

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2003.12.18	(73) Titular(es): TOTALFINAELF FRANCE	
(30) Prioridade(s): 2002.12.20 FR 0216312	TOUR TOTAL, 24, COURS MICHELET 92800	
(43) Data de publicação do pedido: 2005.09.14	PUTEAUX	FR
(45) Data e BPI da concessão: 2007.10.03 128/2007	(72) Inventor(es): PIERRE CHAVEROT JEAN-PASCAL PLANCHE LAURENCE LAPALU MICKAEL PONSARDIN	FR FR FR FR
	(74) Mandatário: PEDRO DA SILVA ALVES MOREIRA RUA DO PATROCÍNIO, N.º 94 1399-019 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES BETUME/POLÍMERO COM RESISTÊNCIA MELHORADA A SOLVENTES PETROLÍFEROS, COMPOSIÇÕES ASSIM OBTIDAS E A SUA UTILIZAÇÃO COMO LIGANTE BETUMINOSO**

(57) Resumo:

RESUMO

"PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES BETUME/POLÍMERO COM RESISTÊNCIA MELHORADA A SOLVENTES PETROLÍFEROS, COMPOSIÇÕES ASSIM OBTIDAS E A SUA UTILIZAÇÃO COMO LIGANTE BETUMINOSO"

A invenção refere-se à utilização de, pelo menos, um polímero olefínico funcionalizado P, para a melhoria da resistência de uma composição betume/polímero a solventes petrolíferos, compreendendo: (1), pelo menos, um betume e, em % de peso de betume (2) entre 0,3 a 20% de um elastómero reticulável e (3) uma quantidade eficaz de um agente de ligação Ac com capacidade de fornecimento de uma quantidade de enxofre livre, representando, entre 0,1 e 20% do peso do elastómero reticulável E presente no meio de reacção, sendo o referido polímero olefínico funcionalizado P utilizado numa quantidade compreendida entre 0,05 e 15% em peso, em relação à quantidade de betume (1) utilizada.

DESCRIÇÃO

"PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES BETUME/POLÍMERO COM RESISTÊNCIA MELHORADA A SOLVENTES PETROLÍFEROS, COMPOSIÇÕES ASSIM OBTIDAS E A SUA UTILIZAÇÃO COMO LIGANTE BETUMINOSO"

A invenção refere-se à utilização de um co-polímero olefínico funcionalizado para a melhoria da resistência aos solventes petrolíferos de uma composição betume/polímero, assim como à utilização dessa composição betume/polímero na melhoria da resistência aos solventes petrolíferos de revestimentos, nomeadamente, de revestimentos da superfície rodoviária, de asfaltos betuminosos ou de revestimentos de estanquicidade.

É bem conhecida a utilização de composições betuminosas como revestimentos de diversas superfícies e, em particular, como camadas superficiais das rodovias, desde que estas composições apresentem uma combinação de um determinado número de características mecânicas, descritas em detalhe, por exemplo, no documento WO 96/15193 A.

No entanto, os betumes normais não apresentam o conjunto das qualidades necessárias e, conseqüentemente, tem sido proposta, desde há muito tempo, a incorporação de polímeros, nomeadamente elastómeros, tendo em perspectiva a modificação das suas propriedades mecânicas e a formação, deste modo, de composições betume/polímero apresentando as características mecânicas pretendidas para a aplicação à qual se destinam.

Deste modo, o documento WO 96/15193 A descreve um grande número de composições betume/polímero, apresentando uma estabilidade e propriedades mecânicas melhoradas, assim como processos de preparação destas composições.

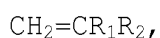
É conhecido, para além disso, que os betumes são sensíveis aos solventes petrolíferos e que os carburantes, tais como o gasóleo, as gasolinas e o querosene, em particular, têm um efeito nefasto sobre as suas propriedades mecânicas. Para remediar este inconveniente, foi proposto, por exemplo, a incorporação de ceras no betume, nomeadamente, ceras de polietileno (ver documento WO 02/14699).

A presente invenção visa, também, a melhoria da resistência aos solventes petrolíferos, nomeadamente, ao querosene, de composições betuminosas do tipo betume/polímero, mas por selecção criteriosa dos componentes destas composições e das suas condições da preparação.

A invenção tem, consequentemente, como primeiro objectivo, a utilização de, pelo menos, um polímero olefínico P funcionalizado, escolhido de entre os co-polímeros compreendendo, em % do peso do polímero olefínico:

(i) x% de motivos provenientes do etileno ou do propileno,

(ii) y% de motivos provenientes de um ou mais monómeros de fórmula:



na qual:

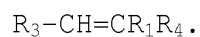
- R_1 designa H, $-CH_3$ ou $-C_2H_5$,

- e R_2 representa um radical $-COOR_5$, $-OR_5$ ou $-OOCR_6$,

em que R_5 designa um radical alquilo em C_1 a C_{10} e, de um modo preferido, em C_1 a C_6 ,

e R_6 representa H ou um radical alquilo em C_1 a C_3 ,

(iii) z% de motivos provenientes de, pelo menos, um monómero de fórmula:



na qual:

- R_1 tem a mesma definição que anteriormente,

- R_3 designa H, COOH ou $-COOR_5$, tendo R_5 o mesmo significado que anteriormente,

- R_4 designa um radical $-COOH$, $-OH$,



- sendo x, y e z números, de modo a que, $x + y + z = 100$,

- e $x > y + 10$, $x > z$ e $0 \leq z \leq 20$,

para a melhoria da resistência aos solventes petrolíferos de uma composição betume/polímero, compreendendo:

(1) pelo menos, um betume;

e, em % do peso do betume:

(2) entre 0,3% e 20% de um elastómero reticulável E, e

(3) uma quantidade eficaz de um agente de ligação Ac com capacidade de fornecimento de uma quantidade de enxofre livre representando entre 0,1 e 20% do peso do elastómero reticulável E presente no meio reaccional, sendo o referido polímero olefínico funcionalizado P utilizado numa quantidade compreendida entre 0,05% e 15%, em peso, em relação à quantidade de betume (1) utilizada.

A invenção tem, ainda, como objectivo, a utilização de uma composição betume/polímero com resistência melhorada aos solventes petrolíferos, para a melhoria da resistência aos solventes petrolíferos de revestimentos, nomeadamente, de revestimentos da superfície rodoviária, de asfaltos betuminosos ou de revestimentos de estanquicidade.

O processo permitindo a melhoria em relação aos solventes petrolíferos de uma composição betume/polímero, compreende colocar em contacto, a uma temperatura compreendida entre, cerca de 100 °C e cerca de 230 °C e sob agitação, durante, pelo menos, 10 minutos:

(1) pelo menos, um betume;

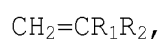
e, em % do peso do betume:

(2) entre 0,3% e 20% de um elastómero reticulável E;

(3) entre 0,05% e 15% de, pelo menos, um polímero olefínico funcionalizado P, seleccionado de entre os co-polímeros compreendendo, em % do peso do polímero olefínico:

(i) x% de motivos provenientes do etileno ou do propileno,

(ii) y% de motivos provenientes de um ou mais monómeros de fórmula:



na qual:

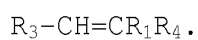
- R_1 designa H, $-\text{CH}_3$ ou $-\text{C}_2\text{H}_5$,

- e R_2 representa um radical $-\text{COOR}_5$, $-\text{OR}_5$ ou $-\text{OOCR}_6$,

em que R_5 designa um radical alquilo em C_1 a C_{10} e, de um modo preferido, em C_1 a C_6 ,

e R_6 representa H ou um radical alquilo em C_1 a C_3 ,

(iii) z% de motivos provenientes de, pelo menos, um monómero de fórmula:

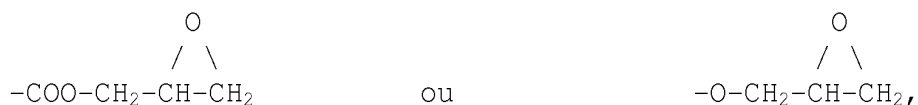


na qual:

- R₁ tem a mesma definição que anteriormente,

- R₃ designa H, COOH ou -COOR₅, tendo R₅ o mesmo significado que anteriormente,

- R₄ designa um radical -COOH, -OH,



- sendo x, y e z números, de modo a que, $x + y + z = 100$,

- e $x > y + 10$, $x > z$ e $0 \leq z \leq 20$;

(4) e uma quantidade eficaz de um agente de ligação Ac com capacidade de fornecimento de uma quantidade de enxofre livre representando entre 0,1 e 20% do peso de elastómero reticulável E, presente no meio reaccional.

De um modo preferido, o elastómero reticulável E está presente no meio reaccional numa quantidade representando entre 0,5 e 10% do peso do betume e o polímero olefínico funcionalizado representa, de um modo vantajoso, entre 0,10 e 10% do peso do betume.

De um modo preferido, o agente de ligação Ac representa entre 0,5% e 10% do peso do elastómero reticulável E.

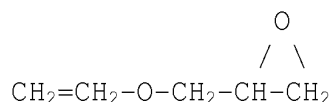
O monómero de fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$, que fornece os motivos $(-\text{CH}_2-\text{CR}_1\text{R}_2)$ no co-polímero olefínico P, é seleccionado, em particular, de entre acetato de vinilo e acrilatos e

metacrilatos de alquilo (de um modo preferido butilo), respectivamente, de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_5$ e $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}_5$.

De um modo preferido, o monómero de fórmula $\text{R}_3-\text{CH}=\text{CR}_1\text{R}_4$, que fornece os motivos $-\text{CHCR}_3-\text{CR}_1\text{R}_4-$ no co-polímero olefínico P, é seleccionado, em particular, de entre ácido maleico e anidrido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, (meta)acrilatos de glicidilo de fórmula:



álcool vinílico e éter vinílico de glicidilo de fórmula:



De um modo vantajoso, os co-polímeros olefínicos susceptíveis de constituir o polímero P, são seleccionados de entre:

(i) terpolímeros estatísticos de etileno, acrilato ou metacrilato de alquilo, de resto alquilo em C_1 a C_6 , tais como metilo, etilo, butilo e de anidrido maleico, que contêm 0,5% a 40%, em peso, de motivos provenientes do acrilato ou do metacrilato de alquilo e 0,5% a 15% de motivos provenientes do anidrido maleico, sendo o restante formado por motivos provenientes do etileno;

(ii) terpolímeros estatísticos de etileno, acrilato ou metacrilato de alquilo, de resto alquilo em C_1 a C_6 , tais como

metilo, etilo e butilo e de acrilato ou metacrilato de glicidilo, que contêm 0,5% a 40%, em peso, de motivos provenientes do acrilato ou do metacrilato de alquilo e 0,5% a 15% de motivos provenientes do acrilato ou do metacrilato de glicidilo, sendo o restante formado por motivos provenientes do etileno;

(iii) polietilenos de baixa densidade com anidrido maleico inserido e polipropilenos com anidrido maleico inserido, que contêm 0,5% a 15%, em peso, de motivos inseridos provenientes do anidrido maleico.

(iv) co-polímeros estatísticos de etileno e de acrilato ou do metacrilato de glicidilo, que contêm 0,5% a 15%, em peso, de motivos inseridos provenientes do acrilato ou do metacrilato de glicidilo, sendo restante formado por motivos provenientes do etileno.

De entre estes co-polímeros olefínicos, são, em particular, preferidos os terpolímeros estatísticos do grupo (ii) e os co-polímeros estatísticos do grupo (iv).

Mais particularmente, o co-polímero olefínico utilizado para constituir o polímero P tem uma massa molecular tal, que o índice de fluidez do co-polímero, determinado de acordo com a norma ASTM D 1238 (ensaio realizado a 190 °C, sob uma carga de 2,16 kg), tem um valor, expresso em g por 10 minutos, compreendida entre 0,3 e 3000 e, de um modo preferido, entre 0,5 e 900.

O betume ou as misturas de betumes, que são utilizados na preparação das composições betume/polímero, são seleccionados,

de um modo vantajoso, de entre os betumes que possuem uma penetrabilidade com agulha, a 25 °C, de 10 a 900 décimas de milímetro (norma EN 12591) e, de um modo preferido, entre 20 e 400 décimas do milímetro. Estes betumes podem ser betumes insuflados ou semi-insuflados ou, mesmo, algumas fracções petrolíferas ou misturas de betumes e de destilados sob vácuo.

O elastómero reticulável E que é utilizado na preparação das composições betume/polímero e que é encontrado reticulado nas referidas composições, pode ser seleccionado de entre poliisopreno, polibutadieno, borracha de butilo, terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM).

De um modo vantajoso, o referido elastómero E é seleccionado de entre co-polímeros estatísticos ou sequências de estireno e de um dieno conjugado, tais como, butadieno, isopreno, cloropreno, butadieno carboxilado, isopreno carboxilado. Mais particularmente, este elastómero E consiste em um ou mais co-polímeros seleccionados de entre os co-polímeros sequenciais, em particular, di- ou trisequenciais, com ou sem charneira estatística, de estireno e de butadieno, de estireno e de isopreno, de estireno e de cloropreno, de estireno e de butadieno carboxilado ou, ainda, de estireno e de isopreno carboxilado.

O co-polímero de estireno e de dieno conjugado e, em particular, cada um dos polímeros anteriormente referidos, possuem, de um modo vantajoso, um conteúdo em estireno, que vai de 5% a 50% em peso. A massa molecular média, em peso, do co-polímero de estireno e dieno conjugado e, nomeadamente, a dos co-polímeros acima referidos, pode estar compreendida, por

exemplo, entre 10000 e 600000 Daltons e situa-se, de um modo preferido, entre 30000 e 400000 Daltons.

O agente de ligação Ac que é utilizado na preparação das composições betume/polímero de acordo com a invenção, pode ser seleccionado do grupo constituído por enxofre elementar, polissulfuretos de hidrocarbilo, aceleradores da vulcanização dadores de enxofre, misturas desses produtos entre si e/ou com aceleradores da vulcanização não dadores de enxofre.

O agente de ligação Ac poderá ser, nomeadamente, seleccionado de entre, pelo menos, um dos agentes de ligação descritos nos documentos EP 739386 A, EP 799280 A e EP 837910 A.

O meio reaccional utilizado para a realização do processo pode ser formado realizando, inicialmente, uma mistura contendo o betume ou a mistura de betumes e o elastómero reticulável E, incorporando, seguidamente, o agente de ligação nesta mistura e, simultaneamente ou ulteriormente, o polímero P.

No entanto, de acordo com um modo de realização preferida, o meio reaccional destinado à realização das composições betume/polímero é formado, utilizando uma mistura contendo o betume ou a mistura de betumes, o elastómero reticulável E e o polímero P, incorporando, seguidamente, o agente de ligação Ac na mistura obtida.

Este modo de realização preferida é realizado, de um modo vantajoso, colocando em contacto, inicialmente, o elastómero reticulável E e o polímero P com o betume ou com a mistura de betumes, utilizando os teores em elastómero E e em polímero P, em relação ao betume, seleccionados em intervalos definidos

anteriormente, trabalhando a temperaturas compreendidas entre 100 e 230 °C e sob agitação, durante tempo suficiente, geralmente na ordem de algumas dezenas de minutos a algumas horas, para formar uma mistura homogênea. O agente de ligação é, então, incorporado na mistura obtida, numa quantidade seleccionada em intervalos definidos anteriormente e mantendo a totalidade sob agitação, a temperaturas compreendidas entre 100 e 230 °C, idênticas ou não às temperaturas de mistura do elastómero reticulável E e do polímero P com o betume ou com a mistura de betumes, durante, pelo menos, um tempo igual a 10 minutos e, geralmente, compreendido entre 10 minutos e 5 horas, para formar um produto de reacção constituindo a composição betume/polímero.

Na realização preferida referida acima, o polímero P pode ser incorporado no betume ou na mistura de betumes, antes ou após o elastómero reticulável E, podendo ser, igualmente, considerada uma incorporação simultânea.

Como será seguidamente descrito, a composição betume/polímero obtida pelo processo de acordo com a invenção e na qual o elastómero E é reticulado, apresenta propriedades muito melhoradas de resistência aos solventes petrolíferos e, nomeadamente, ao querosene. Esta composição constitui outro objectivo desta invenção.

Podem ser incorporados um ou mais aditivos no meio reaccional utilizado para realizar uma dessas composições, de um modo preferido, aditivos polifuncionais susceptíveis de reagir com os grupos funcionais do ou dos co-polímeros olefínicos. Estes aditivos reactivos podem ser, em particular, aminas, nomeadamente, poliaminas, primárias ou secundárias, álcoois,

nomeadamente, polióis, ácidos, nomeadamente, poliácidos ou, ainda sais metálicos.

A quantidade do ou dos aditivos reactivos que são incorporados no meio reaccional podem estar compreendidos entre 0,01 e 10% do peso do betume presente neste meio de reacção e, mais particularmente, entre 0,05 e 5% do peso deste betume.

No meio reaccional utilizado para a realização do processo de acordo com a invenção, é, igualmente, possível a incorporação de um agente fluidificante, numa quantidade de 1 para 40%, em peso do betume, que pode consistir, nomeadamente, num óleo de hidrocarbonetos, apresentando um intervalo de destilação à pressão atmosférica, determinado de acordo com a norma ASTM D 86-67, compreendido entre 100 e 600 °C.

Este óleo de hidrocarbonetos, que pode ser, nomeadamente, uma fracção petrolífera do tipo aromático, uma fracção petrolífera do tipo naftenoaromático, uma fracção petrolífera do tipo naftenoparafínico, uma fracção petrolífera do tipo parafínico, um óleo de hulha ou, ainda, um óleo de origem vegetal, será seleccionado pelo especialista na técnica, de forma a ser suficientemente “pesado” para limitar a evaporação no momento da sua adição ao betume e, simultaneamente, suficientemente “leve” para ser eliminado ao máximo, após o espalhamento da composição betume/polímero que o contém, de forma a obter as mesmas propriedades mecânicas que seriam apresentadas, após o espalhamento a quente da composição de betume-polímero, preparada sem agente fluidificante.

Para além dos aditivos reactivos e do agente fluidificante, podem ser, naturalmente, adicionados ao meio de reacção,

aditivos convencionalmente utilizados nas composições betume/polímero, tais como, promotores da aderência ou, ainda, cargas.

Na forma de realização do processo de acordo com a invenção, utilizando um óleo de hidrocarbonetos, tal como acima definido a título de agente fluidificante, o elastómero reticulável E, o polímero P e o agente de ligação Ac, podem ser incorporados no betume, sob a forma de uma solução mãe destes produtos no óleo de hidrocarbonetos constituindo o agente fluidificante.

Esta solução mãe é preparada pela colocação em contacto dos ingredientes que a compõem, nomeadamente, óleo de hidrocarbonetos servindo como solvente, o elastómero reticulável E, o polímero P e o agente de ligação Ac, sob agitação, a uma temperatura compreendida entre 10 e 170 °C, durante um tempo suficiente, por exemplo, entre 30 e 90 minutos, para obter uma dissolução completa do elastómero reticulável E, do polímero P e do agente de ligação Ac no óleo de hidrocarbonetos.

As concentrações respectivas de elastómero reticulável E, do polímero P e do agente de ligação Ac na solução mãe podem variar um pouco, em função, nomeadamente, da natureza do óleo de hidrocarbonetos utilizado para dissolver o elastómero reticulável E, do polímero P e do agente de ligação Ac.

Na preparação das composições betume/polímero de acordo com a invenção utilizando a técnica da solução mãe, a solução mãe, contendo o elastómero reticulável E, o polímero P e o agente de ligação Ac, é misturada com o betume ou com a mistura de betume, trabalhando a temperaturas compreendidas entre 100 e 230 °C e

sob agitação, mantendo, seguidamente, a mistura resultante sob agitação, nesta gama de temperatura, durante um tempo, pelo menos, igual a 10 minutos e, geralmente, variando de 10 a 90 minutos, para obter um produto de reacção constituindo a composição betume/polímero.

A quantidade da solução mãe misturada com o betume é seleccionada de forma a fornecer as quantidades pretendidas de elastómero reticulável E, polímero P e agente de ligação Ac, em relação ao betume, devendo estas quantidades estar situadas dentro dos intervalos definidos anteriormente.

As composições betume/polímero obtidas pelo processo de acordo com a invenção podem ser utilizadas como tal ou, então, diluídas em proporções variáveis, com um betume ou com uma mistura de betumes e/ou, ainda, com uma composição de acordo com a invenção, tendo características diferentes, para constituir ligantes betume/polímero tendo teores pretendidos em elastómero E reticulado e em polímero P.

Os ligantes betume/polímero formados pelas composições betume/polímero de acordo com a invenção ou resultantes da diluição das referidas composições com um betume ou com uma mistura de betumes e/ou com outra composição betume/polímero de acordo com a invenção, até aos teores pretendidos, respectivamente, em elastómero E reticulado e em polímero P nos referidos ligantes, são aplicáveis, directamente ou após colocação sob emulsão aquosa, à realização de revestimentos rodoviários do tipo camada superficial, à produção de asfaltos preparados a quente ou a frio ou, ainda, à realização de revestimento de estanquicidade.

Estas utilizações de composições betume/polímero, obtidas pelo processo de acordo com a invenção, constituem um outro objectivo desta invenção.

Será tido em consideração que, para essas utilizações, a diluição de uma composição de acordo com a invenção com um betume ou com uma mistura de betumes e/ou, ainda, com uma composição betume/polímero diferente, pode ser realizada, igualmente, após a obtenção desta composição, quando é requerida uma utilização quase imediata dos ligantes betume/polímero resultantes ou após um período de armazenamento mais ou menos prolongado das composições betume/polímero, quando é visada uma utilização diferenciada dos ligantes betume/polímero resultantes. O betume ou a mistura de betumes utilizada para a diluição podem ser seleccionados de entre os betumes definidos anteriormente como convenientes para a preparação das composições betume/polímero.

Os exemplos que se seguem e que não têm carácter limitante, destinam-se a ilustrar as propriedades melhoradas de resistência aos solventes petrolíferos das composições de acordo com a invenção.

Nestes exemplos, são utilizadas provetas de ligante betuminoso com 40 x 12 x 2 mm, coladas a quente em moldes. Após terem regressado à temperatura ambiente, as provetas são pesadas, seguidamente, são embebidas em querosene, durante 10 minutos, seguidamente, são escorridas durante 10 minutos ao ar e são pesadas, novamente, a diferença na massa do ligante, após este tratamento, em relação à massa inicial, é designada variação da massa relativa (em %) e constitui o critério de avaliação.

Se esta variação for negativa, isto significa que o ligante perdeu peso por dissolução parcial no querosene. Se esta variação for positiva, significa que o ligante intumescceu por absorção de querosene.

É preferida uma variação positiva a uma variação negativa, uma vez que esta é sinal de uma afinidade muito mais fraca do ligante para o querosene. Quanto mais esta variação se situar perto do zero, melhor é o comportamento em relação ao querosene.

Exemplo 1 (Exemplo comparativo)

Um betume puro da classe de penetração 50/70 é submetido a três ensaios de resistência ao querosene do tipo apresentado acima.

São obtidos os resultados seguintes:

	ENSAIO 1	ENSAIO 2	ENSAIO 3
Variação da massa relativa (%)	-22,1	-20,1	-19,4

Este betume apresenta, conseqüentemente, uma perda média de massa de 20,5%, com um desvio padrão de 1,4%.

Exemplo 2 (Exemplo comparativo)

O ligante utilizado neste exemplo é um betume/elastómero reticulado *in situ*, contendo 5% em peso do betume de um copolímero dibloco estireno-butadieno com 25% do peso em

estireno, e possuindo uma massa molecular medida por GPC de, cerca de, 120000 Daltons.

Este ligante modificado é obtido pela dispersão do polímero em betume da classe 50/70 a 180 °C, sob agitação moderada, durante 2 horas, seguidamente, pela reticulação do conjunto com 0,13% de enxofre sólido, sempre sob agitação, durante 4 horas.

Este ligante modificado é submetido a três ensaios de resistência à querosene do tipo acima.

São obtidos os resultados seguintes.

	ENSAIO 1	ENSAIO 2	ENSAIO 3
Variação da massa relativa (%)	-14,3	-14,9	-13,3

O ligante modificado deste exemplo apresenta, conseqüentemente, uma perda média de massa de 14,2%, com um desvio padrão de 0,8%.

Exemplo 3 (de acordo com a invenção)

É preparado um ligante modificado, como no Exemplo 2, contendo 4% de um co-polímero dibloco estireno-butadieno, idêntico ao do exemplo 2 e 1% em peso de um co-polímero Cf funcionalizado com etileno e metacrilato de glicidilo [produto da gama Lotader®, comercializado pela empresa ATOFINA].

Os resultados obtidos são os seguintes.

	ENSAIO 1	ENSAIO 2	ENSAIO 3
Variação da massa relativa (%)	+14,4	+12,7	+10,8

O ligante modificado deste exemplo apresenta, consequentemente, um aumento médio de massa de 12,9%, com um desvio padrão de 1,4%.

Exemplo 4 (de acordo com a invenção)

Procede-se como no Exemplo 3, mas substituindo, neste caso, 2% de elastômero pelo mesmo co-polímero Cf funcionalizado.

O ligante modificado preparado deste modo é submetido aos mesmos ensaios que anteriormente e são obtidos os resultados seguintes.

	ENSAIO 1	ENSAIO 2	ENSAIO 3
Variação da massa relativa (%)	+11,3	+11,7	+10,8

O ligante modificado deste exemplo apresenta, consequentemente, um aumento de massa média de 11,3, com um desvio padrão de 0,4%.

Exemplo 5 (de acordo com a invenção)

É preparado um ligante modificado, como no Exemplo 2, contendo 4% de um co-polímero dibloco estireno-butadieno, idêntico ao do Exemplo 2 e 1% em peso de um terpolímero Tf de

funcionalizado com etileno, metacrilato de metilo e metacrilato de glicidilo (produto da gama Lotader[®] comercializado pela empresa ATOFINA).

Este ligante modificado é obtido pela dispersão dos polímeros em betume da classe 50/70 a 180 °C, sob agitação moderada, durante 3 horas, reticulando, seguidamente, o conjunto com 0,13% de enxofre sólido, sob agitação, durante 2 horas, seguidamente, com ácido polifosfórico a 0,3%, sob agitação, durante 2 horas.

Os resultados obtidos são os seguintes:

	ENSAIO 1	ENSAIO 2	ENSAIO 3
Variação da massa relativa (%)	+12,3	+9,7	+10,9

O ligante modificado deste exemplo apresenta, conseqüentemente, um aumento médio de massa de 10,9% com um desvio padrão de 1,3%.

Os resultados destes exemplos mostram que, no Exemplo 2, a perda de massa da composição betume/elastómero reticulado é inferior em 6% em valor absoluto à do betume puro do Exemplo 1. Isto representou uma menor dissolução do ligante em querosene e, desde logo, uma melhoria significativa da capacidade de resistência à querosene.

Quanto aos betumes elastómeros reticulados de acordo com a invenção dos Exemplos 3, 4 e 5, estes aumentaram o seu peso em cerca de 11%.

Para além disso, a observação visual do querosene que permanece no copo que serviu para o ensaio, revela uma solução quase transparente, com uma camada opaca no fundo do copo com cerca de 1 mm, enquanto que, nos dois casos anteriores, esta mesma solução era negra, com uma camada opaca de cerca de 2 cm.

Estes exemplos mostram, conseqüentemente, de um modo claro, a superioridade das composições betume/polímero de acordo com a invenção, em comparação com as da técnica anterior, no que se refere à sua resistência aos solventes petrolíferos, tal como o querosene.

Lisboa, 12 de Novembro de 2007

REIVINDICAÇÕES

1. Utilização de, pelo menos, um polímero olefínico funcionalizado P, seleccionado de entre terpolímeros estatísticos de etileno, acrilato ou metacrilato de alquilo em C₁₋₆ e de acrilato ou metacrilato de glicidilo, contendo de 0,5% a 40% de motivos provenientes de acrilato ou metacrilato de alquilo e 0,5% a 15% de motivos provenientes do acrilato ou metacrilato de glicidilo, sendo o restante formado por motivos provenientes de etileno e os co-polímeros estatísticos do etileno e de acrilato ou metacrilato de glicidilo, contendo de 0,5 a 15%, em peso, de motivos provenientes de acrilato ou metacrilato de glicidilo, sendo o restante formado por motivos provenientes de etileno, para a melhoria da resistência aos solventes petrolíferos de uma composição betume/polímero compreendendo:

(1) pelo menos, um betume;

e, em % do peso do betume:

(2) entre 0,3% e 20% de um elastómero reticulável E, e

(3) uma quantidade eficaz de um agente de ligação Ac com capacidade de fornecimento de uma quantidade de enxofre livre representando entre 0,1 e 20% do peso do elastómero reticulável E presente no meio reaccional, sendo o referido polímero olefínico funcionalizado P utilizado numa quantidade compreendida entre de 0,05% e 15%, em peso, em relação à quantidade de betume (1) utilizada.

2. Utilização de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o elastómero reticulável E estar presente na composição final de betume/polímero, numa quantidade compreendida entre 0,5 e 10% em relação ao peso do betume.
3. Utilização de acordo com uma das reivindicações 1 e 2, caracterizada por o elastómero reticulável E ser seleccionado de entre poli-isopreno, polibutadieno, borracha de butilo e terpolímeros de etileno/propileno/dieno.
4. Utilização de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada por o agente de ligação Ac representar entre 0,5 e 10% do peso do elastómero reticulável E.
5. Utilização de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada por o polímero olefínico funcionalizado P representar entre 0,10 e 10% do peso do betume.
6. Utilização de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo facto de serem incorporados, adicionalmente, um ou mais aditivos na composição, de um modo preferido, aditivos polifuncionais, susceptíveis de reagir com os grupos funcionais do ou dos copolímeros olefínicos.
7. Utilização de uma composição de betume/polímero, contendo

(1) pelo menos, um betume,

e, em % do peso do betume:

(2) entre 0,3% e 20% de um elastómero reticulável E,

(3) entre 0,05% e 15% de, pelo menos, um polímero olefínico funcionalizado P, seleccionado de entre terpolímeros estatísticos de etileno, acrilato ou metacrilato de alquilo em C₁₋₆ e de acrilato ou metacrilato de glicidilo, contendo de 0,5% a 40% de motivos provenientes do acrilato ou do metacrilato de alquilo e 0,5% a 15% de motivos provenientes do acrilato ou do metacrilato de glicidilo, sendo o restante formado por motivos provenientes do etileno e os co-polímeros estatísticos de etileno e de acrilato ou metacrilato de glicidilo, contendo de 0,5 a 15%, em peso, de motivos provenientes do acrilato ou do metacrilato de glicidilo, sendo o restante formado por motivos provenientes do etileno

(4) e uma quantidade eficaz de um agente de ligação Ac, com capacidade de fornecimento de uma quantidade de enxofre livre representando entre 0,1 e 20% do peso de elastómero reticulável E, presente no meio reaccional, para a melhoria da resistência aos solventes petrolíferos de revestimentos, nomeadamente, de revestimentos superficiais rodoviários, asfaltos betuminosos ou revestimentos de estanquicidade.

8. Utilização de acordo com a reivindicação 11, caracterizada por o elastómero reticulável E estar presente na composição final de betume/polímero, numa quantidade compreendida entre 0,5 e 10% em relação ao peso do betume.
9. Utilização de acordo com uma das reivindicações 11 e 12, caracterizada por o elastómero reticulável E ser seleccionado

de entre poli-isopreno, polibutadieno, borracha de butilo e terpolímeros de etileno/propileno/dieno.

10. Utilização de acordo com uma das reivindicações 11 a 13, caracterizada por o agente de ligação Ac representar entre 0,5 e 10% do peso do elastómero reticulável E.
11. Utilização de acordo com uma das reivindicações 11 a 14, caracterizada por o polímero olefínico funcionalizado P representar entre 0,10 e 10% do peso do betume.
12. Utilização de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 19, caracterizada pelo facto da composição betume/polímero conter, adicionalmente, um ou mais aditivos, de um modo preferido aditivos polifuncionais, susceptíveis de reagir com os grupos funcionais do ou dos co-polímeros olefínico.

Lisboa, 12 de Novembro de 2007