



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0908933-0 A2



(22) Data do Depósito: 11/03/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 04/08/2020

(54) Título: USO DE UM (1-->3)-BETA-D-GLUCANO COMO UM ESTABILIZADOR DE EMULSÃO

(51) Int. Cl.: C08L 95/00; C09J 195/00; C08K 5/19; C08K 5/42.

(30) Prioridade Unionista: 11/03/2008 EP 08152592.5.

(71) Depositante(es): LATEXFALT B.V..

(72) Inventor(es): BERT JAN LOMMERTS; QUIRINOS ADRIANUS NEDERPEL; DOETZE JAKOB SIKKEMA; JORIS WILHELMUS PEETERS.

(86) Pedido PCT: PCT NL2009050116 de 11/03/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/113854 de 17/09/2009

(85) Data da Fase Nacional: 13/09/2010

(57) Resumo: USO DE UM (1-3)-BETA-D-GLUCANO COMO UM ESTABILIZADOR DE EMULSÃO A presente invenção relaciona-se ao uso da (1-3)-beta-D glucano como um estabilizador de emulsão. A presente invenção adicional relaciona-se às emulsões compreendendo (1-3)-beta-D glucano em uma quantidade de 0,01 a 10% de peso, baseado no peso total da emulsão. A presente invenção também se relaciona às composições de ligante de betume compreendendo um (1-3)-beta-D glucano em uma quantidade de 0,005 a menos de 0,1 % de peso, baseado no peso total da composição de ligante de betume. A presente invenção adicionalmente se relaciona às emulsões compreendendo um novo agente emulsificante biodegradável, em particular em combinação com um (1-3)-beta-D-glucano.

**USO DE UM (1→3)-BETA-D-GLUCANO COMO UM ESTABILIZADOR DE
EMULSÃO**

Campo da invenção

Em seu aspecto mais extenso, a presente invenção
5 relaciona-se ao uso de (1→3)- β -D-glucano como um
estabilizador de emulsão, tal como, um estabilizador de
emulsão para revestimentos, produtos cosméticos e
composições de ligantes betuminosos. Uma modalidade
particular preferida de acordo com a presente invenção
10 refere-se às composições de ligantes betuminosos. Estas
composições de ligantes betuminosos em particular tem
excelente estabilidade de armazenamento assim como
propriedades de quebra excelentes. A presente invenção
também se relaciona às emulsões compreendendo um novo
15 agente emulsificante catiônico, em que estas emulsões são
em particular composições de ligantes betuminosos.

Fundamento da invenção

Esta invenção refere-se às propriedades de emulsões
em geral. Como é conhecido na técnica, as emulsões podem
20 começar a se desestabilizar após um determinado período de
tempo. Emulsificantes quando presentes podem ocorrer em
uma ou ambas as fases. O processo de separação inclui as
etapas de floculação, coalescência (recombinação de
pequenas gotas a gotas maiores) e finalmente fase de
25 separação formando desse modo uma emulsão inteiramente
separada consistindo em uma camada superior de óleo e uma
camada inferior aquosa. Quando a emulsão é uma emulsão de
betume, esta é diferente em que uma camada superior aquosa
e uma camada inferior concentrada de betume
30 (frequentemente uma camada pegajosa no fundo que é muito

difícil se redispersar) são formadas, pois betume tem uma densidade em temperatura ambiente mais alta do que a densidade da água.

A estabilização de uma emulsão bifásica envolve a
5 diminuição da taxa de desestabilização a qual pode ser conseguida reduzindo a mobilidade de gotas dispersadas na fase contínua ou líquida (isto é, aumentando a viscosidade da emulsão), pela inserção de uma barreira de energia entre as gotas e a fase contínua ou líquida, ou ambas. A
10 estabilização é conseguida pela adição de, por exemplo, tensoativos e polímeros, também conhecidos como agentes emulsificantes.

Emulsões são empregadas em muitas aplicações industriais e de alimentos incluindo composições
15 cosméticas, por exemplo, preparações de pele e cabelo e produtos de maquiagem, revestimentos e composições de asfalto. Quando usadas em composições de asfalto, estas emulsões são geralmente compostas de um ligante betuminoso e outros componentes incluindo um óleo, um agente
20 emulsificante e aditivos adicionais, tais como, um polímero como é conhecido na técnica.

Emulsões de ligantes betuminosos são usadas frequentemente na construção de estrada e reparo de estrada. Estas emulsões são geralmente do tipo "óleo-em-
25 água" e consistem de uma dispersão de uma fase orgânica composta de pequenos glóbulos do ligante betuminoso em uma fase aquosa contínua, tal fase aquosa contendo um sistema emulsificante o qual promove a dispersão dos pequenos glóbulos do ligante betuminoso na fase aquosa. O sistema
30 emulsificante geralmente contem um agente emulsificante e

opcionalmente um agente regulador de pH. O agente emulsificante pode ser aniônico, catiônico, não iônico ou anfotérico (ou anfotérico). Por exemplo, US 3.422.026, incorporada aqui por referência, divulga além das emulsões compreendendo agentes emulsificantes aniônicos ou catiônicos, emulsões compreendendo de agentes emulsificantes anfotéricos. Fazendo emulsões de um ligante betuminoso é um meio de diminuir a viscosidade do ligante betuminoso em operações onde o ligante betuminoso é usado e permite fácil pulverização. Emulsões de ligantes betuminosos são fluidas a temperatura ambiente e na produção de coberturas de superfície um agente espessante é incorporado geralmente na fase aquosa da emulsão. A função deste agente espessante é aumentar a viscosidade da emulsão para ser espalhada no suporte a ser tratado, de modo que a emulsão é mantida no lugar no suporte. Portanto, antes do material agregado ou ainda camadas de asfalto serem aplicadas, uma camada uniforme da emulsão no suporte é garantida. Adicionalmente, as emulsões "catiônicas" são conhecidas na técnica como tendo um pH de não mais de 7 e contem agentes emulsificantes catiônicos, por exemplo, amina graxa, visto que emulsões "aniônicas" são conhecidas na técnica como tendo um pH de mais de 7 e contem agentes emulsificantes aniônicos, por exemplo, um sal metálico de ácido graxo.

Propriedades importantes das emulsões de ligantes betuminosos são estabilidade de armazenamento, propriedades de processamento, propriedades de quebra e propriedades adesivas. Depois de armazenadas, emulsões tendem a "quebrar" ou separar o que é obviamente

indesejável já que não podem mais ser processadas. Entretanto, técnicas comuns para aumentar a estabilidade de armazenamento das emulsões frequentemente conduzem a piores propriedades de quebra, isto é, exigem mais tempo para quebrar a emulsão. É conhecido na técnica que quando aplicada rápida e uniforme as emulsões de ligantes betuminosos são vantajosas para um trabalho eficiente, isto é, um curto tempo para conseguir a quebra (solidificação completa) mesmo sob condições de tempo frias e úmidas, que tem as vantagens de que a superfície de estrada tratada pode ser usada logo depois de uma re-superfície da estrada e menos danos ocorrem durante o uso prematuro da superfície da estrada.

Outro problema na técnica é que ligações betuminosas geralmente duras, em particular ligações betuminosas tendo uma penetração de acordo com ASTM D5-97 menos de aproximadamente $100 \cdot 10^{-1}$ mm, requerem estabilização extensiva para armazenamento, em particular para armazenamento ha longo prazo. Esta estabilização extensiva também conduz a propriedades de quebra mais inferiores.

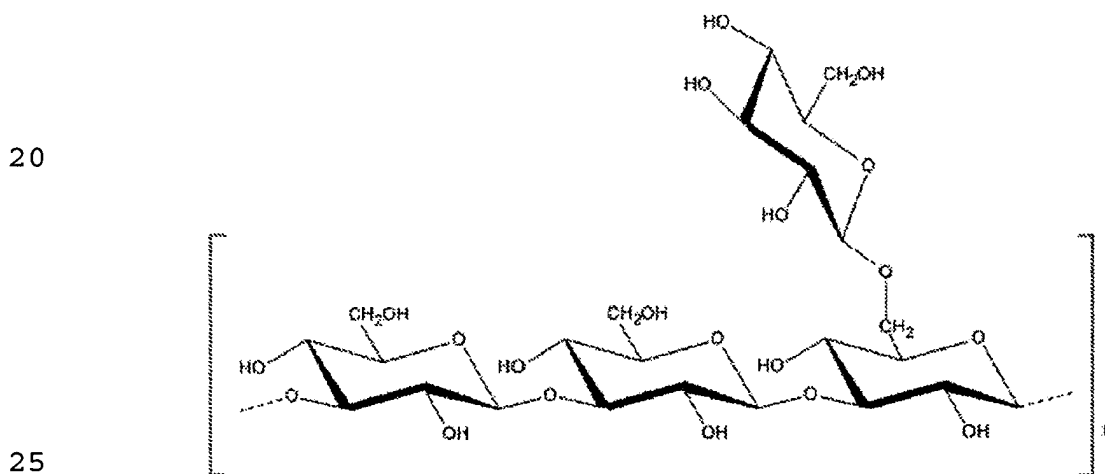
US 4.137.204, incorporados aqui por referência, divulgam emulsões de asfalto contendo polissacarídeos, por exemplo, amido de milho fervido, derivados de celulose, tais como, carboximetilcelulose e hidroxietil celulose, como agentes de engrossamento. Um exemplo de tal polissacarídeo é Natrosol® 250 de Hércules.

US 4.548.966, incorporado aqui por referência, divulgam uma emulsão de asfalto em que um amido ligado é usado como um engrossador.

US 4.879.326, incorporados aqui por referência,

divulgam emulsões catiônicas que opcionalmente compreende agentes de engrossamento selecionados do grupo de gomas naturais solúveis em água e poliuretanos solúveis em água tendo um peso molecular baixo, isto é, abaixo de 20.000.

5 US 5.246.986, incorporados aqui por referência, divulgam uma emulsão de um ligante betuminoso em que um agente de engrossador é empregado que contém pelo menos 40% de peso, de escleroglucano, em que é preferido que a fase aquosa da emulsão compreenda 100 a 5000 ppm, 10 preferivelmente 200 a 2000 ppm de escleroglucano. Escleroglucano (CAS no. 39464-87-4) é conhecido como um (1→3)- β -D-glucano tendo também (1→6)- β -D-ligações, em que o polímero tem cadeias laterais de glucopiranosose, e podem ser obtidos de, por exemplo, *Sclerotinia sclerotiorum* e 15 *Saccharomyces cerevisiae*. A fórmula estrutural do escleroglucano é mostrada abaixo para finalidades ilustrativas:



Glucanos são polímeros de glicose e são geralmente encontrados nas paredes celulares de bactérias, fungos, fermento, e várias espécies de plantas. Um glucano comum é um β -(1, 3)-ligado glucopiranosose (referido geralmente como um β -glucano). 30 Outros exemplos comuns incluem misturas de

β -(1,3)-ligado glucopirranose com β -(1,4)-ligado glucopirranose ou β -(1,6)-ligado glucopirranose.

Conseqüentemente há uma necessidade na técnica de fornecer emulsões em geral e em particular emulsões de ligantes betuminosos que tem excelente estabilidade de armazenamento a que quebrem rapidamente. Há também uma necessidade na técnica de fornecer emulsões de ligantes betuminosos contendo betume duro e que ainda tenha uma estabilidade excelente de armazenamento o qual quebre rapidamente após aplicação.

É muito documentado que emulsão de betume de grau mais duro pode ser aplicada com uma aderência não-pegajosa ou revestimentos de camada, isto é, a camada adesiva entre duas camadas de asfalto. O uso de betume mais duro está causando menos contaminação do ambiente como em temperaturas ambientais a emulsão quebrada de betume não agarrará nos pneus dos caminhões de asfalto que alimentam a máquina de pavimentação de asfalto. Betumem mole agarra facilmente nos pneus dos caminhões em temperaturas excedendo 30°C e causará subseqüentemente manchas pretas no pavimento que cerca o trabalho. Isto causa um grande incômodo especialmente quando os caminhões de asfalto tem que passar sobre pavimentos coloridos, por exemplo, o popular vermelho das linhas de pistas de bicicletas na Holanda (cf., por exemplo, US 2007105987, incorporado por referência).

Na parte da sul da Europa, 35-50 graus de penetração de betume são usados frequentemente revestimentos de aderência não-pegajosa ou revestimentos de ligação. Entretanto, as emulsões compreendendo de tal betume, tem

de ser manuseada com grande cuidado para evitar obstrução e bloqueio dos bocais dos canos dos caminhões de pulverização de revestimento. Por exemplo, é regular prática que após um trabalho de pulverização com o
5 revestimento de aderência não-pegajoso, o caminhão tem que ser descarregado e às vezes ainda completamente limpo para evitar entupimento e sedimentação da emulsão. É óbvio para peritos na arte que um betume de grau mais duro causará ainda problemas mais severos. Embora betume 20 - 30 ou
10 mesmo 10 - 20 seja preferido durante verões quentes, a estabilidade medíocre destas emulsões não permitem processamento estes materiais em uma maneira prática e eficiente.

Como pelo exemplo divulgado em US 4.137.204,
15 incorporado pela referência, uma emulsão de betume pode ser estabilizada com diferentes polissacarídeos como estes materiais atuam como espessante. Uma das forças motrizes importantes para sedimentação da emulsão de betume é a diferença de densidade entre os glóbulos de betume e a
20 fase aquosa circunvizinha. Portanto, a estabilidade de armazenamento pode ser melhorada aumentando a viscosidade da fase aquosa que aumenta concomitantemente as forças friccionais hidrodinâmicas nos glóbulos de betume durante sedimentação.

25 Entretanto, a maioria dos revestimentos de aderência catiônicos disponíveis no comércio ou emulsões de revestimento de ligação tem um pH perto de 2. Quando armazenados nas temperaturas elevadas, isto é, 50° - 70°C, o peso molecular dos polissacarídeos divulgados em US
30 4.137.204 cairá devido à hidrólise ácida catalisada. Uma

diminuição visível na viscosidade de emulsões engrossadas de polissacarídeos de betume é vista dentro de alguns dias. Portanto, é favorável usar os modificadores de emulsão que não são ou são menos sensíveis ao ácido catalisador da hidrólise de modo que a emulsão demonstre uma qualidade constante por um período de tempo prolongado.

D. Bais e col., J. Colloid Int. Sci. 290, 546-556, 2005, divulgam as emulsões cosméticas O/A compreendendo 0,2 a 1,2% de peso de escleroglucano.

S.C. Viñarta e col., Int. J. Biol. Macromol. 41, 314-323, 2007, divulgam o uso de matrizes de gel compreendendo de 2% de peso de escleroglucano como veículos de entrega de droga.

JP 2006-262862 divulga um bolo de queijo compreendendo de que uma cabeça de queijo, um estabilizador espessante, uma emulsão espessante e um agente gelatinoso, aqui a emulsão estabilizadora contém pelo menos um polissacarídeo. O polissacarídeo é curdlan.

EP 619.079 divulga o uso de curdlan como uma emulsão estabilizadora aumentando a dissolução do revestimento exterior de uma composição aditiva de alimentação. Nenhuma quantidade ou escala são mencionadas.

EP 1.477.171 divulga o uso de curdlan como emulsão estabilizadora como aditivo de alimento. Nenhuma quantidade ou escala são mencionadas.

US 5.750.598 divulga que escleroglucano pode ser usado como um aditivo controlador de viscosidade em emulsões aquosas de betume.

WO 2006/066643 divulga o uso de ésteres de colina em

produtos dermofarmacêuticos e cosméticos.

Sumário de invenção

Em um primeiro aspecto, a presente invenção relaciona-se ao uso de (1→3)-β-D-glucano como um
5 estabilizador de emulsão.

Em um segundo aspecto, a presente invenção relaciona-se às emulsões, preferivelmente contanto que as emulsões não sejam uma emulsão de ligante de betume, compreendendo um (1→3)-β-D-glucano em uma quantidade de 0,01 a 10% peso,
10 baseada no peso total da emulsão.

Em um terceiro aspecto, a presente invenção relaciona-se às composições de ligante de betume compreende um (1→3)-β-D-glucano em uma quantidade de 0,005 a menos que 0,1% de peso, baseada no peso total da
15 composição de ligante de betume.

Em um quarto aspecto, a presente invenção relaciona-se a emulsões compreendendo um novo agente de emulsificante biodegradável.

Em um quinto aspecto, a presente invenção relaciona-se a emulsões compreendendo que um novo agente emulsificante biodegradável em combinação com um 1→3-β-D-glucano.
20

De acordo com um sexto aspecto, a presente invenção, relaciona-se a uma composição de ligante de betume
25 compreendendo um novo agente emulsificante biodegradável em combinação com um (1→3)-β-D-glucano.

De acordo com um sétimo aspecto, a presente invenção relaciona-se às composições de ligante betuminoso compreendendo um novo agente emulsificante biodegradável.

30 **Descrição detalhada da invenção**

O verbo "compreender" como é usado nesta descrição e nas reivindicações e suas conjugações é usado em seu sentido não limitante para significar que os artigos seguindo a palavra são incluídos, mas artigos não mencionados especificamente não são excluídos. Além disso, referência a um elemento pelo artigo "um" ou "uma" não exclui a possibilidade de que mais de um dos elementos esteja presente, a menos que o contexto requeira claramente que haja um e somente um dos elementos. O artigo indefinido "um" ou "uma" deste modo significa geralmente "pelo menos um".

O termo "emulsão" é para ser compreendido como um sistema em que gotículas líquidas e/ou cristais líquidos são dispersos em um líquido. Em emulsões as gotículas frequentemente excedem os limites usuais para colóides em tamanho. Uma emulsão é denotada pelo símbolo O/A se a fase contínua é uma solução aquosa e por A/O se a fase contínua é um líquido orgânico (um "óleo"). Emulsões mais complicadas, tais como, O/A/O (isto é, gotículas de óleo contidas dentro de gotículas aquosas dispersas em uma fase contínua de óleo ou emulsões trifásicas) são também incluídas no termo "emulsão". Emulsões fotográficas, embora sistemas coloidais, não são emulsões no sentido do termo "emulsões" como usado neste documento (cf. International Union of Pure and Applied Chemistry, Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II, Definitions, Terminology, and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Part 1, web version 2001). O tipo de emulsão (O/A ou A/O) é determinado pela relação de volume dos dois líquidos. Por

exemplo, com água 5% e óleo 95% (uma relação de fase O/A de 19), a emulsão é geralmente A/O.

Neste documento, "duro" betume é para ser compreendido como um betume tendo uma penetração de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 10^{-1} mm de acordo com ASTM D5-97. Por outro lado, betume "mole" é para ser compreendido como tendo uma penetração de aproximadamente mais de aproximadamente 100 a aproximadamente 350 10^{-1} mm de acordo com ASTM D5-97. Como é conhecida na técnica, a unidade para penetração de acordo com ASTM D5-97 é " 10^{-1} mm".

(1→3)-β-D-glucano

Como é conhecido na técnica, (1→3)-β-D-glucanos podem ter tipos diferentes de ligações. De acordo com a invenção, é preferido que (1→3)-β-D-glucano também tenha (1→6)-β-D-ligações. E também preferido que o polímero tenha correntes laterais de glucopiranose.

De acordo com a invenção, o glucano é selecionado do grupo consistindo de escleroglucano (CAS No. 39464-87-4), esquizofilano (CAS No. 9050-67-3), laminarano (CAS No. 9008-22-4), cinerean, lentinano (CAS No. 37339-90-5) e curdlan (CAS No. 54724-00-4). Entretanto, curdlan é menos preferido por causa de sua baixa solubilidade em água em pH ácido. Mais preferivelmente, o glucano é escleroglucano.

De acordo com a presente invenção, prefere-se que o (1→3)-β-D-glucano não seja modificado (1→3)-β-D-glucano.

De acordo com a presente invenção, prefere-se que a solubilidade de um (1→3)-β-D-glucano em água (20°C, pH=6) seja pelo menos 20% de peso.

De acordo com a presente invenção, (1→3)-β-D-glucano seja empregado como uma dispersão em um não hidrofílico, apolar, meio líquido, preferivelmente um óleo vegetal.

Emulsões em general

5 Os presente inventores descobriram que um (1→3)-β-D-glucano tem um efeito notável e inesperado de estabilização nas emulsões em geral e que somente quantidades menores de (1→3)-β-D-glucano são necessárias para conseguir este efeito. Adicionalmente parece que o modo de adição de (1→3)-β-D-glucano pode ser extensamente
10 variado no processo de fabricação de emulsões. Por exemplo, (1→3)-β-D-glucano pode ser adicionado à fase aquosa antes da emulsificação ou pode ser adicionado à emulsão finalizada. Consequentemente, (1→3)-β-D-glucano é
15 extensamente aplicável como um estabilizador de emulsão ou um agente estabilizador de emulsão, por exemplo, em emulsões para construção e reparo de estradas, emulsões para finalidades cosméticas, emulsões para revestimento, emulsões para produtos alimentícios e semelhantes.

20 Consequentemente prefere-se que de acordo com o segundo aspecto desta invenção que a emulsão, preferivelmente contanto que as emulsões não sejam uma emulsão ligante de betume, compreendendo um (1→3)-β-D-glucano em uma quantidade de 0,01 a 10% de peso, baseado
25 no peso total da emulsão, e preferivelmente 0,01 a 5,0% de peso, baseado no peso total da composição do ligante de betume, mais preferivelmente 0,01 a 2,5% de peso, mais preferivelmente 0,02 a 1,5% de peso, contudo mais preferivelmente 0,02 a 1,0% de peso, contudo mais
30 preferivelmente 0,02 a 0,5% de peso e em particular 0,02 a

0,2% de peso. É ainda possível preparar emulsões compreendendo que um (1→3)-β-D-glucano em uma quantidade de 0,005, preferivelmente 0,01, a 0,02% de peso e 0,005, preferivelmente 0,01, a 0,015% de peso.

5 De acordo com o quarto aspecto desta invenção, a presente invenção relaciona-se às emulsões em geral, isto é, sem (1→3)-β-D-glucano, compreendendo um agente emulsificante catiônico selecionado do grupo de glicina betaína de fórmula (II) e derivados de colina de fórmula
10 (III) que são divulgados abaixo, tais emulsões compreendendo que o agente emulsificante catiônico em uma quantidade de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20% de peso, baseado no peso total da emulsão. A quantidade de agente emulsificante catiônico é preferivelmente 0,01 a
15 10,0% de peso, baseado no peso total da composição de ligante de betume, mais preferivelmente 0,01 a 5% de peso, mais preferivelmente 0,02 a 2,5% de peso, mais preferivelmente 0,02 a 1,0% de peso, contudo mais preferivelmente 0,02 a 0,5% de peso e em particular 0,02 a
20 0,2% de peso.

De acordo com o quinto aspecto da presente invenção, relaciona-se às emulsões compreendendo que um novo agente emulsificante biodegradável em combinação com um (1→3)-β-D-glucano, tais emulsões compreendendo que o agente
25 emulsificante catiônico em uma quantidade de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20% de peso, baseado no peso total da emulsão, e o (1→3)-β-D-glucano em uma quantidade de 0,01 a 10% de peso, baseado no peso total da emulsão. As variações preferidas do agente
30 emulsificante catiônico são 0,01 a 10,0% de peso, baseado

no peso total da composição de ligante de betume, mais preferivelmente 0,01 a 5,0% de peso, mais preferivelmente 0,02 a 2,5% de peso, mais preferivelmente 0,02 a 1,0% de peso, contudo mais preferivelmente 0,02 a 0,5% de peso e em particular 0,02 a 0,2% de peso. As variações preferidas de (1→3)-β-D-glucano são 0,01 a 5,0% de peso, baseado no peso total da composição de ligante de betume, mais preferivelmente 0,01 a 2,5% de peso, mais preferivelmente 0,02 a 1,5% de peso, mais preferivelmente 0,02 a 1,0% de peso, contudo mais preferivelmente 0,02 a 0,5% de peso e em particular 0,02 a 0,2% de peso.

As emulsões de acordo com a presente invenção compreendendo que preferivelmente aproximadamente 25 a aproximadamente 75% de peso de uma fase aquosa e aproximadamente 75 a aproximadamente 25% de peso de uma fase de óleo, baseados no peso total da emulsão.

A composição de ligante de betume

O betume empregado nas emulsões de presente invenção pode ser produtos diretos ou produtos processados (cf. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., Vol. 3, páginas 689-724).

De acordo com o terceiro aspecto da presente invenção, refere-se às composições de ligante de betume compreendendo que um (1→3)-β-D-glucano em uma quantidade de 0,005 a menos de 0,1% de peso, baseado no peso total da emulsão, e preferivelmente 0,01 a 0,07% de peso, mais preferivelmente 0,01 a 0,04% de peso. Mais preferivelmente, estas composições emulsificadas de ligante de betume compreendem um (1→3)-β-D-glucano como definido acima em uma quantidade de 0,005 a 0,020% de

peso, mais preferivelmente 0,005 a 0,015% de peso, baseado no peso total da emulsão. As variações de acordo com este terceiro aspecto em particular são preferidas quando a composição de ligante de betume não compreende um agente emulsificante biodegradável selecionado de grupo consistindo de ésteres de betaína de acordo com a fórmula (II) ou derivados de éster de colina de acordo com a fórmula (III) mas de agentes convencionais emulsificantes.

De acordo com o quinto aspecto da invenção, relaciona-se às composições de ligante de betume compreendendo que um novo agente emulsificante biodegradável em combinação com um (1→3)-β-D-glucano, tais emulsões compreendendo que o agente emulsificante catiônico em uma quantidade de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20% de peso, baseado no peso total da emulsão, e o (1→3)-β-D-glucano em uma quantidade de 0,01 a 50% de peso, baseado no peso total da emulsão. As variações preferidas do agente emulsificante catiônico são 0,01 a 10,0% de peso, baseadas no peso total da composição de ligante de betume, mais preferivelmente 0,01 a 5,0% de peso, ainda mais preferivelmente 0,02 a 2,5% de peso, mais preferivelmente 0,02 a 1,0% de peso, contudo mais preferivelmente 0,02 a 0,5% de peso e em particular 0,02 a 0,2% de peso. Variações preferidas de (1→3)-β-D-glucano são 0,01 a 5,0% de peso, baseado no peso total da composição de ligante de betume, mais preferivelmente 0,01 a 2,5% de peso, mais preferivelmente 0,02 a 1,5% de peso, mais preferivelmente 0,02 a 1,0% de peso, contudo mais preferivelmente 0,02 a 0,5% de peso e em particular 0,02 a 0,2% de peso.

De acordo com a invenção, prefere-se que o ligante de betume seja selecionado do grupo consistindo de betume parafínico e naftênico. Preferivelmente, betume parafínico ou naftênico tem uma penetração variando de 10 a 5 aproximadamente $350 \cdot 10^{-1}$ mm de acordo com ASTM D5-97, mais preferivelmente aproximadamente 70 a aproximadamente $220 \cdot 10^{-1}$ mm.

De acordo com a presente invenção, a quantidade de (1→3)- β -D-glucano usada nas composições de ligante de 10 betume é tal que o engrossamento das composições de ligante de betume essencialmente não ocorre e é muito menos que a quantidade mínima empregada na invenção que é divulgada em US 5.246.986.

Esta invenção também permite o uso de betume 15 relativamente duro, isto é, betume tendo uma penetração de acordo com ASTM D5-97 aproximadamente $100 \cdot 10^{-1}$ mm ou menos, em particular uma penetração de $100 \cdot 10^{-1}$ mm a aproximadamente $10 \cdot 10^{-1}$ mm, na fabricação de composições de ligante de betume tendo uma estabilidade de armazenamento 20 melhorada. Ao contrário, dos exemplos divulgados em US 5.246.986 somente betume "emulsificável" é empregado, isto é, betume mole tendo uma penetração variando de 140 - 160 e de 180 - 220, visto que se diz que betume tendo uma penetração variando de 5 a 500 (de acordo com N-F padrão T 25 66004) pode ser usado.

Uma desvantagem das emulsões de betume que rapidamente quebram compreendendo que o betume duro é que poeira molhada nas superfícies de estradas, molhando as camadas de asfalto trituradas e a coalescência das 30 gotículas de betume formam uma película homogênea coerente

que é menor do que das emulsões de betume de um grau mais mole. A adição de (1-3)- β -D-glucano, por exemplo, escleroglucano, permite a mistura de dois tipos de emulsões produzidas usando o mesmo emulsificador.

5 Portanto, uma assim chamada emulsão bimodal de betume pode ser produzida em que relativamente uma pequena quantidade de uma emulsão de betume mole atua como um agente coalescente para aumentar a coerência e a ligação na película de betume. A fase de betume nesta emulsão bimodal
10 pode consistir de 80 - 98% de peso de 10 - 20 a 70 - 100 de betume e 2 - 20% de peso 100 - 150 a 260 - 320 de betume.

A emulsão de betume de acordo com a presente invenção pode por isso ser compreendendo uma mistura de emulsões de
15 betume tendo um grau de penetração de betume diferente do betume inicial como será divulgada em mais detalhes abaixo. Prefere-se que o betume compreenda uma mistura de uma emulsão betuminosa mole e uma emulsão betuminosa dura, isto é, um betume duro é usado como um material inicial
20 para a emulsão tendo uma penetração de aproximadamente 100 10^{-1} mm ou menos de acordo com ASTM D5-97, preferivelmente aproximadamente 100 ou menos a aproximadamente 10 10^{-1} mm, mais preferivelmente de aproximadamente 60 a aproximadamente 10 10^{-1} mm, mais preferivelmente
25 aproximadamente 50 a aproximadamente 20 10^{-1} mm, e um betume mole tendo uma penetração maior que aproximadamente 100 10^{-1} mm de acordo com ASTM D5-97, preferivelmente maior que aproximadamente 100 ou aproximadamente 350 10^{-1} mm, mais preferivelmente maior que de aproximadamente 100 a
30 aproximadamente 220 10^{-1} mm, mais preferivelmente

aproximadamente 160 a aproximadamente 220 10^{-1} mm. A mistura preferivelmente compreende a relação de peso de betume mole para o betume duro variando de 1 a 30, mais preferivelmente variando de 1 a 10.

5 Os pavimentos de asfalto são construídos geralmente em um número de camadas. Atualmente, a maioria dos projetos de pavimentação e técnicas de avaliação assume que as camadas adjacentes estão completamente ligadas sem nenhum deslocamento relativo. Entretanto, parece que uma
10 boa ligação não é sempre conseguida já que um número de falhas de pavimentação está ligado a pobre condição de ligação. A ligação é crítica para transferir a tensão radial e cortar o stress da camada subjacente, além disso, toda a estrutura de pavimentação. Para conseguir o
15 desempenho exigido de pavimentação, boa ligação é muito importante. Entretanto, até o presente, nenhum limite de especificação existe relacionado a exigido e realizável de variação deslizamento nas construções de estradas e combinações de material.

20 Para medir a força de deslizamento ou módulo de deslizamento da camada adesiva entre camadas de asfalto, o assim chamado teste de Leutner pode ser usado. Neste teste um teste de tensão de torção é executado em amostras cilíndricas de 100 ou 150 mm. Os inventores descobriram
25 que quando betume de grau mais duro é usado as forças de deslizamento são medidas usando o teste de Leutner são mais elevadas do que para um betume mais macio. Por exemplo, a força de deslizamento quando um revestimento de aderência feito de betume 10 - 20 é aproximadamente três a
30 quatro vezes mais elevada do que quando um revestimento de

aderência de 160 - 220 for usado.

Para consertos de superfície (ou vedação de superfície) emulsões de adição de elastômeros à fase de emulsão de betume aumentarão o tempo de vida da estrada quando as propriedades mecânicas (elásticas) do ligante são melhoradas.

As composições de ligante de betume de acordo com a invenção, portanto, compreendem preferivelmente um elastômero. Elastômeros são geralmente adicionados à composição do ligante de betume para melhorar suas propriedades, por exemplo, resistência a formação de rodeiras, de betume. A coesão das camadas porosas de asfalto é melhorada assim reduzindo a degradação por desenrolamento, isto é, separação dos agregados de superfície do asfalto. Finalmente, elastômeros são necessários para obter um forte, ainda flexível e suficientemente plástico material adesivo. Embora os elastômeros sejam suficientemente compatíveis com betume, podem ser prejudiciais ao processamento pois causam uma viscosidade demasiadamente elevada. Em alguns casos isto requer a adição de solventes e/ou fluidificantes de óleos para diminuir a viscosidade e aumentar a solubilidade dos elastômeros no betume e o processamento e aplicação de composições de ligante de betume. Preferivelmente o elastômero é selecionado do grupo consistindo de copolímeros de acetato de etileno-vinil, polibutadienos, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-propileno-dieno, copolímeros de dois blocos butadieno-estireno, copolímeros de três blocos de butadieno-estireno-butadieno, copolímeros de dois blocos isopreno-

estireno, copolímeros de três blocos isopreno-estireno-
isopreno, em que os copolímeros dois blocos ou três blocos
podem ocorrer em formas morfológicas como polímeros em
estrela em que um agente de ligação cruzada, tal como,
5 divinilbenzeno é empregado no processo de fabricação.
Entretanto, de acordo com a presente invenção, prefere-se
que o elastômero seja um polímero ou uma resina adjacente
compreendendo, unidades opcionalmente substituídas de
butadieno, tais como, isopreno, mais preferivelmente um
10 polibutadieno, um copolímero de dois blocos debutadieno-
estireno, um terpolímero de três blocos estireno-
butadieno-estireno, um copolímero de dois blocos isopreno-
estireno ou um terpolímero de três blocos estireno-
isopreno-estireno. Mais preferivelmente, o elastômero é um
15 polibutadieno ou um terpolímero de três blocos estireno-
butadieno-estireno, em particular por causa de sua boa
compatibilidade com betume e suas excelentes propriedades
viscoelásticas. Na composição de ligante de betume de
acordo com a presente invenção, o índice de elastômero é
20 preferivelmente 0,1 a 7,0% de peso, mais preferivelmente
0,5 a 5,0% de peso, de elastômero, baseados no peso total
da composição de ligante de betume.

De acordo com o sétimo aspecto da presente invenção,
a presente invenção relaciona-se às composições de ligante
25 de betume e um agente emulsificante biodegradável
selecionado do grupo consistindo em alquil poliglicosídeos
de acordo com a fórmula (I), glicina betaína de acordo com
a fórmula (II) e ésteres de betaína de acordo com a
fórmula (III). Os mais preferidos agentes emulsificantes
30 biodegradáveis são os ésteres de betaína de acordo com a

fórmula (III). Estes agentes emulsificantes biodegradáveis são divulgados em mais detalhes abaixo. As composições de ligante de betume compreendem preferivelmente aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20% de peso do agente emulsificante biodegradável, baseado no peso total da composição do ligante de betume.

A composição de emulsão de ligante de betume

Os inventores presentes observaram que a viscosidade das emulsões de (1→3)-β-D-glucano modificado são mais ou menos constantes quando armazenadas em temperaturas entre 50 e 70°C. Além disso, aditivos usados para estabilizar emulsões catiônicas ácidas, como emulsões de revestimento de aderência e emulsões de preparação de superfície, deveriam ser suficientemente estáveis em pH de valores relativamente baixos em temperaturas entre 30° e 80°C para evitar a deterioração destes aditivos a fim assegurar uma qualidade constante durante o armazenamento prolongado. Surpreendentemente foi descoberto que os polissacarídeos como descritos nesta invenção não conduzem uma queda significativa na viscosidade quando armazenados a 50°C sob condições ácidas. Isto indica que o efeito estabilizante do polissacarídeo é mais ou menos constante durante o armazenamento prolongado.

Além disso, os inventores tem demonstrado que somente muito pequenas quantidades de um (1→3)-β-D-glucano são suficientes para conseguir um efeito significativo na estabilidade. Sem serem limitados pela teoria, os inventores presentes assumiram que o mecanismo de estabilização não pode ser explicado por um possível aumento das forças de fricção hidrodinâmicas atuando nos

glóbulos de betume desde que o efeito de engrossamento nestas baixas concentrações é insignificante pequeno. Uma observação ainda mais surpreendente foi que quando um (1→3)-β-D-glucano foi adicionado à fase aquosa das emulsões, somente uma parcela muito pequena de polissacarídeo se dissolveu sob as condições experimentais. Graus industriais de (1→3)-β-D-glucanos tem uma pureza variando de aproximadamente 20 a aproximadamente 95% e se assume que as impurezas presentes no polímero de glucano não contribuem para o efeito de estabilização observado nas emulsões catiônicas. A fração indissolúvel que contem a maioria das impurezas foi posteriormente filtrada e o filtrado aquoso foi usado para produzir uma emulsão de betume. Esta emulsão demonstra a mesma estabilidade de armazenamento que uma emulsão de betume que foi produzida de uma fase aquosa não filtrada. Obviamente, ambas as emulsões demonstraram uma estabilidade de armazenamento significativamente melhor de do que a emulsão produzida sem adição de qualquer (1→3)-β-D-glucano à fase aquosa.

US 5.246.986, por outro lado, divulga composições de ligante de betume compreendendo que um agente espessante o qual compreende pelo menos 40% de peso de escleroglucano. Nestas composições o ligante de betume, escleroglucano é usado como um espessante, isto é, que o escleroglucano aumenta a viscosidade das emulsões de composição de ligante de betume. Entretanto, os presente inventores surpreendentemente descobriram que (1→3)-β-D- glucano como escleroglucano aumentam a *estabilidade intrínseca* da composição das emulsões de ligante de betume, que resulta

em uma estabilidade de armazenamento aumentada e um aumento na estabilidade de deslizamento.

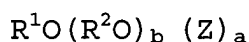
A emulsão de betume de acordo com a presente invenção é compreendendo preferivelmente aproximadamente 25 a 5 aproximadamente 75% de peso de uma fase aquosa e aproximadamente 75 a aproximadamente 25% de peso de uma fase oleosa, baseado no peso total da emulsão de betume, em que a fase oleosa é feita pela composição de ligante de betume divulgada acima. Entretanto, será aparente à pessoa 10 habilitada na técnica que a fase oleosa pode ser de origem sintética como será divulgado em mais detalhes abaixo. Mais preferivelmente, a emulsão de betume de acordo com a presente invenção compreendendo aproximadamente 70 a aproximadamente 30% de peso de uma fase aquosa e 15 aproximadamente 30 de peso a aproximadamente 70% de peso de uma fase oleosa.

De acordo com a modalidade particularmente preferida da presente invenção, a emulsão de betume compreende uma mistura de uma emulsão de betume compreendendo compreende 20 um betume duro e uma emulsão de betume mole. Emulsões compreendendo tais misturas tem a vantagem que as propriedades desejadas podem facilmente serem alcançadas.

As emulsões de betume de acordo com a presente invenção compreendendo que preferivelmente ao lado do 25 (1→3)- β -D-glucano pelo menos um agente emulsificante selecionado do grupo consistindo de agentes aniônicos, catiônicos, não iônicos ou anfotéricos agentes emulsificantes. Preferivelmente, os agentes emulsificantes são selecionados dos agentes emulsificantes 30 biodegradáveis. Tais agentes emulsificantes biodegradáveis

podem ser parcialmente ou completamente baseados nas
matérias-primas vegetais. Por exemplo, agentes
emulsificantes que são parcialmente baseados em matéria-
prima vegetal são produtos obtidos de reação de poliaminas
5 sintéticas e derivados de ácido graxo. Entretanto, a
invenção não é restrita aos agentes emulsificantes
biodegradáveis que são baseados parcialmente ou
completamente de matéria-prima vegetal como será aparente
àqueles habilitados na técnica. Produtos químicos
10 sintéticos tendo a mesma estrutura que os agentes
emulsificantes biodegradáveis divulgados aqui que são
baseados parcialmente ou completamente em matéria-prima
vegetal são também incluídos nesta invenção. Embora estes
produtos químicos sintéticos sejam produzidos através de
15 síntese química, sua estrutura assegura boa
biocompatibilidade e excelente não ecotoxicidade. Agentes
emulsificantes que são completamente baseados em matéria-
prima vegetal são divulgados em US 6.117.934 e US
2007/0243321, ambos incorporados aqui por referência.

20 US 6.117.934 divulgam os agentes emulsificantes não
iônicos do grupo de alquil poliglicosídeos de fórmula (I):



(I)

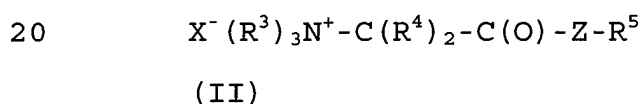
em que R^1 é um grupo alquila tendo 5 a 24 átomos de
25 carbono, R^2 é um grupo alquilenos tendo 2 a 4 átomos de
carbono e "Z" é um grupo sacarídeo tendo 5 ou 6 átomos de
carbono, "b" é um inteiro tendo um valor de 0 a 12 e "a" é
um inteiro tendo um valor de 1 a 6. Preferivelmente, "b" é
"0" e "Z" é um resíduo de glicose. O grupo alquila é
30 preferivelmente linear e pode opcionalmente conter até

três ligações duplas de carbono-carbono. Como é divulgado em US 6.117.934, o número de grupos sacarídeos, isto é, um, é um valor médio estatístico.

Betaína tem a fórmula $\text{Me}_3\text{N}^{(+)}-\text{CH}_2-\text{COO}^{(-)}$. Na técnica de compostos quaternários $\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{X}^{(-)}$, isto é, combinações de um grupo catiônico e um grupo ânion em distância próxima um do outro dentro de uma molécula são geralmente chamados "betaínas", em que $\text{X}^{(-)}$ é um ânion, por exemplo, um halogeneto, um sulfonato ou um fosfonato. Entretanto, visto que glicina N-quaternizada ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) é betaína, compostos tendo a fórmula $\text{Me}_3\text{N}^{(+)}-\text{CH}_2-\text{COOR}$ estão neste documento indicados como "ésteres de betaína"; ou "derivativos de éster de betaína", apesar do fato de que eles faltam um grupo aniônico.

Colina tem a fórmula $\text{Me}_3\text{N}^{(+)}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ e os ésteres da mesma estão neste documento indicados como os "ésteres de colina"; ou "derivativos de éster de colina".

US 2007/0243321 divulgam agentes emulsificantes catiônicos do grupo de ésteres de betaína de fórmula (II):



em que "X" é um grupo sulfonato, R^3 é um grupo alquila linear ou ramificado tendo 1 a 6 átomos de carbono, R^4 é hidrogênio ou um grupo alquila linear ou ramificado tendo 1 a 6 átomos de carbono, "Z" é "O" ou NH, e R^5 é um grupo tendo a fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2(2n-m)+1}$, em que "m" denota o número de ligações duplas carbono-carbono, com $6 \leq n \leq 12$ e $0 \leq m \leq 3$. Se o grupo alquila compreende 3 - 6 átomos de carbono, pode também ter uma estrutura cíclica e pode incluir um a dois heteroátomos selecionados do grupo nitrogênio e

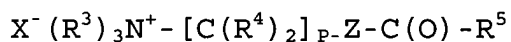
oxigênio.

Outros ésteres de betaína de fórmula (II) incluem (não divulgados em US 2007/0243321) incluem aqueles compostos em que "X" é um ânion outro que um sulfonato de metano, para-tolueno sulfonato ou Ânion sulfonato de cânfora, por exemplo, um halogeneto, preferivelmente cloreto.

US 2005/0038116 divulgam $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ (estearoil cloreto de colina) e seu uso para o tratamento de determinadas doenças. Este composto pode também ser usado como um agente emulsificante de acordo com a presente invenção.

WO 2006/066643 divulga ésteres de colina e ácidos graxos e produtos cosméticos contendo tais ésteres. Os ésteres são ditos ter atividade bactericida e tem a fórmula $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}^-$, em que "R" C_6-C_{36} grupo alquila e "X⁻" é um halogênio, nitrato, fosfato, tosilato ou metano sulfonato. Estes ésteres também podem ser usados como um agente emulsificante de acordo com a presente invenção.

Outro grupo de agentes emulsificantes catiônicos é o grupo de derivados de éster de colina de fórmula (III):



(III)

em que "X⁻" é um contra-íon, por exemplo, um grupo sulfonato ou halogeneto, R³ é um grupo de alquil linear ou ramificado tendo 1 a 6 átomos de carbono, "P" é 1 ou 2 (preferivelmente 2), R⁴ é hidrogênio ou um grupo alquila linear ou ramificado tendo 1 a 6 átomos de carbono, "Z" é "O" ou "NH", e R⁵ é um grupo tendo a fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2(2n-m)+1}$, em

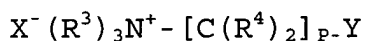
que "m" denota o número de ligações duplas de carbono-carbono, com $6 \leq n \leq 12$ e $0 \leq m \leq 3$, ou um grupo tendo a fórmula C_nH_{2n+1} , em que $1 \leq n \leq 24$. Se o grupo alquila compreende 3 - 6 átomos de carbono, pode também ter uma
5 estrutura cíclica e pode incluir um a dois heteroátomos selecionados do grupo de nitrogênio e oxigênio. Quando X- é um sulfonato, é preferido que X- seja um $C_1 - C_{12}$ mono alquil-sulfonato, em que o grupo alquila pode ser linear ou ramificado e/ou pode opcionalmente ser interrompido por
10 um ou mais heteroátomos selecionados de "O" e "N". Se "X-" é um halogeneto, ele pode em princípio ser F^- , Cl^- , BR^- ou I^- . Entretanto, prefere-se que "X-" seja Cl^- .

De acordo com a presente invenção, os agentes emulsificantes catiônicos, em particular aqueles de acordo
15 com as fórmulas (II) e (III), são preferidos. Mais preferivelmente, os agentes emulsificantes catiônicos são derivados de éster de colina de acordo com a fórmula (III).

Os materiais básicos que são usados para a preparação
20 dos agentes emulsificantes catiônicos de acordo com as fórmulas (II) e (III) são inteiramente de origem vegetal ou natural. Os agentes emulsificantes catiônicos de acordo com a fórmula (II) são divulgados em US 2007/0243321. Os agentes emulsificantes catiônicos de acordo com a fórmula
25 (III) são derivados basicamente de colina e ácidos graxos. Portanto, estes agentes emulsificantes catiônicos são altamente biodegradáveis e são conseqüentemente desejados por razões ambientais.

Os agentes emulsificantes catiônicos de acordo com a
30 fórmula (III) podem ser preparados por vários métodos. De

acordo com o primeiro método, um ácido graxo $R^5C(O)OH$ ou um derivado apropriado dele, preferivelmente o ácido de cloreto $R^5C(O)Cl$, é reagido com uma colina (colina tem *por si mesma* a fórmula $X^-(R^3)_3N^+-CH_2CH_2OH$) ou um derivado de colina de acordo com a fórmula (IV):

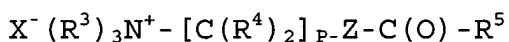


(IV)

em que "Y" é "OH" ou "Cl" e em que R^3 , R^4 e "p" são como definidos acima.

Alternativamente, um éster de alquil de ácido graxo $R^5C(O)OR^3$ pode ser reagido com $(R^3)_2N-[C(R^4)_2]_p-OH$ para fornecer um amino alquil éster terciário de ácido graxo, seguido pela quaternização com um halogeneto de alquila R^3X (em que "X" é cloreto, bromo ou iodo) ou um dialquil sulfato $(R^3)_2SO_4$. Alternativamente, um álcool R^5-OH pode ser reagido com cloro ácido acético ($Cl-CH_2-CO_2H$) ou um derivado, tal como, cloreto de cloroacetil $Cl-CH_2-C(O)Cl$, para o éster correspondente seguido pela reação de uma amina de acordo com a fórmula $(R^3)_3N$, para fornecer uma betaína de acordo com a fórmula (II).

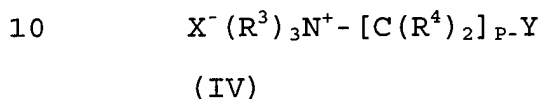
A presente invenção, portanto relaciona-se também a um método para a preparação de um derivado de éster de colina de acordo com a fórmula (III):



(III)

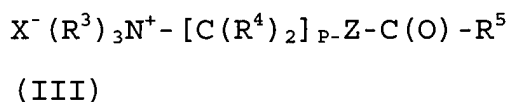
em que "X" é um contra-íon, por exemplo, um grupo sulfonato ou um halogeneto, R^3 é um grupo alquila linear ou ramificado tendo 1 a 6 átomos de carbono, R^4 é hidrogênio ou um grupo alquila linear ou ramificado tendo 1 a 6 átomos de carbono, "p" é 1 ou 2, "Z" é "O" ou "NH",

e R^5 é um grupo tendo a fórmula $C_nH_{2(2n-m)+1}$, em que "m" denota o número de ligações duplas de carbono-carbono, com $6 \leq n \leq 12$ e $0 \leq m \leq 3$, em que o grupo alquila tem opcionalmente uma estrutura cíclica e inclui opcionalmente um a dois heteroátomos selecionados do grupo de nitrogênio e oxigênio quando mencionado grupo alquila compreende 3 - 6 átomos de carbono, em que um composto de ácido graxo $R^5C(O)P$, em que "P" é "OH" ou "Cl", é reagido com um derivado de colina de acordo com a fórmula (IV):



em que "Y" é "OH" ou "Cl" e em que R^3 , R^4 e "p" são como definidos acima.

A presente invenção, portanto relaciona-se ainda a mais um método para a preparação de um composto de éster de colina de acordo com a fórmula (III):



em que "X" é um contra-íon, por exemplo, um grupo sulfonato ou um halogeneto, R^3 é um grupo de alquil linear ou ramificado tendo 1 a 6 átomos de carbono, R^4 é hidrogênio ou um grupo de alquil linear ou ramificado tendo 1 a 6 átomos de carbono, "Z" é "O" ou "NH", e R^5 é um grupo tendo a fórmula $C_nH_{2(2n-m)+1}$, em que "m" denota o número de ligações duplas de carbono-carbono, com $6 \leq n \leq 12$ e $0 \leq m \leq 3$, em que o grupo alquila tem opcionalmente uma estrutura cíclica e inclui opcionalmente um a dois heteroátomos selecionados de grupo de nitrogênio e oxigênio quando o grupo de alquil mencionado compreende 3 - 6 átomos de carbono, em que um composto R^5-PH (em que

"P" é "O", "NH" ou NR³, preferivelmente "O") é reagido com cloro ácido acético (Cl-CH₂-CO₂H) ou cloreto de cloroacetil Cl-CH₂-C(O)Cl ao éster correspondente R⁵-P-C(O)-CH₂-Cl seguido pela reação de éster ou amida mencionada com uma
5 amina de acordo com a fórmula (R³)₃N, em que R³ e R⁵ tem o significado indicado acima.

A emulsão de acordo com a presente invenção pode ser usada para revestimentos de superfície, camadas de ligamento, camadas de impregnação, materiais revestidos
10 densos e materiais de revestimento semidensos que são moldados a frio ou armazenáveis.

As emulsões de acordo com a presente invenção podem ser baseadas em materiais sintéticos que são usados em vez de fase de betume/óleo como, por exemplo, é divulgados em
15 US 20070105987, incorporados aqui por referência. Em particular, tais emulsões tem uma cor pálida e compreendendo um óleo naftênico tendo um índice total de naftênicos de 35% - 80% de peso, baseado no peso total de óleo naftênico, e um petróleo ou uma resina sintética de
20 hidrocarboneto, em que a relação de óleo naftênico e petróleo ou de resina sintética de hidrocarboneto está entre 10:90 a 90:10. Adicionalmente, o óleo naftênico tem preferivelmente uma viscosidade cinemática (100°C) de 20 - 150 cSt de acordo com ASTM D 445, mais preferivelmente de
25 25 - 120 cSt e mais preferivelmente de 30 - 100 cSt. Além disso, o óleo naftênico contendo adicionalmente poliaromáticos e o índice dos mesmos são preferivelmente menos de 10% de peso, mais preferivelmente menos de 5% de peso. O índice de enxofre é também relativamente baixo.
30 Prefere-se que o índice de enxofre de acordo com ASTM D

323 esteja abaixo de 5% de peso, mais preferivelmente
abaixo de 2,5% de peso e mais preferivelmente abaixo de
1,0% por peso. Todos estes dados são baseados no peso
total de óleo. Também, o óleo naftênico é preferivelmente
5 muito claro em cor. Consequentemente prefere-se que o óleo
naftênico tenha uma cor de menos de 100.000 APHA como
determinado de acordo com ASTM 5386, mais preferivelmente
menos de 50.000 APHA. Tais óleos claros e transparentes
permitem o uso de quantidades de pigmento que são menos de
10 que usuais, por exemplo, 1,5% de peso. Por exemplo, se um
óleo baseado em um extrato obtido por extração de furfural
de um estoque Básico Brilhante (o qual tem usualmente uma
cor de mais de 100.000 APHA), a quantidade de pigmento tem
de ser pelo menos 2% de peso. Tais emulsões de cor pálida
15 podem também compreender óleos, tais como, Shell BFE e
Plaxolene® 50 do Total.

As emulsões de acordo com a presente invenção podem
ainda compreender uma cera como, por exemplo, é divulgado
em US 2007199476, incorporado aqui por referência, em
20 particular ceras de Fischer Tropsch e ceras EBS baseadas.
Em particular, a cera de Fischer Tropsch tem um ponto de
congelamento entre de 85 e 120°C e uma PEN a 43°C,
expressa em 0,1 mm, como determinado por IP 376 de mais de
5.

25 As emulsões (elastômero modificado) preferidas de
betume de acordo com a presente invenção podem ser
caracterizadas como segue:

1. Penetração de betume recuperado $> 100 \cdot 10^{-1}$ mm
Índice de quebra* Estabilidade de armazenamento $<$
30 1,35, preferivelmente $< 1,2$, mais preferivelmente $< 0,9$,

em que o índice de quebra não é mais de 90 e a estabilidade de armazenamento não é mais de 0,015. O índice de quebra é determinado de acordo com NEN-EN 13075-1 (cf. Tabela 4 do Exemplo 3) e a estabilidade de armazenamento é determinada de acordo com NEN 12847 (cf. Tabela 8 do Exemplo 5; expressa em%, assim valores tem de ser divididos em 100%).

2. Penetração de betume recuperado $\leq 100 \cdot 10^{-1}$ mm

Índice de quebra* Estabilidade de armazenamento < 1,8, preferivelmente < 1,5, mais preferivelmente < 1,1, mais preferivelmente < 0,9, em que o índice de quebra não é mais de 120 e a estabilidade de armazenamento não são mais de 0,015%. O índice de quebra é determinado de acordo com NEN-EN 13075-1 (cf. Tabela 4 do Exemplo 3) e a estabilidade de armazenamento é determinada de acordo com NEN 12847 (cf. Tabela 8 do Exemplo 5 expresso em%, assim os valores tem de ser divididos em 100%).

Exemplos

Exemplo 1

Uma mistura de escleroglucano (Actigum® CS 6 comprada de IMCD, Holanda) com um grau de óleo vegetal de produto comestível (comprado de Mosselman N.V., Bélgica, ou Heybroek B.V., Holanda) foi preparada misturando os dois componentes em temperatura ambiente em uma relação de peso de 1:2. O óleo vegetal de produto comestível está protegendo as partículas escleroglucano ao conglomerado em um meio aquoso e, portanto, uma dispersão homogênea é obtida quando esta mistura é adicionada a água enquanto agitando.

Emulsões foram produzidas de acordo com o seguinte

procedimento. Para 99.232 unidades de peso de água a temperatura aproximadamente de 60°C, 0,428 unidades de peso de uma solução de ácido clorídrico de 30% foram adicionadas enquanto delicadamente agitando. Após a adição

5 de 0,24 unidades de peso de emulsificante graxo de amina Redicote® E9 (comprado de Akzo Nobel) à água, 0,1 unidade de peso de óleo de produto comestível de escleroglucano (1:2) mistura foi adicionada. Ambos a água e o betume mole, isto é, Exxon Móbile betume com uma penetração

10 variando de 160 - 220 10⁻¹ mm (ex-Exxon Móbile refinaria Antuérpia, Bélgica) foram adicionados a uma unidade de emulsificação Atomix (Emulbitume, France) e foram emulsificados a uma emulsão óleo em água (O/A) tendo um índice de água de aproximadamente 40% de peso de água. A

15 estabilidade de armazenamento foi determinada após seis dias. Pareceu que a separação da emulsão não tinha ocorrido. As composições e as propriedades das emulsões são sumarizadas na Tabela 1.

Tabela 1

	Método de análise	Resultado da amostra 1
Teor de betume (% de peso)	EM 1428	61,0
Tempo de escorrimento (25°C por seg.)	NEN 3947	16
pH (fase aquosa)	EN 12850	2,1
Índice de quebra	NEN-EN 13075-1	114

20 Nos exemplos apresentados abaixo o teor emulsificante, o teor de escleroglucano - mistura de óleo de produto comestível (1:2) ou o teor de outros

polissacarídeos é variado. Nestes exemplos o teor de água é ajustado de tal maneira que a mistura total contem 100 unidades de peso de material.

Exemplo 2

5 Soluções aquosas de escleroglucano foram preparadas pela dissolução de polímero a 50°C. As quantidades de escleroglucano (Actigum® CS 6 de comprado de IMCD, Holanda) - a mistura de óleo de produto comestível adicionada foi variada de 0 a 1 unidades de peso. A
10 solução aquosa tinha um pH de 1,9. As soluções foram armazenadas em 50°C por 7 dias e posteriormente em 60°C por 5 dias. Isto resultou em uma diminuição insignificamente pequena de viscosidade. Os dados de viscosidade (cP) foram determinados usando um Reômetro
15 Brookfield tipo DV-11 + equipado com um eixo tipo 2, e os resultados são sumarizados na Tabela 2.

Dos dados de viscosidade mostrados na Tabela 2 pareceu que as soluções eram estáveis por pelo menos 12 dias quando armazenadas em uma temperatura de 50°C ou
20 mesmo mais alta.

Experiências similares foram executadas com outros polissacarídeos, por exemplo, amido e celulose, incluindo Natrosol® Plus 331 e 430 (folha de dados 23.103-E5) de Hércules, e derivados destes polissacarídeos, mas para
25 todos estes materiais a viscosidade diminuiu significativamente com o tempo.

Tabela 2

% de peso	2 h	Dia	Dia	Dia	Dia	Dia	Dia
Actigum® CS 6 - mistura de óleo de	depois	1	2	5	7	8	12

produto comestível (1:2)							
0,05	10	9	10	10	9	8	9
0,2	ND	ND	17	17	ND	15	15
0,4	26	38	40	41	41	40	ND
0,6	39	59	62	65	62	61	64
0,8	75	92	91	93	93	91	94
1,0	102	128	127	131	134	127	134

Exemplo Comparativo 1

Uma emulsão tendo uma fase aquosa de aproximadamente 41% de peso foi preparada de acordo com o procedimento do Exemplo 1 com exceção de em vez de um betume 160-200 um betume 20-30 10^{-1} mm foi usado (ex-Total refinaria em Dunkirk, França) e aquele escleroglucano foi substituído por Natrosol® 250 h (um hidroxietilcelulose; comprado de Barentz, Hoofddorp, Holanda). A quantidade de mistura Natrosol® - óleo de produto comestível (1:2) adicionada foi 0,22% de peso, 0,59% de peso e 0,80% de peso, respectivamente. A amostra compreendendo 0,80% de peso de Natrosol® foi adicionalmente analisada. A fase aquosa foi 41,0% de peso. A viscosidade da amostra foi 40 s (ISO 4 mm, 25°C medido de acordo com NEN 3947). O pH da fase aquosa foi 2,3. O Índice de Quebra, de acordo com NEN-EN 13075-1; (a 20°C) foi 97. Todas estas emulsões ficaram estáveis por pelo menos uma semana quando armazenadas a uma temperatura de 22°C. Entretanto, após três semanas, uma camada de betume tendo uma espessura de aproximadamente 5 mm foi formada na parte inferior do vaso de armazenamento. As emulsões não puderam ser restauradas ou homogeneizadas por mistura. Este exemplo

consequentemente demonstra a incapacidade dos polissacarídeos, tais como, hidroxietilcelulose como agentes estabilizantes pois uma significativa queda na viscosidade é observada quando estes materiais são armazenados em temperaturas $> 50^{\circ}\text{C}$ em um ambiente ácido (pH ≈ 2).

Exemplo Comparativo 2

Soluções foram preparadas de acordo com o procedimento descrito no Exemplo Comparativo 1 porém neste caso com a adição de teores variados de Natrosol[®] - óleo de produto comestível misturado em vez de mistura de escleroglucano - óleo de produto comestível (1:2). As emulsões foram armazenadas a 50°C por 11 dias. Os dados de viscosidade (cP) foram determinados usando um Reômetro Brookfield Tipo DV-11+ equipado com um eixo - tipo 2 são sumarizados na Tabela 3.

Tabela 3

% de peso mistura Natrosol [®] - óleo de produto comestível (1:2)	2 h depois	Dia 1	Dia 4	Dia 5	Dia 8	Dia 11
0,2	12,2	10,8	10,2	9,2	9,2	9,6
0,4	15,2	13,2	11,4	11,2	10,8	10,4
0,6	19,0	16,0	13,0	12,2	11,4	10,0
0,8	24,8	19,6	14,6	14,2	12,6	12,0
1,0	33,6	24,6	16,6	15,4	13,2	13,0
1,5	53,0	34,4	20,8	19,2	16,6	15,0

Os dados na Tabela 3 mostram claramente que Natrosol[®]

é um estabilizador de emulsão menos eficiente do que escleroglucano já que a viscosidade, em particular em concentrações elevadas de estabilizador de emulsão, diminui.

5 Exemplo 3

Emulsões de betume foram produzidas de acordo com o procedimento como descrito no Exemplo 1, mas com diferente misturas de Actigum® CS 6 - óleo de produto comestível (1:2) variando de 0,0 a 0,2% de peso. (0,0 - 0,067% de peso de escleroglucano). Estas misturas continham aproximadamente 83% de peso de Actigum® CS 6 puro, baseado no peso total da mistura, em que o restante é umedecido. Portanto, um valor de 0,05% (cf., por exemplo, Tabela 4) corresponde a uma quantidade de aproximadamente 0,0042% de peso de Actigum® CS 6 puro. Estes valores corrigidos são mostrados nos entre parênteses.

Tabela 4

	Método de análise	0%	0,05% (0,0042%)	0,07% (0,0058%)	0,09% (0,0075%)	0,1% (0,0083%)	0,2% (0,0166%)
Teor de água%	EN 1428	42,1	41,9	42,0	41,6	42,3	42,6
Tempo de escoamento (25°C em s)	NEN 3947	23	28	30	32	28	33
pH	EM 12850	2,3	2,4	2,4	2,4	2,3	2,3
Índice de Quebra (20°C)	NEN-EM 13075-1	86	89	87	88	87	87

Somente um pequeno aumento na viscosidade é observado

aumentando o teor de Actigum® CS 6. Note que o Actigum® CS 6 adicionado é somente um terço da mistura de Actigum® CS 6 - óleo de produto comestível (1:2).

Todas estas amostras foram sujeitas ao teste de estabilidade de armazenamento EN 12847 após 7 dias de armazenamento a temperaturas ambientais (18 - 22°C) e os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5

% de peso Actigum® CS 6 - mistura de óleo de produto comestível (1:2)	Teor de água inicial %	Teor Camada Superior %	Teor Camada Inferior %	ST = Camada Superior - camada Inferior%
0,0%	42,1	50,2	36,5	13,7
0,05% (0,0042%)	41,9	43,6	40,7	2,9
0,07% (0,0058%)	42,0	42,9	40,9	2,0
0,09% (0,0075%)	41,6	42,5	41,3	1,2
0,1% (0,0083%)	42,3	43,0	41,5	1,5
0,2% (0,0166%)	42,6	43,2	42,5	0,7

A estabilidade de armazenamento é visivelmente melhorada, quando somente uma quantidade pequena de Actigum® CS 6 é adicionada.

Exemplo 4

Emulsões foram preparadas de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1 de 160-220 10⁻¹ mm de betume (ex-ExxonMobil, refinaria de Antuérpia, Bélgica), de betume 20-30 10⁻¹ mm (ex-Total Dunkirk, refinaria França) e de 35-50 10⁻¹ mm de betume (refinaria ex-Total Dunkirk, refinaria França). A quantidade de mistura de óleo de produto comestível e Actigum® CS 6 (1:2)

adicionada foi variada entre 0,0% de peso e 0,2% de peso. Todas as emulsões demonstraram uma excelente estabilidade de armazenamento.

Emulsões foram aplicadas em tampas de aço inoxidáveis (0,45 kg/m²) e secas sob condições ambientais. Depois que as emulsões tinham secado (após 3 horas), as tampas foram pesadas e a superfície das tampas foi inspecionada visualmente. A superfície foi inspecionada manualmente e visualmente. A emulsão em secagem foi julgada como "seca" quando a emulsão estava visualmente solidificada e nenhum betume foi liberado no dedo quando tocado. A emulsão em secagem foi julgada como "emulsão" quando nenhuma visual solidificação foi observada e a viscosidade estava ainda baixa. A fase intermediária entre "seca" e "emulsão" foi julgada como fase "queijo", isto é, quando a viscosidade da emulsão em secagem tenha aumentado significativamente, mas o material ainda libera betume quando tocado. Os dados são sumarizados na Tabela 6.

Tabela 6

Emulsão de	Depois de 1 h de secagem em condições ambientais			Depois de 2 h de secagem em condições ambientais		
	% superfície			% superfície		
betume	seco	queijo	emulsão	seco	queijo	emulsão
20 - 30	70	20	10	90	10	0
35 - 50	50	10	30	70	30	0
160 - 220	10	90	0	50	50	0

Embora a análise não seja inteiramente quantitativa, a tabela mostra que a estabilidade de armazenamento, rápida quebra de emulsões de betume pode ser produzida de

betume de grau de penetração baixo, mesmo tão baixa quanto uma penetração de 20 - 30 10^{-1} mm.

Exemplo 5

Emulsões de betume foram produzidas de acordo com o procedimento como descrito no Exemplo 1, porém betumes de graus diferentes foram usados agora neste exemplo, isto é, 40 - 60 10^{-1} mm (refinaria ex-Total Antuérpia Bélgica), 35 - 50 10^{-1} mm e 20 - 30 10^{-1} mm (ambos da refinaria ex-Total Dunkirk França). Para estas emulsões, uma mistura com quantidade dobrada de Actigum® CS 6 - óleo de produto comestível (1:2) foi usado (0,2% de peso) as propriedades da Emulsão são catalogadas na Tabela 7 abaixo.

Tabela 7

	Método de análise	20 - 30 10^{-1} mm	35 - 50 10^{-1} mm	40 - 60 10^{-1} mm
Teor de água%	EM 1428	41,2	41,1	41,2
Tempo de escorrimento (25°C em seg.)	NEN 3947	41	33	32
pH	EM 12850	2,4	2,4	2,4
Índice de Quebra (20°C)	NEN-EM 13075-1	103	112	114
Pen. Do betume	EM 1426	21	43	53

Tabela 8

	Teor de água inicial %	Teor de água da Camada Superior %	Teor de água da Camada Inferior %	ST = Camada Superior - camada Inferior%
20 - 30 10^{-1} mm	41,2	41,4	40,1	1,3

35 - 50 10 ⁻¹ mm	41,1	41,4	40,2	1,2
40 - 60 10 ⁻¹ mm	41,2	41,7	40,7	1,0

A estabilidade de armazenamento foi medida de acordo com NEN 12847 após 7 dias de armazenamento nas temperaturas ambientais (18 - 22°C) e os resultados são apresentados na Tabela 8.

5 Este exemplo demonstra claramente que emulsões de betume muito estáveis em armazenamento podem ser produzidas usando somente uma pequena quantidade de Actigum® CS 6 na fase aquosa.

Exemplo 6

10 Uma emulsão de betume foi preparada de acordo com o procedimento como descrito no Exemplo 1. Uns 40 - 60 10⁻¹mm de betume foi usado (refinaria ex-Total Antuérpia Bélgica) e uma mistura de 0,14 unidades de peso de Actigum® CS 6 - óleo de produto comestível (1:2 foi usada). Antes da
15 emulsificação, a mistura de água foi filtrada usando um filtro de lã de vidro deste modo partículas de Actigum® CS 6, que não foram dissolvidas, foram removidas da fase aquosa. Não foi possível determinar a quantidade de Actigum® CS 6 recuperada pela filtragem como a maioria do
20 material foi filtrado fora. Entretanto, os resultados no que diz respeito à estabilidade de armazenamento da emulsão usada foi similar como a estabilidade de armazenamento para o material não filtrado. Os resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9

	Método de análise	40 - 60 10 ⁻¹ mm (filtrado)	40 - 60 10 ⁻¹ mm (não filtrado)
Teor de água%	EM 1428	43,9	41,2
Tempo de escorrimento (25°C em seg.)	NEN 3947	27	32
pH	EM 12850	2,2	2,4
Índice de Quebra (20°C)	NEN-EM 13075-1	116	114
Pen. do betume	EM 1426	53	53

Tabela 10

	Teor de água Inicial %	Teor de água da Camada Superior %	Teor de água da Camada Inferior %	ST = Camada Superior - camada Inferior%
40 - 60 10 ⁻¹ mm (filtrado)	43,9	44,4	43,0	1,4
40 - 60 10 ⁻¹ mm (não filtrado)	41,2	41,7	40,7	1,0

Exemplo 7

É um desafio emulsificar uns 10 - 20 10⁻¹ mm de betume (refinaria Ex-Total Dunkirk França) como este material é um material parecido com vidro com um ponto de amolecimento relativamente elevado (ring & Ball

temperatura >> 55°C).

O processo de emulsificação com a adição de Actigum® CS 6 de 0% (Amostra I) não foi estável. Entretanto, foi possível coletar uma amostra que fosse estável pelo menos por um dia. As propriedades da amostra são apresentadas na Tabela 11. A emulsificação com adição de 0,2% em peso da mistura de um Actigum® CS 6 - óleo vegetal de produto comestível (1:2) (Amostra II) foi muito mais fácil e foi possível produzir continuamente uma emulsão homogênea.

10 Tabela 11

	Método de análise	Amostra 1	Amostra 2
Teor de água	EM 1428	40,0	39,8
Tempo de escoamento (25°C em seg.)	NEN 3947	25	35
pH	EN12850	2,2	2,2
Índice de Quebra (20°C)	NEN-EM 13075-1	118	116

A estabilidade de armazenamento destas amostras foi julgada visualmente (Tabela 12).

Tabela 12

	Inspeção visual
Amostra I (0%) depois de um dia	A separação estava claramente visível, camada de betume sólida no fundo
Amostra II (0.2%) depois de um dia	Emulsão homogênea, sem separação
Amostra I (0%) depois de 6 dias	Quase completa separação de betume e a fase aquosa
Amostra II (0.2%) depois de 6 dias	Emulsão homogênea, sem separação

Exemplo 8

Um revestimento de aderência não adesiva foi produzido em uma grande escala de 20 - 30 10^{-1} mm de betume manufaturado por Total Dunkerque, França. Para

5 aproximadamente 10.000 l de água, HCl foi adicionado para obter um pH de 1,8, e 0,24% de peso de emulsificador graxo de amina da Redicote® E9 (comprado de Akzo Nobel) e 0,14% de peso de uma suspensão espessa consistindo em 1 parte por peso de um escleroglucano disponível comercialmente (

10 Actigum® CS 6 comprado de IMCD, Holanda) e 2 partes por peso de um óleo de Colza (Produto Comestível, comprado de Heybroek B.V., Holanda) foram adicionados. Esta mistura foi homogeneizada por 5 minutos a temperatura de 48° - 52°C. O betume foi esfriado da temperatura de entrega de

15 aproximadamente 190°C a 150°C. A água, contendo escleroglucano e emulsificador, e o betume foram alimentados a um moinho coloidal, Siever® tipo SM-290/HK numa proporção de volume de aproximadamente 2:3 em uma produção total de aproximadamente 157 kg/min. A emulsão

20 obtida posteriormente foi bombeada através de um permutador de calor e esfriado a uma temperatura de 30°C. Após a produção, esta emulsão foi misturada numa proporção de aproximadamente 9:1 com um revestimento de aderência disponível comercialmente baseado em betume 160 - 210, que

25 foi obtido de Latexfalt B.V. Koudekerk aan den Rijn, Holanda.

As propriedades resultantes desta emulsão são registradas na Tabela 13.

Tabela 13

	Método de análise	Amostra produzida

		em larga escala
Teor de água	EM 1428	40,9
Tempo de escoamento (25°C em seg.)	NEN 3947	31
pH	EN12850	2,1
Índice de Quebra (20°C)	NEN-EM 13075-1	104

O revestimento de aderência obtido foi pulverizado por um contratante de terceiros MNO-Vervat, usando uma barra de espalhamento Bremag equipada com bocais padrão para a pulverização de revestimento de aderência. Nenhuma
5 medida adicional foi tomada pelo operador comparado à pulverização de revestimentos de aderência disponíveis comercialmente e o bombeamento, filtragem e pulverização ocorreram em uma forma padrão. Quebra da emulsão ocorreu dentro de um prazo de 2 minutos após a aplicação e uma
10 camada de revestimento de aderência lisa e homogênea foi obtida. Durante um dos trabalhos, começou a chover 20 minutos após a aplicação e nenhuma lixiviação de betume à fase aquosa foi observada. O tráfego de caminhões de asfalto no revestimento de aderência ocorreu 10 minutos
15 depois da aplicação e não conduziu à contaminação dos pneus dos caminhões da camada de revestimento de aderência betuminoso e pelo depósito subsequente de betume no asfalto limpo ou superfícies de concreto.

Exemplo 9

20 Instrumentos e materiais

Caracterização molecular dos compostos preparados foi feita por NMR espectroscopia usando um Varian Mercury Vx 400 MHz, em que os espectros foram gravados a temperatura

de 298 K, e espectroscopia por infravermelho usando um Perkin Elmer 1600 FT-IR.

Reagentes, catalisadores, químicos, materiais e solventes foram obtidos comercialmente e usados sem
5 adicional purificação exceto diclorometano, que foi destilado em peneira molecular para remover a água e o etanol e foi armazenado nas peneiras. As peneiras que foram usadas foram secadas em um forno a 500°C.

Cloreto de octadecanoil: Uma solução de cloreto de
10 oxalil (53,5 g, 422 mmol) em 150 mL de clorofórmio foi adicionada em gotas a uma solução de ácido esteárico (30,0 g, 105 mmol) em 250 mL de clorofórmio. Após agitação durante a noite a temperatura ambiente a solução foi concentrada e co-evaporada duas vezes com clorofórmio.
15 Secando sob vácuo por 1 hora rendeu um rendimento quantitativo de um sólido branco. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,85$ (t, 2H), 1,70 (q, 2H), 1,30 (m, 28H), 0,85 (t, 3H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 173,6, 47,1, 31,9, 29,7, 29,7, 29,6, 29,5, 29,4, 29,3, 29,1, 28,4, 25,1, 22,7, 14,1$ ppm. FT-IR:
20 $\nu = 2292, 2853, 1799$ (C=O estiramento), 1466, 953, 720, 680 cm^{-1} ;

N,N,N,trimetil-2-(estearoiloxi)etano-1-amônio:

Uma solução de cloreto de octadecanoil (35,0 g, 116 mmol) e cloreto de colina ($\text{Me}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$)- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ (16,1 g, 116
25 mmol) em 400 mL de diclorometano ficou em refluxo durante a noite. A solução foi concentrada e diluída com 400 mL de éter dietílico dando um precipitado. O precipitado foi coletado por filtração e lavado completamente com éter dietílico. O produto cru foi dissolvido em refluxo de
30 acetonitrila (250 mL). Após esfriar a aproximadamente 70°C

o precipitado foi filtrado, lavado com acetonitrila morna e secado. O produto cru foi dissolvido em refluxo de THF (250 mL). Após esfriar a aproximadamente 55°C o precipitado foi filtrado e lavado com THF morno. Secado durante a noite em um forno de vácuo a 40°C rendeu 33,8 g (72%) de um pó branco. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 4,58$ (t, 2H), 4,17 (t, 2H), 3,58 (s, 9H), 2,37 (t, 2H), 1,60 (q, 2H), 1,30 (m, 28H), 0,85 (t, 3H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 172,7, 64,7, 57,8, 54,1, 34,0, 31,9, 29,6, 29,6, 29,6, 29,4, 29,3, 29,2, 29,1, 24,6, 22,6, 14,1$ ppm. FT-IR: $\nu = 3407, 2919, 2850, 1731$ (C=O estiramento), 1473, 1154 (C-O estiramento), 952, 718 cm^{-1} .

Octadecil 2-Cloroacetato:

Uma solução de 1-octadecanol (50 g, 180 mmol), ácido cloroacético (17,5 g, 180 mmol) e ácido sulfúrico concentrado (0,1 mL) em 350 mL de tolueno em refluxo durante a noite em uma garrafa equipada com uma armadilha de Dean-Stark. A solução foi diluída com 500 mL de éter dietílico e extraída duas vezes com uma solução saturada de bicarbonato (500 mL). A fase aquosa foi extraída posteriormente com 400 mL de éter dietílico. As camadas orgânicas combinadas foram secadas com sulfato de sódio e evaporaram a vácuo rendendo um sólido marrom, que foi usado sem adicional purificação. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta = 4,20$ (t, 2H), 4,07 (s, 2H), 1,68 (q, 2H), 1,30 (m, 30H), 0,89 (t, 3H) ppm. FT-IR: $\nu = 2919, 2851, 1749$ (C=O estiramento), 1333, 1208 (C-O estiramento), 786 cm^{-1} ;

N,N,N-trimetil-2-(octadeciloxi)-2-oxetan-1-amônio: Ao octadecil 2-cloroacetato (64 g, 180 mmol) foi adicionado 176 mL de uma solução de 27% de peso de trimetilamina no

éter dietílico. Agitando a noite sob uma atmosfera fechada a temperatura ambiente rendeu um precipitado, que foi coletado por filtração. Lavando com 750 mL de éter dietílico rendeu um sólido creme. O filtrado coletado foi evaporado a vácuo rendendo 27 g de sólido ligeiramente amarelo consistindo de octadecil 2-cloroacetato que não reagiu. A este sólido foi adicionado outra vez 74 mL de uma solução de 27% de peso de trimetilamina em éter dietílico. Agitado a noite sob uma atmosfera fechada a temperatura ambiente rendeu um precipitado, que foi coletado por filtração. Lavando com 375 mL de éter dietílico rendeu um sólido branco. Os resíduos sólidos das reações 1 e 2 foram combinados e secados em um forno a vácuo a 40°C rendendo 60 g (80%) de produto desejado. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5,07 (s, 2H), 4,19 (t, 2H), 3,69 (s, 9H), 1,64 (q, 2H), 1,25 (m, 30H), 0,89 (t, 3H) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 165,0, 66,7, 62,9, 54,0, 31,9, 29,6, 29,6, 29,5, 29,4, 29,3, 29,1, 28,2, 25,6, 22,6, 14,1 ppm. FT-IR: ν = 2918, 2849, 1731 (C=O estiramento), 1471, 1262, 1215, (C-O estiramento), 722 cm⁻¹;

Exemplo 10

Uma emulsão de betume foi reproduzida de acordo com a descrição dada no Exemplo 1 (Amostra de referência). Duas outras emulsões foram produzidas de acordo com o mesmo procedimento, entretanto, para estas emulsões os dois novos bio-emulsificantes, a saber, emulsificantes baseados a betaína e colina, foram usados como descrito no Exemplo 9 como um substituto para Redicote® E9 emulsificador de amina graxa. Para a betaína (Amostra I), 0,6 unidade de peso foram usadas e para a colina (Amostra II) 0,5 unidade

de peso foram usadas para a formulação da fase aquosa. As propriedades das emulsões são registradas na Tabela 14.

Tabela 14

	Método de análise	Amostra I	Amostra II	Amostra de referência
Teor de água	EM 1428	44,3	42,7	43,1
Tempo de escorrimento (25°C em seg.)	NEN 3947	110	44	31
pH	EM 12850	2,3	2,4	2,3
Índice de Quebra (20°C)	NEN-EM 13075-1	96	110	86
Volume médio do tamanho de partícula em µm.	Veja descrição abaixo	27	14	7,4
Volume da fração de partículas > 8 µm.	Veja descrição abaixo	85	65	25

Também com estes emulsificantes biocompatíveis, com uma ecotoxicidade muito baixa, uma excelente estabilidade de armazenamento das emulsões é obtida como é mostrado na tabela abaixo.

A estabilidade de armazenamento destas amostras após 7 dias, medida de acordo com o método de análise EN 12847, é apresentado na Tabela 15.

Tabela 15

	Teor de água inicial%	Teor de água na camada superior%	Teor de água na camada inferior%	ST = Camada superior - camada inferior%

Amostra I	44,3	44,5	43,9	0,6
Amostra II	42,7	43,8	42,1	1,7
Amostra de referencia	43,1	43,7	42,9	0,8

Foram coletadas as frações das camadas inferiores superiores são a média do tamanho das partículas e o volume de fração com tamanho de partícula > 8 μm foram determinados de acordo com o método descrito abaixo.

5 Tabela 16

	Camada superior		Camada inferior	
	Média do tamanho de partícula em μm	Fração de volume > 8 $\mu\text{m}\%$	Média do tamanho de partícula em μm	Fração de volume > 8 μm
Amostra I	25,9	83	24,8	83
Amostra II	16,4	66	16,6	67
Amostra de referência	9,1	28	7,8	26

Medida de distribuição do tamanho de partícula

O tamanho de distribuição de partícula das emulsões foi medido usando o analisador de partículas Microtrac S3500. Uma parte da emulsão é diluída com uma parte de água para a qual 0,5% TEGO ADDIBIT EK7A (comprado de Goldschmidt GmbH, Essen, Alemanha) foi adicionado. Uma gotícula da emulsão diluída e colocada no analisador de partícula e depois de três medições consecutivas (1,5 minutos por medição) a média do tamanho de partícula (M_v em μm) e o volume de fração de partículas acima certo diâmetro (partículas > 8 $\mu\text{m}\%$) são calculadas dessas medidas por um programa de computador fornecido pelo

· fabricante do Microtrac S3500. Os valores calculados são a média dos valores das três medições.

REIVINDICAÇÕES

1. Emulsão caracterizada pelo fato de que compreende 0,005% em peso a 0,02% em peso de um escleroglucano não modificado, baseado no peso total da emulsão.

5 2. Emulsão, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende 0,005% em peso a 0,015% em peso de um escleroglucano não modificado, baseado no peso total da emulsão.

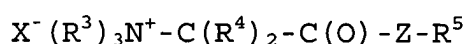
10 3. Emulsão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que a emulsão é uma composição de ligante betuminoso.

15 4. Emulsão, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que a composição de ligante betuminoso compreende um agente emulsificante selecionado do grupo consistindo de agentes emulsificantes aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfotéricos.

5. Emulsão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizada pelo fato de que a emulsão compreende um agente emulsificante biodegradável.

20 6. Emulsão, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o agente emulsificante biodegradável é selecionado do grupo consistindo de:

(a) ésteres da betaína de fórmula (II):

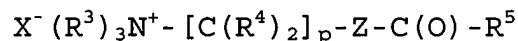


25 (II)

em que X é um contra-íon, preferivelmente um grupo C₁-C₁₂ sulfonato de hidrocarbila, R³ é um grupo alquila linear ou ramificado tendo 1 a 6 átomos de carbono, R⁴ é hidrogênio ou um grupo alquila linear ou ramificado tendo
30 de 1 a 6 átomos de carbono, Z é O ou NH, e R⁵ é um grupo

tendo a fórmula $C_nH_{2(2n-m)+1}$, em que m denota o número de ligações duplas de carbono-carbono, com $6 \leq n \leq 12$ e $0 \leq m \leq 3$, e em que o grupo sulfonato de hidrocarbila é um grupo sulfonato de alquila linear ou ramificado, um grupo sulfonato de arila, um grupo sulfonato de alcarila, e grupo sulfonato de arilalquila ou uma mistura dos mesmos; e

(b) derivados de éster de colina de fórmula (III):



(III)

em que X^- é um contra-íon, por exemplo, um grupo sulfonato ou um haleto, R^3 é um grupo alquila linear ou ramificado tendo de 1 a 6 átomos de carbono, p é 1 ou 2, R^4 é hidrogênio ou um grupo alquila linear ou ramificado tendo de 1 a 6 átomos de carbono, Z é O ou NH, e R^5 é um grupo tendo a fórmula $C_nH_{2(2n-m)+1}$, em que m denota o número de ligações duplas de carbono-carbono, com $6 \leq n \leq 12$ e $0 \leq m \leq 3$, ou um grupo tendo a fórmula C_nH_{2n+1} , em que $1 \leq n \leq 24$, e em que o grupo sulfonato de hidrocarbila é um grupo sulfonato de alquila linear ou ramificado, um grupo sulfonato de arila, grupo sulfonato de alcarila, e grupo sulfonato de arilalquila ou uma mistura dos mesmos.

7. Emulsão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3, 4, 5 ou 6, caracterizada pelo fato de que o ligante betuminoso é selecionado do grupo consistindo de betume parafínico e naftênico.

8. Emulsão, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o betume tem uma penetração de $100 \cdot 10^{-1}$ mm de acordo com ASTM D5-97 ou menos.

9. Emulsão, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o betume tem uma penetração

. de mais de $100 \cdot 10^{-1}$ mm de acordo com ASTM D5-97.

10. Emulsão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizada pelo fato de que a composição de ligante betuminoso compreende
5 um elastômero.

11. Emulsão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizada pelo fato de que a composição de ligante betuminoso compreende uma mistura de um betume duro e um betume macio.

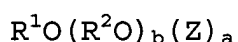
10 12. Emulsão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11, caracterizada pelo fato de que o agente emulsificante biodegradável é compreendido em uma quantidade de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20% de peso, baseado
15 no peso total da emulsão.

13. Emulsão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12, caracterizada pelo fato de que a penetração de betume recuperada da referida emulsão de betume é mais do que $100 \cdot 10^{-1}$ mm de acordo com ASTM D5-97, e em que o Índice de Quebra * Estabilidade de Armazenamento de produto é $< 1,35$,
20 contanto que o valor máximo para o Índice de Quebra é menor do que 90 e o valor máximo para a Estabilidade de Armazenamento é menor do que 0,015.

25 14. Emulsão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 ou 13, caracterizada pelo fato de que a penetração de betume recuperada da referida emulsão de betume é $100 \cdot 10^{-1}$ mm ou menos de acordo com ASTM D5-97, e em que o Índice de Quebra
30 * Estabilidade de Armazenamento de produto é $< 1,8$,

contanto que o valor máximo para o Índice de Quebra é menor do que 120 e o valor máximo para a Estabilidade de Armazenamento é menor do que 0,015.

15. Emulsão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, **caracterizada** pelo fato de que o agente emulsificante é selecionado de alquilpoliglicosídeos de fórmula (I):



(I)

10 em que R^1 é um grupo alquila tendo de 5 a 24 átomos de carbono, R^2 é um grupo de alquilenos tendo de 2 a 4 átomos de carbono e Z é um grupo sacarídeo tendo de 5 ou 6 átomos de carbono, b é um inteiro tendo um valor de 0 a 12 e a é um inteiro tendo um valor de 1 a 6.

15 16. Uso de uma emulsão de qualquer uma das reivindicações 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 ou 13, **caracterizado** pelo fato de ser em revestimentos de superfície, camadas de ligação, camadas da impregnação, materiais revestidos densos e materiais revestidos
20 semidensos que são moldados a frio ou armazenáveis.

Resumo**USO DE UM (1→3)-BETA-D-GLUCANO COMO UM ESTABILIZADOR DE
EMULSÃO**

A presente invenção relaciona-se ao uso da (1→3)-β-D-
5 glucano como um estabilizador de emulsão. A presente
invenção adicional relaciona-se às emulsões compreendendo
(1→3)-β-D glucano em uma quantidade de 0,01 a 10% de peso,
baseado no peso total da emulsão. A presente invenção
também se relaciona às composições de ligante de betume
10 compreendendo um (1→3)-β-D glucano em uma quantidade de
0,005 a menos de 0,1% de peso, baseado no peso total da
composição de ligante de betume. A presente invenção
adicionalmente se relaciona às emulsões compreendendo um
novo agente emulsificante biodegradável, em particular em
15 combinação com um (1→3)-β-D-glucano.