



(11) Número de Publicação: **PT 1485434 E**

(51) Classificação Internacional:

C08L 95/00 (2006.01) **C08K 5/00** (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: **2003.02.11**

(30) Prioridade(s): **2002.03.08 US 0092629**

(43) Data de publicação do pedido: **2004.12.15**

(45) Data e BPI da concessão: **2006.10.12**
001/2007

(73) Titular(es):

POLIMERI EUROPA S.P.A.
VIA ENRICO FERMI, 4 72100 BRINDISI

IT

(72) Inventor(es):

MOISES CISNEROS RACHED **US**
EDWARD MAZZOINE **US**
MARIA GRAZIA CAVALIERE **IT**

(74) Mandatário:

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

(54) Epígrafe: **MÉTODO PARA LIGAR TRANSVERSALMENTE COMPOSIÇÕES DE ASFALTO E O PRODUTO QUE DAÍ RESULTA**

(57) Resumo:

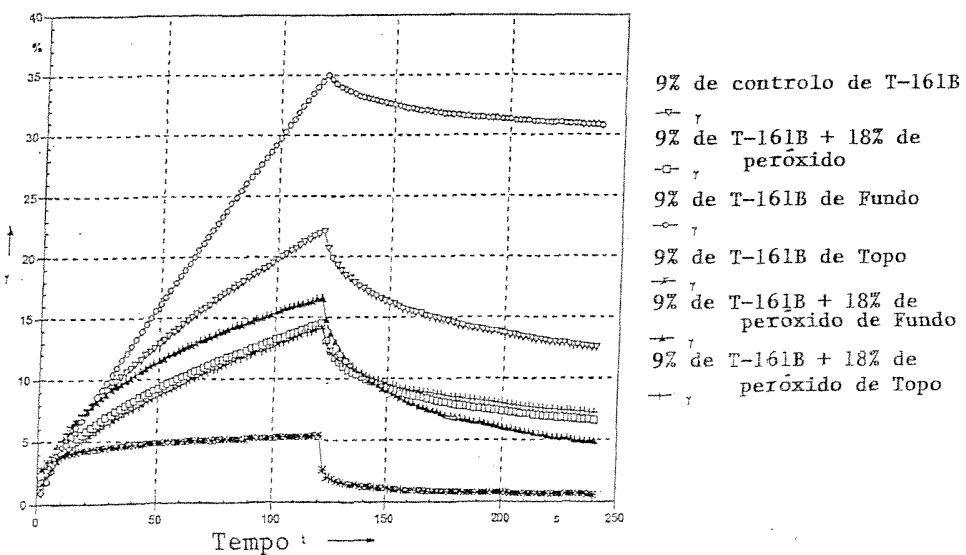
RESUMO

"MÉTODO PARA LIGAR TRANSVERSALMENTE COMPOSIÇÕES DE ASFALTO E O PRODUTO QUE DAÍ RESULTA"

É fornecido um processo para ligar transversalmente composições de asfalto modificadas por polímero que utilizam uma combinação de um iniciador de ligação transversal, um co-agente e um polímero ligável transversalmente, para fornecer um processo que é mais fiável e mais reproduzível e que dá produtos que têm uma combinação de propriedades que são superiores às composições ligadas transversalmente de enxofre convencionais.

Fig.1

Ensaio de Fluênci / a 40° C, 500 Pa / 9% de Polímero
 Gráfico de separação de fase depois de envelhecimento em forno
 a 190° C, 48 horas



DESCRIÇÃO

"MÉTODO PARA LIGAR TRANSVERSALMENTE COMPOSIÇÕES DE ASFALTO E O PRODUTO QUE DAÍ RESULTA"

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a métodos para ligar transversalmente composições de asfalto e os produtos ligados transversalmente melhorados dai resultantes.

Discussão dos Antecedentes

A utilização de enxofre como um agente de ligação transversal de SBR (Borracha de Butadieno de Estireno) e SBS (copolímeros em bloco de Estireno de Butadieno de Estireno) em misturas de asfalto e as vantagens técnicas derivadas deste processo são bem conhecidas na indústria. As vantagens principais são:

a) Estabilidade de polímero.

Ambas as famílias de polímeros fornecem uma melhoria na estabilidade de polímero, prevenindo por esse meio a separação de fase de polímero de asfalto muito eficientemente.

b) Melhoria nas propriedades físicas da mistura.

As propriedades físicas fracas obtidas com SBR são altamente melhoradas através da ligação transversal do enxofre. A utilização de SBS não ligado transversalmente na produção de asfalto fornece imediatamente o meio para as propriedades físicas fortes. No entanto, mesmo neste caso particular, a utilização da ligação transversal de enxofre produz uma melhoria pequena a média em propriedades físicas (em particular no ponto de amolecimento e na penetração).

c) Desempenho da temperatura baixa.

A utilização de agentes de ligação transversal modifica o desempenho da temperatura baixa do asfalto, tornando o asfalto mais elástico nesta condição. O asfalto resultante é mais suave, mais fácil de deformar e restabelece-se mais rapidamente da tensão aplicada a temperaturas baixas. Ao mesmo tempo, a alta temperatura, o asfalto não é mais suave, fornece melhor resistência à deformação e restabelece-se mais prontamente.

O enxofre é largamente utilizado como um agente de ligação transversal em SBR e SBS de baixo peso molecular, linear, mas é restringido com SBS radial, de elevado peso molecular. Esta restrição na utilização de enxofre como um agente de ligação transversal com SBS de elevado peso molecular, radial, é principalmente devido ao seguinte:

- Os elevados níveis de adição de enxofre não são permitidos. O processo é altamente sensível à concentração de enxofre. As adições acima de 0,025 % por cada percentagem de polímero produzem géis com

consequências desastrosas, tornando o processo demasiado vulnerável no caso de um erro de adição de enxofre.

- A adição média de enxofre na ordem de 0,014 a 0,024 % produz resultados imprevisíveis. Devido a esta imprevisibilidade nesta variedade de concentração, a utilização da mesma concentração de enxofre às vezes permite que o processo corra bem, enquanto que de outras vezes o polímero sofre um excesso de ligação transversal e produz géis, aumentando assim o risco quando a concentração é mais alta mas não elimina o risco quando a concentração é mais baixa, nesta variedade média.
- As concentrações baixas de enxofre na ordem de 0,013 % ou mais baixas por cada percentagem de polímero são do mesmo modo imprevisíveis, com uma dada percentagem que às vezes produz bons resultados, enquanto que de outras vezes não há nenhuma reacção em absoluto.

Todas estas variações podem ocorrer imprevisivelmente, embora a qualidade da matéria prima e as condições de processo permaneçam constantes. Acredita-se que a variação está principalmente relacionada a uma falta de capacidade de repetição inerente ao processo de ligação transversal do enxofre quando é utilizado em SBS de elevado peso molecular, radial.

Exemplos adicionais são o documento US-A-6 057 390 que divulga um método no qual o asfalto é aquecido de 93 °C a 260 °C, de um modo preferido de 149 a 204 °C, depois do qual de 1 a 10 % de um polímero de ligação transversal é adicionado, em conjunto com uma dioxima de 1,4-benzoquinona como agente de ligação transversal e um iniciador de ligação transversal opcional. O documento WO 98/45372

divulga um processo e composição em que o asfalto é misturado com um polímero de ligação transversal e um enxofre como iniciador/agente de ligação transversal, mas não descreve qualquer co-agente de ligação transversal.

O documento WO 98/47966 divulga um processo e composição em que o asfalto/betume é misturado com um polímero de ligação transversal e as misturas de agentes/iniciadores de ligação transversal. Os referidos agentes de ligação transversal são compostos baseados em enxofre.

Para evitar estas desvantagens, alguns produtores utilizam adições muito baixas de 0,009 % de enxofre ou mais baixas e colocam o asfalto modificado por polímero em armazenamento a temperatura elevada durante mais de 3 dias. Enquanto este procedimento evita o excesso de ligação transversal, o resultado mais desastroso, ainda fornece um alto grau de variabilidade no produto resultante. As adições baixas de enxofre, tão baixas como 0,009 % / % do polímero e um armazenamento adicional até três dias a elevada temperatura poderiam reduzir o risco de excesso de ligação transversal mas ainda darem resultados variáveis.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Consequentemente, um objectivo da presente invenção é o de fornecer um processo para composições de asfalto modificadas por polímero de ligação transversal que dá a confiança melhorada para o processo e reproduibilidade melhorada.

Um objectivo adicional da presente invenção é o de fornecer um processo para composições de asfalto modificadas por polímero de

ligação transversal que é mais fácil de controlar e que fornece um produto que tem uma combinação de propriedades que é semelhante a ou melhor do que composições de asfalto ligadas transversalmente por enxofre convencional.

Um objectivo adicional da presente invenção é o de fornecer uma composição de asfalto modificada por polímero de ligação transversal que pode ser prontamente produzida e que tem propriedades que são comparáveis a ou mesmo melhores do que as composições de asfalto ligadas transversalmente por enxofre convencional.

Estes e outros objectivos da presente invenção foram satisfeitos pela descoberta de um processo para a preparação de uma composição de asfalto ligada transversalmente, que compreende:

- o aquecimento de uma composição de asfalto a uma primeira temperatura de 250 °F (121 °C) a 430 °F (221 °C), na presença de a) um polímero de ligação transversal e b) um co-agente de ligação transversal;
- a adição de um iniciador de ligação transversal a uma temperatura de 360 °F (182 °C) a 430 °F (221 °C); e
- a agitação da mistura resultante a uma temperatura em de 360 °F (182 °C) a 410 °F (210 °C) durante um período de tempo suficiente para completar a ligação transversal, em que o referido co-agente de ligação transversal é um composto que tem um ponto de ebulição acima de 212 °F (100 °C) e é um membro seleccionado a partir do grupo que consiste de compostos de dimaleimida e compostos de cianurato e em que o referido iniciador de ligação transversal é um membro seleccionado a partir do grupo de peróxidos orgânicos, e as composições de asfalto ligadas transversalmente que dali resultam.

BREVE DESCRIÇÃO DA FIGURA

Uma avaliação mais completa da invenção e muitas das suas vantagens presentes serão prontamente obtidas assim como o mesmo se torna melhor entendido no que se refere à descrição detalhada seguinte quando considerada com relação com o desenho de acompanhamento, em que:

A Figura 1 é uma representação gráfica que mostra resultados de teste de rastreio executados em amostras da presente invenção em comparação com composições de asfalto convencionais, que mostram estabilidade ao armazenamento melhorada das composições da presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo para melhorar o desempenho do asfalto modificado por polímero que compreende:

- o aquecimento de uma composição de asfalto a uma primeira temperatura de 250 °F (121 °C) a 430 °F (221 °C), na presença de a) um polímero de ligação transversal e b) um co-agente de ligação transversal;
- a adição de um iniciador de ligação transversal a uma temperatura de 360 °F (182 °C) a 430 °F (221 °C); e
- a agitação da mistura resultante a uma temperatura de 360 °F (182 °C) a 410 °F (210 °C) durante um período de tempo suficiente para concluir a ligação transversal, em que o referido co-agente de ligação transversal é um composto que tem um ponto de ebulição acima de 212 °F (100 °C) e é um membro seleccionado a partir do grupo que consiste de compostos de dimaleimida e compostos de cianurato e em que o referido iniciador de ligação transversal é um

membro seleccionado a partir do grupo de peróxidos orgânicos, e as composições de asfalto ligadas transversalmente que daí resultam.

A presente invenção além disso refere-se a um produto final que tem:

1. Melhores propriedades a elevada temperatura (a temperaturas mais elevadas do que 68 °F (20 °C)) representadas por um ponto de amolecimento mais elevado, uma resistência mais elevada à deformação e uma recuperação mais elevada sob tensão
2. Melhor desempenho a baixa temperatura (32 °F (0 °C) e mais baixa) representado por uma flexibilidade mais elevada, uma deformação mais elevada e uma recuperação mais elevada.
3. Melhor estabilidade representada pela separação de fase de polímero mais baixa, na mistura de asfalto final, durante o armazenamento em temperaturas normais e altas (270 °F (132 °C) e acima).

O método da presente invenção fornece um melhoramento na eficiência do processo de ligação transversal quando se utilizam agentes de ligação transversal, tais como um iniciador radical livre de peróxido orgânico, enxofre ou dadores de enxofre, em misturas de asfalto com polímeros de ligação transversal, tais como SBR, SBS e outros polímeros com capacidades de vulcanização. Dentro do contexto da presente invenção, a utilização do termo "enxofre" é destinada para incluir tanto o enxofre elementar como os compostos que actuam como dadores de enxofre. Qualquer tipo da composição de asfalto pode ser utilizada, desde que seja ligável transversalmente. As composições de asfalto preferidas incluem, mas não são limitadas a, asfaltos de AC 2,5 a AC 40, e também asfalto fundente, com AC 20 a ser o mais preferido.

As composições de asfalto representativas são detalhadas na tabela seguinte:

	Especificação da Viscosidade de Cimento de Asfalto Classificada a 140 °F (60 °C)					
	(Classificação baseada no Asfalto Original)					
Teste						
Classificação da Viscosidade	AC - 2,5	AC - 5	AC - 10	AC - 20	AC - 30	AC - 40
Viscosidade, 140 °F (60 °C) P	,250 +- 50	500 +- 100	1 000 +- 200	2 200 +- 400	3 000 +- 600	4 000 +- 800
Viscosidade, 275 °F (135 °C), min, cSt	125	175	250	300	350	400
Penetração, 77 °F (25 °C), 100 5 min g, s	220	140	80	60	50	40
Ponto de Inflamação (método Cleveland em vaso aberto), min, °F (°C)	325 (163)	350 (177)	425 (219)	450 (232)	450 (232)	450 (232)
Solubilidade em tricloroetileno, min, percentagem	99	99	99	99	99	99
Testes em resíduo do teste de forno de película fina	1 250	2 500	5 000	10 000	15 000	20 000
Viscosidade, 140 °F (60 °C), max, P						
Ductibilidade, 77 °F (25 °C), 5 cm/min, min, cm	10 000	100	75	50	40	25

No primeiro passo do processo da presente invenção, o asfalto é aquecido a uma temperatura que varia de 250 °F (121 °C) a 430 °F (221 °C), de um modo preferido de 284 °F (140 °C) a 320 °F (160 °C). A composição aquecida também é agitada, com a agitação a

começar de um modo preferido a uma temperatura suficiente para permitir que a agitação ocorra. A adição de co-agente de ligação transversal ou de acelerador de ligação transversal, ou ambos, pode ser feita opcionalmente durante este primeiro passo ou no passo dois se conveniente, de um modo preferido durante este passo.

Em qualquer forma de realização, se a adição de co-agente de ligação transversal ou de acelerador de ligação transversal forem feitos no passo um ou no passo dois, é de um modo preferido que seja feito a uma temperatura que varia de 250 °F (121 °C) a 320 °F (160 °C), de um modo mais preferido de 293 °F (145 °C) a 320 °F (160 °C).

A adição de polímero no asfalto é depois iniciada, de um modo preferido a uma temperatura de 320 °F (160 °C) ou acima. Se a adição de polímero for começada a uma temperatura mais baixa, a adição de co-agente de ligação transversal ou de acelerador de ligação transversal pode ser feita simultaneamente com o polímero. A adição de polímero é de um modo preferido executada a uma temperatura máxima de 392 °F (200 °C). Consequentemente, a adição de polímero é de um modo preferido executada no intervalo de temperatura de 320 °F (160 °C) a 392 °F (200 °C).

Depois da dissolução completa do polímero, o iniciador de ligação transversal é de um modo preferido adicionado a uma temperatura de 356 °F (180 °C) a 392 °F (200 °C), de um modo mais preferido de 356 °F (180 °C) a 374 °F (190 °C).

A agitação é mantida a uma temperatura de 356 °F (180 °C) a 392 °F (200 °C), de um modo preferido de 374 °F (190 °C) a 392 °F (200 °C) durante de acordo com uma das duas opções seguintes:

Opção um: a agitação é mantida durante um período de tempo suficiente para concluir a reacção do iniciador de ligação transversal, de um modo preferido de 30-60 minutos, de um modo mais preferido a cerca de 45 minutos, em particular com iniciadores de ligação transversal de peróxido. O processo é depois completo, ou pode continuar com a sub-opção um seguinte.

Sub-opção um: uma adição subsequente de enxofre pode ser feita depois da ligação transversal, quer imediatamente depois da ligação transversal, ou de uma vez até 90 dias depois da ligação transversal. Quando se utiliza esta forma de realização, durante aquele período, a composição de asfalto de ligação transversal é de um modo preferido colocada em armazenamento para manter as propriedades ao mesmo nível conseguidas no final da opção um. A mistura resultante é de um modo preferido aquecida a uma temperatura de 320 °F (160 °C) a 392 °F (200 °C), de um modo mais preferido de 320 °F (160 °C) a 356 °F (180 °C). O enxofre é depois adicionado e a agitação mantida durante um período suficiente para concluir a reacção, de um modo preferido um mínimo de 45 minutos, para concluir o processo.

Opção dois: nesta forma de realização alternativa, a agitação é continuada durante um período de tempo suficiente para deixar a reacção de ligação transversal avançar num intervalo de 20 minutos a 45 minutos, de um modo preferido de 25 a 30 minutos, de um modo o mais preferido de 30 minutos. Depois disto, a adição de enxofre é levada a cabo. A mistura é depois mantida sob agitação durante um período de tempo suficiente para concluir a reacção, de um modo preferido um mínimo de 30 minutos depois da adição de enxofre, a temperaturas de 356 °F (180 °C) a 392 °F (200 °C), de um modo preferido de 374 °F (190 °C) a 392 °F (200 °C), para concluir o

processo.

A presente invenção utiliza um co-agente de ligação transversal selectivo (que de um modo preferido actua como um acelerador) que tem mais afinidade química para os polímeros, em particular com a secção de polímero de bloco de estireno do que com os componentes de asfalto, aumentando através disso a eficiência de ligação transversal do polímero no asfalto versus a mistura de asfalto inteira.

Os polímeros utilizados na presente invenção são quaisquer (co) polímeros que são ligáveis transversalmente e fornecem melhoramentos nas propriedades do asfalto uma vez ligado transversalmente. Tal como aqui utilizado, o termo "(co) polímero" significa que o polímero pode ser um homopolímero ou copolímero, com o copolímero a ser qualquer tipo de copolímero, incluindo mas não limitado a, copolímeros de estrela e radiais, graduados, de bloco, casuais, assim como as suas combinações. Os (co) polímeros preferidos são os que têm estireno e unidades de dieno conjugadas, em particular blocos de polibutadieno e de poliestireno. Os polímeros mais preferidos incluem, mas não são limitados a, copolímeros baseados em estireno-butadieno tais como SBR e SBS, assim como o próprio polibutadieno (BR). Mais preferida é a utilização de SBS de elevado peso molecular, radial. Estes polímeros podem ser descritos com uma estrutura geral de $(SB)_n$, com $n > 2$. O peso molecular médio em peso, M_w , é de um modo preferido de 150 000 ou mais, de um modo preferido de 200 000 ou mais, de um modo o mais preferido de cerca de 240 000. No seio da presente invenção, a utilização do termo "cerca de" no que se refere a M_w indica um M_w informado ou medido arredondado a perto de 10 000. Os polímeros são utilizados numa quantidade de 0,1 a 20 % em peso, de

um modo preferido de 0,5 a 15 % em peso, de um modo mais preferido de 1 a 12 % em peso, baseado no peso da composição total.

O co-agente de ligação transversal selectivo da presente invenção pode ser qualquer composto que tem uma maior afinidade com o polímero do que com o próprio asfalto, e fornece um aumento na eficiência de ligação transversal. De um modo preferido, o co-agente fornece uma aceleração da ligação transversal dos polímeros. Os co-agentes de ligação transversal de acordo com a presente invenção, são aqueles co-agentes que têm um ponto de ebullição acima de 212 °F (100 °C). De um modo mais preferido, este ponto de ebullição não deve ser mais baixo do que 250 °F (121 °C), a temperatura mais baixa do primeiro passo, permitindo-lhes ficar na mistura de reacção mais tempo nas condições de aquecimento extremas da reacção de ligação transversal. Os co-agentes de acordo com a presente invenção são um ou vários membros seleccionados a partir do grupo que consiste de compostos de dimaleimida e de compostos de cianurato. Os co-agentes mais preferidos são um ou vários membros seleccionados a partir do grupo que consiste de fenileno-dimaleimida, cianurato de trialilo, e isocianurato. O co-agente de ligação transversal é utilizado numa quantidade suficiente para aumentar a eficiência da ligação transversal, de um modo preferido de 0,01 a 0,3 % em peso, de um modo mais preferido de 0,02 a 0,025 % em peso, de um modo o mais preferido de 0,020 % em peso, por cada 1 % em peso de polímero presente na mistura de asfalto, em que as percentagens em peso são calculadas baseadas no peso da composição total. Por exemplo: se 9 % em peso de polímero é utilizado e 0,020 % de co-agente por 1 % em peso de polímero for seleccionado, a percentagem total do co-agente na composição total seria de $0,020 * 9 = 0,18 \%$.

A presente invenção utiliza uma combinação do co-agente de ligação transversal e um iniciador de ligação transversal. O iniciador de ligação transversal é seleccionado a partir de peróxidos orgânicos.

Os iniciadores de tipo de peróxido adequados incluem, mas não são limitados a, di(2-terc-butilperoxi-isopropil)benzeno, 1,5-dietil-2,5-di-(terc-butil-peroxi)-hexina, peróxido de cumilo de terc-butilo, peróxido de dicumilo, 1,5-dimetil-2,5-di(terc-butil-peroxi)-hexano, di-(2-terc-butilperoxipropil-(2))-benzeno, 4,4-di(terc-butilperoxi)-valerato de n-Butilo, e 1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclo-hexano.

O iniciador de ligação transversal, particularmente os agentes de ligação transversal de radical livre baseados em peróxido, é utilizado para iniciar a reacção de ligação transversal dos polímeros. O iniciador de ligação transversal é utilizado em quantidades habituais na indústria para a ligação transversal do polímero particular escolhido. De um modo preferido, o iniciador é utilizado numa quantidade de 0,02 a 0,30 % em peso, de um modo mais preferido de 0,022 a 0,025 % em peso, um modo o mais preferido de 0,025 % em peso, por cada 1 % em peso de polímero presente na composição de asfalto. Por exemplo: se 9 % em peso de polímero estiver presente na composição de asfalto e 0,025 % em peso de iniciador por 1 % em peso de polímero for seleccionado, a percentagem total de iniciador seria de 0,225% baseado na composição total de asfalto.

A acção do co-agente (ou acelerador), permite a utilização de um iniciador de ligação transversal radical livre de peróxido menos reactivo. O presente processo de um modo preferido utiliza peróxidos que são reactivos a temperaturas elevadas, mais

resistentes à decomposição, degradação e mais seguros em armazenamento e manipulação.

No processo da presente invenção, a ordem da adição dos ingredientes não é em particular limitada. De um ponto de vista de manuseamento de materiais, é preferido adicionar o co-agente, o iniciador e o polímero à composição de asfalto, embora seja possível pré-misturar um ou vários do polímero, co-agente e iniciador, depois adicionar-lhe a composição de asfalto. Numa forma de realização preferida, o asfalto é trazido até à temperatura desejada de 250 °F (121 °C) a 430 °F (221 °C), seguido pela adição do polímero de ligação transversal. O co-agente é depois adicionado à mistura a uma temperatura de 320 °F (160 °C) ou menos. A temperatura é depois aumentada a cerca de 360 °F (182 °C), seguida pela adição do iniciador. A temperatura é depois mantida numa variedade de 360 °F (182 °C) a 410 °F (210 °C), enquanto a mistura é agitada. A agitação pode ser executada por qualquer meio convencional, tal como um agitador ou espátula, um reactor rotativo com deflectores, etc. A agitação é deixada a prosseguir até que a reacção de ligação transversal tenha ocorrido, de um modo preferido de 15-100 minutos, de um modo mais preferido de 30-75 minutos, de um modo o mais preferido de cerca de 45 minutos.

Numa forma de realização adicional, o co-agente pode estar presente no asfalto antes da adição do polímero, e, se desejado, antes do aquecimento da composição de asfalto. O polímero é depois adicionado, juntamente com o iniciador, de um modo preferido depois da temperatura alcançar cerca de 360 °F (182 °C). A mistura é depois agitada como observado em cima.

O produto produzido pelo processo da presente invenção é uma composição de asfalto de ligação transversal que compreende:

- a) uma composição de asfalto ou de cimento de asfalto (dentro do contexto da presente invenção, o termo "asfalto" é destinado a incluir composições de asfalto, isto é asfalto puro, e composições de cimento de asfalto, isto é asfalto mais aditivos prontos para a utilização numa estrada),
- b) um polímero de ligação transversal, em que os ligantes transversais contêm resíduos de um co-agente de ligação transversal, seleccionado a partir de compostos de dimaleimida e de compostos de cianurato, e que contém além disso um ou vários resíduos de um iniciador de ligação transversal.

De um modo preferido, o produto compreende:

- a) de 85 a 98 % em peso de composição de asfalto
- b) de 1 a 12 % em peso de polímero de ligação transversal
- c) de 0,02 a 0,25 N,N'-m-fenilenodimaleimidaa ou de 0,01 a 0,30 % em peso de Cianurato de Trialilo
- d) Iniciador de radical livre (de tipo temperatura elevada) tal como di(2-terc-butilperoxi-isopropil)benzeno.

O método da presente invenção fornece um processo de ligação transversal que pode ser repetido, mais fiável, menos sensível à concentração, para o polímero que contém a composição de asfalto, em particular para as composições de asfalto que contêm polímeros de SBS radiais de elevado peso molecular tais como o Europrene SOL T161B, de agora em diante relatado como T161B.

O processo presente é um melhor processo de ligação transversal para este tipo de sistema, não só porque é mais fiável mas também porque produz resultados semelhantes ou melhores em propriedades

finais, com melhores propriedades e desempenho finais totais do que a utilização de enxofre convencional só de ligação transversal.

Tendo descrito em geral esta invenção, uma nova compreensão pode ser obtida no que se refere a certos exemplos específicos os quais são fornecidos aqui para objectivos só de ilustração e não são entendidos como sendo restritivos a menos que especificado de outra maneira.

EXEMPLOS

Com a finalidade de mostrar alguns melhoramentos significativos obtidos nos produtos e no processo da presente invenção, foram levadas a cabo as experiências seguintes.

- a) Resistência à deformação a temperatura elevada (método EniChem Interno, executado num Reómetro Paar Physica DSR 4000 SN329231, que trabalha em torção e que adopta uma geometria de prato paralelo. O teste consiste em deformar a amostra com uma carga constante (500 Pa) e seguir a deformação resultante depois de 240 s a 104 °F (40 °C))
- b) Recuperação depois da deformação a alta temperatura (Depois do passo de deformação descrito em a), a carga é retirada e o material recupera-se. A recuperação é medida depois de 240 s)
- c) Elasticidade a temperatura baixa (O mesmo método que em A, mas a 41 °F (5 °C))
- d) Recuperação depois de deformação a temperatura baixa, (o mesmo método que em b), mas a 41 °F (5 °C)
- e) Viscosidade de Brookfield a uma temperatura diferente (ASTM D4402-87)
- f) Ponto de Amolecimento (ASTM 36-86)

g) Penetração de Cone (ASTM D-5-86)

h) Estabilidade de armazenamento ("teste de Tuben", 72 h a 180 °C?)

Os testes foram dirigidos nas condições constantes seguintes: 9 % de concentração de polímero, polímero de SBS (T161B, estrutura radial, 30 % de estireno, 240 000 daltons de peso molecular), o mesmo lote de asfalto AC 20

As composições de asfalto foram preparadas utilizando os iniciadores e co-agentes de ligação transversal seguintes, nas quantidades notadas:

1) Nenhum agente de ligação transversal. Amostra identificada como CONTROLO, adição directa de T161B.

O asfalto AC-20 (455 g) foi aquecido até 160 °C, seguido pela adição de 45 g de T161B directamente ao asfalto. O aquecimento foi continuado sob agitação durante 45 minutos a temperaturas entre 180-200 °C.

2) Adição de 0,014 % de enxofre por cada percentagem de polímero. Amostra identificada como ENXOFRE. Isto é um segundo controlo utilizado como uma referência mesmo embora o processo não seja viável à escala comercial devido às inconveniências anteriormente mencionadas.

O asfalto AC-20 (455 g) foi aquecido até 160 °C, seguido pela adição de 45 g de T161B directamente ao asfalto. O aquecimento foi continuado sob agitação durante 45 minutos a temperaturas entre 180-200 °C. Depois da dissolução completa do polímero, 0,63 g de enxofre foram adicionados a 190 °C. A mistura resultante foi

mantida sob agitação a temperaturas de 180 a 200 °C durante 45 minutos até a reacção de enxofre estar completa.

3) Adição de 0,014 % de peróxido por cada percentagem de polímero. Amostra identificada como Peróxido. O peróxido utilizado foi o Perkadox de tipo 14-40B-pd (di-(terc-butilperoxi-isopropil) benzeno) em todos os casos.

Amostra preparada utilizando o procedimento acima mencionado.

4) Adição de 0,014 % de peróxido e 0,014 % de co-agente. Amostra identificada como PERÓXIDO+CO-AG. A utilização de co-agente neste caso foi o Perkalink 300 (cianurato de trialilo).

Amostra preparada utilizando o procedimento acima mencionado.

5) Adição de 0,014 % de peróxido e 0,014 % de um segundo co-agente. Amostra identificada como PERÓXIDO+CO-AG2. O co-agente utilizado foi o HVA-2 (N,N m-fenilenodimaleimida).

Amostra preparada utilizando o procedimento acima mencionado.

6) Adição de 0,028 % de peróxido e 0,028 % de co-agente. Amostra identificada como DUPLO PERÓXIDO+CO-AG. O peróxido e o co-agente foram o mesmo como no caso d). Esta experiência mostra a sensibilidade do processo a modificações de concentração no iniciador e no co-agente de ligação transversal.

Amostra preparada utilizando o procedimento acima mencionado.

As primeiras propriedades a serem avaliadas foram:

- a) Resistência à deformação a elevada temperatura
- b) Recuperação depois da deformação a elevada temperatura
- c) Elasticidade a baixa temperatura
- d) Recuperação depois da deformação a elevada temperatura,

uma vez que, de maneira ideal, deseja-se um material que tem o melhor equilíbrio de baixa deformação a alta temperatura, elevada recuperação tanto a temperatura elevada como baixa e permanece elástico a temperatura baixa.

Os resultados obtidos são informados na Tabela 1.

		Controlo	Enxofre	Peróxido	Peróxido+ Co-ag.	Peróxido+ Co-ag.2	Duplo Peróxido+ Co-ag.
Deformação a T elevada	%	24	17,5	16,5	16,5	14	18
Recuperação a T elevada	%	50	71	58	70	50	67
Deformação a T baixa	%	0,11	0,10	0,14	0,11	0,09	0,13
Recuperação a T baixa	%	56	54	64	67	59	70

Os mesmos resultados são apresentados a seguir na Tabela 2, com cada uma das amostras enumeradas em ordem do seu desempenho na propriedade particular daquela coluna. Neste formato, a identificação das amostras que oferecem o melhor compromisso entre o desempenho da temperatura alta e baixa é mais fácil. O melhoramento obtido quando se utiliza o sistema de ligação transversal baseado em peróxido é destacado.

TABELA 2: TABELA DA ORDENAÇÃO DA AMOSTRA PARA CADA PROPRIEDADE

ORDENAÇÃO	RESISTÊNCIA À DEFORMAÇÃO A TEMPERATURA ELEVADA	RECUPERAÇÃO A TEMPERATURA ELEVADA	ELASTICIDADE A TEMPERATURA BAIXA	RECUPERAÇÃO A TEMPERATURA BAIXA
1 ^a	PERÓXIDO+CO-AG.2: 14 %	ENXOFRE: 71 %	PERÓXIDO: 0,14 %	DUPLO PERÓXIDO: 70 %
2 ^a	PERÓXIDO+CO-AG., PERÓXIDO: 16,5 %	PERÓXIDO+CO-AG.: 70 %	DUPLO PERÓXIDO: 0,13 %	PERÓXIDO+CO-AG.: 67 %
3 ^a		DUPLO PERÓXIDO: 67 %	CONTROLO, PERÓXIDO+CO-AG.: 0,11 %	PERÓXIDO: 64 %
4 ^a	ENXOFRE: 17,5 %	PERÓXIDO: 58 %		PERÓXIDO+CO-AG.2: 59 %

5 ^a	DUPLO PERÓXIDO: 18 %	CONTROLO, PERÓXIDO+CO- AG.2: 50 %	ENXOFRE: 0,10 %	CONTROLO: 56 %
6 ^a	CONTROLO: 24 %		PERÓXIDO+CO-AG.2: 0,09 %	ENXOFRE: 54 %

As outras propriedades avaliadas estão resumidas na tabela 3:

TABELA 3 - TABELA SUMÁRIA DE RESULTADOS OBTIDOS

		Controlo	Enxofre	Peróxido	Peróxido + Co-ag.	Peróxido + Co-ag.2	Duplo Peróxido+Co-ag
Ponto de amolecimento	°C	102	107	107	107	100	107
Penetração a 25 °C	dmm	36	36	46	42	35	42
Viscosidade de Brookfield @							
135 °C	cP	9500	20000	16100	16700	14800	19500
160 °C	cP	1950	4300	2980	3000	2870	3300
180 °C	cP	1040	1850	1430	1480	1380	1500
190 °C	cP	825	1400	1020	1060	1020	1040
200 °C	cP	650	1120	775	850	775	800

1) Viscosidade de Brookfield em temperaturas diferentes.

Na temperatura baixa de 275 °F (135 °C) a viscosidade do asfalto AC 20 puro é de 410 cps, a viscosidade do asfalto modificado por polímero (o mesmo AC 20) com 9 % de T161 B é de 9500 cps. Estas viscosidades são típicas deste tipo de mistura. A viscosidade depois da ligação transversal de enxofre aumentou para 20 000 cps. As variações de viscosidade utilizando as formas de realização de peróxido diferentes acima foram de 14 800 a 19 500 cps. O aumento em viscosidade de 9 500 para estes níveis é a evidência que o processo de ligação transversal químico ocorreu.

Os dados de viscosidades a 320 °F (160 °C) estão em três níveis

diferentes. O primeiro, o nível mais baixo é aquele para a mistura directa (que essencialmente não contém nenhuma ligação transversal). O segundo nível é para as composições que utilizam um agente de ligação transversal de peróxido. O terceiro e mais alto nível de viscosidade foi para composições que utilizam um agente de ligação transversal de enxofre. As composições de segundo nível (ligações transversais de peróxido) foram verificadas como sendo aproximadamente 67 % mais elevadas do que as primeiras composições (não ligadas transversalmente) em média e aproximadamente 30 % mais baixas do que as terceiras composições (ligações transversais de enxofre) em média. Isto indica que a densidade da ligação transversal das composições de ligação transversal do peróxido foi mais baixa do que aquela das composições de ligação transversal de enxofre.

A 392 °F (200 °C) há também três níveis de viscosidade. O segundo nível (composições de ligação transversal de peróxido) foi 20 % mais alto do que as composições de mistura directa (não ligadas transversalmente) e 31 % mais baixo do que as composições de ligação transversal de enxofre em média.

A estas temperaturas elevadas e acima, o asfalto modificado por polímero tem de estar perto do patamar de isoviscosidade. Os dados confirmam que as composições de ligação transversal de peróxido têm uma densidade de ligação transversal mais baixa do que as composições de ligação transversal de enxofre, enquanto têm uma ligação química que é mais complexa do que as composições de mistura directa ou não ligadas transversalmente.

2) Ponto de amolecimento

A utilização de enxofre em T161B melhorou o ponto de amolecimento em 9 °F (5 °C) de 216 °F (102 °C) iniciais obtidos pela adição directa de 9 % de T161B no asfalto de tipo AC 20. A utilização do co-agente de peróxido melhorou o ponto de amolecimento na mesma proporção que no enxofre, excepto no caso de Peróxido mais Co-agente 2 (HVA-2) em que o ponto de amolecimento foi dois graus C mais baixo do que o original (CONTROLO).

3) Penetração de cone a 77 °F (25 °C).

O co-agente de enxofre não teve nenhum efeito na penetração enquanto o co-agente de peróxido tendeu a aumentar os valores de penetração de 35 dmm obtidos na adição de T161B directa, a valores de 35 a 45 dmm.

4) Estabilidade de armazenamento

A estabilidade de armazenamento foi determinada medindo a separação de fase como determinado utilizando um Ensaio de Fluênciia a 40 °C, 500 Pa/ 9 % de Polímero. A separação de fase obtida é mostrada na Figura 1. No gráfico, quanto maior for a diferença entre o topo e o fundo das amostras marcadas para um dado espécime, representam a pior separação de fase. Como pode ser claramente visto, a estabilidade com a composição de asfalto modificada por Polímero da presente invenção (utilizando uma ligação transversal de um peróxido) foi muito boa e significativamente melhor do que a amostra de controlo.

5) Efeitos no teste de SHRP

O co-agente de ligação transversal de enxofre, assim como o co-

agente de peróxido, não tem nenhum efeito significativo no teste de SHRP original (Programa Superior de Pesquisa de Estradas) e RTFO (Forno de Película Fina que Rola). Ambos os processos de ligação transversal deram um impacto médio a baixo nos resultados da pressão de reservatório de envelhecimento do reómetro de corte dinâmico de (PAV DSR).

O melhoramento é realmente importante nos resultados do encurvamento de feixe do reómetro (BBR) em que normalmente uma adição directa não passa a gradação de temperatura baixa. Tanto as composições de co-agente de ligação transversal de enxofre como as composições de co-agente de ligação transversal de peróxido deram melhoramentos de uma ou duas gradações de temperatura baixa na escala de SHRP.

Obviamente, as modificações e as variações adicionais da presente invenção são possíveis à luz dos ensinamentos acima mencionados. Por isso, deve ser entendido que dentro do âmbito das reivindicações anexas, a invenção pode ser praticada de uma maneira diferente do que como aqui especificamente descrita.

Lisboa, 27 de Novembro de 2006

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de uma composição de asfalto ligada transversalmente, que compreende:
 - o aquecimento de uma composição de asfalto a uma primeira temperatura de 250 (121 °C) a 430 °F (221 °C), na presença de a) um polímero de ligação transversal e b) um co-agente de ligação transversal;
 - a adição de um iniciador de ligação transversal a uma segunda temperatura maior do que 360 °F; e a agitação da mistura resultante a uma temperatura de 360 a 410 °F durante um período de tempo suficiente para concluir a ligação transversal; em que o referido co-agente de ligação transversal é um composto que tem um ponto de ebulição acima de 212 °F (100 °C) e é um membro seleccionado a partir do grupo que consiste de compostos de dimaleimida e compostos de cianurato e
em que o referido iniciador de ligação transversal é um membro seleccionado a partir do grupo de peróxidos orgânicos.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o referido polímero de ligação transversal é um membro seleccionado a partir do grupo que consiste de (co)polímeros que contêm unidades de estireno e/ou unidades de butadieno.
3. Processo de acordo com a reivindicação 2, em que o referido polímero de ligação transversal é um membro seleccionado a partir do grupo que consiste de polímeros que contêm blocos de poliestireno e/ou blocos de polibutadieno.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, em que o referido polímero de ligação transversal é um membro seleccionado a partir do grupo que consiste de SBR, SBS e BR.
5. Processo de acordo com a reivindicação 4, em que o referido polímero de ligação transversal é um polímero SBS radial de elevado peso molecular.
6. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o referido co-agente de ligação transversal é um membro seleccionado a partir do grupo que consiste de fenilenodimaleimida, cianurato de trialilo e isocianurato.
7. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o referido iniciador de ligação transversal é um membro seleccionado a partir do grupo que consiste de di-(peroxi-isopropilo de terc-butil)benzeno, 1,5-dietil-2,5-di-(terc-butil-peroxi)-hexina, peróxido de cumilo de terc-butilo, peróxido de dicumilo, 1,5-dimetil-2,5-di(terc-butil-peroxi)-hexano, di-(2-terc-butil-peroxipropil-(2))-benzeno, 4,4-di(terc-butil-peroxi)-valerato de n-Butilo.
8. Composição de asfalto ligada transversalmente que compreende:
 - a) uma composição de asfalto; e
 - b) um polímero ligado transversalmente, que compreende um polímero que tem uma ou várias ligações transversais que contêm um ou vários resíduos de um co-agente de ligação transversal, e além disso que contém um ou vários resíduos de um iniciador de ligação transversal,
em que o referido co-agente de ligação transversal é um composto que tem um ponto de ebulição acima de 212 °F (100 °C)

e é um membro seleccionado a partir do grupo que consiste de compostos de dimaleimida e de compostos de cianurato e em que o referido iniciador de ligação transversal é um membro seleccionado a partir do grupo de peróxidos orgânicos.

9. Composição de acordo com a reivindicação 8, em que o referido polímero é um membro seleccionado a partir do grupo que consiste de (co)polímeros que contêm unidades de estireno e/ou unidades de butadieno.
10. Composição de acordo com a reivindicação 9, em que o referido polímero é um membro seleccionado a partir do grupo que consiste de polímeros que contêm blocos de poliestireno e/ou blocos de polibutadieno.
11. Composição de acordo com a reivindicação 10, em que o referido polímero é um membro seleccionado a partir do grupo que consiste de SBR, SBS e BR.
12. Composição de acordo com a reivindicação 11, em que o referido polímero de ligação transversal é um polímero SBS radial de elevado peso molecular.
13. Composição de acordo com a reivindicação 8, em que o referido co-agente de ligação transversal é um membro seleccionado a partir do grupo que consiste de fenilenodimaleimida, cianurato de trialilo e isocianurato.
14. Composição de acordo com a reivindicação 8, em que o referido iniciador de ligação transversal é um membro seleccionado a partir do grupo de di-(peroxi-isopropilo) de terc-

butil)benzeno, 1,5-dietil-2,5-di-(terc-butil-peroxi)-hexina, peróxido de cumilo de terc-butilo, peróxido de dicumilo, 1,5-dimetil-2,5-di(terc-butil-peroxi)-hexano, di-(2-terc-butil-peroxipropil-(2))-benzeno, 4,4-di(terc-butil-peroxi)-valerato de n-Butilo.

Lisboa, 27 de Novembro de 2006

Fig.1

Ensaio de Fluênci a 40° C, 500 Pa / 9% de Polímero
Gráfico de separação de fase depois de envelhecimento em forno
a 190° C, 48 horas

