

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 873 708**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **04 08479**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 08 L 95/00 (2006.01), E 01 C 7/24, 7/26, C 04 B 26/  
26, 24/38

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30.07.04.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 03.02.06 Bulletin 06/05.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : TOTAL FRANCE Société anonyme —  
FR.

⑦2 Inventeur(s) : MARIOTTI SOPHIE et HERAULT  
JOEL.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

⑤4 PROCÉDE DE PREPARATION D'UN REVETEMENT ROUTIER A FROID.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de prépa-  
ration d'une association bitume granulat à froid  
comprenant:

l'utilisation d'au moins une émulsion (EB) de bitume  
dans une phase aqueuse, ladite émulsion comprenant en  
outre au moins un agent tensioactif non ionique (TA) de type  
alkylpolyglycoside.

Cette association bitume/granulat peut conduire à divers  
revêtements routiers, dont des enduits superficiels ou des  
enrobés bitumineux à froid au sens large. L'invention con-  
cerne également l'utilisation d'un tel agent tensioactif pour  
la préparation d'une émulsion bitumineuse. L'invention a  
également trait à une émulsion bitumineuse.

FR 2 873 708 - A1



## PROCEDE DE PREPARATION D'UN REVETEMENT ROUTIER A FROID

La présente invention concerne la préparation et la fabrication de revêtements routiers à froid, utilisables notamment dans l'industrie routière, par mise en œuvre d'une émulsion de bitume associée à des granulats. L'invention concerne également une nouvelle émulsion bitumineuse comprenant au moins un agent tensioactif non-ionique de type alkylpolyglycoside ainsi que l'association bitume/granat(s), sous la forme notamment d'enrobés bitumineux, contenant ledit type d'émulsion.

10

Le bitume est un produit lourd pouvant provenir de différentes origines. Il peut notamment être obtenu à partir de la fraction la plus visqueuse produite lors de la distillation directe de pétrole brut. La composition du bitume est variable et dépend de l'origine du pétrole brut. Les bitumes comprennent essentiellement des huiles saturées, des huiles aromatiques, des résines, appelées maltènes, et des asphaltènes. Pour plus d'informations à cet égard, on peut utilement se reporter par exemple au brevet européen EP-B-0 246 956.

Le bitume est utilisé dans de nombreuses applications routières et/ou industrielles. Ainsi, pour les applications routières, on utilise notamment des enrobés bitumineux comme matériaux pour la construction et l'entretien des corps de chaussée et de leur revêtement, ainsi que pour la réalisation de tous travaux de voirie. Les enrobés bitumineux comprennent au moins un liant bitumineux et des granulats.

Cependant, du fait de la viscosité élevée du bitume à température ambiante, sa mise en œuvre est problématique. Plusieurs techniques visant à diminuer la viscosité du bitume ont été développées, afin de résoudre ce problème.

On classe ainsi les enrobés bitumineux en deux catégories : les enrobés à chaud et les enrobés à froid.

Dans le cas des enrobés à chaud, le bitume est porté à une température élevée, supérieure à 160°C, ce qui permet de diminuer sa viscosité. Cependant, ces techniques sont fortement consommatrices d'énergie (stockage, transport des bitumes). Elles entraînent en outre une manutention difficile qui oblige à contrôler les différentes étapes pour faciliter les conditions d'application du bitume chaud, porté à des températures élevées.

Les enrobés à froid sont réalisés par la mise en émulsion d'un bitume en phase aqueuse, à l'aide d'un agent tensioactif, par apport d'énergie mécanique nécessaire à la dispersion du liant en gouttelettes dans l'eau, puis par malaxage avec les granulats, à des températures plus faibles, de l'ordre de 60°C.

La réalisation d'enrobés à froid fait intervenir plusieurs phénomènes physiques qui conditionnent la bonne adhésion du bitume aux granulats et la stabilité et la cohésion de

l'enrobé. Il est essentiel de pouvoir les contrôler, pour conserver à l'enrobé et à l'émulsion une maniabilité compatible avec leur mise en œuvre, notamment pendant le stockage et le transport et pour maintenir les caractéristiques routières des enrobés (résistance mécanique, résistance aux conditions climatiques). L'un des phénomènes physiques considérés est le mouillage des granulats par l'émulsion bitumineuse.

Il a ainsi été proposé d'utiliser divers types de molécules tensioactives, chacune ayant une fonction particulière au cours du procédé de préparation d'un enrobé bitumineux. Il existe de nombreuses solutions commerciales d'émulsions bitumineuses pour applications routières et/ou industrielles, réalisées par exemple à l'aide d'un ou de plusieurs tensioactifs, notamment azotés.

Lors de la rupture de l'émulsion, les phases aqueuses et bitumineuses se séparent, du fait de la coalescence des gouttelettes de bitume. Une partie de l'eau utilisée pour la préparation de l'émulsion et de l'enrobé bitumineux devient donc libre.

La demanderesse s'est fixée pour objectif de proposer un nouveau procédé de préparation d'une association bitume/granat à froid à l'aide d'une émulsion bitumineuse, pour les applications routières, tout en conservant les caractéristiques mécaniques, de résistance aux contraintes thermiques (froid, chaleur), de maniabilité et de maîtrise lors de l'application, atteintes à ce jour.

En particulier, un objectif de l'invention est de fournir un nouveau procédé de préparation d'une association bitume/granat à froid à l'aide d'une émulsion bitumineuse dont les conditions d'applications sont facilitées par rapport aux solutions déjà connues.

Un objectif supplémentaire est de proposer un nouveau procédé de préparation d'un enrobé bitumineux, à l'aide d'une émulsion bitumineuse, pour les applications routières, tout en conservant les caractéristiques mécaniques, de résistance aux contraintes thermiques, de maniabilité et de maîtrise lors de l'application, atteintes à ce jour.

Par ailleurs, lors de la rupture de l'émulsion, une partie de l'agent d'émulsion pourrait se retrouver libre dans l'eau de rupture, laquelle est susceptible de s'écouler. Ainsi, un autre objectif de l'invention est de proposer, pour la préparation d'une émulsion bitumineuse comprise dans une association bitume/granat, l'utilisation d'agents tensioactifs dont l'impact sur l'environnement est réduit (en particulier non étiqueté R50 ni R53 selon la réglementation en vigueur).

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention, qui concerne en premier lieu un procédé de préparation d'une association bitume/granat à froid comprenant :

- l'utilisation d'au moins une émulsion (**EB**) de bitume dans une phase aqueuse, ladite émulsion comprenant au moins un agent tensioactif (**TA**) de type alkylpolyglycoside,

- la mise en contact de ladite émulsion avec des granulats (**G**).

Dans le cadre de l'invention, on entend par "émulsion" une composition d'au moins deux phases liquides comprenant une phase aqueuse -ou phase de dispersion- continue  
5 liquide et au moins une phase liquide dispersée sous forme de gouttelettes dans la phase de dispersion. Une émulsion bitumineuse comprend, par exemple, une phase aqueuse et des gouttelettes ou globules de bitumes, dispersées dans la phase aqueuse. Il s'agit alors d'une émulsion de type huile-dans-l'eau.

10 Une association bitume/granulat à froid peut servir de base à l'élaboration de divers revêtements routiers : couche de roulement, couche de liaison et couche de base. Une couche de roulement est un revêtement routier superficiel de la structure de la chaussée, sur lequel s'exercent directement les agressions du trafic et du climat. On distingue parmi  
15 les couches de roulement, les enduits superficiels, les enrobés à froid et les enrobés coulés à froid, qui résultent de la mise en œuvre de techniques différentes connues de l'homme du métier. Une couche de liaison est un revêtement routier, situé dans la structure de la chaussée à une position intermédiaire entre une couche de roulement et une couche de base. Une couche de base est un revêtement routier qui constitue une assise de la chaussée. Une couche de liaison et une couche de base peuvent être constituées par exemple d'un  
20 enrobé à froid ou d'une grave-émulsion.

Dans le cadre de l'invention, on désigne indifféremment par "enrobé à froid" ou par "enrobé bitumineux à froid", un enrobé bitumineux à froid au sens strict (BBDF), un enrobé bitumineux coulé à froid (ECF) et une grave-émulsion (pouvant notamment être  
25 fabriquée à température ambiante? dans une centrale de malaxage fixe ou mobile? et répandue également à température ambiante).

Lors de la préparation des enrobés bitumineux à froid, la mise en contact de l'émulsion bitumineuse et des granulats est réalisée par malaxage ou mélange. Dans le cas des enduits superficiels, la mise en contact de l'émulsion bitumineuse et des granulats est réalisée par épandage de l'émulsion et des granulats puis compactage.  
30

Ainsi, l'invention concerne également un procédé de préparation d'un enrobé bitumineux à froid comprenant :

- l'utilisation d'au moins une émulsion (**EB**) de bitume dans une phase aqueuse, ladite émulsion comprenant en outre au moins un agent tensioactif (**TA**) de type  
35 alkylpolyglycoside,
- le mélange de ladite émulsion à des granulats (**G**).

Pour les besoins de la présente invention, on définit les alkylpolyglycosides de la façon suivante. Ce sont des molécules comprenant une fraction saccharidique de 1 à 10 unités saccharidiques, reliée par une liaison éther à une fraction hydrocarbonée en C6 à C20. La fraction saccharidique possède des propriétés hydrophiles, tandis que la fraction hydrocarbonée possède des propriétés hydrophobes. Les alkylpolyglycosides constituent une famille d'agents tensioactifs non-ioniques particulièrement intéressante pour leurs propriétés et car les matières premières utilisées pour leur fabrication proviennent de la biomasse. Le procédé de fabrication des alkylpolyglycosides est largement décrit dans la littérature scientifique.

En ce qui concerne la fraction saccharidique, on se reportera avantageusement aux recommandations (1996) de l'IUPAC (Internation Union of Pure and Applied Chemistry) relatives à la nomenclature des hydrates de carbone. Selon l'invention, les unités saccharidiques comprennent de 3 (triose) à 7 (heptose) atomes de carbone, de préférence de 5 (pentose) à 6 (hexose) atomes de carbone. Avantageusement, il s'agit d'arabinose, de xylose, de glucose, de mannose, de galactose et/ou de fructose, mais d'autres pentoses et/ou hexoses sont également envisageables. Les unités saccharidiques se trouvent sous forme cyclique hémiacétal (dans le cas d'un aldose) ou hémicétal (dans le cas d'un cétose), de préférence sous forme *furan* (cycle de 5 atomes) et/ou *pyran* (cycle de 6 atomes).

Dans les unités saccharidiques, il est possible de remplacer une fonction alcool -OH par une fonction amine -NH<sub>2</sub> ou par une fonction thiol -SH. Eventuellement, le(s) atome(s) d'hydrogène des fonctions alcool et/ou amine et/ou thiol peuvent être remplacés par un (des) groupe(s) alkyle(s) en C1 à C4.

De préférence, la fraction saccharidique comprend de 1 à 10 unités et mieux encore 1, 2 ou 3 unités jusqu'à 6 unités. Il peut, par exemple, s'agir, outre les pentoses et hexoses cités ci-dessus, de saccharose, de maltose, de lactose, de cellobiose, de tréhalose, de raffinose, de cellotriose et/ou de panose. Les fractions saccharidiques constituées d'unités glucoses sont plus particulièrement préférées. L'agent tensioactif (TA) est alors un alkylpolyglucoside (APG).

La fraction hydrocarbonée est un groupe aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 20 atomes de carbones, et mieux encore, 8, 10, 12, 14 ou 16 atomes de carbone. Avantageusement, la fraction hydrocarbonée dérive d'un alcool gras linéaire saturé, tel que l'alcool caprylique (C8), caprylique (C10), laurylique (C12), myristique (C14), palmitique (C16) ou stéarique (C18).

L'agent tensioactif est présent, de préférence, sous la forme d'un mélange de plusieurs alkylpolyglycosides variables au niveau de la fraction saccharidique et/ou au niveau de la fraction hydrocarbonée. Avantageusement, dans un tel mélange, par exemple

un mélange d'APG, la fraction saccharidique présente un degré de polymérisation moyen de 1 à 5, de préférence de 1 à 3, et mieux encore proche de 1,5.

Dans le mélange d'agents tensioactifs mis en œuvre selon l'invention, la fraction hydrocarbonée comprend de préférence des groupes alkyles linéaires en C8, C10, C12 et/ou C14.

A titre indicatif, le pH d'une solution aqueuse d'un mélange d'alkylpolyglycosides à 10g/L, peut être notamment supérieur à 10 et vaut de préférence de 11 à 13, et mieux encore, de 11,5 à 12,5. On peut ajuster le pH de la solution aqueuse d'alkylpolyglycoside (éventuellement en mélange) en fonction des caractéristiques des alkylpolyglycosides utilisés, pour aboutir à une mise en émulsion du bitume satisfaisante.

Pour la préparation d'une émulsion bitumineuse, l'agent tensioactif (ou le mélange d'agents tensioactifs) est apporté, par exemple, sous la forme d'une solution aqueuse comportant au moins 25% en poids d'agent tensioactif alkylpolyglycoside dans la solution. De préférence, ce pourcentage pondéral est au moins égal à 50% et inférieur à 70% en poids.

Les alkylpolyglycosides, et plus particulièrement les alkylpolyglucosides, sont des produits disponibles commercialement, notamment auprès des sociétés Cognis, Akzo Nobel ou BASF. A titre d'exemples, on citera les agents tensioactifs suivants : GLUCOPON 650 EC (Cognis), GLUCOPON 215 CS (Cognis), AG 6210 (Akzo Nobel), LUTENSOL GD70 (BASF).

Dans le procédé selon l'invention, on utilise préférentiellement comme agent tensioactif un mélange d'alkylpolyglucosides de degré de polymérisation moyen sensiblement égal à 1,5 et dont la fraction hydrocarbonée est en C8 à C10, et/ou en C8 à C14.

Du point de vue de la biodégradabilité, ces agents tensioactifs sont classés « facilement biodégradables » selon la législation allemande en vigueur. De plus, aucun d'entre eux n'est classé R50 ou R53.

Le bitume utilisé est choisi parmi les bitumes naturels, les bitumes de distillation ou les bitumes synthétiques ou leurs mélanges. Ces bitumes peuvent être utilisés purs, fluxés, et/ou modifiés par au moins un polymère. On peut notamment distinguer les bitumes purs, les bitumes fluidifiés, les bitumes fluxés, les bitumes oxydés et les bitumes polymères.

Un bitume naturel est un mélange naturel de bitume et de fines minérales. Un bitume de distillation est obtenu à partir de la fraction la plus visqueuse produite lors de la distillation directe de pétrole brut. D'autres techniques physico-chimiques telles que le désasphaltage au solvant et le soufflage permettent d'obtenir des bitumes synthétiques.

Les bitumes fluxés sont des compositions de bitume(s) obtenues à partir de bitumes purs dont on a abaissé la viscosité par addition de solvants volatils. Traditionnellement, les

bitumes fluxés sont obtenus par mélange, par exemple à 150°C, d'une part, de liant bitumineux, et d'autre part, de fluxant. De manière générale, on connaît les fluxants d'origine pétrolière et les fluxants végétaux.

5 Les bitumes fluidifiés sont obtenus par mélange de liants bitumineux avec des huiles carbochimiques ou pétrolières. Les bitumes fluxés diffèrent des bitumes fluidifiés, en particulier par la courbe de distillation de leurs fluxants, plus étendue vers le haut essentiellement, mais on considérera dans la suite de l'exposé que les termes "fluidifié" et "fluxé" sont synonymes.

10 Les bitumes modifiés sont obtenus en mélangeant à une composition de bitume(s) au moins un composé de type polymère, en vue d'améliorer ses performances mécaniques et thermiques. Pour modifier le bitume, on peut utiliser un polymère choisi notamment parmi :

- les homopolymères et copolymères oléfiniques d'éthylène, propylène, butylène, hexène, 4-méthyl-1-pentène,
- 15 - les élastomères tels que l'éthylène propylène diène monomère (EPDM), l'éthylène propylène monomère (EPM), le polyisobutylène, le polybutadiène, le polyisoprène,
- les élastomères thermoplastiques comme les copolymères statistiques ou séquencés de styrène et de butadiène, linéaire ou en étoile (SBR, SBS) ou de styrène et d'isoprène (SIS), éventuellement réticulés,
- 20 - le poly(chlorure de vinyle),
- les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, et
- leurs mélanges.

25 Les granulats utilisés sont des granulats routiers, répondant aux normes pertinentes : NF EN 13043 "Granulats pour mélanges hydrocarbonés et pour enduits superficiels utilisés dans la construction des chaussées, aéroports et autres zones de circulation" en Europe, ASTM C33 "Standard specification for concrete Aggregates" aux Etats-Unis d'Amérique.

30 On distingue diverses qualités de granulats, par exemple en fonction de la taille des grains, de leur acidité au sens pétrographique, c'est-à-dire de leur teneur en silice, ou encore de la présence d'une phase vitreuse ou non. Des granulats représentatifs et leur acidité pétrographique sont listés dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 – Exemples de granulats routiers

	Nature pétrographique	Acidité pétrographique <sup>(1)</sup>
<b>G1</b>	Quartzite	TS
<b>G2</b>	Calcaire	UB
<b>G3</b>	Diorite	B
<b>G4</b>	Basalte	B
<b>G5</b>	Rhyolite	A
<b>G6</b>	Amphibolite	B
<b>G7</b>	Gneiss	A
<b>G8</b>	Granite	A

<sup>(1)</sup> TS granulats très siliceux ; A granulats silicatés acides > 65 % SiO<sub>2</sub> ; I granulats silicatés intermédiaires SiO<sub>2</sub> entre 52 et 65 % ; B granulats silicatés basiques SiO<sub>2</sub> entre 42 et 52 % ; UB granulats calcaire ultrabasique SiO<sub>2</sub> < 42 %.

5

Selon l'invention, pour préparer une association bitume/granat à froid, par exemple un enrobé bitumineux à froid, on commence par préparer une émulsion (**EB**) de bitume dans une phase aqueuse, en utilisant un agent tensioactif (**TA**) pour faciliter la mise en émulsion du bitume. On aboutit à une émulsion de type huile-dans-l'eau. Puis on met en contact des granulats (**G**) de préférence humides et ladite émulsion bitumineuse, pour obtenir l'association bitume/granat recherchée. La mise en contact de l'émulsion bitumineuse et des granulats peut être réalisée par malaxage ou mélange, épandage et compactage.

10

15

L'émulsion bitumineuse (**EB**) est préparée de la façon suivante : on dissout au moins un agent tensioactif (**TA**) dans une phase aqueuse, puis on ajoute le bitume à la phase aqueuse et on réalise la dispersion du bitume par apport d'énergie mécanique, par exemple dans un moulin colloïdal ou une turbine.

20

Préalablement à l'incorporation de bitume, et notamment pendant la dissolution de l'agent tensioactif dans la phase aqueuse, on chauffe la phase aqueuse à une température comprise entre 20 et 120°C, de préférence entre 40 et 80°C et mieux encore entre 55 et 65°. Avantageusement, la température est choisie sensiblement égale à 60°C.

25

Selon l'invention, l'émulsion bitumineuse (**EB**) comprend de 20 à 50 parties en poids d'eau pour 100 parties en poids d'émulsion bitumineuse. L'agent tensioactif (**TA**) est utilisé en une quantité de 0,1 à 2,0 % en poids par rapport à la quantité d'émulsion, de préférence en une quantité de 1,0 à 1,5 % en poids.

En d'autres termes, une émulsion bitumineuse (**EB**) présente, de préférence, la composition suivante :

- au moins un bitume, de 50 à 80 % en poids de l'émulsion, de préférence de 50 à 65 % en poids,
- 5 – au moins un agent tensioactif (**TA**) de formule générale (**I**), de 0,1 à 2 % en poids de l'émulsion, de préférence de 1,0 à 1,5 % en poids,
- éventuellement d'autres adjuvants (polymère(s), agent tensioactif, fluxant...), de 0 à 10 % en poids de l'émulsion,
- de l'eau en quantité suffisante pour compléter à 100 % en poids.

10 De préférence, le bitume destiné à être incorporé dans la phase aqueuse, est porté à une température comprise entre 80 et 200°C, de préférence comprise entre 100 et 150°C et plus préférentiellement encore, entre 135 et 145°C. Selon une mise en œuvre particulière, la température est sélectionnée proche de 140°C.

On obtient ainsi une émulsion bitumineuse (**EB**) stable au cours du temps, comme  
15 cela peut être mesuré conformément à la norme NF EN 12850. Sa teneur en bitume, est comprise entre 50 et 65 % en poids, de préférence entre 57 et 62 % en poids.

L'émulsion bitumineuse (**EB**) peut être préparée dans une usine d'enrobage, au moment de la préparation de l'enrobé bitumineux, ou bien être préparée et stockée avant utilisation puis transportée, par camion citerne par exemple, en fonction des besoins.

20 L'association bitume/granulat peut être préparée de diverses façons. Pour préparer un enduit superficiel, on épand une couche de granulat puis une couche d'émulsion bitumineuse, et on compacte l'ensemble. L'homme du métier pourra préparer d'autres types d'enduits superficiels, par exemple en multipliant le nombre de couches, en  
25 modifiant l'ordre d'épandage des couches de granulats et d'émulsion bitumineuse, selon des techniques connues par ailleurs. En ce qui concerne les enrobés bitumineux à froid, on les prépare en malaxant (ou mélangeant) des granulats préalablement humidifiés et l'émulsion bitumineuse, à l'aide d'un malaxeur approprié. Ce mode de préparation couvre les enrobés coulés à froid et les enrobés à froid.

30 Avantageusement, l'association bitume/granulat, par exemple un enrobé bitumineux, comprend, avant rupture, 4 à 20 parties en poids d'émulsion bitumineuse pour 100 parties en poids de granulats.

Préalablement à la mise en contact de ladite émulsion et desdits granulats, par exemple par malaxage, on peut avantageusement procéder au traitement des granulats par  
35 un agent de traitement de surface apte à former notamment un film lipophile à la surface des granulats.

L'agent de traitement de surface s'adsorbe sur les granulats et forme de préférence une monocouche, ce qui permet en particulier de s'affranchir de la nature chimique des granulats lors de la préparation de l'enrobé. Les caractéristiques de rupture de l'émulsion et de cohésion de l'enrobé peuvent ainsi être mieux contrôlées. L'agent de traitement de surface est utilisé en phase liquide, de préférence aqueuse, lors du mouillage des granulats. Il est constitué de préférence, de composés aminoacides (polyalkylamphopolycarboxyglycinate, notamment des suif-amphopolycarboxyglycinates) ou alkylamines (alkylsuifpolypropylènepolyamine), de composés "water repellent", ou de composés tensioactifs macromoléculaires (polyoxyéthylènepolyalkylétherphosphate, tel que du polyoxyéthylène oléyl étherphosphate).

Puis on peut introduire un agent de coalescence, avant ou après ladite mise en contact, afin de contrôler la rupture de l'émulsion.

L'ajout dans l'émulsion d'un agent de coalescence favorise la rupture de l'émulsion ce qui entraîne l'agglomération des globules de bitume en amas, sur les granulats. L'agent de coalescence est introduit dans l'émulsion bitumineuse, en phase aqueuse. Il est composé par exemple d'amines éthoxylées et propyloxylées en C<sub>12</sub> à C<sub>14</sub>, d'alcools éthoxylés et propyloxylés en C<sub>8</sub> à C<sub>12</sub>, de polyacrylate de sodium, de composés glycoliques ou de composés antimousse tels que les huiles minérales en C<sub>20</sub> à C<sub>30</sub> avec des sites silicones éthoxylés ou des mélanges d'huiles silicones et de silice.

De préférence, l'agent de coalescence est introduit au taux d'au moins 0,03% en poids par rapport aux granulats, immédiatement avant leur mélange avec l'émulsion. Cet agent de coalescence est introduit dans l'émulsion bitumineuse, de préférence en phase aqueuse.

D'autres adjuvants peuvent également être prévus, en fonction des propriétés recherchées pour l'enrobé bitumineux. De tels adjuvants sont connus de l'homme du métier. Il s'agit par exemple de tensioactifs supplémentaires, de pigments, de colorants, d'agents de rupture, de fluxants, de polymères, de sels etc.

Après la mise en contact de l'émulsion bitumineuse et des granulats, ou de façon simultanée, on fait en sorte que la rupture de l'émulsion bitumineuse ait lieu, de sorte que les globules ou gouttelettes de bitumes adhèrent aux granulats. Dans le cas des enrobés bitumineux à froid au sens strict et des enduits superficiels, la rupture a lieu lors du compactage du revêtement routier que l'on prépare. Dans le cas des enrobés bitumineux coulés à froid, la rupture de l'émulsion bitumineuse se déroule lors de l'épandage.

Selon un autre de ses aspects, l'invention est relative à l'utilisation d'au moins un agent tensioactif non ionique (TA) du type alkylpolyglycoside pour la préparation d'une émulsion bitumineuse.

L'invention concerne par ailleurs l'utilisation, à titre d'enduit superficiel ou d'enrobé bitumineux, pour une application à froid, d'une association bitume/granulat, telle que définie ci-dessus en tant que telle et en tant que produit obtenu pour la mise en œuvre du procédé de préparation, conformément à l'invention.

5 L'invention concerne en outre une association bitume/granulat, comprenant une émulsion bitumineuse (**EB**) préparée en utilisant en agent tensioactif non ionique (**TA**) de type alkylpolyglycoside. Ladite association bitume/granulat est e.g un enduit superficiel ou un enrobé bitumineux à froid.

10 L'invention a également trait à un revêtement routier comprenant au moins une couche à base d'une association bitume/granulat définie ci-dessus, en particulier un enduit superficiel, un enrobé bitumineux à froid, un enrobé bitumineux coulé à froid ou une grave-émulsion.

15 Enfin, l'invention est relative à une émulsion bitumineuse (**EB**) comprenant de l'eau comme phase de dispersion, au moins un bitume, par exemple, comme phase dispersée, et au moins un agent tensioactif non ionique (**TA**) de type alkylpolyglycoside. Plus particulièrement, ledit agent tensioactif comprend une fraction saccharidique de 1 à 10 unités saccharidiques, reliée par une liaison éther à une fraction hydrocarbonée aliphatique en C6 à C20, ainsi qu'il a été décrit précédemment. Il peut s'agir d'un mélange de  
20 plusieurs types d'alkylpolyglucosides, le mélange étant apporté sous la forme d'une solution aqueuse.

De préférence, ledit agent tensioactif est de type alkylpolyglucoside et comprend une fraction saccharidique de 1 à 6 unités glucose, reliée à une fraction hydrocarbonée aliphatique linéaire en C8 à C16.

25 Avantagementement ledit agent tensioactif se présente sous la forme d'un mélange d'alkylpolyglucosides dont la fraction saccharidique présente un degré de polymérisation moyen de 1 à 5, de préférence de 1 à 3, et dont la fraction hydrocarbonée comprend des groupes alkyles linéaires en C8, C10, C12 et/ou C14.

30 L'invention va maintenant être illustrée par les exemples suivants, qui n'ont pas vocation à en limiter la portée.

## EXEMPLES DE PREPARATION D'ENROBES A FROID

### *Produits mis en oeuvre*

Les agents tensioactifs sont les agents **TA1** et **TA 2**, identifiés dans le tableau 2 ci-après. Le bitume utilisé est de type TOTAL 50/70 ED.

Les granulats sont de type silico-calcaire Meilleraie (diorite porphyrique de nature siliceuse, pouvant être assimilée à un mélange SiO<sub>2</sub>/CaO 60/40 % en poids), de granulométrie 0/10. Il s'agit d'un granulats de type **G3** (voir tableau 2).

Les agents de traitement de surface, notamment les hydrophobants, utilisés sont un copolymère styrène-maléimide (**H**). L'agent de coalescence utilisé est un mélange d'amines grasses et d'amidoamines (STABIRAM<sup>®</sup> CM 506, CECA) (**C1**) ou une solution de chlorure de calcium (**C2**).

Tableau 2

	Chaîne grasse	pH <sup>(1)</sup>	Viscosité <sup>(2)</sup> (mPa.s)	Densité <sup>(3)</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	%MA <sup>(4)</sup>	DP <sup>(5)</sup>
<b>TA 1 (COGNIS)</b> GLUCOPON <sup>®</sup> 650 EC	C8-C14	11,5-12,5	(40°C) 500-1500	(40°C) 1,13-1,14	50-53	1,5
<b>TA 2 (COGNIS)</b> GLUCOPON <sup>®</sup> 215 CS	C8-C10	11,5-12,5	(20°C) 1500-3000 (40°C) 600-1200	(40°C) 1,07-1,08	62-65	1,5

15 <sup>(1)</sup> pH : solution aqueuse à 10g/L

<sup>(2)</sup> Viscosité : DIN53015 (Höppler)

<sup>(3)</sup> Densité : DIN51757

<sup>(4)</sup> %MA : % en poids de matière active dans la solution aqueuse. Le contenu en eau est égal au complément à 100%

20 <sup>(5)</sup> DP : Degré de polymérisation moyen de la fraction oligosaccharidique

### *Préparation des émulsions bitumineuses*

On prépare des émulsions bitumineuses comprenant 60 % en poids de bitume rapport à l'émulsion (soit 600 kg de bitume par tonne d'émulsion) et l'agent tensioactif dissous dans de l'eau, selon les doses indiquées dans le tableau 3. La solution d'agent tensioactif est portée à 60 °C avant d'y introduire le bitume chauffé à une température proche de 140 °C. La mise en émulsion est réalisée dans un moulin colloïdal.

**Tableau 3 – Préparation d'émulsions bitumineuses**

<b>Emulsion</b>	<b>Agent tensioactif</b>	<b>Dose d'agent tensioactif dans l'émulsion (kg/t)</b>	<b>Mise en émulsion</b>
<b>1</b>	<b>TA 1</b>	15	OK
<b>2</b>	<b>TA 1</b>	15	OK
<b>3</b>	<b>TA 2</b>	15	OK
<b>4</b>	<b>TA 2</b>	15	OK

Diverses caractéristiques des émulsions bitumineuses sont mesurées et reportées dans le tableau 4 :

- 5 – dépôt sur tamis de 630  $\mu\text{m}$ , mesuré selon la norme NFT 66 016. On fait passer pour cela une certaine quantité d'émulsion sur un tamis de 630  $\mu\text{m}$  et on recueille les particules qui ne passent pas à travers le tamis. Cela donne une indication de la qualité de l'émulsion : plus la teneur en particules est faible plus l'émulsion est fine ;
- teneur en bitume de l'émulsion ;
- 10 – stabilité de l'émulsion, mesurée selon la norme NF EN 12847 "Stabilité au stockage des émulsions de bitume à 7 jours". Le but de cette mesure est de connaître la teneur en bitume en haut et en bas d'une éprouvette contenant une émulsion bitumineuse, après 7 jours de stockage, afin d'évaluer les phénomènes de sédimentation et de crémage. Après avoir préparé l'émulsion bitumineuse, on la stocke pendant 7 jours dans une éprouvette munie de
- 15 deux robinets, l'un en haut de l'éprouvette, l'autre en bas. Puis on prélève un volume d'émulsion (environ 300 mL) en haut et en bas de l'éprouvette et on mesure la teneur en bitume de chaque aliquote. La différence entre ces teneurs donne une indication de la stabilité de l'émulsion. Plus la différence est réduite, plus l'émulsion est stable.

20 **Tableau 4 – Propriété des émulsions bitumineuses préparées**

<b>Emulsion</b>	<b>Tamis 630 <math>\mu\text{m}</math> (% poids)</b>	<b>Teneur en bitume (% poids)</b>
<b>1</b>	0,0	61,7
<b>2</b>	0,0	59,9
<b>3</b>	0,0	61,2
<b>4</b>	0,02	58,4

Les émulsions bitumineuses obtenues présentent ainsi de bonnes caractéristiques. En effet, le dépôt sur tamis est particulièrement faible et la stabilité est tout à fait satisfaisante. Cela signifie, en particulier, que le bitume est dispersé sous forme de fines

gouttelettes dans la phase aqueuse, et que ces gouttelettes ont peu tendance à se regrouper au cours du temps.

#### ***Préparation des enrobés bitumineux***

5 A partir des émulsions obtenues dans les essais 1 à 4 décrits ci-dessus, on a préparé des enrobés bitumineux A à G pour une application à froid, selon les proportions indiquées dans le tableau 5.

Les granulats sont de type Meilleraie. L'enrobé bitumineux est préparé avec 6,4 parties en poids d'émulsion bitumineuse pour 100 parties en poids de granulats.

10 Les enrobés A, C et F comprennent un agent de coalescence ; les enrobés E et F comprennent un agent de traitement de surface. Les enrobés B et D ne comprennent ni agent de coalescence ni agent de traitement de surface.

Après malaxage de l'émulsion bitumineuse et des granulats, l'enrobé est épandu puis compacté, ce qui provoque la rupture de l'émulsion et l'adhésion des gouttelettes de bitume aux granulats. L'eau de rupture est prélevée pour analyse.

Différentes caractéristiques des enrobés formulés à froid sont mesurées. Les résultats sont reportés dans le tableau 5. En particulier, il s'agit de :

- la quantité d'eau dans l'enrobé après fabrication, après compactage et après 24h à 18°C sous 50 % d'humidité relative (HR) ;
- la teneur en extrait sec de l'eau de rupture (% en poids). Cette mesure est une indication de la qualité de l'émulsion. Une teneur en extrait sec de l'eau de rupture élevée indique que les gouttelettes de bitume n'ont pas adhéré correctement aux granulats à la suite de la rupture de l'émulsion. Une teneur réduite indique une moindre quantité de bitume non adhérent aux granulats, et donc une émulsion de bonne qualité ;
- l'adhésivité passive, mesurée selon la norme NFT 66 018 ;
- la résistance à la compression sous différentes conditions, mesurée suivant l'essai DURIEZ décrit dans la norme NF P 98-251-4. Cet essai DURIEZ a pour but de déterminer, pour une température et un compactage donnés, la tenue à l'eau d'un mélange hydrocarboné, à partir du rapport I/C des résistances à la compression avec et sans immersion des éprouvettes d'enrobés. Il s'agit d'évaluer la résistance de l'enrobé bitumineux au désenrobage.

Pour cet essai, on fabrique une éprouvette cylindrique de 1 kg d'enrobé que l'on conditionne selon les indications ci-dessous. Le conditionnement commence par 1 jour correspondant au démoulage de l'éprouvette, puis se poursuit par la maturation dans des conditions de température et d'humidité relative prédéfinies ou en immersion :

Condition 1 : après 1 jour à température ambiante (soit environ 20°C) plus 6 heures à 18 °C sous 50 % d'humidité relative

Condition 2 "AIR" C : après 8 jours, dont 7 jours à 18 °C sous 50 % d'humidité relative, à l'air libre

5 Condition 3 "EAU" I : après 8 jours, dont 7 jours à 18 °C en immersion dans l'eau

Le test de résistance à la compression est réalisé sous une compression axiale de l'éprouvette, à une vitesse de 1 mm/s, jusqu'à rupture de l'éprouvette.

Les enrobés ainsi obtenus présentent une bonne montée en cohésion, compatible avec une remise sous trafic rapide. Les résistances à la compression augmentent rapidement en fonction du temps de maturation. Ceci indique un comportement satisfaisant de l'enrobé.

Les rapports I/C sont au moins équivalents à ceux d'autres enrobés à froid

Tableau 5 – Propriété des enrobés

Enrobé	A	B	C	D	E	F
<b>Emulsion utilisée</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>4</b>
<b>Additifs</b>						
Eau de mouillage (ppc)	1 ppc	1 ppc	1 ppc	2 ppc	-	-
Traitement de surface	-	-	-	-	H	H
Dose (ppc)	-	-	-	-	2 ppc	2 ppc
Teneur <sup>(1)</sup> (% poids)	-	-	-	-	0,09	0,09
Coalescent	C1	-	C2	-	-	C1
Dose (ppc)	2 ppc	-	1 ppc	-	-	1 ppc
Teneur <sup>(2)</sup> (% poids)	0,5	-	0,5	-	-	0,5
<b>Analyses</b>						
après fabrication	6,2	4,7	5,8	5,5	5,7	6,5
après compactage	1,3	0,5	2,0	2,3	2,1	2,6
après 24h à 18°C 50% HR	0,5	0,1	1,1	1,2	1	1,5
Teneur en extrait sec (% poids)	5,0	2,7	3,1	6,0	3,4	3,5
Adhésivité (NF T66 018)	75	75	75	75	90	75
Condition 1 (MPa)	2,3	3,4	3,0	2,8	3,4	2,9
Condition 2 "AIR" C (MPa)	4,3	4,9	5,3	4,5	4,8	4,1
Condition 3 "EAU" I (MPa)	1,6	1,8	1,8	1,6	1,7	1,7
Rapport I/C (NFP 98-251-4)	0,37	0,37	0,34	0,36	0,35	0,40

15 <sup>(1)</sup> Teneur en agent de traitement de surface dans la solution aqueuse (% poids)

<sup>(2)</sup> Teneur en agent de coalescence dans la solution aqueuse (% poids)

**REVENDICATIONS**

1. Procédé de préparation d'une association bitume/granulat à froid comprenant :
  - l'utilisation d'au moins une émulsion (**EB**) de bitume dans une phase aqueuse,
- 5 ladite émulsion comprenant au moins un agent tensioactif non-ionique (**TA**) de type alkylpolyglycoside,
  - la mise en contact de ladite émulsion avec des granulats (**G**).
2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel ledit agent tensioactif
- 10 comprend une fraction saccharidique de 1 à 10 unités saccharidiques, reliée par une liaison éther à une fraction hydrocarbonée aliphatique en C6 à C20.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit agent tensioactif est de type alkylpolyglucoside, comprenant une fraction saccharidique de
- 15 1 à 6 unités glucose, reliée à une fraction hydrocarbonée aliphatique linéaire en C8 à C16.
4. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel ledit agent tensioactif se présente sous la forme d'un mélange d'alkylpolyglucosides, dont la fraction saccharidique présente un degré de polymérisation moyen de 1 à 5, de préférence de 1 à 3, et dont la
- 20 fraction hydrocarbonée comprend des groupes alkyles linéaires en C8, C10, C12 et/ou C14.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit agent tensioactif est utilisé en une quantité de 0,1 % à 2,0 % en poids rapporté à la quantité
- 25 d'émulsion utilisée, de préférence de 1,0 à 1,8 % en poids et mieux encore, près de 1,5 % en poids.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite émulsion comprend de 20 à 50 parties en poids d'eau pour 100 parties en poids d'émulsion
- 30 bitumineuse.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit agent tensioactif est apporté en solution aqueuse.
- 35 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel préalablement à la mise en contact de ladite émulsion et desdits granulats, on procède au traitement des granulats par un agent de traitement de surface apte à former un film lipophile à la surface des granulats.

9. Utilisation pour la préparation d'une émulsion bitumineuse, d'au moins un agent tensioactif non ionique (**TA**) de type alkylpolyglycoside.
10. Utilisation d'une association bitume/granulat obtenue par la mise en œuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou comprenant une émulsion bitumineuse préparée selon la revendication 9, à titre d'enduit superficiel ou d'enrobé bitumineux, pour une application à froid.
11. Revêtement routier comprenant au moins une couche à base d'une association bitume/granulat selon la revendication précédente.
12. Emulsion bitumineuse (**EB**) comprenant de l'eau, au moins un bitume et au moins un agent tensioactif non ionique (**TA**) de type alkylpolyglycoside.
13. Emulsion bitumineuse selon la revendication précédente, dans lequel ledit agent tensioactif comprend une fraction saccharidique de 1 à 10 unités saccharidiques, reliée par une liaison éther à une fraction hydrocarbonée aliphatique en C6 à C20.
14. Emulsion bitumineuse selon l'une quelconque des revendications 12 à 13, dans lequel ledit agent tensioactif est de type alkylpolyglucoside, comprenant une fraction saccharidique de 1 à 6 unités glucose, reliée à une fraction hydrocarbonée aliphatique linéaire, comprenant en C8 à C16.
15. Emulsion bitumineuse selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, dans lequel ledit agent tensioactif se présente sous la forme d'un mélange d'alkylpolyglucosides, dont la fraction saccharidique présente un degré de polymérisation moyen de 1 à 5, de préférence de 1 à 3, et dont la fraction hydrocarbonée comprend des groupes alkyles linéaires en C8, C10, C12 et/ou C14.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 653904  
FR 0408479

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 02/16488 A (KAO CORPORATION; HONMA, YUICHI; TAMAKI, RYOICHI; SASAKI, HIROTAKA) 28 février 2002 (2002-02-28) * page 8, ligne 20-24 * -----		E01C7/24 E01C7/26 C08L95/00 C04B26/26
A	EP 1 191 085 A (RHODIA INC; RHODIA CHIMIE) 27 mars 2002 (2002-03-27) * alinéa [0031] * -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C08L B01F
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		7 février 2005	Leroy, A
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
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			

1  
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0408479 FA 653904**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 07-02-2005

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0216488 A	28-02-2002	JP 2002138201 A	14-05-2002
		CN 1432039 T	23-07-2003
		EP 1311602 A1	21-05-2003
		WO 0216488 A1	28-02-2002
		US 2003149139 A1	07-08-2003
-----			
EP 1191085 A	27-03-2002	US 6245216 B1	12-06-2001
		EP 1191085 A1	27-03-2002
		AT 223951 T	15-09-2002
		AU 723738 B2	07-09-2000
		AU 3877697 A	22-10-1997
		BG 102713 A	30-04-1999
		BR 9708447 A	23-05-2000
		CA 2245918 A1	09-10-1997
		CN 1213394 A ,C	07-04-1999
		CZ 9802595 A3	17-03-1999
		DE 69715384 D1	17-10-2002
		EE 9800330 A	15-04-1999
		EP 0882110 A2	09-12-1998
		HU 0000245 A2	28-06-2000
		JP 2001527587 T	25-12-2001
		LT 98118 A ,B	25-02-1999
		LV 12214 A ,B	20-01-1999
		NO 983791 A	19-10-1998
		NZ 331467 A	28-01-2000
		PL 328512 A1	01-02-1999
		RU 2182589 C2	20-05-2002
		SK 113898 A3	13-04-1999
		TR 9801621 T2	23-11-1998
WO 9736970 A2	09-10-1997		
US 6197837 B1	06-03-2001		
-----			