

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

(22) Data de pedido: 2005.04.21	(73) Titular(es): ENI S.P.A.	
(30) Prioridade(s): 2004.04.23 IT MI20040799	PIAZZALE E. MATTEI, 1 00144 ROME	IT
(43) Data de publicação do pedido: 2005.10.26	(72) Inventor(es):	
(45) Data e BPI da concessão: 2011.06.01 167/2011	LUIGI D'ELIA	IT
	ELISABETTA CANAVESI	IT
	GIOVANNI POLACO	IT
	DARIO BIONDI	IT
	(74) Mandatário:	
	JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO	
	R DO SALITRE 195 RC DTO 1250-199 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **COMPOSIÇÕES BETUMINOSAS MODIFICADAS E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO**

(57) Resumo:

SÃO DESCRITOS BETUMES MODIFICADOS COM POLÍMEROS, QUE SÃO ESTÁVEIS DURANTE A ARMAZENAGEM E QUE SÃO OBTIDOS A PARTIR DE UM BETUME E DE UM COPOLÍMERO EM BLOCOS TERMOPLÁSTICO CONTENDO GRUPOS FUNCIONAIS REACTIVOS. PREPARAM-SE AS MISTURAS MISTURANDO O BETUME COM O POLÍMERO FUNCIONALIZADO, A TEMPERATURAS DE ENTRE 120°C E 250°C, DURANTE UM PERÍODO DE TEMPO DE ENTRE 10 MINUTOS E 4 HORAS.

DESCRIÇÃO

"Composições betuminosas modificadas e processo para a sua preparação"

A invenção presente diz respeito a composições betuminosas modificadas e ao processo para a sua preparação.

O betume é uma mistura constituída principalmente por hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e nafténicos, com menores quantidades de ácidos e de bases orgânicas bem como de compostos hetero-cíclicos contendo azoto e enxofre. Trata-se de uma substância com características coloidais, constituída por micelas de asfalto protegidas por uma camada estabilizante de resinas polares, dispersas numa fase oleosa. A natureza química das várias fases não pode ser univocamente definida. Durante centenas de anos, utilizou-se o betume a título de aglomerante e de agente impermeabilizante, em muitas aplicações. De entre as aplicações recentes, a pavimentação de estradas é provavelmente a mais importante. Obtinha-se inicialmente o betume a partir de depósitos naturais na superfície terrestre, e aplicava-se tal e qual. Hoje em dia, produzem-se o betume e os materiais betuminosos a partir de petróleo, tratando-se principalmente de um resíduo pesado proveniente da destilação em vazio do petróleo em bruto.

O betume é um material muito apropriado para as finalidades de pavimentação e de impermeabilização mencionadas acima, devido às suas propriedades e baixo custo, mas consoante o clima da área, a temperatura do pavimento das vias pode variar desde algumas dezenas de graus centígrados abaixo de zero até 60-70 graus centígrados e amiúde não é possível utilizar-se betume tal e qual em resultado da sua fragilidade excessiva a baixas temperaturas e da sua consistência insuficiente a temperaturas elevadas. Para se ultrapassarem estes inconvenientes e se alterarem as suas propriedades reológicas, adicionam-se portanto diversos tipos de materiais aos betumes, entre os quais materiais poliméricos e em especial elastómeros termoplásticos. Neste último caso, obtêm-se os assim denominados betumes modificados com polímeros (PMB).

Para ser utilizado como agente de modificação, um polímero tem que cumprir um grande número de requisitos. Em primeiro lugar, ele tem que alterar as propriedades reológicas do betume, diminuindo a sua susceptibilidade térmica e aumentando as suas propriedades mecânicas e elásticas. Em simultâneo, no entanto, o polímero não deve provocar um aumento excessivo da viscosidade do betume no estado fundido, permitindo que, na operação, se utilizem as máquinas de depositar betumes convencionais sem inconvenientes.

Além disto, o polímero tem que ser suficientemente compatível com o asfalto de modo a que os PMB não sejam sujeitos aos fenómenos de separação de fases durante a armazenagem sob calor. A mistura de polímero com betume é instável à armazenagem sob calor quando, durante um período prolongado de residência a temperaturas altas em condições estáticas, ela tende a formar uma fase rica em polímero e outra fase com um pequeno teor em polímero, mas rica em asfaltenos. Devido à diferença de densidades, a primeira acumula-se em geral na parte superior do contentor de armazenagem enquanto a última se encontra na parte inferior. Isto leva a problemas consideráveis no que diz respeito à processabilidade e falta de homogeneidade do produto final. Por último, a utilização de polímeros tem que ser conveniente de um ponto de vista económico, no sentido de quanto maior for o investimento inicial encarado para a sua utilização, ele possa ser compensado pela possibilidade de se obterem melhores desempenhos do asfalto, mas também por uma diminuição dos custos de manutenção e de re-asfaltagem, bem como por, caso seja possível, uma possibilidade de se reciclar o produto moído no final da sua vida útil.

Têm sido utilizados muitos tipos de materiais poliméricos para se produzirem PMB, cada um deles apresentando vantagens e desvantagens próprias consoante as suas características físico-químicas. Por exemplo, a poliolefinas, tais como o polietileno, o polipropileno e os seus copolímeros, podem ser utilizadas para aumentar a

consistência do betume; os elastómeros tais como os copolímeros de estireno em blocos, podem ser utilizados para aumentar a recuperação elástica e a viscosidade a altas temperaturas. O polímero mais largamente utilizado hoje em dia é o elastómero termoplástico em blocos estireno-butadieno-estireno (SBS), adicionado em geral em percentagens variando entre 3 e 8 %, em peso, com respeito à fase betuminosa, consoante a base betuminosa e os desempenhos que sejam necessários por parte do produto final. O SIS (estireno-isopreno-estireno) e SB (estireno-butadieno), pertencendo ao mesmo grupo de copolímeros, também são utilizados bastante frequentemente. Estes copolímeros são amiúde capazes de proporcionar PMB estáveis à armazenagem e convenientes de um ponto de vista económico.

O SBS tem uma estrutura bifásica constituída por microdomínios ricos em poliestireno, ligados entre eles por intermédio de segmentos de polibutadieno. Às temperaturas ordinárias, os domínios em poliestireno estão a temperaturas inferiores à da sua transição vítrea (cerca de 80°C), enquanto a fase dispersante em butadieno se encontra no estado de borracha, isto é, flexível, e é a que permite que o material seja significativamente deformado. Isto leva a uma estrutura com ligações cruzadas do tipo físico que proporciona polímeros típicos com características de materiais elásticos. Quando o SBS entra em contacto com o betume, a temperatura elevada, este último leva o polímero a "inchar" e distribui-se no seu interior. As interacções

entre o betume e o SBS ocorrem inicialmente, envolvendo de preferência a fase flexível do polímero, que representa a sua matriz e também devido ao seu maior volume livre. Não se pode excluir, no entanto, que os domínios de poliestireno também venham a inchar, principalmente devido ao resultado da difusão pelo seu interior, de componentes aromáticas com uma massa molecular menor, presentes no betume. O processo de mistura tem que ser levado a cabo de um tal modo que ele envolva sobretudo a fase de butadieno, mais flexível, do polímero, com os domínios de estireno apenas parcialmente inchados e portanto ainda segregados e capazes de exercer a sua função de nós de uma malha tridimensional. Deste modo, o polímero, mesmo quando é adicionado em pequenas quantidades, pode conferir propriedades elastoméricas a todo o sistema. É em consequência importante que as modificações a levar a cabo sejam feitas em condições de stress termo-mecânico não excessivas de modo a permitir ao sistema "memorizar" a estrutura original do polímero e portanto manter a maior elasticidade possível e propriedades de dureza. Estas misturas, no entanto, não estão sempre suficientemente "proximamente ligadas" de modo a conservar a sua estrutura à temperatura de armazenagem e na ausência de agitação. Por outras palavras, a necessidade de se formar uma mistura parcial leva a um estado termodinamicamente instável (ou metaestável) que não corresponde a um mínimo de energia e que espontaneamente tende a evoluir para uma separação de fases. Estes sistemas estão portanto intrinsecamente ligados a uma situação de risco no tocante à estabilidade à

armazenagem, que é sempre o aspecto crítico para a sua utilização.

Uma vez que a estrutura, e portanto as propriedades do polímero e do betume modificado, dependem de uma ligação cruzada física, mais do que química, ela pode ser destruída quer pela utilização de solventes, quer aquecendo até temperaturas mais elevadas do que a temperatura de transição vítrea dos domínios de estireno. Em ambos os casos, o processo é reversível e depois de se evaporar o solvente ou de se arrefecer abaixo da T_g , o material recupera a sua estrutura e as propriedades originais.

Se é verdade que, por um lado, estes polímeros melhoram fortemente os desempenhos e a duração do betume, por outro, eles infelizmente têm a desvantagem de ser sensíveis a radiações ultravioletas e ao ozono, e podem portanto diminuir a resistência ao envelhecimento por parte do conglomerado betuminoso. No caso do SBS, mas também nos do SIS e do SB, este problema deve-se principalmente à insaturação presente nas cadeias olefínicas. Isto leva à necessidade de se dispor de um material que conserve as propriedades físicas destes polímeros, mas que seja menos sensível às radiações UV e ao ozono. O candidato natural para estes requisitos é o SEBS (estireno-etileno-butenostireno) que é produzido pela hidrogenação catalítica de ligações duplas $C=C$ do SBS. Com respeito ao SBS e a borrachas insaturadas análogas, o SEBS tem de facto uma

melhor resistência aos UV e ao ozono, bem como a ciclos térmicos, e também tem uma menor permeabilidade à humidade, a gorduras e a óleos. A natureza saturada da cadeia alifática, cria no entanto um grande limite à compatibilidade do SEBS com o betume e, sendo iguais outros parâmetros tais como a massa molecular em massa do polímero e as condições de mistura, o SEBS é muito menos compatível com o betume que o SBS. O principal problema para a utilização de um copolímero do tipo do SEBS para a modificação dos betumes consiste portanto na sua pequena miscibilidade com estes últimos.

Foram feitas muitas tentativas para tentar aumentar a compatibilidade entre o betume e os polímeros de modificação, tais como a adição de óleos ou de polímeros com pequenas massas moleculares, ou uma tentativa para promover a formação de uma ligação química entre o polímero e algumas das moléculas do betume, ou para estabelecer ligações cruzadas no polímero depois de o misturar com betume. O caso do SEBS parece ser, no entanto, especialmente complicado, uma vez que apesar do grande interesse neste polímero por parte do domínio dos BMP, tanto a literatura científica como a de patentes citam um número extremamente limitado de casos nos quais o betume é modificado com SEBS para se obter uma mistura que seja suficientemente estável para cumprir as especificações relativas à armazenagem. O facto de o mercado dos betumes modificados com SEBS estar ainda em fase de desenvolvimento, representa uma confirmação adicional

destas dificuldades.

Em quanto diz respeito à literatura de patentes, existem algumas excepções relacionadas com patentes solicitadas por John Field, nas quais o betume é modificado por uma simples adição de copolímero SEBS. Por exemplo, a US-A-5.973.037 descreve como modificar betumes, tanto oxidados como não oxidados, pela adição de SEBS sob a forma de pastilhas ou de pó, por intermédio de um simples processo de mistura sob uma elevada tensão de corte. A US-A-5.929.144, solicitada pelo mesmo autor, descreve um processo completamente análogo, no qual o agente de modificação é um SEBS plastificado com 40 %, em peso, de óleo nafténico, e a mistura pode ser levada a cabo tanto sob uma tensão de corte elevada como pequena. Em qualquer dos casos, deve anotar-se que o sucesso ou o falhanço da mistura depende de um grande número de variáveis que se podem resumir basicamente em três pontos: as características do polímero (composição, massa molecular, etc.), as condições de mistura (temperatura, duração, equipamento e procedimentos utilizados) e por último, e provavelmente o mais importante, as características do betume (composição, origem, etc.). Neste contexto, deve também anotar-se que não é quase nunca possível estabelecer *a priori* a compatibilidade de um par de betume/polímero, especificamente em resultado da variabilidade da composição do betume. Deste modo, as técnicas de compatibilização que já provaram ser válidas para um determinado betume não serão necessariamente capazes para betumes diferentes.

Em quanto diz respeito aos parâmetros de solubilidade de polímeros e betumes, no entanto, pode afirmar-se que para a maior parte destes últimos, a compatibilidade com o SBS é superior à exibida com o SEBS.

Existe portanto ainda uma necessidade de se encontrar um método de utilização com a possível generalidade, para melhorar a compatibilidade entre betume e copolímeros em bloco do tipo do SEBS. Considerando que as condições da mistura e o betume levam obviamente a escolher máquinas e materiais normalmente disponíveis em unidades fabris de modificação, e o melhor método parece obviamente incluir uma intervenção no polímero. Tanto quanto diz respeito ao SEBS, a razão entre a parte de estireno e a parte de butadieno não pode ser muito alterada pretendendo manter-se as propriedades elastoméricas baseadas numa razão correcta entre estas duas componentes. Além disto, não se pode diminuir demais a massa molecular (uma regra geral é que quando aumenta a massa molecular, diminui a compatibilidade entre o betume e o polímero), uma vez que não se podem continuar a garantir boas propriedades físicas no produto modificado final. O método mais promissor parece portanto ser o da modificação química do polímero, adequada para se introduzirem grupos funcionais na cadeia, que sejam capazes de aumentar a polaridade das macromoléculas e também sejam possivelmente capazes de reagir com outros grupos funcionais pertencentes a moléculas do betume (de modo a serem estabelecidas ligações

químicas com este último) e/ou pertencendo ao polímero ele próprio (para se obter uma estrutura na qual, para além de ligações cruzadas, também existem ligações químicas cruzadas). Os copolímeros do tipo do SEBS modificados através da enxertia de anidrido maleico, ou a introdução de anidrido ftálico dentro da macromolécula, estão hoje em dia disponíveis no mercado. Estes copolímeros também são produzidos e comercializados para a modificação de betumes, mas em determinados casos, eles acabam por demonstrar serem compatíveis "demais", o que provoca a sua dissolução no betume ele próprio, perdendo-se a estrutura tridimensional responsável pelas propriedades elásticas com a diminuição consequente dos desempenhos dos PMB que se obtêm. A US-A-5.246.987 descreve a utilização de um copolímero em blocos no qual um dos blocos é constituído por compostos vinilaromáticos halogenados, e o outro por cadeias de olefina, sendo estes últimos preferivelmente halogenados. Uma filosofia semelhante foi proposta na US-A-6.211.292 que sugere a utilização de um elastómero hidrogenado em blocos, modificado pela enxertia de um álcool, um ácido ou uma amina, que se fez subsequentemente reagir com um isocianato. Em ambos os casos, a funcionalização do polímero obriga à utilização de compostos que são difíceis de manusear em operações extremamente complexas e caras, no que diz respeito às instalações fabris.

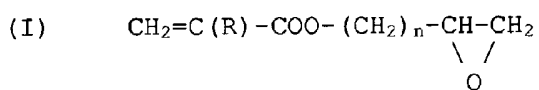
É portanto necessário encontrar um método simples e económico para funcionalizar o SEBS, para aumentar a sua compatibilidade com o betume para permitir a produção de

betumes modificados adequados para a pavimentação de vias, que sejam resistentes ao ozono, aos raios UV, aos ciclos térmicos e que tenham também uma elevada elasticidade e uma temperatura de amolecimento elevada.

De acordo com estas condições, a invenção presente diz respeito a uma composição betuminosa modificada que inclui:

(a) betume;

(b) copolímeros em bloco com a fórmula geral $(A-B)_n-A$ ou $(A-B)_n$, sendo A um bloco de polímero vinilaromático e sendo B um bloco polimérico obtido por polimerização e hidrogenação subsequente de um dieno conjugado, estando o copolímero em blocos acima funcionalizado com um ou mais acrilatos com a fórmula geral (I)



em que R seja seleccionado de entre H e CH_3 , n seja um inteiro de 0 a 4.

A componente polimérica (b) pode variar entre 0,5 e 30 %, em peso, preferivelmente entre 3 e 10 %, em peso, em relação ao total de (a) + (b).

No que toca ao grau de funcionalização do polímero, o composto (I) está presente no copolímero em blocos numa quantidade (a soma ponderal de ambas sendo 100) de entre 0,2 e 4 %, em peso, preferivelmente de entre 0,4 e 2 %, em peso.

Os copolímeros em blocos adequados para serem utilizados para estas modificações podem ter estruturas representadas pelas fórmulas A-B, A-B-A, A-B-A-B, B-A-B, B-A-B-A e outras semelhantes, em que A seja um bloco de polímero vinilaromático, enquanto B seja um bloco polimérico obtido pela polimerização e hidrogenação subsequente de um dieno conjugado. O termo "selectivamente hidrogenado" refere-se a copolímeros em bloco nos quais não há praticamente nenhuma insaturações do tipo olefínico, enquanto ainda estão presentes insaturações da parte aromática.

Entre os copolímeros em bloco, são preferidos os copolímeros com 2 ou 3 blocos. São exemplos de monómeros vinilaromáticos que se podem utilizar para a preparação de copolímeros em bloco, o estireno, o o-metil-estireno, o p-metil-estireno, o p-terc-butil-estireno, preferivelmente o estireno. São exemplos de dienos conjugados que se podem utilizar o 1,3-butadieno, o 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), o 2,3-dimetil-1,3-butadieno, o 1,3-pentadieno, o 1,3-hexadieno, preferindo-se o 1,3-butadieno.

É possível utilizar copolímeros em que a razão ponderal entre os segmentos de estireno e os segmentos de butadieno hidrogenado variem entre 2/8 e 4/6, mas a razão preferida é preferivelmente de cerca de 3/7. A massa molecular do copolímero pode variar entre 10.000 e 1.000.000, mas varia preferivelmente entre 30.000 e 500.000. Massas moleculares inferiores a 30.000 necessitam da adição de elevadas quantidades de polímero para se obterem efeitos significativos nas propriedades do betume, massas moleculares superiores a 500.000 criam problemas relacionados com a processabilidade do polímero, e portanto da mistura. Os copolímeros em blocos que se podem utilizar nesta invenção podem ter uma configuração radial ou linear. A configuração radial também é conhecida como configuração em estrela, e corresponde a cadeias com diferentes ramificações, possivelmente diferindo na sua massa molecular e na sua composição, que partem de um ponto central comum, variando o número de ramificações desde cerca de 3 a mais de 50, mas sendo preferivelmente de 3 a 5.

No que toca ao composto com a fórmula (I), na concretização preferida, pretende-se que R simbolize CH_3 e $n = 1$; neste caso, o composto com a fórmula geral (I) é o metacrilato de glicidilo (GMA).

No que toca ao enxerto do composto com a fórmula geral (I) no bloco de copolímero, isto pode conseguir-se quer em solução, quer com o polímero no estado fundido. A

técnica está descrita na literatura científica (M. Pracella, D. Chionna, 2003). Em qualquer dos casos, o mecanismo de implantação do enxerto é de tipo radicalar e a reacção é portanto levada a cabo na presença de um iniciador de reacções radicalares tal como o peróxido de dicumilo. Depois de se misturarem o polímero, o metacrilato com a fórmula geral (I) e o iniciador de reacções radicalares, alimenta-se o material a uma câmara de mistura na qual a reacção ocorre com o polímero no estado fundido a uma temperatura que em geral é de entre 170 e 195°C. Para limitar a formação de estruturas com ligações cruzadas, indesejáveis, adiciona-se estireno (St) à mistura reaccional a título de co-monómero. Para se limitar a degradação do polímero, leva-se a reacção a cabo assegurando um período de contacto de poucos minutos apenas e sob uma atmosfera inerte, de azoto.

A quantidade do composto com a fórmula geral (I) que de facto foi enxertada no copolímero SEBS é determinada recorrendo a uma análise por espectroscopia de infravermelhos levada a cabo sobre uma película preparada por moldagem a quente (veja-se a parte experimental).

No que toca à componente betuminosa da composição presente, ela é seleccionada de entre betumes do tipo convencional, isto é, contendo asfaltenos que podem ser precipitados com n-heptano, asfaltenos que podem ser precipitados com n-pentano, resinas, compostos aromáticos, parafinas e naftenos. Estes betumes são caracterizados por

valores de penetração que em geral variam entre 30 e 220 dmm, e por um ponto de amolecimento que em geral pode ser de entre 35 e 55°C. O betume contido na composição da invenção presente é seleccionado de entre betumes de destilação, betumes oxidados, betumes lavados, betumes de viscosidade diminuída e betumes obtidos misturando diversas componentes com origem em produtos petrolíferos. Os betumes contendo asfalto precipitado com propano, a partir dos resíduos do tratamento em vazio de petróleos brutos e de produtos aromáticos, extraídos com um solvente nos processos de refinação (betume reconstruído a partir de um ciclo de lubrificantes), são exemplos destes últimos.

Em quanto diz respeito à razão entre as duas componentes (a) e (b), a componente polimérica (b) pode variar entre 0,5 e 30 %, em peso, preferivelmente entre 3 e 10 %, em peso, em relação ao total de (a) + (b). Quantidades inferiores a 0,5 % alteram de uma forma desprezável as propriedades reológicas do betume. A quantidade máxima do polímero (30 %) é, por outro lado, controlada por razões de ser económicas, mas também por causa da processabilidade do betume.

A composição betuminosa da invenção presente também pode conter outros ingredientes tais como cargas orgânicas e inorgânicas, resinas, óleos e produtos estabilizadores, bem como outros polímeros.

A composição betuminosa da invenção presente apresenta a vantagem de ser especialmente resistente a agentes atmosféricos, e de ser estável durante a armazenagem.

A invenção presente também diz respeito ao processo para a preparação da composição betuminosa modificada descrita acima, que inclui fazer-se reagir, a temperaturas de entre 160°C e 225°C e durante um período de entre 5 minutos e 3 horas, um betume com o copolímero em blocos (b) definido na reivindicação 1.

A temperaturas inferiores a 160°C, a viscosidade elevada do betume pode limitar o seu grau de mistura com o polímero, a temperaturas superiores a 225°C, existe um risco elevado de evaporação das componentes mais voláteis do betume e da ocorrência de fenómenos de degradação tanto relativamente ao betume como ao polímero. Os períodos de mistura podem variar preferivelmente entre 5 minutos e 3 horas. Utilizando períodos mais curtos do que 5 minutos, não se pode garantir uma dispersão adequada do polímero na fase betuminosa, enquanto períodos mais longos do que 3 horas podem originar os mesmo problemas de evaporação e de degradação que ocorrem devido a temperaturas elevadas.

Consegue-se a mistura utilizando um misturador de imersão do tipo rotor-estator, equipado com uma cabeça de desintegração a título de estator, ocorrendo tipicamente este processo a velocidades que podem variar entre 3.000 e

6.000 rpm, isto é, em condições tais que se garante uma tensão de corte elevada.

O betume modificado preparado de acordo com o processo da invenção é submetido a diversas operações de caracterização, entre as quais: teste de penetração (regulamento EN 1426), teste de amolecimento de bola e anel (regulamento EN 1427), estabilidade durante a armazenagem a quente (regulamento (EN 13399), temperatura de fragilização a frio (EN 12593), viscosidade Brookfield (regulamento ASTM D4402-87), análise morfológica com um microscópio de fluorescência (regulamento prEN 13632), ductilidade (regulamento prEN 3598/13703), recuperação elástica (regulamento prEN 13398), e outras caracterizações encaradas pelo regulamento *American Superpave*. Em alguns casos, retiram-se amostras do material durante a modificação para se avaliar a evolução das características morfológicas da mistura.

O teste de penetração permite determinar a consistência do betume modificado, medindo a profundidade, expressa em décimos de milímetro, à qual uma agulha vertical em aço penetra numa amostra de betume em teste, sob determinadas condições de carga, tempo e temperatura. Enche-se um contentor com dimensões normalizadas com betume, deixa-se arrefecer até à temperatura ambiente e imerge-se num banho de água destilada. Baixa-se então a coluna de suporte da agulha até que a ponta da agulha entre em contacto com a superfície do betume e depois a coluna é

retirada, permitindo à agulha, sob uma carga de 100 g, entrar para dentro da amostra durante 5 s. Assume-se que a penetração seja a média de pelo menos três determinações.

A medição da temperatura de Bola e Anel (BR) permite a determinação do ponto de amolecimento do betume quando aquecido. Verte-se o betume sobre dois anéis com dimensões normalizadas, que se colocam sobre um suporte e se imergem num recipiente contendo água destilada a 5°C. Carregam-se então duas esferas, também com dimensões normalizadas, sobre os anéis, e aquece-se o banho a uma taxa de 5°C/minuto. À medida que a temperatura aumenta, o betume deforma-se sob o peso das esferas, até atingir uma placa localizada 25,4 mm abaixo dos anéis. A temperatura do banho, lida no momento em que o betume toca na placa, é o ponto de amolecimento.

O teste para determinara a estabilidade à armazenagem a quente, também denominado "teste tuben" verifica se, durante a conservação a uma temperatura elevada e na ausência de agitação, ocorrem fenómenos de segregação entre a fase betuminosa e a fase polimérica. Enche-se um tubo em alumínio com betume, ainda fluido, e fecha-se de modo a que não fique nenhum ar lá dentro; coloca-se então num forno a $180^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$, numa posição vertical, durante $72\text{ h} \pm 1\text{ h}$, e subsequentemente arrefece-se até -20°C . Corta-se a amostra em três partes: a parte central é desprezada e mede-se a temperatura BR do betume contido na parte superior (topo) e na parte inferior

(fundo). Caso tenha ocorrido separação de fases durante a armazenagem, a parte superior do tubo é mais rica em polímero em relação à parte inferior. Esta diferença pode ser detectada com medições de BR e considera-se que o betume modificado é estável à armazenagem a quente caso as temperaturas BR do topo e do fundo difiram em pelo menos 3°C.

Avalia-se a temperatura de fragilização a frio do betume modificado determinando o ponto de quebra de Fraass. Espalha-se uma quantidade pesada de betume numa placa harmónica em aço com dimensões normalizadas, que se arrefece a uma taxa de 1°C/minuto e se dobra periodicamente com uma frequência de 1 Hz. O ponto de quebra de Fraass corresponde à temperatura à qual se observam fendas na camada de betume.

A medição da viscosidade dinâmica do ligante a altas temperaturas proporciona informação útil acerca das fases de processamento e de bombagem. Determina-se a viscosidade Brookfield medindo o binário necessário para se manter constante a velocidade de rotação de um fuso cilíndrico imerso na amostra do ligante, mantida a uma temperatura constante. A viscosidade da amostra em teste está directamente ligada ao binário indispensável.

A análise morfológica permite determinar o grau de mistura que ocorreu entre as fases betuminosa e polimérica, que se pretende avaliar. Observam-se amostras de betume modificado recorrendo a um microscópio de

fluorescência e comparam-se as imagens com imagens padrão de referência conformes com a norma.

Leva-se a cabo o teste de ductilidade em amostras com a forma de ossos para cão que são submetidas a uma elongação a 5 cm/minuto, num banho com temperatura regulada por um termóstato a 25°C. A elongação máxima é definida como sendo a ductilidade do betume e isto é amiúde associado a informação acerca da recuperação elástica a 25°C das duas metades da amostra deixadas em repouso, expresso em percentagem da elongação da amostra em teste.

O regulamento "*Superpave*" baseia-se em medições das propriedades reológicas, comparas com os desempenhos previstos para ligantes destinados a utilização em estradas. Analisa-se o betume tanto tal qual, como depois de ser submetido ao teste de envelhecimento artificial denominado *Rolling Thin Film Oven Test* (RTFOT) para simular os danos relativos à fase de mistura com os agregados.

As características em todos os testes são resumidas adiante neste documento.

O *Rolling Thin Film Oven Test* simula a fase de mistura betume/agregados e é constituída por um tratamento do betume num forno equipado com uma placa rotativa de suporte da amostra, a 163°C, na presença de ar, durante 85 minutos.

Leva-se a cabo uma medição reológica, por intermédio de um Reómetro Dinâmico de Tensão de Corte (DSR), sobre uma amostra de betume submetida a tensão de corte em regime oscilatório, com uma geometria de placa plana. Com este teste, estima-se a resistência do material à deformação permanente e a resistência à quebra por desgaste. Leva-se a cabo o teste com uma placa com um diâmetro de 20 mm, no ligante tal e qual, e depois de RTFO. Determina-se então a temperatura mínima para cumprir as seguintes condições:

$G^*/\sin \delta > 1,0$ KPa para o ligante tal e qual e $G^*/\sin \delta > 2,2$ KPa para o ligante submetido à RTFO (em que G^* é o módulo complexo e δ o ângulo de fase). Também se denomina a razão $G^*/\sin \delta$ "rigidez a acta temperatura". Os ligantes que trabalham a temperaturas às quais não satisfazem as condições acima podem ter problemas de resistência à deformação permanente.

Proporcionam-se os exemplos que se seguem para se compreender melhor a invenção presente.

Exemplos

Procedimento laboratorial para a preparação de betume modificado

Coloca-se uma quantidade quantificada de betume num contentor e este num forno a 180°C até ele se tornar

fluido, depois transfere-se para um reactor termicamente encamisado. Nesta altura mergulha-se o impulsor de um misturador de elevada tensão de corte no betume e leva-se o sistema à temperatura pretendida, sob uma agitação moderada. Uma vez atingida a temperatura referida, adiciona-se em pequenas porções o polímero, sob a forma de um pó ou de grânulos, mantendo o sistema sob uma agitação vigorosa e a uma temperatura constante durante o período de tempo pretendido. Inibe-se a tendência do sistema para sobreaquecer recorrendo a um caudal de ar frio injectado entre a câmara de aquecimento e o contentor durante toda a duração da modificação. Além disto, durante toda a duração da modificação, pode dirigir-se um caudal de azoto sobre a superfície do contentor para impedir que ocorram fenómenos de oxidação aos quais o betume e o polímero poderiam ficar sujeitos quando em contacto com o ar a alta temperatura.

EXEMPLO 1. Funcionalização do copolímero SEBS

Funcionaliza-se um copolímero SEBS comercial, Kraton^R G 1652, que apresenta as seguintes características:

- polímero de tipo linear com três blocos
- conteúdo em estireno igual a 30 %, em peso, em relação ao total
- viscosidade em solução a 25 %, em peso, em tolueno e a 25°C = 0,5 Pa•s;

com metacrilato de glicidilo, levando a cabo a reacção no estado fundido num misturador Plasticorder da Brabender, seguindo o procedimento seguinte:

- misturam-se no recipiente 39 g de Kraton^R G 1652 com peróxido de dicumilo, GMA e estireno;
- eleva-se a temperatura do misturador Brabender à temperatura pretendida e os rotores a uma velocidade de 30 rpm, carrega-se então a mistura de monómero com iniciador recorrendo a um tubo de carga adequado. Durante as operações de carga e a reacção subsequente, mantém-se o sistema sob agitação e sob uma corrente de azoto;
- o período reaccional é de 6-7 minutos, findos os quais se param os rotores e se recupera o polímero funcionalizado.

Depois de se arrefecer o polímero, purifica-se uma parte removendo o GMA que não reagiu. Dissolve-se o material em p-xileno e subsequentemente precipita-se num não solvente, tal como o metanol. Uma vez precipitado o material deste modo e seco num forno a 100°C durante 30 minutos, utiliza-se para a preparação de uma película por moldagem sob termocompressão.

Determina-se a quantidade de GMA efectivamente enxertada no copolímero SEBS por intermédio de uma análise espectroscópica no infravermelho, da película preparada por

moldagem a quente. Determina-se o grau da enxertia recorrendo a uma curva de calibração previamente obtida combinando a análise no infravermelho com a titulação dos grupos oxirano efectuada numa solução em p-xileno, fazendo-se reagir os grupos oxirano com um excesso de ácido trifluoroacético, seguindo-se uma titulação de volta com uma solução de NaOH em metanol.

A Tabela 1 indica as condições operacionais das reacções e os graus relativos de enxertia que se obtiveram (o conteúdo de iniciador da reacção radicalar é expresso como uma percentagem, em peso, em relação ao copolímero). Pulverizaram-se os polímeros P1 a P14 desta tabela e misturaram-se em percentagens relativas que eram tais que se obtiveram as misturas 1T, 2T, 3T e 4T que contêm respectivamente 0,5, 0,75, 1 e 0,65 %, em peso, de GMA enxertado.

Tabela 1

Polímero	T (°C)	Iniciador radicalar %	GMA teórico (%, em peso)	GMA/Estireno (mol/mol)	GMA enxertado (%, em peso)
P1	195	0,2	6	1:1	0,67
P2	170	0,2	6	1:1	0,5
P3	195	0,25	7,5	1:1	1,25
P4	195	0,25	7,5	1:1	1,15
P5	195	0,25	7,5	1:1	1,5
P6	195	0,2	6	1:1	1,05
P7	195	0,2	6	1:1	1,25
P8	195	0,2	6	1:1	1,25
P9	170	0,2	6	1:1	0,66
P10	170	0,2	6	1:1	0,7
P11	170	0,2	6	1:1	0,46

Polímero	T (°C)	Iniciador radicalar %	GMA teórico (%, em peso)	GMA/Estireno (mol/mol)	GMA enxertado (%, em peso)
P12	170	0,2	6	1:1	0,5
P13	170	0,2	6	1:1	0,47
P14	170	0,2	6	1:1	0,93

EXEMPLO 2

Produção de betume modificado a partir de um betume de destilação em vazio, e da classe de penetração de 70/100. As características do betume (indicado como betume A adiante neste documento) estão indicadas na Tabela seguinte.

Penetração (dmm)	97
Ponto de amolecimento (°C)	44
Recuperação elástica %	7
Viscosidade a 135°C (mPa•s)	283

Modifica-se o betume A em 3 testes sucessivos, pela adição, respectivamente, dos polímeros 1T, 2T e 3T. Nos três casos, adiciona-se o polímero numa quantidade igual a 5,5 % (doravante devem entender-se as quantidades percentuais de polímero adicionado como referidas em relação à massa total das misturas resultantes), de acordo com as seguintes condições reacionais:

temperatura de mistura	225°C
período de tempo de mistura	2 horas

taxa de mistura 4.000 r.p.m.

Obtêm-se PMB com as seguintes características:

Betumes modificados do exemplo 2

Betume modificado com 5,5 %	PMB1	PMB2	PBB3
Betume de partida	A	A	A
Polímero utilizado	1T	2T	3T
Penetração a 25°C (dmm)	34	26	19
Temperatura de amolecimento a quente (°C)	71	74	71
Temperatura de amolecimento do topo (°C)	69	66	69.5
Temperatura de amolecimento do fundo (°C)	70	65	70

que são portanto estáveis à armazenagem a quente de acordo com as medições de BR e de acordo com a análise morfológica efectuada em amostras removidas das partes superior e inferior do contentor cilíndrico utilizado no teste de *tuben*. Para além da estabilidade obtida nos três casos, observa-se uma diminuição progressiva da penetração, correspondendo a um aumento do grau de enxertia do polímero de modificação (veja-se em comparação o betume de partida).

EXEMPLO 3

Modifica-se o betume A em 2 testes sucessivos por adição, respectivamente, dos polímeros 1T e 3T. Nos dois casos, adiciona-se o polímero numa quantidade igual a 5,5 % de acordo com as seguintes condições operatórias:

temperatura de mistura 190°C
período de tempo de 2 horas
mistura
velocidade da mistura 4.000 r.p.m.

Obtêm-se PMB com as seguintes características:

Betumes modificados do exemplo 3:

Betume modificado a 5,5 %	PMB4	PMB5
Betume de partida	A	A
Polímero utilizado	1T	3T
Penetração a 25°C (dmm)	34	33
Temperatura de amolecimento a quente (°C)	70,5	70
Temperatura de amolecimento do topo (°C)	71	70,5
Temperatura de amolecimento do fundo (°C)	70,5	70,5

Os dois betumes modificados são portanto estáveis à armazenagem a quente de acordo com as medições de BR e de acordo com a análise morfológica efectuada em amostras removidas das partes superior e inferior do contentor cilíndrico utilizado no teste de *tuben*. Obtêm-se em consequência misturas que também são estáveis, em condições mais brandas (temperatura de mistura igual a 190°C), em relação às utilizadas no Exemplo 2. Os PMB4 e PMB5 têm características análogas aos PMB descritos no Exemplo 2.

EXEMPLO 4

Modifica-se o betume A para 3 testes sucessivos, pela adição de polímero 1T em quantidades respectivamente iguais a 5,0, 4,0 e 3,0 %, de acordo com as seguintes condições operatórias:

temperatura de mistura	190°C
período de tempo de mistura	2 horas
velocidade da mistura	4.000 r.p.m.

Obtêm-se PMB com as seguintes características:

Betumes modificados do exemplo 4:

Betume modificado a 5,5 %	PMB6	PMB7	PMB8
Betume de partida	A	A	A
Polímero utilizado	5,0	4,0	3,0
Penetração a 25°C (dmm)	38	44	55
Temperatura de amolecimento a quente (°C)	69	52,5	51
Temperatura de amolecimento do topo (°C)	70	51	50
Temperatura de amolecimento do fundo (°C)	69,5	51,5	49,5

Os PMB 6 a 8 são portanto estáveis à armazenagem a quente de acordo com as medições de BR e de acordo com a análise morfológica efectuada em amostras removidas das partes superior e inferior do contentor cilíndrico utilizado no teste de *tuben*. Obtiveram-se em consequência misturas estáveis para diversas quantidades de polímero adicionado (de 3 a 5 %).

EXEMPLO 5

Modifica-se o betume A para 3 testes sucessivos, pela adição de quantidades de polímero 4T, respectivamente iguais a 5,5, 4,0 e 3,0 %, seguindo as condições operatórias adiante:

temperatura de mistura	180°C
período de tempo de mistura	30 minutos
velocidade da mistura	4.000 r.p.m.

Obtêm-se PMB com as seguintes características:

Betumes modificados do exemplo 5:

Betume modificado a 5,5 %	PMB9 PMB10 PMB11		
Betume de partida	A	A	A
Polímero utilizado	5,5	4,0	3,0
Penetração a 25°C (dmm)	43	45	53
Temperatura de amolecimento a quente (°C)	71	58	48
Temperatura de amolecimento do topo (°C)	70	61	51
Temperatura de amolecimento do fundo (°C)	70	61	49

Os PMB 9 a 11 são portanto estáveis à armazenagem a quente de acordo com as medições de BR e de acordo com a análise morfológica efectuada em amostras removidas das partes superior e inferior do contentor cilíndrico utilizado no teste de *tuben*.

EXEMPLO DE COMPARAÇÃO 6

Modifica-se o betume A para 2 testes sucessivos, pela adição de uma quantidade igual a 5,5 % de Kraton^R G 1652, a uma temperatura de mistura, respectivamente, de 225 e de 250°C, seguindo as condições operatórias que se indicam adiante:

período de tempo de mistura	1 hora
velocidade de mistura	4.000 r.p.m.

Obtêm-se PMB com as seguintes características:

Betumes modificados do exemplo de comparação 6:

Betume modificado	PMB12 PMB13	
Betume de partida	A	A
Quantidade de polímero Kraton ^R G 1652	5.5	5.5
Temperatura de mistura (°C)	225	250
Temperatura de amolecimento a quente (°C)	77	74

Comprovou-se que os PMB 12-13 são muito instáveis à armazenagem a quente, tal como foi demonstrado pelos valores indicados na Tabela que se segue e também por uma análise microscópica que evidencia uma forte separação entre as fases de betume e de polímero.

Estabilidade de PMB12 e de PMB13 à armazenagem:

Betume modificado	PMB12	PMB13
Temperatura de mistura (°C)	225	250
Teste de <i>tuben</i>	topo fundo	topo fundo
Temperatura de amolecimento a 80	65	81
quente (°C)	66	

O exemplo mostra de que modo o polímero não modificado é não compatível com o betume A, mesmo quando misturados em condições de alta temperatura.

EXEMPLO DE COMPARAÇÃO 7

Modifica-se o betume A por adição de Kraton^R FG 1901 X. O Kraton^R FG 1901 X é um SEBS funcionalizado pela enxertia de anidrido maleico numa quantidade equivalente a 2 %, em peso. As características do polímero são como se segue:

- polímero do tipo linear com três blocos;
- conteúdo em estireno igual a 30 %, em peso, em relação ao total;
- viscosidade em solução, a 25 %, em peso, em tolueno, a 25°C = 1 Pa•s.

Levam-se a cabo 2 testes sucessivos, adicionando-se uma quantidade igual a 5,5 % de Kraton^R FG 1901 X, a uma temperatura de mistura de, respectivamente, 225°C e 200°C, de acordo com as condições operatórias que se seguem:

período de tempo de mistura	1 hora
velocidade de mistura	3.000 r.p.m.

Obtêm-se PMB com as seguintes características:

Betumes modificados do exemplo de comparação 7:

Betume modificado	PMB14	PMB15
Betume de partida	A	A
Quantidade de polímero Kraton ^R G 1652	5,5	5,5
Temperatura de mistura (°C)	225	200
Temperatura de amolecimento a quente (°C)	52	51

Os betumes modificados PMB 14-15 provaram ser estáveis à armazenagem a quente de acordo com as medições de BR e de acordo com a análise morfológica levada a cabo sobre amostras removidas das partes superior e inferior do contentor cilíndrico utilizado no teste de *tuben*. Observa-se que a funcionalização com anidrido maleico provoca neste caso uma estabilidade na mistura mas, ao contrário dos exemplos anteriores, leva a que se obtenham PMB nos quais a temperatura de amolecimento a quente é apenas de alguns graus centígrados acima da do betume não modificado.

EXEMPLO 8

Modifica-se o betume A pela adição do polímero 4T, numa quantidade igual a 5,5 %. As condições operatórias são as seguintes:

temperatura de mistura	180°C
período de tempo de mistura	2 horas
velocidade de mistura	4.000 r.p.m.

Obtém-se o PMB 16, com as seguintes características:

Penetração a 25°C	42 dmm
Temperatura de amolecimento a quente	71 °C
Temperatura de amolecimento no topo	70 °C
Temperatura de amolecimento no fundo	70 °C

O betume modificado PMB16 é portanto estável à armazenagem a quente, tanto de acordo com as medições de BR como acordo com a análise morfológica levada a cabo sobre amostras removidas quer da parte superior, quer da parte inferior, do contentor cilíndrico utilizado no teste de *tuben*.

EXEMPLO DE COMPARAÇÃO 9

Modifica-se o betume A pela adição do polímero SBS-r numa quantidade igual a 5,5 %. As condições operatórias são as seguintes:

temperatura de mistura	200°C
período de tempo de mistura	3 horas
velocidade de mistura	3.000 r.p.m.

Obtém-se o PMB 17 com as características que se seguem:

Penetração a 25°C	53 dmm
Temperatura de amolecimento a quente	87 °C
Temperatura de amolecimento do topo	95 °C
Temperatura de amolecimento do fundo	54 °C

O betume modificado PMB17 é portanto instável à armazenagem a quente, tanto de acordo com as medições de BR, como de acordo com a análise morfológica levada a cabo sobre amostras removidas das partes superior e inferior do contentor cilíndrico utilizado para o teste de *tuben*.

EXEMPLO 10

Submete-se o PMB 16 a uma caracterização de acordo com o regulamento *Superpave* e compara-se com um PMB (indicado adiante neste documento como PMB18) preparado com SBS e com o mesmo betume, de acordo com um processo que garante a sua estabilização.

Obtém-se um PMB18 a partir de uma adição a uma base a 70/100 de 5,5 %, em peso, de SBS-r;

Penetração a 25°C	59 dmm
Temperatura de amolecimento	88 °C

A Tabela 2 indica os resultados das referidas caracterizações.

Tabela 2

Propriedades iniciais	PMB 16	PMB 18 de comparação
Penetração a 25°C, 100 g, 5 s, [dmm]	41	59
Ponto de amolecimento [°C]	73	88
Recuperação elástica, % (20 cm, 10°C, OB)	77	75
Recuperação elástica, % (20 cm, 25°C)	92	77
Viscosidade a 135°C [mPa.s] (20 rpm)	1230	2174
DSR [G*/sen δ] [mín. 1,0 kPa] [kPa]	1,092	1,024
Temperatura [°C]	81,0	82,0
Propriedades após RTFOT		
Variação de peso RTFOT [%]	-0,09	0,00
DSR [G*/sen δ] [mín. 2,20 kPa] [kPa]	2,256	2,310
Temperatura [°C]	74,0	71,0

Depois do RTFOT, devido á evaporação dos compostos mais voláteis e a fenómenos de degradação aos quais o polímero é submetido, a temperatura que cumpre as condições de DSR sofre uma diminuição em ambos os PMB. Em especial, a temperatura referida diminui em 7°C e 11°C, respectivamente para o PMB16 e para o PMB18. Isto significa que, mantendo a percentagem de polímero contida, o PMB obtido com SBS sofre uma diminuição mais marcada com respeito à obtida enxertando SEBS. Este último é portanto melhor para temperaturas mais elevadas.

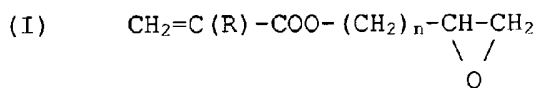
Lisboa, 25 de Agosto de 2011.

REIVINDICAÇÕES

1. Uma composição modificada constituída por:

(a) betume;

(b) copolímeros em bloco com a fórmula geral $(A-B)_n-A$ ou $(A-B)_n$, sendo A um bloco de polímero vinilaromático e sendo B um bloco polimérico obtido por polimerização e hidrogenação subsequente de um dieno conjugado, estando o copolímero em blocos acima funcionalizado com um ou mais acrilatos com a fórmula geral (I)



em que R seja seleccionado de entre H e CH_3 , n seja um inteiro de 0 a 4, estando o referido copolímero em blocos funcionalizado com uma quantidade de um composto com a fórmula geral (I), de entre 0,2 % e 4 %, em peso, estando a referida componente polimérica (b) presente numa quantidade na gama de entre 0,5 % e 30 %, em peso, em relação ao total de (a) + (b).

2. A composição betuminosa modificada de acordo com a reivindicação 1, em que $R=CH_3$ e $n=1$.

3. A composição betuminosa modificada de acordo com a reivindicação 1, em que A seja um bloco de poliestireno e B seja um bloco de um polímero obtido pela polimerização do 1,3-butadieno e hidrogenação subsequente.

4. A composição betuminosa modificada de acordo com a reivindicação 1, em que a massa molecular em massa do polímero (b) seja de entre 10.000 e 1.000.000.

5. A composição betuminosa modificada de acordo com a reivindicação 4, em que a massa molecular em massa do polímero (b) seja de entre 30.000 e 500.000.

6. A composição betuminosa modificada de acordo com a reivindicação 1, em que o copolímero em blocos seja funcionalizado com uma quantidade de composto com a fórmula geral (I), de entre 0,4 e 2 %, em peso.

7. A composição betuminosa modificada de acordo com a reivindicação 1, em que a componente polimérica (b) constitua entre 3 e 10 %, em peso, em relação ao total de (a) + (b).

8. Misturas de betume e polímero de acordo com a reivindicação 1, que se possam utilizar como ligantes para conglomerados para estradas, para membranas impermeabilizantes e no domínio das emulsões betuminosas.

9. Um processo para a preparação de misturas de

betume e polímero, de acordo com as reivindicações 1 a 7, **caracterizado por** se fazer reagir o betume (a) a uma temperatura de entre 160° e 225°C, durante um período de tempo de entre 5 minutos e 3 horas, com o copolímero em blocos (b), em que a componente polimérica (b) esteja presente numa quantidade de entre 0,5 e 30 %, em peso, em relação ao total de (a) + (b).

Lisboa, 25 de Agosto de 2011.

RESUMO

"Composições betuminosas modificadas e processo para a sua preparação"

São descritos betumes modificados com polímeros, que são estáveis durante a armazenagem e que são obtidos a partir de um betume e de um copolímero em blocos termoplástico contendo grupos funcionais reactivos. Preparam-se as misturas misturando o betume com o polímero funcionalizado, a temperaturas de entre 120°C e 250°C, durante um período de tempo de entre 10 minutos e 4 horas.