

**C08C 19/04** (2011.01) **C08C 19/20** (2011.01)  
**C08C 19/22** (2011.01) **C08C 19/24** (2011.01)  
**C08F 8/06** (2011.01) **C08F 8/32** (2011.01)  
**C08F 8/34** (2011.01) **C08L 95/00** (2011.01)  
**C08L 53/02** (2011.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2008.07.17**

(30) Prioridade(s): **2007.07.24 FR 0705367**

(43) Data de publicação do pedido: **2010.04.28**

(45) Data e BPI da concessão: **2012.06.13**  
**135/2012**

(73) Titular(es):

**TOTAL RAFFINAGE MARKETING**  
**24 COURS MICHELET 92800 PUTEAUX** **FR**  
**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE - CNRS** **FR**

(72) Inventor(es):

**PIERRE CHAVEROT** **FR**  
**ILIAS ILIOPOULOS** **FR**  
**CHARLOTTE GODIVIER** **FR**  
**LUDWIK LEIBLER** **FR**  
**AMANDA KATHRYN LEACH** **US**

(74) Mandatário:

**JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO**  
**R DO SALITRE 195 RC DTO 1250-199 LISBOA** **PT**

(54) Epígrafe: **COMPOSIÇÃO DE BETUME/POLÍMERO COM RETICULAÇÃO TERMO-REVERSÍVEL**

(57) Resumo:

A INVENÇÃO DIZ RESPEITO A UMA COMPOSIÇÃO DE BETUME/POLÍMERO CONTENDO PELO MENOS UM BETUME E UM POLÍMERO ENXERTADO, PERMITINDO OS ENXERTOS QUE AS COMPOSIÇÕES DE BETUME/POLÍMERO SEJAM RETICULADAS DE UM MODO TERMOREVERSÍVEL. A INVENÇÃO DIZ IGUALMENTE RESPEITO À UTILIZAÇÃO DESTAS COMPOSIÇÕES DE BETUME/POLÍMERO NOS DOMÍNIOS DE APLICAÇÃO EM ESTRADAS, NOMEADAMENTE NO FABRICO DE AGLOMERANTES PARA ESTRADAS, E NOS DOMÍNIOS DE APLICAÇÃO INDUSTRIAIS. A INVENÇÃO TAMBÉM DIZ RESPEITO AO PROCESSO DE PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE BETUME/POLÍMERO, RETICULADAS DE UM MODO TERMO-REVERSÍVEL.

**RESUMO**

**"COMPOSIÇÃO DE BETUME/POLÍMERO COM RETICULAÇÃO  
TERMO-REVERSÍVEL"**

A invenção diz respeito a uma composição de betume/polímero contendo pelo menos um betume e um polímero enxertado, permitindo os enxertos que as composições de betume/polímero sejam reticuladas de um modo termo-reversível. A invenção diz igualmente respeito à utilização destas composições de betume/polímero nos domínios de aplicação em estradas, nomeadamente no fabrico de aglomerantes para estradas, e nos domínios de aplicação industriais. A invenção também diz respeito ao processo de preparação das composições de betume/polímero, reticuladas de um modo termo-reversível.

## **DESCRIÇÃO**

### **"COMPOSIÇÃO DE BETUME/POLÍMERO COM RETICULAÇÃO TERMO-REVERSÍVEL"**

#### **DOMÍNIO TÉCNICO.**

A invenção presente pertence ao domínio dos betumes/polímeros. Mais especificamente, ela diz respeito a composições de betume/polímero, reticuladas de um modo termo-reversível.

A invenção diz igualmente respeito à utilização destas composições de betume/polímero nos domínios da sua aplicação em estradas, nomeadamente no fabrico de aglomerantes para estradas, e nos domínios das aplicações industriais. A invenção também diz respeito a um processo de preparação destas composições de betume/polímero, reticuladas de um modo termo-reversível.

#### **CONTEXTO TÉCNICO.**

Já há longo tempo que se conhece a utilização do betume no fabrico de materiais para aplicação em estradas e na indústria: o betume é o principal hidrocarboneto aglomerante utilizado no domínio da construção de estradas

ou na engenharia civil. Para poder ser utilizado como aglomerante nestas diferentes aplicações, o betume deve apresentar determinadas propriedades mecânicas e nomeadamente propriedades elásticas ou coesivas. Como o betume por si só não é em geral suficientemente elástico ou coesivo, adicionam-se ao betume polímeros que podem ser eventualmente reticulados. Estes polímeros, reticulados ou não, proporcionam às composições de betume/polímero propriedades elásticas ou coesivas melhoradas. Em geral, a reticulação é irreversível; uma vez conseguida a reticulação, não é possível voltar ao estado inicial que existia antes da reacção de reticulação. As composições betume/polímero, reticuladas têm deste modo boas propriedades mecânicas, mas a sua viscosidade é muito elevada. Com efeito, as duas características «propriedades mecânicas» por um lado, e «fluidez», por outro, são antinómicas. As propriedades mecânicas (elasticidade e coesão), são favorecidas por cadeias com grandes comprimentos, e portanto por uma reticulação das cadeias poliméricas. A fluidez é favorecida por cadeias com pequenos comprimentos, e portanto por uma ausência de reticulação ou por uma reticulação fraca das cadeias poliméricas. Consoante as aplicações a que se destina, é necessário encontrar um compromisso adequado entre as propriedades mecânicas e a fluidez, seleccionando a taxa de reticulação ou a natureza da reticulação.

#### **ESTADO DA TÉCNICA.**

As reticulações do estado da técnica são na sua maior parte reticulações irreversíveis baseadas na formação de ligações covalentes entre as cadeias poliméricas. Deste modo, uma das reticulações mais utilizada no domínio dos betumes é a reticulação com enxofre, ou vulcanização. Na reticulação com enxofre, cadeias mais ou menos curtas de enxofre (e em geral com 2 a 8 átomos de enxofre) ligam de um modo covalente as cadeias dos polímeros. Seleccionando adequadamente a natureza química do doador de enxofre e/ou do polímero, a temperatura, a concentração do polímero e/ou dos doadores de enxofre, a sociedade requisitante desenvolveu assim e patenteou um grande número de composições de betume/polímero reticuladas possuindo propriedades nitidamente melhoradas em relação às do betume sem polímero e em relação às misturas físicas de betume/polímero não reticuladas. Entre as patentes da sociedade requisitante, podem nomeadamente citar-se as seguintes referências: FR 2.376.188, FR 7.818.534, EP 0 799.280, EP 0 690.892.

Foram recentemente desenvolvidos novos polímeros cuja reticulação é termo-reversível. A maior parte destas reticulações termo-reversíveis são feitas através de ligações covalentes termo-reversíveis. Existem também reticulações termo-reversíveis que são conseguidas por intermédio de ligações de coordenação ou por ligações iónicas.

Deste modo, na JP 11.106.578 descreve-se a modificação de uma poliolefina por um anidrido de ácido, que reage na presença de álcoois para formar ligações éster termo-reversíveis.

A EP 870.793 descreve uma mistura de um primeiro polímero que possui pelo menos duas funções ácido com um segundo polímero que possui pelo menos duas funções amina, de modo a formarem grupos amida estáveis a baixa temperatura e dissociáveis a alta temperatura.

A FR 2.558.845 descreve a reacção entre um éter divinílico e um copolímero portador de funções ácidas. O acilo obtido é estável a baixa temperatura e decompõe-se quando se aumenta a temperatura.

Noutros polímeros com reticulação termo-reversível intervêm polímero que incluem espécies ácido carboxílico que se ligam de um modo reversível a metais (JP 50.139.135, JP 51.019.035, JP 56.014.573).

Noutros ainda, intervêm ligações iónicas lábeis entre grupos ácido e amina (JP 52.065.549, JP 57.158.275).

Na US 5.087.652 descrevem-se misturas de betume contendo 0,1 a 5 %, em peso, de um polímero de cloropreno. Os polímeros de cloropreno podem conter uma quantidade de até 12 % em peso de 2,3-diclorobutadieno-1,3, de um monómero vinílico, ou as suas misturas. Os polímeros de

cloropreno são polímeros de cloropreno modificados por mercaptanos ou por dialquilxantogénio-dienxofre ou dialcoxixantogénio-dienxofre, e apresentam um teor em gel de 10 a 50 %, em peso, e de preferência entre 20 e 40 %, em peso.

A EP 1.350.813 descreve um betume modificado com polímeros, contendo entre 0,5 % e 10 % de um copolímero com estrutura em pente comportando um tronco e pelo menos um enxerto.

#### **OBJECTIVOS DA INVENÇÃO.**

Nestas circunstâncias, a invenção presente pretende a obtenção de composições betume/polímero reticuladas de um modo termo-reversível.

Um outro objectivo da invenção é de propor composições betume/polímero apresentando às temperaturas de utilização composições betume/polímero reticuladas de um modo irreversível ao nível nomeadamente da elasticidade e/ou da coesão, e apresentando às temperaturas de montagem uma viscosidade menor.

Um outro objectivo da invenção é propor um processo simples de preparação de composições betume/polímero reticuladas de um modo termo-reversível.

#### **BREVE DESCRIÇÃO.**

A sociedade requerente desenvolveu novas composições betume/polímero com reticulação termo-reversível. As composições betume/polímero obtidas apresentam às temperaturas de utilização as propriedades das composições betume/polímero com reticulação clássicas, e às temperaturas que são utilizadas para a sua montagem, as propriedades das composições betume/polímero não reticuladas.

A invenção diz respeito em primeiro lugar a uma composição betume/polímero que inclua pelo menos um betume e pelo menos um polímero enxertado **PG** que inclui uma cadeia principal polimérica **P**, resultando da copolimerização de motivos butadieno com motivos estireno, e pelo menos um enxerto lateral **G**, ligado à cadeia principal polimérica, em que o enxerto inclua uma cadeia de hidrocarboneto saturado, linear ou ramificada, com pelo menos 18 átomos de carbono, obtendo-se o referido polímero **PG** por reacção entre pelo menos uma ligação dupla do polímero **P** com uma função tiol do enxerto **G**.

De preferência, a cadeia hidrocarboneto saturada, linear ou ramificada, com pelo menos 18 átomos de carbono do enxerto, tem uma fórmula geral  $C_nH_{2n+1}$ , em que  $n$  representa um inteiro maior ou igual a 18, de preferência variando entre 18 e 110.



O pedido presente descreve que o polímero enxertado **PG** resulta da reacção entre pelo menos uma função reactiva de um polímero **P** com uma função reactiva de um enxerto **G**, sendo as funções reactivas do polímero **P** e do enxerto **G** seleccionadas de entre as ligações duplas, os epóxidos, os anidridos de ácidos, os ácidos carboxílicos, os ésteres, as amidas, os tióis, os álcoois e as aminas.

O pedido presente descreve que o polímero **P** resulta da polimerização de motivos nos quais se incluem funções reactivas seleccionadas de entre as ligações duplas, os epóxidos, os anidridos de ácido, os ácidos carboxílicos, os ésteres, as amidas, os tióis, os álcoois e as aminas, em especial as ligações duplas.

O polímero **P** resulta nomeadamente da copolimerização de motivos butadieno com motivos estireno.

O pedido descreve motivos dieno conjugado seleccionados de entre aqueles que comportam entre 4 e 8 átomos de carbono por monómero, por exemplo o butadieno, o 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), o 2,3-dimetil-1,3-butadieno, o 1,3-pentadieno e o 1,3-hexadieno, cloropreno, e as suas misturas, em especial o butadieno.

O pedido descreve motivos hidrocarboneto monovinilaromático seleccionados de entre o estireno, o o-metilestireno, o p-metilestireno, o p-terc-butilestireno, o 2,3 dimetil-estireno, o  $\alpha$ -metilestireno, o vinilnaftaleno,

o viniltolueno, o vinilxileno, e análogos ou as suas misturas, em especial o estireno.

De preferência, a cadeia principal polimérica do polímero **P** inclui ligações duplas, em especial ligações duplas vinílicas pendentes provenientes de uma adição em 1-2 de motivos dieno conjugado, em especial e motivos butadieno.

De preferência, o polímero **P** tem um teor ponderal em estireno de entre 5 % e 50 %.

De preferência, o polímero **P** tem um teor ponderal em butadieno de entre 50 % e 95 %.

De preferência, o polímero **P** tem um teor ponderal em motivos com ligações duplas vinílicas pendentes provenientes de adição 1-2 do butadieno, de entre 5 % e 50 %.

De acordo com um modo de concretização, o enxerto **G** tem como fórmula geral  $C_nH_{2n+1}-XH$ , em que X representa um átomo de enxofre e n representa um inteiro variando entre 18 e 110.

De acordo com uma outra concretização, o enxerto **G** tem como fórmula geral  $C_nH_{2n+1}-(OCH_2CH_2)_m-XH$ , em que X representa um átomo de enxofre e n representa um inteiro

variando entre 18 e 110, e m representa um inteiro variando entre 1 e 20.

De preferência, o polímero enxertado **PG** é obtido por uma reacção entre pelo menos uma ligação dupla vinílica pendente proveniente da adição 1-2 de um motivo dieno conjugado do polímero **P** e uma função reactiva de um enxerto **G**, seleccionada de entre as funções tiol.

De preferência, o polímero enxertado **PG** é obtido por uma reacção entre pelo menos uma ligação dupla do polímero **P**, em especial uma ligação dupla vinílica pendente proveniente da adição 1-2 de um motivo butadieno do polímero **P** e uma função tiol, de preferência terminal, de um enxerto **G**.

De preferência, o polímero enxertado **PG** é obtido por reacção entre pelo menos uma ligação dupla do polímero **P**, em especial uma ligação dupla vinílica pendente proveniente da adição 1-2 de um motivo butadieno do polímero **P** a um enxerto **G** com fórmula geral  $C_nH_{2n+1}-XH$ , em que X representa um átomo de enxofre e n representa um inteiro variando entre 18 e 110.

De preferência, o polímero enxertado **PG** inclui pelo menos dois enxertos pela cadeia polimérica principal.

De preferência, o teor em polímero enxertado **PG**, em peso, em relação ao do betume, é de entre 0,1 e 30 %, preferivelmente de 1 a 10 %.

A composição betume/polímero inclui pelo menos um agente para melhorar o fluxo.

O betume é seleccionado de entre os resíduos de destilação atmosférica, os resíduos de destilação em vazio, os resíduos com viscosidade reduzida, os resíduos soprados, os resíduos da desasfaltação, as suas misturas e as suas combinações.

A invenção diz respeito além disto a um processo de preparação de composições betume/polímero reticuladas de um modo termo-reversível. Encaram-se dois processos de preparação. No processo apelidado de «*ex situ*», introduz-se o polímero enxertado **PG** no betume. No processo apelidado de «*in situ*», introduz-se o polímero **P** e o enxerto **G** no betume, e a reacção de enxertia ocorre no betume.

De preferência, o processo de preparação *ex situ* é tal que:

- a) se introduz um betume num recipiente equipado com meios de mistura, e leva-se o betume a uma temperatura compreendida entre 90 e 220°C, de preferência entre 140 e 180°C,

b) se introduzem entre 0,1 e 30 %, de preferência de 0,1 a 10 % em massa, de um polímero enxertado **PG**, em relação à massa de betume,

c) se aquece a composição a uma temperatura compreendida entre 90 e 220°C, de preferência entre 140 e 180°C, sob agitação, até se obter uma composição betume/polímero final homogênea.

De preferência, o processo de preparação *in situ* é tal que:

a) se introduz um betume num recipiente equipado com meios de mistura, e se leva o betume a uma temperatura de entre 90 e 220°C, de preferência de entre 140 e 180°C,

b) se introduzem entre 0,1 e 30 %, de preferência entre 0,1 e 10 %, em massa, de um polímero **P**, e entre 0,1 e 30 %, de preferência entre 0,1 e 10 %, em massa, de um enxerto **G**, em relação à massa do betume,

c) se aquece a composição a uma temperatura compreendida entre 90 e 220°C, de preferência entre 140 e 180°C, sob agitação, até se obter uma composição betume/polímero final homogênea.

A invenção diz ainda respeito à utilização das composições betume/polímero consoante a invenção para fabricar um aglomerante betuminoso, podendo ser utilizado em aplicações tal e qual, sob uma forma anidra, sob a forma de uma emulsão ou sob a forma de betume fluidificado. Estes aglomerantes betuminosos podem em seguida ser associados em mistura com granulados para fabricar um unto superficial, um revestido a quente, um revestido a frio, um revestido vertido a frio, uma emulsão agregada. As aplicações das composições betume/polímero consoante a invenção podem ser utilizadas no domínio das estradas e/ou industriais, para fabricar uma camada de suporte de veículos com rodados, um revestimento com estanquicidade, uma membrana ou uma camada de impregnação.

#### **DESCRIÇÃO PORMENORIZADA.**

As composições betume/polímero incluem um polímero enxertado **PG**. Entende-se por polímero enxertado um polímero que inclui uma cadeia principal polimérica e enxertos locais laterais ligados a esta cadeia. Os enxertos ligam-se directamente à cadeia principal do polímero. A cadeia polimérica principal é obtida por polimerização de diversos monómeros. Em seguida enxertam-se os enxertos na cadeia principal polimérica, depois de a haver polimerizado, por reacção química. Resulta uma ligação covalente entre os enxertos e a cadeia principal do polímero. Os polímeros enxertados consoante a invenção são portanto obtidos por polimerização e depois por enxertia

dos enxertos, e não por polimerização de monómeros que já contenham os enxertos.

O polímero enxertado **PG** consoante a invenção resulta da reacção entre pelo menos uma função reactiva de um polímero **P** e uma função reactiva de um enxerto **G**.

As funções reactivas que se encontram no polímero **P** e/ou no enxerto **G** são seleccionadas entre as ligações duplas, os epóxidos, os anidridos de ácido, os ácidos carboxílicos, os ésteres, as amidas, os tióis, os álcoois e as aminas.

Em especial, as funções reactivas que se encontram no polímero são seleccionadas de preferência entre as ligações duplas. De preferência, as funções reactivas que se encontram no enxerto **G** são seleccionadas de entre os epóxidos, os anidridos de ácido, os ácidos carboxílicos, os ésteres, as amidas, os tióis, os álcoois e as aminas, preferivelmente os tióis, os álcoois e as aminas, de preferência os tióis.

A ou as funções reactivas presentes sobre o polímero **P** situam-se ao longo da cadeia do polímero **P** enquanto a ou as funções reactivas do enxerto **G** são de preferência terminais, isto é, situam-se nas extremidades da molécula. De preferência o enxerto **G** tem apenas uma função reactiva terminal enquanto o polímero **P** possui diversas funções reactivas. Os enxertos ligam-se

directamente à cadeia principal do polímero por intermédio de uma ligação covalente, por reacção entre as funções reactivas de ambos.

Os polímeros consoante a invenção resultam da polimerização (homopolimerização, copolimerização, terpolimerização...) de motivos (ou monómeros) contendo funções reactivas seleccionadas de entre as ligações duplas, os epóxidos, os anidridos de ácido, os ácidos carboxílicos, os ésteres, as amidas, os tióis, os álcoois e as aminas, em especial as ligações duplas.

Entre os polímeros utilizáveis consoante a invenção, podem citar-se por exemplo os polibutadienos, os poli-isoprenos, as borrachas butílicas, os poliacrilatos, os polimetacrilatos, os policloroprenos, os polinorbornenos, os copolímeros de etileno e acetato de vinilo, os copolímeros de etileno e acrilato de metilo, os copolímeros de etileno e acrilato de butilo, os copolímeros de etileno e de anidrido maleico, os copolímeros de etileno e de metacrilato de glicidilo, os copolímeros de etileno e acrilato de glicidilo, os terpolímeros etileno/propeno/dieno (EPDM), os terpolímeros acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), os terpolímeros etileno/acrilato ou metacrilato de alquilo/acrilato ou metacrilato de glicidilo e nomeadamente o terpolímero etileno/acrilato de metilo/metacrilato de glicidilo e os terpolímeros etileno/acrilato ou metacrilato de



alquilo/anidrido maleico, e nomeadamente o terpolímero etileno/acrilato de butilo/anidrido maleico.

Os polímeros **P** podem igualmente ser polímeros descritos nas patentes EP 1.572.807, EP 0 837.909 e EP 1.576.058 da sociedade requerente.

O pedido presente descreve que os polímeros **P** preferidos são os polímeros que resultam nomeadamente da polimerização de motivos dieno, de preferência dieno conjugado. Estes polímeros são portanto obtido a partir de pelo menos um motivo (ou monómero) dieno, de preferência dieno conjugado. O pedido presente descreve que os polímeros podem resultar da homopolimerização unicamente de motivos dieno, de preferência dieno conjugado. Nestes polímeros, ao longo da cadeia polimérica, nós poderemos encontrar diversas ligações duplas resultando da homopolimerização dos motivos dieno, de preferência dieno conjugado. São polímeros deste tipo, por exemplo os polibutadienos, os poli-isoprenos, os poli-isobutenos, os policloroprenos, mas também as borrachas butílicas que são obtidas por concatenação de copolímeros de isobuteno e de isopreno. Também se poderão encontrar copolímeros ou terpolímeros obtidos a partir de motivos dieno tais como os motivos butadieno, isopreno, isobuteno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, cloropreno.

O pedido presente descreve que os polímeros também poderão resultar da copolimerização ou da

terpolimerização de motivos dieno, de preferência dieno conjugado e de outros motivos contendo outras funções reactivas. Essas funções reactivas serão seleccionadas por exemplo de entre as ligações duplas, os epóxidos, os anidridos de ácidos, os ácidos carboxílicos, os ésteres, as amidas, os tióis, os álcoois e as aminas, em especial as ligações duplas.

Deste modo os polímeros poderão ser obtidos a partir de motivos dieno, de preferência dieno conjugado, e de motivos tais como motivos de acetato de vinilo, de acrilato de metilo, de acrilato de butilo, de anidrido maleico, de metacrilato de glicidilo, de acrilato de glicidilo, de norborneno. Os polímeros poderão também ser obtidos a partir de motivos dieno, de preferência dieno conjugado, e de motivos incluindo ligações duplas.

Podem utilizar-se polímeros tais como os terpolímeros etileno/propeno/dieno (EPDM), os terpolímeros acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS).

O pedido presente descreve que os polímeros obtidos a partir de pelo menos um motivo (ou monómero) dieno, de preferência dieno conjugado, poderão igualmente ser, após a polimerização, hidrogenados ou parcialmente hidrogenados.

O pedido presente descreve que os polímeros **P** preferidos são os polímeros que possuem ligações duplas ao

longo da sua cadeia principal. Podem citar-se por exemplo os homopolímeros tais como os polibutadienos ou os poliisoprenos. Também são polímeros preferidos os polímeros que resultam exclusivamente da copolimerização de motivos dieno conjugado e de motivos hidrocarboneto monovinilaromático.

Entres os motivos dieno conjugado, podem citar-se por exemplo, aqueles que comportam entre 4 e 8 átomos de carbono por monómero, tal como o butadieno, o 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), o 2,3-dimetil-1,3-butadieno, o 1,3-pentadieno e o 1,2-hexadieno, cloropreno. Os motivos dieno conjugado preferidos são os motivos butadieno.

Entre os motivos hidrocarboneto monovinilaromático, podem citar-se por exemplo, o estireno, o o-metilestireno, o p-metilestireno, o p-terc-butilestireno, o 2,3 dimetil-estireno, o alfa-metilestireno, o vinilnaftaleno, o viniltolueno, o vinilxileno. Os motivos hidrocarboneto monovinilaromático preferidos são os motivos estireno.

Os polímeros preferidos são os polímeros resultando da copolimerização de motivos butadieno e de motivos estireno.

As funções reactivas presentes sobre o polímero **P** depois da reacção de polimerização são de preferência ligações duplas. De acordo com o tipo de polimerização, os motivos dieno conjugado sendo provenientes de uma adição 1-

2 ou provenientes de uma adição 1-4, as ligações duplas reactivas do polímero **P** são de dois tipos.

As primeiras são provenientes da adição 1-4 dos dienos conjugados, e as segundas da adição 1-2 dos dienos conjugados.

As ligações duplas provenientes da adição 1-2 dos dienos conjugados são ligações duplas vinílicas pendentes. As funções reactivas presentes sobre o polímero **P** depois da reacção de polimerização são de preferência ligações duplas pendentes provenientes de uma adição 1-2 dos motivos dieno conjugado.

Em especial, as funções reactivas presentes sobre o polímero **P** depois da reacção de polimerização são ligações duplas vinílicas pendentes provenientes da adição 1-2 dos dienos conjugados.

Os polímeros **P** preferidos são copolímeros em blocos baseados em estireno e butadieno. Eles possuem vantajosamente um teor ponderal em estireno que varia entre 5 % e 50 % e um teor ponderal em butadieno que varia entre 50 % e 95 %. O polímero **P** possui vantajosamente um teor ponderal em motivos com ligações duplas vinílicas pendentes provenientes da adição 1-2 do butadienos, de entre 5 % e 50 %. A masse molecular média em peso do polímero **P** pode estar compreendida, por exemplo, entre 10.000 e 600.000 Dalton e situa-se de preferência entre 30.000 e 400.000 Dalton.

O enxerto **G** inclui uma cadeia de hidrocarboneto saturado, linear ou ramificada, com pelo menos 18 átomos de carbono, de preferência com pelo menos 22 átomos de carbono, de preferência com pelo menos 30 átomos de carbono. De preferência, a cadeia de hidrocarboneto saturado do enxerto é linear. A cadeia de hidrocarboneto saturado do enxerto tem como fórmula geral  $C_nH_{2n+1}$ , em que  $n$  representa um inteiro maior ou igual a 18, de preferência variando entre 18 e 110, de preferência variando entre 18 e 90, de preferência variando entre 18 e 50, de preferência variando entre 20 e 40, de preferência entre 25 e 30. O pedido presente descreve que o enxerto **G** tem como fórmula geral  $C_nH_{2n+1}-XH$ , em que  $X$  representa um átomo de enxofre, um átomo de oxigénio ou um grupo  $NH$ , e  $n$  representa um inteiro variando entre 18 e 110, de preferência variando entre 18 e 90, de preferência variando entre 18 e 50, de preferência variando entre 20 e 40, de preferência entre 25 e 30.

Quando  $X$  for um átomo de enxofre, o enxerto **G** tem como fórmula geral  $C_nH_{2n+1}-SH$ , e  $n$  variando entre 18 e 110, de preferência de 18 a 90, de preferência de 18 a 50, de preferência de 20 a 40, de preferência de 25 a 30.

O pedido presente descreve que quando  $X$  for um átomo de oxigénio, o enxerto **G** terá como fórmula geral  $C_nH_{2n+1}-OH$ , e  $n$  variará entre 18 e 110, de preferência de 18

a 90, de preferência de 18 a 50, de preferência de 20 a 40, de preferência de 25 a 30.

O pedido presente descreve que quando X representa o grupo NH, o enxerto **G** tem como fórmula geral  $C_nH_{2n+1}-NH_2$ , e n varia entre 18 e 110, de preferência de 18 a 90, de preferência de 18 a 50, de preferência de 20 a 40, de preferência de 25 a 30.

De preferência, o enxerto **G** com a fórmula geral  $C_nH_{2n+1}-XH$  é seleccionado de entre os seguintes tióis:  $C_{18}H_{37}-SH$ ,  $C_{40}H_{81}-SH$ ,  $C_{70}H_{141}-SH$  e/ou  $C_{90}H_{181}-SH$ .

O pedido presente descreve que o enxerto **G** pode também ter como fórmula geral a fórmula geral seguinte:  $C_nH_{2n+1}-(OCH_2CH_2)_m-XH$ , em que X representa um átomo de enxofre, um átomo de oxigénio ou um grupo NH, n representa um inteiro variando de entre 18 e 110 e m representa um inteiro variando entre 1 e 20, de preferência n representa um inteiro variando entre 18 e 90, de preferência variando de 18 a 50, de preferência variando de 20 a 40, de preferência de 25 a 30.

O pedido presente descreve que o enxerto **G** com a fórmula geral  $C_nH_{2n+1}-(OCH_2CH_2)_m-XH$  é seleccionado de entre os álcoois seguintes:

- $CH_3-(CH_2)_{32}-(OCH_2CH_2)_3-OH$ ,
- $CH_3-(CH_2)_{49}-(OCH_2CH_2)_4-OH$ ,

- $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{32}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{11}-\text{OH}$ ,
- $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{49}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{16}-\text{OH}$ .

O pedido presente descreve que o polímero enxertado **PG** é obtido por reacção entre pelo menos uma ligação dupla do polímero **P**, em especial uma ligação dupla vinílica pendente proveniente de uma adição 1-2 a um dieno conjugado do polímero **P**, e uma função seleccionada de entre as funções tiol, álcool ou amina, do enxerto **G**.

Em especial, o pedido presente descreve que o polímero enxertado **PG** é obtido por reacção entre pelo menos uma ligação dupla vinílica pendente proveniente de uma adição 1-2 a um motivo de dieno conjugado do polímero **P**, e uma função tiol, de preferência terminal, de um enxerto **G**.

Em especial, o polímero enxertado **PG** é obtido por reacção entre pelo menos uma ligação dupla vinílica pendente proveniente de uma adição 1-2 de um motivo butadieno do polímero **P**, e uma função tiol, de preferência terminal, de um enxerto **G**.

O pedido presente descreve que o polímero enxertado **PG** é obtido por reacção entre pelo menos uma ligação dupla vinílica pendente proveniente da adição 1-2 de um motivo butadieno do polímero **P**, e um enxerto **G** com a fórmula geral  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{XH}$ , em que X representa um átomo de enxofre, um átomo de oxigénio ou um grupo NH, e n representa um inteiro variando entre 18 e 110, de

preferência variando entre 18 e 90, de preferência variando entre 18 e 50, de preferência variando entre 20 e 40, de preferência de 25 a 30.

Mais preferivelmente, o polímero enxertado **PG** é obtido por reacção entre pelo menos uma ligação dupla vinílica proveniente da adição 1-2 de um motivo butadieno do polímero **P**, e um enxerto **G** seleccionado de entre os seguintes tióis:  $C_{18}H_{37}-SH$ ,  $C_{40}H_{81}-SH$ ,  $C_{70}H_{141}-SH$  e/ou  $C_{90}H_{181}-SH$ .

O pedido presente descreve que o polímero enxertado **PG** é obtido por reacção entre pelo menos uma ligação dupla do polímero **P**, em especial uma ligação dupla vinílica pendente proveniente da adição 1-2 de um dieno conjugado do polímero **P** e uma função álcool, de preferência terminal, de um enxerto **G**.

O pedido presente descreve que o polímero enxertado **PG** é obtido por reacção entre pelo menos uma ligação dupla vinílica pendente proveniente da adição 1-2 de um motivo butadieno do polímero **P**, e um enxerto **G** com a fórmula geral  $C_nH_{2n+1}-(OCH_2CH_2)_m-OH$ , em que  $n$  representa um inteiro variando entre 18 e 110 e  $m$  representa um inteiro variando entre 1 e 20, de preferência  $n$  represente um inteiro variando entre 18 e 90, de preferência variando entre 18 e 50, de preferência variando entre 20 e 40, de preferência de 25 a 30.



O pedido presente descreve que o polímero enxertado **PG** é obtido por reacção entre pelo menos uma ligação dupla vinílica pendente proveniente da adição 1-2 de um motivo butadieno do polímero **P**, e um enxerto **G** seleccionado de entre os seguintes álcoois:

- $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{32}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OH}$ ,
- $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{49}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4-\text{OH}$ ,
- $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{32}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{11}-\text{OH}$ ,
- $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{49}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{16}-\text{OH}$ ,

Quando o polímero **P** reagir numa primeira fase com uma espécie reactiva que inclua uma função seleccionada de entre as funções alceno, dieno, epóxido, anidrido de ácido, ácido carboxílico, éster, tiol, álcool e/ou amina primária, e apenas em seguida reagir com um enxerto **G** tal como se definiu na invenção, não existe qualquer afastamento em relação ao domínio da invenção.

De acordo com a invenção, o polímero **PG** inclui pelo menos um enxerto lateral. De preferência, o número médio de enxertos em cada cadeia polimérica principal é maior do que 2.

De preferência, o polímero **PG** inclui entre 3 e 55 %, em moles, de enxertos **G**, de preferência entre 5 e 35 % em moles, mais preferivelmente entre 10 e 20 %, em moles. De preferência, o polímero **PG** inclui entre 10 e 55 %, em

massa, de enxertos **G**, de preferência entre 15 e 35 % em massa, mais preferivelmente entre 10 e 20 % em massa.

Quando o polímero **PG** é um polímero com um teor ponderal elevado em motivos com ligações duplas vinílicas pendentes provenientes da adição 1-2 do butadieno (por exemplo da ordem de 30 %, em massa, em vez de 10 % em massa, então o polímero **PG** é um polímero que apresenta um grande teor ponderal em motivos de ligações duplas vinílicas pendentes provenientes da adição 1-2 do butadieno), a taxa de enxertia é tanto mais importante quanto mais enxertos **G** o polímero **PG** inclua.

Estes enxertos podem todos ter a mesma estrutura química ou apresentar estruturas químicas diferentes, no seio do polímero enxertado **PG**. Podem portanto existir no seio de uma mesma cadeia polimérica principal, enxertos cujos comprimentos de cadeia sejam diferentes. Assim por exemplo, o polímero enxertado **PG** pode incluir pelo menos um enxerto lateral em  $C_{18}H_{37}-$  e pelo menos um enxerto que inclua uma cadeia lateral em  $C_{70}H_{141}-$ .

Sem que signifique submissão à teoria que se enuncia adiante, são os enxertos **G** que permitem uma reticulação termo-reversível. A reticulação resulta da montagem dos polímeros enxertados **PG** através dos enxertos **G** (mais precisamente através das cadeias hidrocarboneto dos enxertos **G**). Esta montagem permite definir zonas cristalinas entre os enxertos **G** do polímero enxertado **PG**.

Estas zonas cristalinas são estáveis a baixa temperatura. Quando a temperatura aumenta, estas zonas cristalinas fundem, elas recristalizam quando a temperatura diminui. A baixa temperatura as interações das zonas cristalinas dos enxertos **G** aproximam-se das cadeias do polímero enxertado **PG** que então são reticuladas. Quando as zonas cristalinas dos enxertos fundem, as cadeias do polímero enxertado **PG** afastam-se, e elas já não estão reticuladas.

Deste modo, quando se adicionam a um betume os polímeros enxertados **PG** consoante a invenção, obtêm-se composições betume/polímero que são reticuladas de um modo reversível e mais especificamente de um modo termo-reversível.

Por reticulação termo-reversível das composições betume/polímero consoante a invenção, entende-se uma reticulação que se traduz pelos seguintes fenómenos:

- a baixa temperatura, por exemplo às temperaturas de serviço, os enxertos **G** dos copolímeros enxertados **PG** estão associados entre si e formam pontos de reticulação. A rede polimérica formada confere à composição betume/polímero boas propriedades mecânicas, nomeadamente ao nível da elasticidade e da coesão.

- a quente, um aumento da temperatura provoca a rotura dos pontos de reticulação e portanto a dissociação das cadeias poliméricas. A rede polimérica desaparece e a composição betume/polímero volta a manifestar uma pequena viscosidade e portanto uma boa fluidez.
- uma diminuição da temperatura permite que se voltem a formar os pontos de reticulação. O fenómeno é termo-reversível.

As composições betume/polímero consoante a invenção são constituídas por pelo menos betume e pelo menos um polímero enxertado **PG**.

Os polímeros enxertados **PG** introduzidos no betume já foram descritos anteriormente.

Os polímeros enxertados **PG** representam entre 0,1 e 30 %, em peso, em relação ao betume. De acordo com uma concretização preferida, os polímeros enxertados **PG** representam entre 1 e 10 % em peso, em relação ao betume, de preferência entre 1 e 5 % em peso, em relação ao betume.

As composições betume/polímero consoante a invenção podem conter betumes provenientes de diferentes origens. Podem citar-se em primeiro lugar os betumes com origem natural, os contidos em depósitos de betume natural, de asfalto natural ou as areias betuminosas.

Os betumes consoante a invenção são também os betumes provenientes da refinação do petróleo em bruto. Os betumes provêm da destilação do petróleo, atmosférica e/ou em vazio. Estes betumes podem eventualmente ser soprados, visco-reduzidos e/ou desasfaltados. Os betumes podem ser betumes de grau duro ou de grau mole. Os diferentes betumes obtidos pelos processos de refinação podem ser combinados entre eles para se obter o melhor compromisso técnico.

Os betumes utilizados podem igualmente podem igualmente ser betumes fluidificados por adição de solventes voláteis, de fluidificantes provenientes do petróleo, de fluidificantes carboquímicos e/ou de fluidificantes com origem vegetal. Os fluidificantes utilizados podem incluir ácidos gordos em  $C_6$  à  $C_{24}$  sob forma de ácidos, ésteres ou amidas, em combinação com hidrocarbonetos de uma fracção.

A invenção diz igualmente respeito a um processo de preparação de composições betume/polímero reticuladas de um modo termo-reversível. Podem encarar-se dois processos: um processo apelidado de *ex situ* e um processo denominado *in situ*.

Em termos de processo *ex situ*, entende-se ser um processo no qual a enxertia dos enxertos **G** sobre o polímero **P** se faz fora do betume, o polímero **PG** é obtido fora do betume.

A obtenção de um betume modificado de acordo com o processo dito *ex situ* inclui os seguintes passos essenciais:

a) introduz-se um betume num recipiente equipado com dispositivos de mistura, e aquece-se o betume a uma temperatura de entre 90 e 220°C, de preferência de entre 140°C e 180°C,

b) introduz-se entre 0,1 e 30 % em massa do polímero enxertado **PG** consoante a invenção, em relação à massa do betume, de preferência entre 0,1 e 10 %.

c) Ao longo de todo este processo, aquece-se a composição a uma temperatura de entre 90 e 220°C, preferivelmente de entre 140 e 180°C, sob agitação, até se obter uma composição betume/polímero final homogénea.

Pode também considerar-se a obtenção de um betume modificado de acordo com um processo denominado *in situ*, no qual a formação do copolímero enxertado **PG** consoante a invenção se faz no betume. O processo denominado *in situ* inclui os seguintes passos essenciais:

a) introduz-se um betume num recipiente equipado com dispositivos de mistura, e aquece-

se o betume a uma temperatura de entre 90 e 220°C, de preferência de entre 140°C e 180°C,

b) introduz-se entre 0,1 e 30 %, de preferência entre 0,1 e 10 % em massa, de um polímero **P**, e em seguida introduz-se entre 0,1 e 30 %, de preferência entre 0,1 e 10 % em massa, de um enxerto **G**.

Ao longo de todo este processo, aquece-se a composição a uma temperatura de entre 90 e 220°C, preferivelmente de entre 140 e 180°C, sob agitação, até se obter uma composição betume/polímero final homogénea.

Encaram-se diversas utilizações das composições betume/polímero obtidas consoante a invenção, nomeadamente para a preparação de um aglomerante betuminoso, o qual pode por sua vez ser empregue para preparar uma associação com granulados, nomeadamente para estradas. Outro aspecto da invenção é a utilização de uma composição betuminosa em diversas aplicações industriais, nomeadamente para preparar um revestimento para assegurar estanquicidade, uma membrana ou uma camada impregnante.

Em quanto diz respeito às aplicações em estradas, a invenção inclui nomeadamente revestimento betuminosos como materiais para a construção e a manutenção de troços de pavimento, bem como para o seu revestimento, e ainda a realização de todos os trabalhos rodoviários. Deste modo, a

invenção diz por exemplo respeito aos revestimentos superficiais, os revestimentos a quente, os revestimentos a frio, os revestimentos vertidos a frio, as emulsões com partículas, as camadas de base, de ligação, de suspensão e de rolamento, e outras associações de um aglomerante betuminoso com um granulado para estradas que possuam propriedades específicas, tais como as camadas contra formação de bermas, os revestimentos de drenagem, ou os asfaltos referidos (mistura entre um aglomerante betuminoso e os granulados do tipo de areias).

Tratando-se de aplicações industriais das composições betuminosas, podem citar-se o fabrico de membranas de estanquicidade, de membranas contra o ruído, de membranas de isolamento, dos revestimentos superficiais das lajes de alcatifa, das camadas impregnantes, etc.

### **EXEMPLOS**

#### **- Preparação do polímero PG**

Preparam-se três polímeros **PG** consoante a invenção a partir de um polímero **P** que é um copolímero sequenciado de estireno/butadieno, a 25 % em peso de estireno e 75 % em peso de butadieno. Este copolímero apresenta uma massa molecular média em peso,  $M_w$ , de 128.000 Dalton, um índice de polimolecularidade  $M_w/M_n$  de 1,11 e um conteúdo em motivos de ligações duplas vinílicas pendentes



provenientes da adição 1-2 ao butadieno de 10 % em massa, em relação ao conjunto do motivos butadieno.

Num reactor mantido sob atmosfera de azoto, introduzem-se 50 mL de tolueno e 2 g do polímero **P** descrito acima. Em seguida introduzem-se no reactor 1,5 g de enxerto **G** e 10 mg de AIBN (azobisisobutironitrilo); aquece-se a mistura progressivamente a cerca de 90°C, sob agitação.

Utilizam-se três enxertos:  $C_{18}H_{37}-SH$  (**G<sub>1</sub>**),  $C_{40}H_{81}-SH$  (**G<sub>2</sub>**),  $C_{70}H_{141}-SH$  (**G<sub>3</sub>**).

Passadas 3 a 4 horas, volta a arrefecer-se a solução até à temperatura ambiente e precipita-se o polímero enxertado **PG** com metanol e acetona.

Obtêm-se os polímeros enxertados **PG<sub>1</sub>**, **PG<sub>2</sub>** e **PG<sub>3</sub>**, respectivamente a partir dos enxertos **G<sub>1</sub>**, **G<sub>2</sub>** e **G<sub>3</sub>**.

#### - Betume

O betume é um betume de penetração 50 1/10 mm cujas características respeitam a norma NF EN 12591.

#### - Composições betume/polímero consoante a invenção C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>

Preparam-se três composições betume/polímero consoante a invenção a partir dos polímeros enxertados **PG<sub>1</sub>**,

**PG<sub>2</sub>** e **PG<sub>3</sub>** e do betume, que se descreveram acima (processo *ex situ*).

Introduzem-se 35 g de betume no reactor mantido a 180°C e equipado com um sistema de agitação mecânica. Aquece-se o betume a 185°C e agita-se durante cerca de 60 minutos. Em seguida adicionam-se 1,8 g do polímero enxertado **PG<sub>1</sub>**, **PG<sub>2</sub>** ou **PG<sub>3</sub>** obtido acima. A mistura é conseguida durante 4 horas sob agitação.

Obtêm-se as composições betume/polímero **C<sub>1</sub>**, **C<sub>2</sub>** e **C<sub>3</sub>**, respectivamente a partir dos polímeros enxertados **PG<sub>1</sub>**, **PG<sub>2</sub>** e **PG<sub>3</sub>**.

**- Preparação do polímero PG *in situ* e das composições betume/polímero consoante a invenção C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> e C<sub>6</sub>**

Preparam-se três outras composições betume/polímero consoante a invenção recorrendo ao processo de preparação *in situ*.

Introduzem-se 35 g do betume descrito acima num reactor aquecido a 185°C, sob agitação. Aquece-se o betume e agita-se durante cerca de 60 minutos. Em seguida, adicionam-se 1,8 g do polímero **P** (copolímero estireno-butadieno dibloco, a 25 % em peso de estireno e a 75 % em peso de butadieno descrito acima) e 1,8 g de enxerto **G**.

Utilizam-se três enxertos:  $C_{18}H_{37}-SH$  ( $G_1$ ),  $C_{40}H_{81}-SH$  ( $G_2$ ),  $C_{70}H_{141}-SH$  ( $G_3$ ).

Agitam-se as misturas durante cerca de 4 horas.

Obtêm-se as composições  $C_4$ ,  $C_5$  e  $C_6$ , que são obtidas respectivamente a partir dos enxertos  $G_1$ ,  $G_2$  e  $G_3$ .

#### **Composição testemunho betume/polímero $T_1$**

Prepara-se igualmente uma composição betume/polímero testemunho, reticulada de um modo irreversível, do seguinte modo:

Introduzem-se num reactor 35 g do betume acima. Aquece-se o betume a  $185^{\circ}C$  e agita-se durante cerca de 60 minutos. Adicionam-se em seguida 1,8 g do copolímero estireno-butadieno dibloco, a 25 % em peso de estireno e 75 % em peso de butadieno, que se descreveu acima. Aquece-se a mistura a  $185^{\circ}C$  e agita-se durante cerca de 4 horas. Em seguida adicionam-se 50 mg de enxofre. Agita-se a mistura e aquece-se a  $185^{\circ}C$  durante hora e meia.

A Tabela adiante apresenta as características físicas das composições consoante a invenção e da composição testemunho.

#### **Resultados**

	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>3</sub></b>	<b>T<sub>1</sub></b>
Penetrabilidade (0,1 mm) (1)	52	37	32	43
TBA (°C) (2)	51,8	74,2	83,8	61,6
Viscosidade a 80°C	35,0	38,2	58,10	59,00
Viscosidade a 100°C	6,10	5,50	11,40	14,94
Viscosidade a 120°C	1,60	1,10	2,82	4,27
Viscosidade a 140°C	0,59	0,41	0,97	1,48
Viscosidade a 160°C	0,26	0,18	0,42	0,63
Viscosidade a 180°C	0,14	0,10	0,22	0,37
Viscosidade a 200°C	0,08	0,05	0,12	0,18
Alongamento máximo a 5°C (%) (3)	701	520	150	697
Constrangimento (daN/cm <sup>2</sup> ) (3)	1,0	1,3	1,3	1,3
(1) Consoante a norma EN 1426 (2) Temperatura Esfera e Anel, consoante a norma EN1427 (3) Teste de tracção a 5°C, consoante a norma NF T 66-038, com uma velocidade de alongamento de 500 mm/minuto.				

Os resultados desta tabela mostram que as viscosidades entre 80°C e 200°C das composições betume/polímero consoante a invenção são sempre inferiores às da composição testemunho **T<sub>1</sub>**. As composições betume/polímero consoante a invenção, a partir de 80°C, são

portanto menos viscosas do que uma composição betume/polímero reticulada com enxofre. Atingem-se portanto pequenas viscosidades às temperaturas de montagem graças às composições betume/polímero consoante a invenção.

Além disto, constata-se que as propriedades elásticas das composições betume/polímero consoante a invenção dependem do comprimento da cadeia de enxerto que se enxertou sobre o polímero. O melhor compromisso elasticidade/viscosidade é obtido para as composições **C<sub>1</sub>** e **C<sub>2</sub>**, nas quais as propriedades elásticas são da mesma ordem de grandeza que as de uma composição betume/polímero reticulada com enxofre (alongamento máximo em tracção e valor do constrangimento equivalentes para **C<sub>1</sub>**, **C<sub>2</sub>** e **T<sub>1</sub>**). Às temperaturas de utilização, as composições betume/polímero consoante a invenção, em especial **C<sub>1</sub>** e **C<sub>2</sub>** são portanto elásticos enquanto apresentam uma viscosidade diminuída às temperaturas de montagem.

De igual modo, constata-se que as temperaturas de Esfera e Anel das composições betume/polímero consoante a invenção dependem do comprimento da cadeia dos enxertos enxertados sobre o polímero. No caso das composições **C<sub>2</sub>** e **C<sub>3</sub>**, estes valores são mesmo superiores ao valor do testemunho **T<sub>1</sub>** reticulado com enxofre.

Lisboa, 9 de Julho de 2012.

## **REIVINDICAÇÕES**

1. Composição betume/polímero contendo pelo menos um betume e pelo menos um polímero enxertado **PG** contendo uma cadeia principal polimérica **P** resultante da copolimerização de motivos butadieno e de motivos estireno e de pelo menos um enxerto lateral **G** ligado à cadeia principal polimérica, contendo o enxerto uma cadeia de hidrocarboneto saturado, linear ou ramificada, com pelo menos 18 átomos de carbono, obtendo-se o referido polímero **PG** por reacção entre pelo menos uma ligação dupla do polímero **P** e uma função tiol do enxerto **G**.

2. Composição betume/polímero consoante a reivindicação 1, na qual a cadeia de hidrocarboneto saturado, linear ou ramificada, com pelo menos 18 átomos de carbono do enxerto tenha como fórmula geral  $C_nH_{2n+1}$ , em que  $n$  represente um inteiro maior ou igual a 18, de preferência variando entre 18 e 110.

3. Composição betume/polímero consoante a reivindicação 1 ou a 2, na qual a cadeia principal polimérica do polímero **P** inclua ligações duplas, em especial ligações duplas vinílicas pendentes provenientes da adição 1-2 de motivos butadieno.

4. Composição betume/polímero consoante a reivindicação 1, a 2 ou a 3, na qual o polímero **P** apresente

um teor ponderal em motivos com ligações duplas vinílicas pendentes provenientes de adições 1-2 a butadieno, de entre 5 % e 50 %.

5. Composição betume/polímero consoante qualquer uma das reivindicações 1 a 4, na qual o enxerto **G** apresente a título de fórmula geral  $C_nH_{2n+1}-XH$ , em que X represente um átomo de enxofre, e n represente um inteiro variando entre 18 e 110.

6. Composição betume/polímero consoante qualquer uma das reivindicações 1 a 5, na qual o enxerto **G** apresente a título de fórmula geral  $C_nH_{2n+1}-(OCH_2CH_2)_m-XH$ , em que X represente um átomo de enxofre, n represente um inteiro variando entre 18 e 110, e m represente um inteiro variando entre 1 e 20.

7. Composição betume/polímero consoante qualquer uma das reivindicações 1 a 6, na qual o polímero enxertado **PG** seja obtido por reacção entre pelo menos uma ligação dupla vinílica pendente proveniente de uma adição 1-2 de um motivo dieno conjugado do polímero **P**, e um função reactiva de um enxerto **G**, seleccionada de entre funções tiol.

8. Composição betume/polímero **PG** consoante qualquer uma das reivindicações 1 a 7, na qual o polímero enxertado **PG** inclua pelo menos dois enxertos em cada cadeia polimérica principal.

9. Composição betume/polímero consoante qualquer uma das reivindicações 1 a 8, na qual o teor em polímero enxertado **PG**, em peso, em relação ao betume, seja de entre 0,1 e 30 %, preferivelmente de entre 1 e 10 %.

10. Composição betume/polímero consoante qualquer uma das reivindicações 1 a 9, incluindo além disto pelo menos um agente fluidificante.

11. Processo de preparação *ex situ* de composições betume/polímero consoante as reivindicações 1 a 10, **caracterizado por:**

a) se introduzir um betume num recipiente equipado com meios de mistura, e se levar o betume a uma temperatura de entre 90 e 220°C, de preferência de entre 140 e 180°C,

b) se introduzirem entre 0,1 e 30 %, de preferência entre 0,1 e 10 %, em massa, de um polímero enxertado **PG**, em relação à massa do betume,

c) se aquece a composição a uma temperatura compreendida entre 90 e 220°C, de preferência entre 140 e 180°C, sob agitação, até se obter uma composição betume/polímero final homogénea.



12. Processo de preparação *in situ* de composições betume/polímero consoante as reivindicações 1 a 10, **caracterizado por:**

a) se introduz um betume num recipiente equipado com meios de mistura, e se leva o betume a uma temperatura de entre 90 e 220°C, de preferência de entre 140 e 180°C,

b) se introduzem entre 0,1 e 30 %, de preferência entre 0,1 e 10 %, em massa, de um polímero **P**, e entre 0,1 e 30 %, de preferência entre 0,1 e 10 %, em massa, de um enxerto **G**, em relação à massa do betume,

c) se aquece a composição a uma temperatura compreendida entre 90 e 220°C, de preferência entre 140 e 180°C, sob agitação, até se obter uma composição betume/polímero final homogênea.

13. Utilização das composições betume/polímero consoante qualquer uma das reivindicações 1 a 10, para fabricar um aglomerante betuminoso, nomeadamente sob a forma anidra, sob a forma de uma emulsão ou sob a forma de um betume fluidificado.

14. Utilização das composições betume/polímero consoante qualquer uma das reivindicações 1 a 10, misturadas com granulados, para fabricar um revestimento

superficial, um asfalto a quente, um asfalto a frio, um asfalto vertido a frio ou uma emulsão de um granulado.

15. Utilização das composições betume/polímero consoante qualquer uma das reivindicações 1 a 10, para fabricar uma camada para circulação de veículos, um revestimento proporcionando estanquicidade, uma membrana ou uma camada impregnante.

Lisboa, 9 de Julho de 2013.