

(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 2018/055262 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08K 5/092 (2006.01) C08L 95/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/052452

(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 :
1658914 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 (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))

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

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

(54) Titre : ÉMULSIONS 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 sur l'utilisation de l'émulsion pour améliorer la résistance au désenrobage d'un enrobé coulé à froid.



WO 2018/055262 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 :

30 - 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 ») ;

- 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 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 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 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 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 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 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, 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.

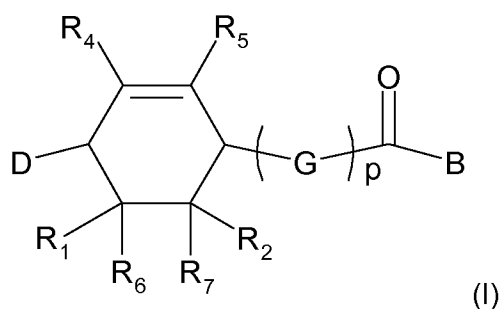
[0026] Par ailleurs, le brevet FR2930253 décrit l'amélioration de la montée en cohésion avec bitume paraffinique par ajout d'un acide gras polymérisé dans le bitume avant émulsification.

[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 en C₄-C₂₄, de préférence en C₁₁-C₂₂, de préférence encore en C₁₆-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 :



dans laquelle :

- R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe choisi parmi un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, en C₁-C₃₀, un groupe -(A1)_{q1}-S(O)₂OR₈, un groupe -(A2)_{q2}-P(O)(OR₉)₂, un groupe -(A3)_{q3}-C(O)OR₁₀, et un groupe -(A4)_{q4}-C(O)NH(R₁₁NH)_nH,

- R₈, R₉ et R₁₀, identiques ou différents, représentant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C₁-C₂₂,

- R₁₁ représentant une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C₁-C₁₀,

- A1, A2, A3 et A4, identiques ou différents, représentant, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkylène, linéaire ou ramifié, en C₁-C₂₂, de préférence en C₁-C₁₂, de préférence encore en C₁-C₈,

- q1, q2, q3 et q4, identiques ou différents, représentant, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier valant 0 ou 1, et

- n étant un nombre entier allant de 1 à 6,

- ou R₁ et R₂ forment avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un hétérocycle à 5 chaînons,

étant entendu qu'au moins un des groupes R_1 et R_2 représente un groupe choisi parmi le groupe $-(A1)_{q1}-S(O)_2OR_8$, le groupe $-(A2)_{q2}-P(O)(OR_9)_2$, le groupe $-(A3)_{q3}-C(O)OR_{10}$, et le groupe $-(A4)_{q4}-C(O)NH(R_{11}NH)_nH$;

- B représente un groupe choisi parmi un groupement OR_3 et un groupement $-NR_{12}R_{121}$,
- 5 • R_3 représentant un groupe choisi parmi un atome d'hydrogène et une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C_1-C_{22} ,
- R_{12} et R_{121} , identiques ou différents, étant choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi un atome d'hydrogène, un groupe R_3 et une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C_2-C_{30} , comprenant éventuellement un ou plusieurs
- 10 cycles, ladite chaîne étant interrompue et/ou terminée par au moins un atome d'azote ;
- R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C_1-C_{22} ;
- 15 - R_6 et R_7 , identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C_1-C_4 , de préférence en C_1 ou en C_2 ou en C_3 ,
- D représente un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C_1-C_{22} ;
- 20 - G représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C_1-C_{22} ;
et
- p est un nombre entier valant 0 ou 1.

[0030] L'émulsion selon l'invention permet d'obtenir des performances nettement supérieures à celles obtenues dans les mêmes conditions sans additif. Ces émulsions

25 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

30 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 hétérocycle dans la présente invention une structure cyclique comprenant au moins un hétéroatome choisi parmi O, N et S.

[0034] 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.

5 **[0035]** 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.

10 **[0036]** Dans la présente invention, on entend par chaîne interrompue par au moins un atome d'azote une chaîne carbonée comprenant au moins un atome d'azote, ledit atome d'azote étant compris entre deux atomes de carbone de ladite chaîne. Si la chaîne est interrompue par plusieurs atomes d'azote, lesdits atomes d'azote sont séparés par au moins un atome de carbone de ladite chaîne.

15 **[0037]** 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.

20 **[0038]** 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.

[0039] 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.

25 **[0040]** 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
30 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.

35 **[0041]** 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.

[0042] 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.

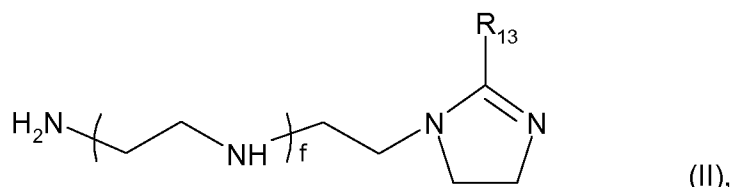
[0043] De préférence, le bitume selon l'invention est choisi parmi les bitumes de raffinage de pétrole brut non modifiés.

[0044] L'émulsion selon l'invention comprend au moins un émulsifiant tel que défini précédemment.

[0045] 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.

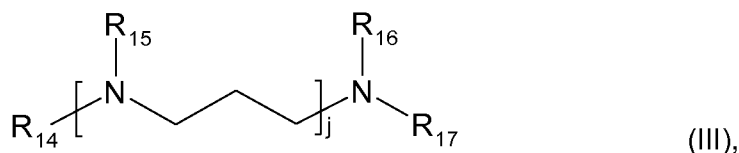
[0046] De préférence, ledit émulsifiant est un émulsifiant :

- de formule (II) suivante :



dans laquelle R_{13} représente une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en $\text{C}_5\text{-C}_{21}$, préférentiellement en $\text{C}_7\text{-C}_{17}$, et f représente un nombre entier allant de 0 à 5 ; ou

- de formule (III) suivante :



dans laquelle :

- R_{14} représente une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en $\text{C}_6\text{-C}_{22}$, préférentiellement en $\text{C}_8\text{-C}_{18}$;

- R_{15} , R_{16} et R_{17} , identiques ou différents, représentent, indépendamment les uns des autres, un groupe choisi parmi :

- un atome d'hydrogène,

- un groupe $-(\text{CH}_2\text{CHR}_{18}\text{O})_h\text{H}$, avec R_{18} représentant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle, et h étant un nombre entier allant de 1 à 10, et

- une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en $\text{C}_1\text{-C}_4$; et

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

[0047] L'émulsifiant de formule (II) existe généralement en mélange avec la forme amide linéaire issue de l'hydrolyse de l'émulsifiant de formule (II).

[0048] Avantageusement, ledit émulsifiant est choisi parmi les alkylimidazopolyamines grasses, les alkylamidopolyamines grasses, les polyamines grasses alcoylées, les polyamines grasses alkylées et leurs mélanges.

[0049] 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.

[0050] 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.

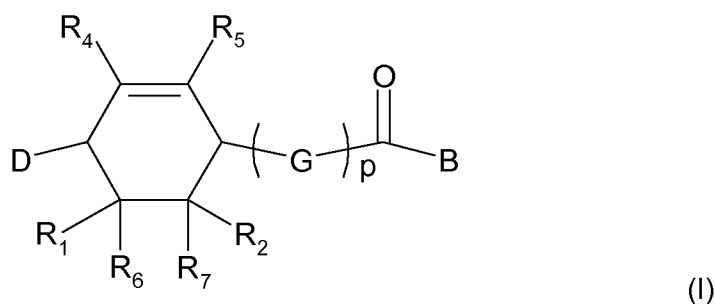
[0051] Les dérivés de l'acide phosphorique peuvent être choisis parmi l'acide pyrophosphorique et les acides polyphosphoriques, comme par exemple l'acide triphosphorique.

[0052] Préférentiellement, l'émulsion comprend de l'acide phosphorique.

[0053] De préférence, la quantité dudit acide phosphorique ou de ses dérivés représente de 0,1 à 4% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

[0054] 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.

[0055] L'émulsion selon l'invention comprend au moins un additif de formule (I) suivante :



dans laquelle :

- R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe choisi parmi un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, en C₁-C₃₀, un groupe -(A₁)_{q1}-S(O)₂OR₈, un groupe -(A₂)_{q2}-P(O)(OR₉)₂, un groupe -(A₃)_{q3}-C(O)OR₁₀, et un groupe -(A₄)_{q4}-C(O)NH(R₁₁NH)_nH,

- R₈, R₉ et R₁₀, identiques ou différents, représentant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C₁-C₂₂,

- R_{11} représentant une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C_1-C_{10} ,
- A_1 , A_2 , A_3 et A_4 , identiques ou différents, représentant, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkylène, linéaire ou ramifié, en C_1-C_{22} , de préférence en C_1-C_{12} , de préférence encore en C_1-C_8 ,
- q_1 , q_2 , q_3 et q_4 , identiques ou différents, représentant, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier valant 0 ou 1, et
- n étant un nombre entier allant de 1 à 6,

- ou R_1 et R_2 forment avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un hétérocycle à 5 chaînons,

étant entendu qu'au moins un des groupes R_1 et R_2 représente un groupe choisi parmi le groupe $-(A_1)_{q_1}-S(O)_2OR_8$, le groupe $-(A_2)_{q_2}-P(O)(OR_9)_2$, le groupe $-(A_3)_{q_3}-C(O)OR_{10}$, et le groupe $-(A_4)_{q_4}-C(O)NH(R_{11}NH)_nH$;

- B représente un groupe choisi parmi un groupement OR_3 et un groupement $-NR_{12}R_{121}$,

- R_3 représentant un groupe choisi parmi un atome d'hydrogène et une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C_1-C_{22} ,
- R_{12} et R_{121} , identiques ou différents, étant choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi un atome d'hydrogène, un groupe R_3 et une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C_2-C_{30} , comprenant éventuellement un ou plusieurs cycles, ladite chaîne étant interrompue et/ou terminée par au moins un atome d'azote ;

- R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C_1-C_{22} ;

- R_6 et R_7 , identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C_1-C_4 , de préférence en C_1 ou en C_2 ou en C_3 ,

- D représente un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C_1-C_{22} ;

- G représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C_1-C_{22} ;
et

- p est un nombre entier valant 0 ou 1.

[0056] De manière préférée, les groupes R_1 et R_2 de l'additif, identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe choisi parmi un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, en

C₁-C₃₀, un groupe -(A₁)_{q1}-S(O)₂OR₈, un groupe -(A₂)_{q2}-P(O)(OR₉)₂, et un groupe -(A₃)_{q3}-C(O)OR₁₀, étant entendu qu'au moins un des groupes R₁ et R₂ représente un groupe choisi parmi le groupe -(A₁)_{q1}-S(O)₂OR₈, le groupe -(A₂)_{q2}-P(O)(OR₉)₂, et le groupe -(A₃)_{q3}-C(O)OR₁₀.

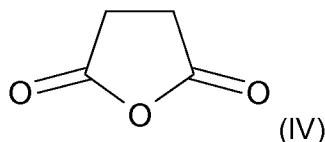
5 **[0057]** Avantageusement, les groupes R₁ et R₂ de l'additif, identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe choisi parmi un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, en C₁-C₃₀, et un groupe-(A₃)_{q3}-C(O)OR₁₀, étant entendu qu'au moins un des groupes R₁ et R₂ représente le groupe -(A₃)_{q3}-C(O)OR₁₀.

10 **[0058]** De préférence, le groupe B de l'additif représente un groupe OR₃, R₃ étant choisi parmi un atome d'hydrogène, et une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C₁-C₂₂.

[0059] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, les groupes R₁ et R₂ de l'additif, identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe
15 choisi parmi un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, en C₁-C₃₀, un groupe -(A₁)_{q1}-S(O)₂OR₈, un groupe -(A₂)_{q2}-P(O)(OR₉)₂, et un groupe -(A₃)_{q3}-C(O)OR₁₀, étant entendu qu'au moins un des groupes R₁ et R₂ représente un groupe choisi parmi le groupe -(A₁)_{q1}-S(O)₂OR₈, le groupe -(A₂)_{q2}-P(O)(OR₉)₂, et le groupe -(A₃)_{q3}-C(O)OR₁₀ ; et le groupe B de l'additif représente un groupe
20 OR₃, R₃ étant choisi parmi un atome d'hydrogène, et une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C₁-C₂₂.

[0060] Selon un autre mode de réalisation particulièrement préféré, les groupes R₁ et R₂ de l'additif, identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe choisi parmi un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée, saturée ou
25 insaturée, linéaire ou ramifiée, en C₁-C₃₀, et un groupe -(A₃)_{q3}-C(O)OR₁₀, étant entendu qu'au moins un des groupes R₁ et R₂ représente le groupe -(A₃)_{q3}-C(O)OR₁₀ ; et le groupe B de l'additif représente un groupe OR₃, R₃ étant choisi parmi un atome d'hydrogène, et une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C₁-C₂₂.

[0061] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, les groupes R₁ et R₂
30 de l'additif forment avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un groupe de formule (IV) suivante :



[0062] De manière préférée, le groupe R₃ de l'additif désigne l'atome d'hydrogène.

[0063] Avantageusement, les groupes R_8 , R_9 et R_{10} de l'additif désignent l'atome d'hydrogène.

[0064] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le groupe B de l'additif représente le groupe OH.

5 [0065] Avantageusement, les groupes R_{12} et R_{121} sont choisis parmi les groupes :

- $-\text{NH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_{m1}-\text{R}_3$, où $m1$ est un entier allant de 1 à 6 et R_3 est tel que défini précédemment,

- $-\text{NH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{m2}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{NH}$, où $m2$ est un entier allant de 1 à 6 et R_3 est tel que défini précédemment,

10 - $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}_3)_2$, et

- $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}_3)_2$.

[0066] Préférentiellement, les groupes R_4 et R_5 de l'additif désignent simultanément l'atome d'hydrogène.

[0067] De préférence, les groupes R_6 et R_7 de l'additif, identiques ou différents,
15 représentent, indépendamment l'un de l'autre, l'atome d'hydrogène, le radical méthyle ou le radical éthyle, de préférence encore, les groupes R_6 et R_7 désignent simultanément l'atome d'hydrogène.

[0068] De manière préférée, D représente une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, de préférence linéaire, saturée ou insaturée, en C_1-C_{14} .

20 [0069] De manière préférée, D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, en C_1-C_{22} , de préférence en C_1-C_{14} .

[0070] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, p est égal à 0.

[0071] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, p est égal à 1.

[0072] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, p est égal à 1 et G
25 représente un radical alkylène linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, saturé ou insaturé, en C_1-C_{12} .

[0073] Avantageusement, le nombre total d'atomes de carbone des groupes D et G va de 2 à 31, préférentiellement de 6 à 17, plus préférentiellement de 11 à 13.

[0074] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'additif de formule (I) est
30 obtenu grâce à une réaction de Diels-Alder entre un composé diène et un composé diénophile (pour plus d'information, voir Breuer, T. E. (2000), « Dimer Acids », Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology).

[0075] Avantageusement, ledit composé diène est un acide gras polyinsaturé, c'est-à-dire comportant au moins deux doubles liaisons.

35 [0076] Lesdits acides gras polyinsaturés sont de préférence des acides gras polyinsaturés comportant de 2 à 5 insaturations, de préférence de 2 à 4 insaturations et de

préférence encore 2 ou 3 insaturations, en C₅-C₃₆, préférentiellement en C₅-C₂₄, plus préférentiellement en C₁₀-C₂₂, encore plus préférentiellement en C₁₆-C₁₈, et de manière particulièrement préférée en C₁₈.

[0077] Parmi lesdits acides gras insaturés, on peut citer par exemple l'acide sorbique et les acides gras arachidoniques, linoléiques et linoléniques. Pour ces derniers, la réaction de Diels-Alder est alors précédée d'un réarrangement thermique intramoléculaire des doubles liaisons pour présenter une structure conjuguée apte à la réaction, selon les techniques classiques connues de l'homme du métier.

[0078] Comme il est indiqué dans le document de Breuer, T. E., (2000), « Dimer Acids », Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, l'utilisation d'acide oléique pour ce type de réaction est possible malgré la présence d'une seule insaturation, par dimérisation catalysée à l'aide d'argiles activées comme la Montmorillonite. On ne sortirait pas du domaine de l'invention en utilisant une telle matière première.

[0079] Avantageusement, ledit composé diénophile est choisi parmi les acides et diacides carboxyliques, sulfoniques, phosphoniques et anhydrides, lesdits acides et anhydrides comportant au moins une double liaison, de préférence une seule double liaison.

[0080] En tant que composé diénophile, on peut citer par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide oléique, l'acide crotonique, l'acide isocrotonique, les acides angéliques, les acides tigliques, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide vinylsulfonique, l'acide 2-propène-1-sulfonique et l'acide vinylphosphonique.

[0081] De manière préférée, ledit additif de formule (I) est choisi parmi les produits obtenus par réaction d'un acide linoléique avec l'acide acrylique, l'acide maléique, l'acide oléique ou l'anhydride maléique ou bien encore par réaction d'un acide linolénique avec l'acide acrylique, l'acide maléique, l'acide oléique ou l'anhydride maléique. On peut également envisager de faire réagir un ou plusieurs mélange(s) de diènes, comme par exemple des mélanges d'acides gras de « tall oil » (« Tall Oil Fatty Acid » (TOFA) en langue anglaise) avec un ou plusieurs diénophile(s), comme décrit précédemment, par exemple tels que l'acide acrylique, l'acide maléique ou l'anhydride maléique.

[0082] De préférence, ledit additif de formule (I) est choisi parmi l'acide 6-carboxy-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, l'acide 5-carboxy-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, et leur mélange ; l'acide 6-carboxy-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque, l'acide 5-carboxy-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque, et leur mélange ; l'acide 6-carboxy-6-méthyl-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, l'acide 5-carboxy-5-méthyl-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, et leur mélange ; l'acide 6-carboxy-6-méthyl-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque, l'acide 5-carboxy-5-méthyl-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque, et leur mélange ; l'acide 6-acide sulfonique-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque, l'acide 5-acide

sulfonique-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque, et leur mélange ; l'acide 6-acide phosphonique-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, l'acide 5-acide phosphonique-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, et leur mélange ; l'acide 6-acide phosphonique-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque, l'acide 5-acide phosphonique-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque, et leur mélange ; l'acide 5,6-carboxy-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, l'acide 5,6-carboxy-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque, l'acide 5-anhydride carboxylique-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, l'acide 5-anhydride carboxylique-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque ; et leurs mélanges, de préférence parmi l'acide 6-carboxy-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, l'acide 5-carboxy-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, et leur mélange.

[0083] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'additif de formule (I) est un acide gras polymérisé.

[0084] De préférence, les acides gras polymérisés sont tels que définis dans le brevet FR2930253.

[0085] Avantageusement, l'acide gras polymérisé comprend des monomères d'acides gras, des dimères d'acides gras, des trimères d'acides gras et des tétramères d'acides gras, de préférence comprenant majoritairement des dimères d'acides gras et des trimères d'acides gras.

[0086] De manière préférée, lesdits dimères d'acide gras sont obtenus grâce à une réaction de Diels-Alder entre deux monomères d'acides gras. Ainsi, un monomère d'acide gras est préférentiellement considéré comme étant un composé diène et l'autre est avantageusement considéré comme étant un composé diénophile.

[0087] Un exemple d'acide gras polymérisé selon l'invention est l'acide gras polymérisé Pripol 1017[®], commercialisé par la société CRODA, qui comprend, selon la fiche technique du fournisseur CRODA, environ 2% en poids de monomère d'acide gras, 78% en poids de dimère d'acide gras et 20% en poids de trimère d'acide gras.

[0088] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'additif de formule (I) est un produit de réaction d'un acide gras polymérisé avec des polyalkylènepolyamines.

[0089] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'additif de formule (I) est un produit obtenu par réaction d'un acide gras polymérisé tel que défini précédemment avec une amine de formule (V) suivante : $\text{H-NR}_{12}\text{R}_{121}$ (V), dans laquelle R_{12} et R_{121} sont tels que définis précédemment.

[0090] Ainsi, les dimères d'acides gras sont préférentiellement obtenus dans un premier temps grâce à une réaction de Diels-Alder entre deux monomères d'acides gras, puis l'acide gras polymérisé réagit avec ladite amine de formule (V).

[0091] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'additif de formule (I) est obtenu par réaction de l'acide 6-carboxy-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, l'acide 5-carboxy-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, l'acide 6-carboxy-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque, l'acide 5-carboxy-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque ou des mélanges de ces acides, en présence de 0,1 à 2 équivalents de polyéthylènepolyamines telles que la diéthylènetriamine (DETA), la TETA, la TEPA et la PEHA.

[0092] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, l'additif de formule (I) est obtenu par réaction de l'acide 5,6-carboxy-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, l'acide 5,6-carboxy-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque, l'acide 5-anhydride carboxylique-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, l'acide 5-anhydride carboxylique-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque ou des mélanges de ces acides, en présence de 0,1 à 3 équivalents de polyéthylènepolyamines telles que la DETA, la TETA, la TEPA et la PEHA.

[0093] Selon un mode encore plus particulier de l'invention, l'additif de formule (I) est obtenu par réaction de polyéthylèneopolyamines comme la DETA, la TETA, la TEPA, l'aminoéthylpipérazine (AEP) et la PEHA avec un acide gras polymérisé, tel que le Pripol 1017[®], commercialisé par la société CRODA.

[0094] Avantageusement, la réaction est conduite en présence de 0,1 à 1 équivalent, plus avantageusement de 0,3 à 0,7 équivalent, de polyéthylènepolyamine par fonction acide de l'acide gras polymérisé.

[0095] De préférence, la quantité dudit additif de formule (I) 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.

[0096] 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 au poids total de l'émulsion.

[0097] 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.

[0098] Avantageusement, l'émulsion bitumineuse selon l'invention comprend un ou 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 EP1057873, par exemple les lignines, polymères, 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.

[0099] 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 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
- d'au moins une phase aqueuse.

[0100] 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 Aérodrômes (RGRA) (2006).

[0101] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ledit procédé comprend les étapes successives suivantes :

- le mélange de l'additif 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 l'additif.

[0102] 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 de 1 et 5 et de préférence de 2 à 4, plus préférentiellement de 2.

[0103] 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 15 minutes.

[0104] 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).

[0105] Un autre objet de l'invention est un enrobé coulé à froid comprenant au moins une émulsion bitumineuse telle que définie précédemment, et des granulats.

[0106] 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, 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, selon les techniques connues de l'homme du métier.

[0107] 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.

[0108] 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.

[0109] 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.

[0110] L'invention est illustrée par les exemples suivants nullement limitatifs.

EXEMPLES

Exemple 1

1. Préparation de quatre émulsions bitumineuses

[0111] Quatre émulsions bitumineuses sont fabriquées avec un pilote d'émulsification de marque Emulbitume® équipé d'un moulin colloïdal de type Atomix C.

[0112] Les quatre 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.

[0113] Les émulsions d'enrobage préparées sont des émulsions d'enrobage lentes de type C60B6 selon la norme NF EN 13808 d'Août 2013.

[0114] 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. ;
- 754 g d'eau ;
- 24 g d'acide chlorhydrique à 32%.

[0115] 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 ;
- 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%.

[0116] La composition des quatre émulsions bitumineuses est indiquée dans le tableau 1 ci-dessous :

-- Tableau 1 --

Type d'émulsions	Emulsion 1 (comp.)	Emulsion 2 (comp.)	Emulsion 3 (inv.)	Emulsion 4 (inv.)
bitume (% en poids)	60	60	60	60
phase aqueuse 1 (% en poids)	Qs	-	-	-
phase aqueuse 2 (% en poids)	-	Qs	Qs	Qs
Acide gras polymérisé Pripol 1017 [®] (% en poids)	-	-	0,5	-
Additif Cecabase [®] FC+ (% en poids)	-	-	-	0,5

[0117] L'additif Cecabase[®] FC+ comprend 45% en poids d'acide oléique et 55% en poids d'un mélange comprenant l'acide 6-carboxy-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque et l'acide 5-carboxy-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque.

[0118] L'acide gras polymérisé Pripol 1017[®] comprend, selon la fiche technique du fournisseur CRODA, environ 2% en poids de monomère d'acide gras, 78% en poids de dimère d'acide gras et 20% en poids de trimère d'acide gras.

[0119] Les additifs (l'acide gras polymérisé Pripol 1017[®] pour l'émulsion 3, et l'additif Cecabase[®] FC+ pour l'émulsion 4) sont introduits dans le bitume chaud, chauffé à environ 140°C, sous agitation. Le mélange est laissé sous agitation pendant 15 minutes pour homogénéisation avant émulsification.

[0120] 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.

2. Préparation de quatre enrobés coulés à froid

[0121] Quatre enrobés coulés à froid sont préparés à partir des quatre émulsions bitumineuses mentionnées ci-dessus.

5 [0122] Les quatre 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.

[0123] 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.

10 [0124] Il est entendu dans les présents exemples, par temps de malaxage, le temps pendant lequel le mélange décrit ci-dessus reste fluide sous agitation.

[0125] La composition des quatre enrobés coulés à froid est indiquée dans le tableau 2 ci-dessous :

-- Tableau 2 --

Type d'enrobés	Enrobé 1 (comp.)	Enrobé 2 (comp.)	Enrobé 3 (inv.)	Enrobé 4 (inv.)
Emulsion 1 (g)	12	-	-	-
Emulsion 2 (g)	-	12	-	-
Emulsion 3 (g)	-	-	12	-
Emulsion 4 (g)	-	-	-	12
granulats (g)	100	100	100	100
Ciment (CEM II)	1	1	1	1
Eau (g)	6	6	6	6

15 3. Evaluation de la performance des quatre enrobés coulés à froid

[0126] La cohésion interne de chacun des quatre 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.

[0127] Ce test permet d'évaluer la résistance à la traction et à la flexion de l'enrobé testé.

20 [0128] Des éprouvettes de MBCF (Matériaux Bitumineux Coulés à Froid) de dimension 120*120*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.

25 [0129] Le test a été pratiqué sur une table, le principe 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 reste sur la table. L'autre

moitié de l'éprouvette est glissée au-dessus du vide, et le support sous cette partie est retiré.

[0130] 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.

[0131] 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 1/3 de l'éprouvette est placée dans le vide, considérée comme étant une valeur suffisante pour une ouverture au trafic dans ces conditions de test.

[0132] 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%.

[0133] 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 (comp.)	Enrobé 2 (comp.)	Enrobé 3 (inv.)	Enrobé 4 (inv.)
Temps d'ouverture au trafic (minutes)	> 120	45	45	45
Adhésivité (%)	95	55	85	90

[0134] 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.

Exemple 2

1. Préparation de quatre émulsions bitumineuses

[0135] Quatre émulsions bitumineuses sont fabriquées avec un pilote d'émulsification de marque Emulbitume® équipé d'un moulin colloïdal de type Atomix C.

[0136] Les quatre émulsions bitumineuses contiennent 60% en poids de bitume paraffinique, de pénétrabilité 70/100, provenant de la raffinerie Total de Grandpuits, par rapport au poids total de l'émulsion.

[0137] Les émulsions d'enrobage préparées sont des émulsions d'enrobage lentes de type C60B6 selon la norme NF EN 13808 d'Août 2013.

[0138] Le dosage en émulsifiant dans les émulsions 5 et 6 est de 5 kg/t d'un mélange de dérivés aminés de nom commercial Polyram L80®, commercialisé par la société CECA S.A., et de 8 kg/t dans les émulsions 7 et 8.

[0139] La phase aqueuse est identique à celle qui a été préparée pour les émulsions 2 à 4 comme indiqué à l'exemple 1.

[0140] Le pH de la phase aqueuse a été ajusté à 2 avec de l'acide orthophosphorique à 85%.

[0141] La composition des quatre émulsions bitumineuses est indiquée dans le tableau 4 ci-dessous :

-- Tableau 4 --

Type d'émulsion	Emulsion 5 (comp.)	Emulsion 6 (inv.)	Emulsion 7 (comp.)	Emulsion 8 (inv.)
bitume (% en poids)	60	60	60	60
phase aqueuse (% en poids)	Qs	Qs	Qs	Qs
dosage en émulsifiant (% en poids)	0,5	0,5	0,8	0,8
acide gras polymérisé Pripol 1017® (% en poids)	-	0,6	-	-
additif Cecabase® FC+ (% en poids)	-	-	-	0,6

[0142] Les additifs (l'acide gras polymérisé Pripol 1017® pour l'émulsion 6, et l'additif Cecabase® FC+ pour l'émulsion 8) sont introduits dans le bitume chaud, chauffé à environ 140°C, sous agitation. Le mélange est laissé sous agitation pendant 15 minutes pour homogénéisation avant émulsification.

[0143] 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.

2. Préparation de quatre enrobés coulés à froid

[0144] Les quatre enrobés ont été préparés avec deux types de granulats : les granulats éruptifs provenant de la carrière de Chailloué (mélange granulaire comprenant 50% en poids de granulats de classe granulométrique 0-4 cm, et 50% en poids de granulats de classe granulométrique 4-6 cm) et les granulats de type Gneiss provenant de la carrière d'Ambazac (granulats de classe granulométrique 0-6 cm).

[0145] La quantité d'eau ajoutée aux agrégats secs varie entre 9 et 10 g et est ajustée en fonction du système de manière à maintenir un temps de malaxage aux alentours de 100 ± 10 secondes.

[0146] La composition des quatre enrobés coulés à froid est indiquée dans le tableau 5 ci-dessous :

-- Tableau 5 --

Type d'enrobés	Enrobé 5 (comp.)	Enrobé 6 (inv.)	Enrobé 7 (comp.)	Enrobé 8 (inv.)
Emulsion 5 (g)	12	-	-	-
Emulsion 6 (g)	-	12	-	-
Emulsion 7 (g)	-	-	12	-
Emulsion 8 (g)	-	-	-	12
Mélange granulaire (g)	100	100	100	100
Ciment (CEM II) (g)	0,5	0,5	0,5	0,5
Eau (g)	9	10	9	10

3. Evaluation de la résistance à l'abrasion en conditions humides des quatre enrobés coulés à froid

[0147] La résistance à l'abrasion en conditions humides est évaluée à l'aide d'un test adapté de l'essai NF EN 12274-5. Ce test est décrit en partie dans le guide IDRRIM, sur les « Matériaux Bitumineux Coulés à Froid », 2015.

[0148] Ce test consiste à réaliser un essai d'usure tel que décrit dans la norme 12274-5 après des conditions de mûrissement plus sévères pour le séchage et plus représentatives de la réalité, à savoir que l'enrobé est stocké pendant 18 heures à 55% d'humidité et à une température de 18°C, après une heure de mûrissement à température ambiante.

[0149] Après ce mûrissement, les éprouvettes sont immergées 1 heure dans l'eau avant d'être abrasées sous eau pendant 5 minutes à température ambiante.

[0150] Les résultats en termes de perte en masse sont présentés dans le tableau 6 ci-dessous :

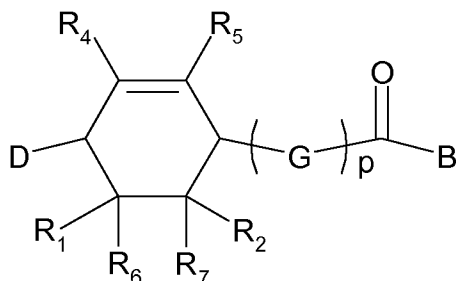
-- Tableau 6 --

<i>Type d'enrobés</i>	<i>Enrobé 5 (comp.)</i>	<i>Enrobé 6 (inv.)</i>	<i>Enrobé 7 (comp.)</i>	<i>Enrobé 8 (inv.)</i>
Perte en masse (%)	29	7	21	2

[0151] Les résultats indiquent donc clairement que l'utilisation d'une émulsion selon
5 l'invention permet de limiter la perte en masse des enrobés coulés à froid, par rapport aux
enrobés de l'art antérieur. Ainsi, les enrobés selon l'invention présentent des propriétés de
résistance à l'humidité améliorées.

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 :



(I),

dans laquelle :

- 10 - R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe choisi parmi un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, en C₁-C₃₀, un groupe -(A1)_{q1}-S(O)₂OR₈, un groupe -(A2)_{q2}-P(O)(OR₉)₂, un groupe -(A3)_{q3}-C(O)OR₁₀, et un groupe -(A4)_{q4}-C(O)NH(R₁₁NH)_nH,
- R₈, R₉ et R₁₀, identiques ou différents, représentant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C₁-C₂₂,
 - R₁₁ représentant une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C₁-C₁₀,
 - A1, A2, A3 et A4, identiques ou différents, représentant, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkylène, linéaire ou ramifié, en C₁-C₂₂, de préférence en C₁-C₁₂, de préférence encore en C₁-C₈,
 - q1, q2, q3 et q4, identiques ou différents, représentant, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier valant 0 ou 1, et
 - n étant un nombre entier allant de 1 à 6,
- 25 - ou R₁ et R₂ forment avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un hétérocycle à 5 chaînons, étant entendu qu'au moins un des groupes R₁ et R₂ représente un groupe choisi parmi le groupe -(A1)_{q1}-S(O)₂OR₈, le groupe -(A2)_{q2}-P(O)(OR₉)₂, le groupe -(A3)_{q3}-C(O)OR₁₀, et le groupe -(A4)_{q4}-C(O)NH(R₁₁NH)_nH ;
- 30 - B représente un groupe choisi parmi un groupement OR₃ et un groupement -NR₁₂R₁₂₁,

- R_3 représentant un groupe choisi parmi un atome d'hydrogène et une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C_1-C_{22} ,

- R_{12} et R_{121} , identiques ou différents, étant choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi un atome d'hydrogène, un groupe R_3 et une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C_2-C_{30} , comprenant éventuellement un ou plusieurs cycles, ladite chaîne étant interrompue et/ou terminée par au moins un atome d'azote ;

- R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C_1-C_{22} ;

- R_6 et R_7 , identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C_1-C_4 , de préférence en C_1 ou en C_2 ou en C_3 ,

- D représente un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C_1-C_{22} ;

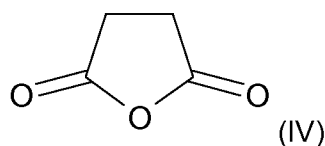
- G représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C_1-C_{22} ; et

- p est un nombre entier valant 0 ou 1.

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.

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.

4. Émulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les groupes R_1 et R_2 de l'additif forment avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un groupe de formule (IV) suivante :



5. Émulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le groupe R_3 de l'additif désigne l'atome d'hydrogène.

6. Émulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les groupes R₄ et R₅ de l'additif désignent simultanément l'atome d'hydrogène.

7. Émulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les groupes R₆ et R₇ de l'additif, identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, l'atome d'hydrogène, le radical méthyle ou le radical éthyle, de préférence encore, les groupes R₆ et R₇ désignent simultanément l'atome d'hydrogène.

8. Émulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit additif de formule (I) est choisi parmi l'acide 6-carboxy-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, l'acide 5-carboxy-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, et leur mélange ; l'acide 6-carboxy-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque, l'acide 5-carboxy-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque et leur mélange ; l'acide 6-carboxy-6-méthyl-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, l'acide 5-carboxy-5-méthyl-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, et leur mélange ; l'acide 6-carboxy-6-méthyl-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque, l'acide 5-carboxy-5-méthyl-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque et leur mélange ; l'acide 6-acide sulfonique-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque, l'acide 5-acide sulfonique-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque, et leur mélange ; l'acide 6-acide phosphonique-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, l'acide 5-acide phosphonique-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, et leur mélange ; l'acide 6-acide phosphonique-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque, l'acide 5-acide phosphonique-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque, et leur mélange ; l'acide 5,6-carboxy-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, l'acide 5,6-carboxy-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque, l'acide 5-anhydride carboxylique-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, l'acide 5-anhydride carboxylique-4-pentyl-2-cyclohexène-1-nonanoïque ; et leurs mélanges, de préférence parmi l'acide 6-carboxy-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, l'acide 5-carboxy-4-hexyl-2-cyclohexène-1-octanoïque, et leur mélange.

9. Émulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit additif est un acide gras polymérisé, ledit acide gras polymérisé comprenant des monomères d'acides gras, des dimères d'acides gras, des trimères d'acides gras et des tétramères d'acides gras, de préférence comprenant majoritairement des dimères d'acides gras et des trimères d'acides gras.

10. 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.

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

12. 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.

13. 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.

14. 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 :

- 20 - d'au moins un additif de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 13 ;
- d'un bitume,
 - d'au moins un émulsifiant tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 13,
 - d'acide phosphorique ou un de ses dérivés tel que définis à l'une quelconque des
- 25 revendications 1 à 13, et
- d'au moins une phase aqueuse.

15. Procédé selon la revendication 14, comprenant les étapes successives suivantes :

- le mélange de l'additif et dudit bitume ; puis
- 30 - 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.

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

17. Utilisation de l'émulsion telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour améliorer la résistance au désenrobage d'un enrobé coulé à froid tel que défini à la revendication 15.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/052452

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K5/092 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 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	FR 2 651 003 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 22 February 1991 (1991-02-22) the whole document -----	1-17
X	WO 96/16128 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 30 May 1996 (1996-05-30) the whole document -----	1-17
X	FR 2 930 253 A1 (TOTAL FRANCE SA [FR]) 23 October 2009 (2009-10-23) example 5 -----	1-17



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

12/01/2018

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/FR2017/052452

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2651003	A1	22-02-1991	AT 115991 T 15-01-1995
		AU 635061 B2 11-03-1993	
		DE 69015287 D1 02-02-1995	
		DE 69015287 T2 18-05-1995	
		DK 0416682 T3 20-02-1995	
		EP 0416682 A1 13-03-1991	
		ES 2065472 T3 16-02-1995	
		FR 2651003 A1 22-02-1991	
		IE 902989 A1 27-02-1991	
		NZ 234953 A 23-12-1991	
		ZA 9006535 B 29-05-1991	

WO 9616128	A1	30-05-1996	AT 171201 T 15-10-1998
		AU 694818 B2 30-07-1998	
		DE 69504865 D1 22-10-1998	
		DE 69504865 T2 18-03-1999	
		DK 0793691 T3 15-02-1999	
		EP 0793691 A1 10-09-1997	
		ES 2122698 T3 16-12-1998	
		HU 217093 B 29-11-1999	
		JP H10509193 A 08-09-1998	
		NZ 296121 A 28-07-1998	
		US 5665153 A 09-09-1997	
		WO 9616128 A1 30-05-1996	

FR 2930253	A1	23-10-2009	EP 2276803 A1 26-01-2011
		FR 2930253 A1 23-10-2009	
		US 2011041728 A1 24-02-2011	
		WO 2009144544 A1 03-12-2009	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/052452

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08K5/092 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 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	FR 2 651 003 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 22 février 1991 (1991-02-22) le document en entier -----	1-17
X	WO 96/16128 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 30 mai 1996 (1996-05-30) le document en entier -----	1-17
X	FR 2 930 253 A1 (TOTAL FRANCE SA [FR]) 23 octobre 2009 (2009-10-23) exemple 5 -----	1-17



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

12/01/2018

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/FR2017/052452

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2651003	A1	22-02-1991	AT	115991 T	15-01-1995
			AU	635061 B2	11-03-1993
			DE	69015287 D1	02-02-1995
			DE	69015287 T2	18-05-1995
			DK	0416682 T3	20-02-1995
			EP	0416682 A1	13-03-1991
			ES	2065472 T3	16-02-1995
			FR	2651003 A1	22-02-1991
			IE	902989 A1	27-02-1991
			NZ	234953 A	23-12-1991
			ZA	9006535 B	29-05-1991

WO 9616128	A1	30-05-1996	AT	171201 T	15-10-1998
			AU	694818 B2	30-07-1998
			DE	69504865 D1	22-10-1998
			DE	69504865 T2	18-03-1999
			DK	0793691 T3	15-02-1999
			EP	0793691 A1	10-09-1997
			ES	2122698 T3	16-12-1998
			HU	217093 B	29-11-1999
			JP	H10509193 A	08-09-1998
			NZ	296121 A	28-07-1998
			US	5665153 A	09-09-1997
WO	9616128 A1	30-05-1996			

FR 2930253	A1	23-10-2009	EP	2276803 A1	26-01-2011
			FR	2930253 A1	23-10-2009
			US	2011041728 A1	24-02-2011
			WO	2009144544 A1	03-12-2009
