pneus usagés ou encore tout autre polymère couramment utilisé pour la modification des bitumes ainsi que tout mélange de ces polymères.

25 Comme acide, on peut citer par exemple, l'acide phosphorique et ses dérivés, sels et esters, l'acide chlorhydrique et tout acide ou combinaison d'acide.

Comme base, on peut citer les bases organiques et minérales comme par exemple les polyamines, les imidazolines, les pyrrolidines, la soude, la chaux ou
30 encore la potasse.

Par charge minérale ou organique, on entend par exemple le ciment, la chaux, la silice ou le noir de carbone, les fibres organiques ou minérales.

Comme tensioactif modifiant le bitume on peut citer les émulsifiants

anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères.

Ladite émulsion peut être fabriquée selon tout procédé approprié, notamment un moulin colloïdal, un mélangeur statique, ou par inversion de phase.

5 L'invention a également pour objet l'utilisation de la composition en mélange avec des granulats pour la préparation d'enrobés à froid particulièrement ceux pour application routière. Ainsi, l'invention a pour objet l'utilisation de la composition dans la préparation d'enrobé coulé à froid (ECF), de
10 béton bitumineux à froid (BBF), les "graves-émulsion", les "enrobés ouverts ou denses à froid", ou encore la préparation de recyclage à froid.

Selon une autre utilisation préférentielle de l'invention, le recyclage à froid en place est à base de 100 % de résidu de fraisage provenant d'une chaussée ancienne, et contenant entre 0,5 et 3 % d'émulsion de bitume.

D'autres enrobés à froid, peuvent être obtenus avantageusement par
15 application de l'invention. On peut citer par exemple, mais de manière non restrictive, des enrobés pour réparation ponctuelle qui seraient fabriqués soit manuellement, soit par un malaxeur éventuellement monté sur un système mobile, juste avant leur mise en oeuvre elle-même manuelle ou réalisée par une machine spéciale.

20 L'invention a aussi pour objet un enrobé coulé à froid consistant en la composition selon l'invention, ledit enrobé à froid pouvant être à titre d'exemple non limitatif un enrobé coulé à froid (ECF), un béton bitumineux à froid (BBF), des "graves-émulsion", des "enrobés ouverts ou denses à froid" ou encore un recyclage à froid.

25 D'autres caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture des exemples qui suivent et qui ne sont donnés qu'à titre illustratif sans limitation de l'invention.

**Exemple 1 : Préparation d'une formule d'enrobé coulé à froid pour couche de roulement applicable soit en chaussée neuve soit en
30 rénovation des propriétés superficielles de chaussées anciennes.**

Pour comparaison, une émulsion courante passant les spécifications espagnoles ECL-2d, appelée ci-après « émulsion 1 », est utilisée pour réaliser un enrobé coulé à froid correspondant à un ECF de granularité 0/6, normalisé en

Espagne (Lechada Bituminosa Tipo 3 LB-3). Le granulats choisi provient de la carrière de San Felices en Haro (Rioja - Espagne) et sa courbe granulométrique, comparée à celle du fuseau normalisé LB-3 est la suivante :

tamis (mm)	6,3	5	2,5	1,25	0,63	0,32	0,16	0,08
LB-3	100	85-95	65-90	45-70	30-50	18-35	10-25	7-15
passant (%)	100	90	75	60	40	25	17	9

5 Cette émulsion, fabriquée industriellement par la société Probisa dans son usine de Burgos, contient 62 % d'un bitume Nynas de grade 70/100, 0,35 % d'un tensioactif cationique (polyamine grasse Asfier 208 de Kao) et d'une quantité d'acide suffisante pour obtenir un pH de l'émulsion de l'ordre de 3.

10 Pour régler le temps de rupture de l'émulsion, il est nécessaire d'employer à la fois une solution aqueuse de chlorhydrate de polyamine grasse (dosée à 13,5 %), appelée Retardateur dans la suite. Les formules de l'émulsion 1 et de l'ECF correspondant (ECF 1) sont les suivantes :

Emulsion 1 (composition massique) :

	Bitume Nynas 70/100	62,00
	Asfier 208	0,35
15	Acide Chlorhydrique	0,30
	Eau	qsp 100

ECF 1 (composition massique) :

	Sable 0/6 de la carrière de	
	San Felices en Haro (Rioja - Espagne)	100,00
20	Humidité du Sable 0/6	2,60
	Eau Apport	7,00
	Retardateur	0,75
	Emulsion 1	12,50
	(soit bitume résiduel 7,7)	

25 Cette formule a été comparée à une formule identique mais où l'émulsion de bitume a été remplacée par une émulsion 2, avec cette fois un émulsifiant amphotère selon l'invention, la cocoamidopropyl bétaine (CAS : 70851-07-9)

Emulsion 2 (composition massique) :

	Bitume Nynas 70/100	60,0
30	cocoamidopropyl bétaine (CAS : 70851-07-9)	0,8

Eau qsp 100

ECF 2 (composition massique) :

Sable 0/6 de la carrière de

San Felices en Haro (Rioja - Espagne) 100,00

5 Humidité du Sable 0/6 4,40

Eau Apport 6,00

Retardateur 0,75

Emulsion 2 12,80

(soit bitume résiduel 7,7)

10 De plus, la formule d'ECF 2 a été modifiée par ajout d'un rupteur (ciment Portland) et la formule suivante a été également comparée :

ECF 3 (composition massique) :

Sable 0/6 de la carrière de

San Felices en Haro (Rioja - Espagne) 100

15 Humidité du Sable 0/6 4,4

Eau Apport 7,0

Rupteur (ciment) 0,5

Retardateur 1,8

Emulsion 2 12,8

20 (soit bitume résiduel 7,7)

Les ECF ont été évalués par les essais de formulation en application en Espagne : temps de fluidité mesuré manuellement, cohésion Benedict selon l'essai EN 12274-4, effectué 10, 30 et 60 min après malaxage des constituants et résistance à l'abrasion selon l'essai EN 12274-5, après mûrissement de l'éprouvette (20 h à 60°C).

Les spécifications typiques pour ce type de formulation sont :

- un temps de fluidité entre 30 et 45 s, ce qui permet une mise en oeuvre correcte, évaluée manuellement et qui permet de régler la formule (teneur en retardateur et en rupteur)
- une cohésion à 60 min > 2 Nm, ce qui assure une montée en cohésion rapide pour permettre une réouverture au trafic sous un court délai,
- une valeur de perte par abrasion inférieure à 650 g/m², ce qui garantit une bonne tenue mécanique de l'ECF.

Les résultats obtenus pour les trois formules d'ECF ci-dessus sont reprises dans le Tableau suivant.

	Norme	Unité	ECF 1	ECF 2	ECF 3
remarque	-	-	référence	selon l'invention	selon l'invention
granulat		-	San Felices	San Felices	San Felices
émulsion		-	1	2	2
émulsifiant		-	polyamine	cocoamido-propyl bétaine	cocoamido-propyl bétaine
eau totale		ppc	10,4	10,4	11,4
rupteur (ciment)		ppc	0	0	0,5
retardateur		ppc	0,75	0,75	1,8
temps de fluidité		s	35	45	45
cohésion Benedict à 10 min	EN 12274-4	Nm	1,5	1,7	1,9
cohésion Benedict à 30 min	EN 12274-4	Nm	1,7	2,1	2,3
cohésion Benedict à 60 min	EN 12274-4	Nm	2,0	2,4	2,6
résistance à l'abrasion	EN 12274-5	g/m ²	28	59	26

Il apparaît clairement que les ECF 2 et 3, à base d'émulsions selon l'invention permettent d'obtenir des résultats équivalents à la formule de référence (ECF 1) pour l'abrasion et le temps de fluidité initial, et meilleurs pour la cohésion Benedict, le seuil de 2 Nm étant dépassé dès 30 min, soit un gain de réouverture au trafic de l'ordre 30 min par rapport à la référence.

Exemple 2 : Préparation d'une autre formule d'enrobé coulé à froid pour couche de roulement applicable soit en chaussée neuve soit en rénovation des propriétés superficielles de chaussées anciennes.

La formule d'ECF 1 de l'exemple précédent a été comparée avec une autre formule d'ECF identique mais où l'émulsion de bitume a été remplacée par une émulsion 3, avec un autre émulsifiant amphotère selon l'invention, cocoamidopropyl hydroxysultaine (CAS : 70851-08-0).

Emulsion 3 (composition massique) :

Bitume Nynas 70/100	59,5
cocoamidopropyl hydroxysultaine (CAS : 70851-08-0)	0,4
Eau	qsp 100

5 ECF 4 (composition massique) :

Sable 0/6 de la carrière de	
San Felices en Haro (Rioja - Espagne)	100,0
Humidité du Sable 0/6	4,4
Eau Apport	6,0
10 Retardateur	0,8
Emulsion 3	12,9
(soit bitume résiduel 7,7)	

De plus, la formule d'ECF a été modifiée par ajout d'une faible teneur en ciment Portland qui agit traditionnellement comme un rupteur, et la formule

15 suivante a été également comparée :

ECF 5 (composition massique) :

Sable 0/6 de la carrière de	
San Felices en Haro (Rioja - Espagne)	100,0
Humidité du Sable 0/6	4,4
20 Eau Apport	7,0
Rupteur (ciment)	0,5
Retardateur	1,3
Emulsion 3	12,9
(soit bitume résidue 7,7)	

25 De même que dans l'exemple 1, les ECF ont été évalués par les essais de formulation en application en Espagne : temps de fluidité mesuré manuellement, cohésion Benedict selon l'essai EN 12274-4, effectué 10, 30 et 60 min après malaxage des constituants et résistance à l'abrasion selon l'essai EN 12274-5, après mûrissement 20 heures, 60°C de l'éprouvette. Les résultats

30 obtenus pour les trois formules d'ECF ci-dessus sont reprises dans le Tableau suivant :

	Norme	Unité	ECF 1	ECF 4	ECF 5
remarque		-	référence	selon l'invention	selon l'invention
granulat		-	San Felices	San Felices	San Felices
émulsion		-	1	3	3
émulsifiant		-	polyamine	cocoamidopropyl hydroxysultaine	cocoamidopropyl hydroxysultaine
eau totale		ppc	10,4	10,4	11,4
rupteur (ciment)		ppc	0	0	0,5
retardateur		ppc	0,75	0,8	1,3
temps de fluidité		s	35	30	30
cohésion Benedict à 10 min	EN 12274-4	Nm	1,5	2,0	1,9
cohésion Benedict à 30 min	EN 12274-4	Nm	1,7	2,4	2,3
cohésion Benedict à 60 min	EN 12274-4	Nm	2,0	2,7	2,6
résistance à l'abrasion	EN 12274-5	g/m ²	28	20	110

Il apparaît clairement que les ECF 4 et 5, à base d'émulsions amphotères permettent d'obtenir des résultats équivalents à la formule de référence (ECF 1) pour l'abrasion et le temps de fluidité initial, et meilleurs pour la cohésion Benedict, le seuil de 2 Nm étant dépassé dès 30 min (ECF-5) voire dès 10 min pour la formule ECF-4, soit un gain de réouverture au trafic de l'ordre 30 à 50 min par rapport à la référence.

Exemple 3 : Préparation d'une autre formule d'enrobé coulé à froid pour couche de roulement applicable soit en chaussée neuve soit en rénovation des propriétés superficielles de chaussées anciennes.

La formule d'ECF 5 de l'exemple précédent a été répétée avec un autre granulat, sable 0/6 de la carrière de la Bureba (province de Burgos). Cette formule correspond encore à un ECF rentrant dans les spécifications Espagnole LB-3.

L'émulsion 3 de l'exemple précédent a été utilisée.

ECF 6 (composition massique) :

Sable 0/6 de la carrière

de la Bureba (Burgos - Espagne) 100,00

Humidité du Sable 0/6 3,30

5 Eau Apport 7,00

Rupteur (Ciment) 0,50

Retardateur 1,55

Emulsion 3 12,90

(soit bitume résiduel 7,7)

- 10 De même que dans les exemples 1 et 2, l'ECF a été évalué par les essais de formulation en application en Espagne : temps de fluidité mesuré manuellement, cohésion Benedict selon l'essai EN 12274-4, effectué 10, 30 et 60 min après malaxage des constituants et résistance à l'abrasion selon l'essai EN 12274-5, après mûrissement 20 heures, 60°C de l'éprouvette. Les résultats
- 15 obtenus, comparés à ceux des ECF 1 et 5 des exemples ci-dessus sont reprises dans le Tableau suivant.

	Norme	Unité	ECF 1	ECF 5	ECF 6
remarque		-	référence	selon l'invention	selon l'invention
granulat		-	San Felices	San Felices	La Bureba
émulsion		-	1	3	3
émulsifiant		-	polyamine	cocoamidopropyl hydroxysultaine	cocoamidopropyl hydroxysultaine
eau totale		ppc	10,4	11,4	10,3
rupteur (ciment)		ppc	0	0,5	0,5
retardateur		ppc	0,75	1,3	1,55
temps de fluidité		s	35	30	35
cohésion Benedict à 10 min	EN 12274-4	Nm	1,5	1,9	2,1
cohésion Benedict à 30 min	EN 12274-4	Nm	1,7	2,3	2,3
cohésion Benedict à 60 min	EN 12274-4	Nm	2,0	2,6	2,6
résistance à l'abrasion	EN 12274-5	g/m ²	28	110	211

Il apparaît clairement que l'ECF 6, à base d'émulsion amphotère selon l'invention et granulats La Bureba, permet d'obtenir des résultats équivalents à la formule de référence (ECF 1) et à la formule avec granulat San Felices pour l'abrasion et le temps de fluidité initial, et meilleurs pour la cohésion Benedict, le
 5 seuil de 2 Nm étant dépassé dès 10 min, soit un gain de réouverture au trafic de l'ordre de 50 min par rapport à la référence.

Exemple 4 : Préparation d'un Enrobé Recyclé à Froid utilisable comme couche de base.

Une émulsion 3 de référence a été fabriquée avec un émulsifiant
 10 commercial Asfier 218 fourni par Kao, et un bitume provenant de la raffinerie Petrogal de Sines au Portugal.

Cette émulsion a été comparée avec les émulsions 4 et 5, réalisées selon l'invention, l'émulsion 4 avec un autre émulsifiant selon l'invention, un cocoamphoacetate (CAS : 68650-39-5), et l'émulsion 5 étant réalisée avec
 15 l'émulsifiant cocoamidopropyl bétaine présenté dans l'exemple 1.

Les formules ci-dessous ont donc été réalisées :

Emulsion 4 (composition massique) :

	Bitume Petrogal 70/100	59,5
	Asfier 218	0,6
20	Acide Chlorhydrique	0,4
	Eau	qsp 100

Emulsion 5 (composition massique) :

	Bitume Petrogal 70/100	60,0
	cocoamphoacetate (CAS : 68650-39-5)	0,6
25	Eau	qsp 100

Emulsion 6 (composition massique) :

	Bitume Petrogal 70/100	59,5
	cocoamidopropyl bétaine (CAS : 70851-07-9)	0,6
	Eau	qsp 100

30 Ces émulsions ont été utilisées avec un agrégat, au sens de la norme française XP P98-135, obtenu par fraisage des 10 cm supérieurs d'une chaussée ancienne, l'A-494 dans la province de Huelva (Andalousie - Espagne). L'agrégat comporte 3,6 ppc de bitume ancien. La distribution granulométrique de

l'agrégat brut de fraisage était la suivante :

tamis (mm)	25	20	12,5	8	4	2	0,5	0,25	0,063
passant (%)	100	95,5	82	57	29	14	1	0,4	0,1

L'agrégat est mélangés à l'aide d'un malaxeur de laboratoire avec 3,3 ppc (par rapport au fraisat sec) d'émulsion avec une teneur en eau totale de 4,5 ppc et de rupteur (ciment) à hauteur de 0,5 ppc pour obtenir les formules

5 d'enrobés recyclés suivantes :

Enrobé 1

	agrégat	100 parties massiques
	émulsion 4	3,3
	rupteur (ciment)	0,5
10	eau apport	2,0

Enrobé 2

	agrégat	100 parties massiques
	émulsion 4	3,3
	rupteur (ciment)	0,5
15	eau apport	2,0

Enrobé 3

	agrégat	100 parties massiques
	émulsion 5	2,5
	rupteur (ciment)	0,5
20	eau apport	2,0

Les essais mécaniques, réalisés en accord avec la norme ASTM D 1075, et quantifiés par la résistance à la compression à température ambiante (R) et la résistance à la compression à température ambiante mais après immersion 24 h dans de l'eau à 60°C (r) sont donnés dans le tableau ci-dessous. De plus, ils
25 sont exprimés en terme de résistance conservée (rapport entre r/R).

Afin de quantifier la montée en cohésion pour laquelle il n'existe pas de procédure normalisée, la résistance a la compression après 1 j et a température ambiante a également été mesurée.

	Norme	Unités	Enrobé 1	Enrobé 2	Enrobé 3
remarque	-	-	référence	selon l'invention	selon l'invention
émulsion		nature	émulsion 4	émulsion 5	émulsion 6
émulsion		ppc	2,5	2,5	2,5
rupteur		ppc	0,5	0,5	0,5
R 1 j ambiante	-	MPa	2,1	2,4	2,3
R 7 j ambiante	ASTM D 1075	MPa	4,3	4,7	4,4
r 7 j immersion	ASTM D 1075	MPa	3,3	3,2	3,3
r/R		%	75,5	68,8	73,6

Les résultats démontrent que les enrobés réalisés selon l'invention donnent des résultats très proches de ceux obtenus avec la référence, permettant l'emploi de telles émulsions pour cette application.

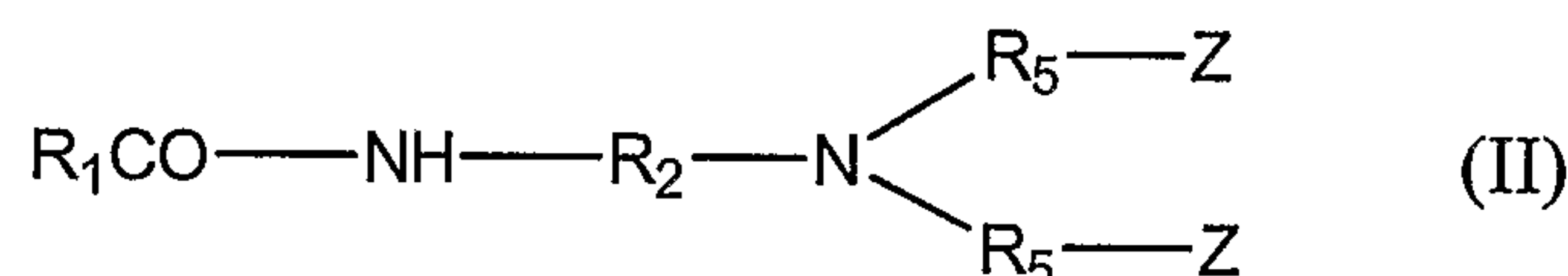
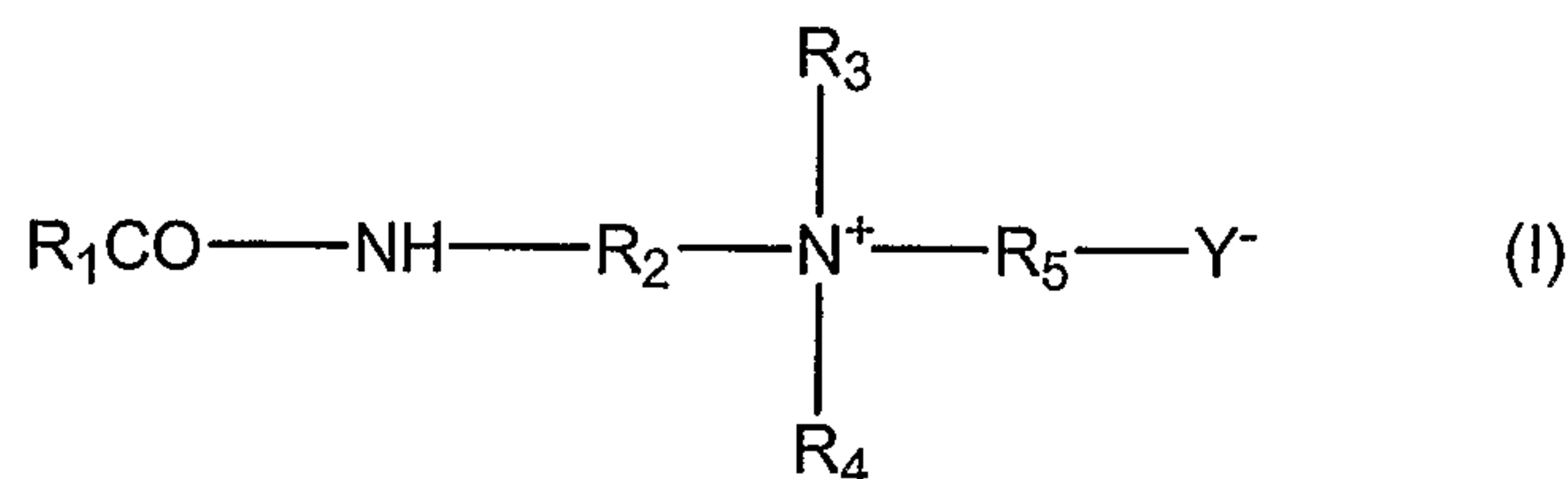
Pour illustrer, les normes Andalouses pour le recyclage à froid demandent comme propriétés pour un recyclage en place à l'émulsion sous trafic de classe T3 (entre 100 et 200 poids lourds par jour), les valeurs minimales suivantes : $R > 2,5$, $r > 2,0$ et $r/R > 60 \%$, qui sont obtenues sans difficulté par chacune des formules étudiées.

De plus, les enrobés selon l'invention présentent une résistance à la compression supérieure à la référence après 1 jours démontrant une montée en cohésion plus rapide.

REVENDICATIONS

1. Composition de pavage constituée :

- i) de 0,5 à 30% en poids d'une émulsion de bitume constituée : de 0,1 à 3 %
 en poids en poids d'un agent tensioactif amphotère choisi parmi les
 produits de formule (I) ou (II)



dans lesquelles :

- R_1 représente un groupement aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ayant de 6 à 24 atomes de carbone ;
- R_2 est un groupement aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, l'un au moins de ces atomes de carbone étant, le cas échéant substitué par un groupe hydroxy ;
- R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent un groupement aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- R_5 , identique ou différent, est un groupement aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, l'un au moins de ces atomes de carbone étant, le cas échéant, substitué par un groupe hydroxy ;
- Y^- est un groupe SO_3^- ou COO^- ;
- Z , identique ou différent, est un groupe SO_3^- ou COO^- ou OH ;

- b. de 30 à 95 % de bitume ;

c. de l'eau en quantité suffisante pour compléter l'émulsion (QSP 100%).

ii) de 70 à 99,5 % en poids de granulats ;

iii) de 0 à 20 % en poids, de préférence entre 1 et 15 %, d'eau totale.

- 5 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'émulsion de bitume est en une quantité comprise entre 2 à 15 % en poids.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que les granulats sont en une quantité comprise entre 85 à 98 % en poids.
- 10 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'agent tensioactif amphotère est présent dans ladite émulsion de bitume en une quantité comprise entre 0,5 à 1,5 % en poids.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le bitume est présent dans ladite émulsion de bitume en une quantité comprise entre 45 à 80% en poids.
- 15 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que, dans les formules (I) et (II), R_1 représente un mélange de radicaux aliphatiques dérivés de l'huile de coco.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que R_2 représente un groupement linéaire à 3 carbones saturés.
- 20 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que R_3 et/ou R_4 et/ou R_5 représentent un radical méthyle ou éthyle.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le tensioactif amphotère est la cocoamidopropyl bétaine ou la cocoamidopropyl hydroxysultaine ou le sel de sodium du cocoamphoacetate.
- 25 10. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour la préparation d'enrobés à froid à application routière.
11. Enrobé à froid consistant en une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.