



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006326A5

NUMERO DE DEPOT : 08800369

Classif. Internat. : C08L

Date de délivrance le : 26 Juillet 1994

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 30 Mars 1988 à 14H25 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : B P FRANCE, Société Anonyme
Quai Paul Doumer 10, F-92412 COURBEVOIE Cedex(FRANCE)

représenté(e)(s) par : OVERATH Philippe, CABINET BEDE, Place de l'Alma, 3 - B 1200 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PREPARATION D'UN LIANT A BASE DE BITUME ET DE POLYMERES.

INVENTEUR(S) : Lesage Jean, rue Georges Sand 31, F-95170 Deuil-la-Barre (FR)

PRIORITE(S) 02.04.87 FR FRA 8704654

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 26 Juillet 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur

DESCRIPTION

Procédé de préparation d'un liant à base de bitume et de polymères.

L'invention a pour objet un procédé de préparation de compositions à base de bitume et de polymères destinées notamment à être utilisées comme revêtements routier ou d'étanchéité.

5 Il est connu que les polybutènes tels que le polybutylène et le polyisobutylène sont compatibles avec des polyéthylènes, les cires de polyéthylène, les polyisobutylènes tels que ceux vendus sous la
10 dénomination VISTANEX, les caoutchoucs butyle, les caoutchoucs régénérés, les copolymères butadiène-styrène (GRS), les résines de pétrole telles que les résines diéniques.

La demanderesse a découvert qu'en associant un polybutène avec un copolymère d'éthylène et d'acétate de
15 vinyle et en introduisant ce mélange préparé au préalable, dans du bitume, il était possible de renforcer de façon surprenante les propriétés de consistance et de ramollissement du liant bitumineux.

L'invention a donc pour objet un procédé de
20 préparation d'un mélange bitume-polymère comportant,

dans une première étape, la préparation d'un additif unique à base de polybutène et d'un copolymère éthylène/acétate de vinyle et l'addition de cet additif au bitume. Ce procédé est particulièrement avantageux
5 puisqu'il suffit d'un simple mélange, par exemple dans un mélangeur statique, de l'additif avec le bitume, alors que l'addition du copolymère éthylène/acétate de vinyle ou du polybutène de façon séparée nécessite un malaxage de plusieurs heures à l'aide d'un malaxeur à
10 palettes qui conduit à une moindre homogénéité des propriétés du mélange bitume/additif à base de polybutène et du copolymère éthylène/acétate de vinyle.

Un autre objet de l'invention est constitué par l'additif ainsi préparé.

15 L'invention a également pour objet la réalisation de revêtements ou d'étanchéités mettant en oeuvre le produit ainsi obtenu.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui
20 suivent.

Le procédé conforme à l'invention consiste essentiellement à additionner à un bitume, un mélange, préparé au préalable, comprenant un copolymère éthylène/acétate de vinyle et un polyisobutylène ayant un poids
25 moléculaire compris entre 400 et 1000.

La composition comprenant le mélange du copolymère éthylène/acétate de vinyle et de polyisobutylène constitue un autre objet de l'invention. Celle-ci est préparée de préférence par
30 adjonction progressive de granulés de copolymère éthylène/acétate de vinyle dans un polyisobutylène liquide à une température légèrement supérieure à la température de dissolution du copolymère éthylène/acétate de vinyle par malaxage dans un malaxeur
35 à palettes lentes ou injection à la pompe et brassage.

Le copolymère éthylène/acétate de vinyle est de préférence un copolymère comportant 5 à 45% en poids d'unités acétate de vinyle et de préférence une proportion inférieure à 20% et un indice de fluidité compris entre 0,1 et 600 et de préférence compris entre 100 et 200. Le polyisobutylène a de préférence un poids moléculaire inférieur à 1000 et supérieur à 400. Le mélange de polymères est effectué dans des rapports polyisobutylène/éthylène-acétate de vinyle compris entre 90/10 et 50/50 et de préférence de l'ordre de 80/20.

Le bitume est de préférence un bitume routier soufflé ou direct, bien connu dans l'état de la technique.

La composition à base du mélange de polymères est additionnée à ce bitume de préférence dans des proportions de 1 à 35% par rapport au poids total de la composition et de préférence dans des proportions de 5 à 30%.

La demanderesse a constaté qu'il était possible de préparer directement sur le chantier un liant bitumineux par mélange de la composition à base de polymères telle que définie ci-dessus et de bitume dans des temps inférieurs à 1/4 d'heure avec par exemple un malaxeur à palettes ou de façon quasi immédiate avec un mélangeur statique.

La demanderesse a constaté que l'addition de la composition contenant le mélange de polymères telle que définie ci-dessus, permet d'obtenir un effet de synergie grâce à l'augmentation du point de ramollissement et parallèlement à l'abaissement du point de fragilité à froid. C'est ainsi que, grâce à l'association, il est possible d'améliorer l'intervalle de plasticité et l'indice de pénétration. Ceci est particulièrement surprenant compte tenu des propriétés des polymères isolés.

Un autre avantage de l'invention est que la composition à base du mélange de polymères destinée à être additionnée au bitume peut être stockée sans problème dans une longue durée sans dégradation et en conservant la viscosité de départ.

Les revêtements routiers ainsi réalisés se comportent particulièrement bien par forte chaleur, la demanderesse a en effet constaté que le liant garde une consistance et une viscosité suffisantes pour prévenir toute déformation irréversible par fluage du revêtement, notamment sous l'action du trafic lourd.

Par ailleurs, par temps froid, le liant ainsi appliqué présente une résistance à la fissuration au froid qui permet au revêtement de supporter des contraintes hivernales telles que l'utilisation de pneus à crampons. Les liants bitumineux ainsi préparés possèdent par ailleurs des propriétés d'élasticité, de ténacité, d'adhésivité aux granulats remarquables.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE 1

On mélange 23 parties d'un copolymère éthylène/acétate de vinyle ayant une teneur en acétate de vinyle de 18% et d'indice de fluidité de 140 et 77 parties d'un polyisobutylène ayant une masse moléculaire de 900 à la température de 140°C dans un malaxeur à palettes, le copolymère éthylène/acétate de vinyle étant introduit sous forme de granulés. Avec 3 kgs de polymères à 300 t/min, la fusion des granulés d'éthylène/acétate de vinyle dans le polyisobutylène est obtenue en moins de 1/4 d'heure.

Le maintien de ce mélange de polymères pendant 15 jours à une température de 135°C montre une parfaite

stabilité et une conservation de la viscosité de départ. On ne note aucune décantation.

On additionne ce mélange à du bitume routier (40/50) dans des proportions de 30% du mélange de polymères par rapport au poids total de la composition. Le mélange polymères/bitume est réalisé en moins de 1/4 d'heure grâce au malaxeur à palettes.

EXEMPLE 2 (comparatif)

10

2% de copolymère éthylène/acétate de vinyle à 18% d'acétate de vinyle et d'indice de fluidité 140 sont additionnés à un bitume de grade 40/50 (pénétrabilité 41, point de ramollissement 56, point Fraass -9°C, indice de pénétration +0,46). On amène le point de ramollissement à 60,5°C, l'indice de pénétration à +0,85 sans modifier le point Fraass. L'intervalle de plasticité est passé de 65 à 69,5°C.

En additionnant 5% de polyisobutylène de masse moléculaire 900 au même bitume, cela ne modifie pas le point de ramollissement, abaisse le point Fraass à -16°C et porte l'indice de pénétration à +0,5 et l'intervalle de plasticité à 72°C.

En additionnant au même bitume une composition telle que définie dans l'exemple 1 à base du copolymère éthylène/acétate de vinyle et polyisobutylène, de 28% de copolymère éthylène/acétate de vinyle et de 72% de polyisobutylène, cette composition étant additionnée à raison de 7% dans la composition de bitume, on porte le point de ramollissement à 58°C, le point Fraass à -17°C, l'indice de pénétration à +1,2 et l'intervalle de plasticité à 75°C.

L'addition de la composition permet donc d'améliorer le liant bitumineux sur l'ensemble de ces propriétés sans en augmenter les contraintes

d'utilisation.

EXEMPLE 3

5 On prépare une formulation contenant 10 parties de polyisobutylène ayant une masse moléculaire de 900 et 3 parties du copolymère éthylène/acétate de vinyle ayant une teneur en acétate de vinyle de 18% et un indice de fluidité de 140 et on l'introduit dans 87 parties de bitume 40/50 tel que défini ci-dessus.

10 On constate les viscosités suivantes :
à 140°C : 722mPa.s, à 160°C : 297mPa.s; à 180°C : 142mPa.s; alors que le bitume de base a les viscosités suivantes :

à 140°C : 600mPa.s, à 160°C : 263mPa.s, à 180°C : 142 mPa.s.

15 On constate que l'association conforme à l'invention permet d'augmenter légèrement la viscosité à chaud et améliore également la maniabilité de l'enrobé. Ceci est constaté à l'essai de presse à cisaillement giratoire du Laboratoire des Ponts et Chaussées, sur un
20 enrobé 0/14 discontinu de formule :

10/14 porphyre : 26%

6/10 porphyre : 31%

0/2 porphyre : 39%

fines calcaires : 4%

25 teneur en liant : 7,7 ppc (parties en poids pour cent parties de granulats).

L'enrobé 0/14 avec le liant polymère conforme à l'invention atteint :

89,5 de compacité à 10 girations

30 92,0 de compacité à 20 girations

95,0 de compacité à 50 girations.

Le liant ainsi préparé présente par ailleurs des caractéristiques de résistance à l'essai de fatigue et de tenue au désenrobage par l'eau ou adhésivité

également améliorées.

On effectue un essai de fatigue, suivant la méthode du LCPC (Laboratoire Central des Ponts et Chaussées) en flexion sinusoïdale à déformation constante d'éprouvettes trapézoïdales, obtenu à partir de plaques d'enrobés fabriquées et compactées suivant les procédés des Laboratoires des Ponts et Chaussées, sur les enrobés de formule suivante :

5	6/10	La Noubleau	33%
10	2/6,3	La Noubleau	24%
	0/2	La Noubleau	40,7%
	Filler calcaire		2,3%
	Liant		5,75 ppc.

On obtient les chiffres suivants à la fréquence de 25 Hertz et à 10°C :

à 10^6 cycles, la déformation relative est de :
 $1,40 \cdot 10^{-4}$ pour l'enrobé de référence (liant 40/50), mais de $2,20 \cdot 10^{-4}$ pour l'enrobé avec le liant bitume-polymère défini ci-dessus.

à 10^5 cycles, la déformation relative est de :
 $2 \cdot 10^{-4}$ pour l'enrobé de référence; et de
 $3 \cdot 10^{-4}$ pour l'enrobé avec le liant bitume-polymère.

On constate donc une déformation admissible plus importante pour un même temps d'essai de fatigue pour l'enrobé comportant le liant polymère conforme à l'invention. A l'essai de désenrobage à l'eau, cette propriété est mise en évidence par le rapport des résistances à 18°C dans l'essai de compression simple DURIEZ (ou LCPC) avec conservation en immersion dans l'eau pendant 7 jours par rapport à la concentration à sec également pendant 7 jours.

En prenant la formule d'enrobés suivante :

35	10/14	La Noubleau	69%
	0/2	La Noubleau	27,5%

Filler calcaire	3,5%
Teneur en liant	5,5 ppc

le rapport des résistances est de 0,88 pour l'enrobé de référence en 40/50 contre 0,96 pour l'enrobé avec le liant bitume-polymère tel que défini ci-dessus.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un liant à base de bitume et de polymères, caractérisé par le fait que l'on additionne à un bitume, un mélange préparé au préalable, 5 comprenant un copolymère éthylène/acétate de vinyle et un polyisobutylène ayant un poids moléculaire supérieur à 400 et inférieur à 1000.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le copolymère 10 éthylène/acétate de vinyle est un copolymère comportant 5 à 45% en poids d'unité d'acétate de vinyle et un indice de fluidité compris entre 0,1 et 600.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le mélange de polymères est 15 effectué dans des rapports polyisobutylène/éthylène-acétate de vinyle compris entre 90/10 et 50/50.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on additionne la composition comprenant le copolymère 20 acétate de vinyle/éthylène et le polyisobutylène dans des proportions de 1 à 35% par rapport au poids total de la composition.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on 25 prépare le liant bitume-polymères directement sur le chantier par mélange de la composition à base de polymères et de bitume dans des temps inférieurs à 1/4 d'heure.

6. Composition destinée à être utilisée dans 30 le procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait qu'elle est préparée par adjonction progressive de granulés de copolymères éthylène/acétate de vinyle dans un polyisobutylène à une température légèrement

supérieure à la température de dissolution du copolymère éthylène/acétate de vinyle dans le polyisobutylène liquide par malaxage.

- 5 7. Procédé de réalisation de revêtement routier, caractérisé par le fait que l'on additionne tout juste avant l'emploi une composition contenant un mélange de copolymères éthylène/acétate de vinyle et de polyisobutylène d'un poids moléculaire compris entre 400 et 1000 à un bitume et qu'après mélange complet, on
- 10 applique ladite composition comme un revêtement routier.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numéro de la demande
nationale

BE 8800369
BO 4129

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y	FR-A-1 475 531 (BASF) * Résumé, points 1 et 2; page 6, exemple 10; page 4, colonne de gauche, lignes 18-22 * ---	1-3	C 08 L 95/00
Y	FR-A-1 342 466 (HOECHST) * Résumé * ---	1-3	
A	FR-A-2 130 121 (CHEMISCHE WERKE HULS) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 08 L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11-08-1993		GIRARD Y A	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8800369
BO 4129

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 30/08/93

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A- 1475531		BE-A- 679513	14-10-66
		CH-A- 461793	
		DE-B- 1301141	
		GB-A- 1137545	
		NL-A- 6604929	17-10-66
		US-A- 3414533	

FR-A- 1342466		DE-B- 1231896	

FR-A- 2130121	03-11-72	DE-A,B,C 2112959	21-09-72
		GB-A- 1378961	02-01-75
