



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI 0712465-1 A2**

(22) Data de Depósito: 31/05/2007
(43) Data da Publicação: 31/07/2012
(RPI 2169)



(51) *Int.Cl.:*
C08L 95/00

(54) Título: MÉTODO PARA PREPARAR UM BETUME APERFEIÇOADO POR ADIÇÃO DE ÁCIDO POLIFOSFÓRICO E UM POLÍMERO RETICULÁVEL

(30) Prioridade Unionista: 31/05/2006 US 60/809.592

(73) Titular(es): Innophos, Inc.

(72) Inventor(es): Jean-Valery Martin

(74) Procurador(es): NELLIE ANNE DAIEL-SHORES

(86) Pedido Internacional: PCT US2007012818 de 31/05/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/143016 de 13/12/2007

(57) Resumo: MÉTODO PARA PREPARAR UM BETUME APERFEIÇOADO POR ADIÇÃO DE ÁCIDO POLIFOSFÓRICO E UM POLÍMERO RETICULÁVEL. Métodos são fornecidos para a preparação de um produto de betume tendo propriedades aperfeiçoadas para o uso em pavimentação asfáltica de estradas. Em uma modalidade preferida, ácido polifosfórico é adicionado ao betume aquecido e agitado durante um período de tempo. Depois da adição do ácido polifosfórico, um ou mais elastômeros reticuláveis por enxofre e um ou mais agentes de ligação doadores de enxofre são adicionados ao betume aquecido e misturado. O ácido polifosfórico, elastômeros reticuláveis por enxofre e agentes de ligação doadores de enxofre também podem ser adicionados para separar as quantidades de betume, e os betumes podem ser combinados antes do uso para obter um produto de betume final tendo as características desejadas.

“MÉTODO PARA PREPARAR UM BETUME APERFEIÇOADO POR ADIÇÃO DE ÁCIDO POLIFOSFÓRICO E UM POLÍMERO RETICULÁVEL”

Referência Cruzada ao Pedido de Prioridade

5 Este pedido de patente reivindica prioridade sob 35 U.S.C. § 119(e) ao Pedido de Patente Provisório U.S. Nº 60/809.592 depositado em 31 de Maio de 2006, intitulado “Método para Preparar um Betume Aperfeiçoado por Adição de Ácido Polifosfórico e um Polímero Reticulável”, que é por meio deste expressamente incorporado como referência em sua totalidade como parte da presente divulgação.

Campo da invenção

10 A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de aglutinantes do tipo betume aperfeiçoados por adição de ácido polifosfórico (PPA) ao betume, seguido por adição de um polímero e um agente de reticulação. A invenção refere-se ainda à aplicação dos aglutinantes do tipo betume aperfeiçoados para recapeamento de estradas (isto é, pavimento), revestimentos ou outras aplicações. Os aglutinantes do tipo betume da presente
15 invenção exibem propriedades aperfeiçoadas. Por exemplo, os aglutinantes do tipo betume podem ter uma faixa de maleabilidade mais ampla quando comparados a outros betumes preparados sem os aditivos ou por um outro método.

Fundamentos

20 Betumes são freqüentemente usados como um material aglutinante em asfaltos usados para pavimentar estradas ou outras superfícies. Exemplos de betumes que podem ser usados nas composições e métodos da presente invenção incluem betumes naturais, pirobetumes e betumes artificiais. Betumes que são particularmente preferidos são aqueles usados para rodovias, tais como asfalto ou malta. O material para pavimentação asfáltica é fabricado pela mistura do aglutinante do tipo asfalto com agregado.

25 Aglutinantes do tipo asfalto que compreendem betumes são freqüentemente usados em aplicações onde pode haver uma ampla variação nas condições ambientais, particularmente quando usados em pavimentos. Conseqüentemente, leva-se em consideração as propriedades do aglutinante do tipo asfalto em condições de alta e baixa temperatura. Em baixas temperaturas, alguns materiais aglutinantes podem tornar-se quebradiços, levando a
30 fissuras transversais extensas devido à pressão térmica. Em temperaturas mais altas, o aglutinante do tipo asfalto torna-se mais fluido (isto é, a viscosidade é mais baixa), que pode levar a fendas em um pavimento devido ao trânsito de veículos sobre a superfície. Resistência à fadiga e ao impacto, e a aderência do aglutinante do tipo asfalto ao agregado em aplicações de pavimentação, são propriedades de um aglutinante particular que também precisa
35 ser considerado em aplicações particulares. Alguns aglutinantes do tipo asfalto podem exigir um comportamento elástico relativamente alto, por exemplo, onde a mistura de pavimentação asfáltica correspondente é usada em áreas de altas taxas de tráfego e cargas

elevadas.

Vários métodos foram desenvolvidos em uma tentativa de aperfeiçoar a maleabilidade de betumes e aperfeiçoar a resistência ao desgaste de asfaltos fabricados usando os aglutinantes do tipo betume. Por exemplo, na Patente U.S. Nº 5.618.862, um método é descrito, no qual betume é combinado com um elastômero reticulável por enxofre e um agente de ligação doador de enxofre para formar uma mistura de reação vulcanizada com enxofre. A mistura de reação vulcanizada com enxofre depois é combinada com um adjuvante ácido para produzir um produto de betume modificado. De acordo com este método, o adjuvante ácido não é adicionado ao betume até depois que a vulcanização com enxofre seja concluída.

Seria desejável ter um método para fabricar um betume modificado para o uso em asfaltos que fosse simplificado. Assim sendo, entre os objetivos da presente invenção, um deles seria fornecer métodos de fabricar um material de betume modificado com elasticidade aperfeiçoada, e que tenha propriedades aceitáveis para o uso como um material aglutinante em pavimentos asfálticos.

Sumário da invenção

A presente invenção fornece métodos para produzir um produto de betume aperfeiçoado para o uso na preparação de aglutinantes do tipo asfalto para pavimentos rodoviários. Em um aspecto, os métodos da presente invenção compreendem adicionar um ácido, tal como por exemplo ácido polifosfórico (PPA) ao betume aquecido. Depois que o PPA é misturado com o betume, um elastômero e um agente de ligação são adicionados ao betume aquecido e misturados durante um período de tempo suficiente para produzir o produto de betume modificado.

Em uma outra modalidade dos métodos da presente invenção, uma mistura padrão de betume é preparada, a qual pode incluir um elastômero e um agente de ligação, ou um ácido tal como PPA com o elastômero ou o agente de ligação. Um diluente de asfalto é preparado, o qual contém apenas um ácido tal como PPA, o elastômero ou o agente de ligação. Antes do uso, uma quantidade da mistura padrão é combinada com uma quantidade do diluente para preparar um produto de betume modificado tendo as concentrações finais desejadas do PPA, do elastômero e do diluente.

O betume preparado pelos métodos da presente invenção tem propriedades de elasticidade aperfeiçoadas, tornando-o desejável para o uso em composições de pavimento asfáltico.

Descrição das Modalidades Preferidas

Em uma modalidade, o método da presente invenção compreende as etapas de fornecer um betume ou mistura de betumes e aquecer o betume a uma temperatura entre 100 °C e 230 °C durante a agitação. Ácido polifosfórico (PPA) é adicionado ao betume a-

quecido com agitação, preferivelmente durante um período de pelo menos 10 minutos. Outros ácidos podem ser adicionados além do ácido polifosfórico. Por exemplo, ácido sulfúrico ou ácidos organossulfúricos podem ser adicionados em combinação com o PPA. O peso total de ácido adicionado ao betume está entre 0,005 % a 5 % em peso do peso do betume ou mistura de betumes.

A seguir da adição e mistura do componente de ácido, um elastômero reticulável por enxofre e um agente de ligação doador de enxofre são adicionados ao betume durante a manutenção da temperatura do betume entre 100 °C e 230 °C com agitação, preferivelmente durante um período de pelo menos 10 minutos. O elastômero reticulável por enxofre é fornecido em uma quantidade entre 0,5 % a 20 % em peso do peso do betume ou mistura de betumes. O agente de ligação doador de enxofre é fornecido em uma quantidade capaz de fornecer uma quantidade de enxofre livre representando entre 0,1 % e 20 % do peso do elastômero reticulável por enxofre.

O aditivo de ácido é preferivelmente composto de PPA ou uma combinação de ácidos contendo, em peso, 5 % a 100 % e mais preferivelmente 20 % a 100 % de um ou vários ácidos polifosfóricos, e 95 % a 0 % e mais preferivelmente 80 % a 0 % de pelo menos um ácido escolhido do grupo que consiste de ácido sulfúrico e ácidos da fórmula geral $R-(COO)_t-SO_3H$. A combinação do aditivo de ácido é preferivelmente composta de uma combinação compreendendo, em peso, 20 % a 95 % e mais preferivelmente 40 % a 90 % de um ou vários ácidos polifosfóricos, e 80 % a 5 % e mais preferivelmente 60 % a 10 % de ácido sulfúrico e/ou de ácido metanossulfônico.

Quando o aditivo de ácido é composto de uma pluralidade de compostos ácidos, por exemplo, combinação de um ácido polifosfórico e de ácido sulfúrico, os compostos ácidos podem ser incorporados como uma mistura ou sucessivamente no betume.

Os ácidos polifosfóricos que podem ser usados no processo, de acordo com a invenção, são compostos de fórmula empírica $P_qH_rO_s$, em que q, r e s são números positivos tal que q é maior ou igual a 2, e preferivelmente variando de 3 a 20 ou mais, tal que $5q+r-2s = 0$.

Em particular, os ácidos polifosfóricos podem ser compostos lineares de fórmula empírica $P_qH_{q+2}O_{3q+1}$, ou alternativamente podem ser produtos com uma estrutura bidimensional, até mesmo uma estrutura tridimensional. Todos esses ácidos polifosfóricos podem ser produtos de policondensação formados a partir do aquecimento do ácido metafosfórico aquoso.

Os ácidos da fórmula $R-(COO)_t-SO_3H$ são ácidos sulfônicos de fórmula $R-SO_3H$, quando $t = 0$, ou ácidos de fórmula $R-COO-SO_3H$, quando $t = 1$. Os ácidos de fórmula $R-COO-SO_3H$ podem ser considerados como adutos de ácidos monocarboxílicos, $R-COOH$ e de S_3 ou alternativamente como anidridos mistos de ácidos monocarboxílicos de fórmula $R-$

COOH e de ácido sulfúrico. Nestes ácidos de fórmula $R-(COO)_t-SO_3H$, o radical R é preferivelmente um radical hidrocarbila C_1 a C_{12} , e mais preferivelmente C_1 a C_8 . O radical R pode compreender um radical alquila C_1 a C_{12} e mais especialmente C_1 a C_8 linear ou ramificado, tal como por exemplo um radical metila, etila, propila, butila, hexila ou octila, um radical cicloalquila C_4 a C_{12} , e preferivelmente C_6 a C_8 , ou alternativamente um radical aromático C_6 a C_{12} e preferivelmente C_6 a C_8 monovalente, em particular fenila ou tolila, para o radical aromático, e cicloexila, ciclopentila ou cicloheptila para o radical cicloalquila. Exemplos de ácidos sulfônicos de fórmula $R-SO_3H$ que podem ser utilizados no processo, de acordo com a invenção, são ácido metanossulfônico, ácido etanossulfônico, ácido propanossulfônico, ácido benzenossulfônico e ácido toluenossulfônico, e preferivelmente ácido metanossulfônico e ácido etanossulfônico. Ácidos de fórmula $R-COO-SO_3H$, tais como os ácidos $CH_3-COO-SO_3H$ e $CH_3-CH_2-COOSO_3H$, que são adutos de SO_3 com ácido acético e ácido propiônico respectivamente, também podem ser usados.

O betume, ou mistura de betumes, que é utilizado(a) para a implementação do processo de acordo com a invenção é preferivelmente escolhido(a) a partir de vários betumes que têm uma viscosidade cinemática a 100 °C entre $0,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ e $3 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$, e preferivelmente entre $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ e $2 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$. Estes betumes podem ser betumes de destilação direta ou destilação a vácuo, betumes moldados por sopro ou parcialmente moldados por sopro, resíduos de desasfaltação a propano ou pentano, resíduos com quebra de viscosidade, ou alguns cortes de petróleo ou misturas de betumes e de destilados a vácuo, ou misturas de dois ou mais dos produtos listados acima. Além de ter uma viscosidade cinemática dentro das faixas descritas acima, o betume ou mistura de betumes utilizado(a) no processo de acordo com a invenção, preferivelmente tem uma penetrabilidade a 25 °C, definida de acordo com a Norma NF T 66004, entre 5 e 800 e preferivelmente entre 10 e 400.

O elastômero que é utilizado no processo, de acordo com a invenção, pode ser composto de um ou uma mistura de polímeros elastoméricos conhecidos àqueles habilitados na técnica, tais como poliisopreno, polinorborneno, polibutadieno, borracha de butila, copolímeros aleatórios de etileno/propileno (EP) ou terpolímeros aleatórios de etileno/propileno/dieno (EPDM). O elastômero é de preferência composto parcialmente (a parte remanescente sendo composta de um ou vários polímeros mencionados acima ou outros polímeros) ou totalmente de um ou vários copolímeros aleatórios ou em bloco de estireno e de um dieno conjugado, tais como butadieno, isopreno, cloropreno, butadieno carboxilado ou isopreno carboxilado, e mais particularmente de um ou vários copolímeros escolhidos a partir de copolímeros em bloco, com ou sem uma mobilidade aleatória, de estireno e de butadieno, de estireno e de isopreno, de estireno e de cloropreno, de estireno e de butadieno carboxilado ou alternativamente de estireno e de isopreno carboxilado. O copolímero de estireno e de dieno conjugado, e em particular cada um dos copolímeros mencionados aci-

ma, preferivelmente tem um teor de estireno em peso variando de 5 % a 50 %. A massa molecular média em peso do copolímero de estireno e de dieno conjugado, e em particular aquela dos copolímeros descritos acima, pode estar compreendida, por exemplo, entre 10.000 e 600.000 dáltons e preferivelmente encontra-se entre 30.000 e 400.000 dáltons. O copolímero de estireno e de dieno conjugado é preferivelmente escolhido a partir de copolí-

meros em dois ou três blocos de estireno e de butadieno, de estireno e de isopreno, de estireno e de butadieno carboxilado ou alternativamente de estireno e de isopreno carboxilado que têm teores de estireno e massas moleculares médias em peso que encontram-se nas faixas definidas acima.

O agente de ligação doador de enxofre que é utilizado na preparação das composições de betume/polímero, de acordo com a invenção, pode ser composto de um produto escolhido do grupo que consiste de enxofre elementar, polissulfetos de hidrocarbila, aceleradores de vulcanização doadores de enxofre ou misturas de tais produtos entre si e/ou com aceleradores de vulcanização que não são doadores de enxofre. Em particular, o agente de ligação doador de enxofre pode ser escolhido a partir dos produtos M, que contêm, em peso, de 0 % a 100 % de um componente A composto de um ou vários aceleradores de vulcanização doadores de enxofre e de 100 % a 0 % de um componente B composto de um ou vários agentes de vulcanização escolhidos a partir do enxofre elementar e polissulfetos de hidrocarbila, e dos produtos N, que contêm um componente C composto de um ou vários aceleradores de vulcanização que não são doadores de enxofre e de um produto M em uma razão em peso do componente C para o produto M variando de 0,01 a 1 e preferivelmente de 0,05 a 0,5.

O enxofre elementar capaz de ser utilizado para constituir, parcial ou totalmente, o agente de ligação é preferivelmente enxofre na forma de pó e mais preferivelmente enxofre cristalizado na forma ortorrômbica e conhecido pelo nome de enxofre alfa.

Os polissulfetos de hidrocarbila capazes de serem utilizados para formar uma parte ou todo o agente de ligação podem ser escolhidos a partir daqueles definidos na referência FR-A-2528439, os teores dos quais são por meio desta incorporados como referência, e correspondem à fórmula geral $R_1-(S)_m-(R_5-(S)_m)_x-R_2$, em que R_1 e R_2 denotam um radical hidrocarboneto monovalente C_1 a C_{20} saturado ou insaturado ou são ligados entre si para constituir um radical hidrocarboneto divalente C_1 a C_{20} saturado ou insaturado que forma um anel com os outros grupos de átomos associados na fórmula, R_5 é um radical hidrocarboneto divalente C_1 a C_{20} saturado ou insaturado, os grupos $-(S)_m-$ representam grupos divalentes, cada um formado a partir de átomos de enxofre m , os valores de m sendo capazes de diferir de um dos ditos grupos a um outro e denotando números inteiros variando de 1 a 6 com pelo menos um dos valores de m igual ou maior que 2, e x representa um número inteiro tendo um valor entre zero a 10. Polissulfetos preferidos correspondem à fórmula $R_3-(S)_p-$

R_3 em que R_3 denota um radical alquila C_6 a C_{16} , por exemplo hexila, octila, dodecila, tercdodecila, hexadecila, nonila ou decila, e $-(S)_p-$ representa um grupo divalente formado a partir de uma seqüência da cadeia de átomos de enxofre p, p sendo um número inteiro variando de 2 a 5.

5 Quando o agente de ligação contém um acelerador de vulcanização doador de enxofre, o último pode ser escolhido em particular a partir dos polissulfetos de tiuram de fórmula $(R_4)_2NCS(S)_uCSN(R_4)_2$ em que os símbolos R_4 , que são idênticos ou diferentes, cada um representa um radical hidrocarboneto C_1 a C_{12} e preferivelmente C_1 a C_8 , especialmente um radical alquila, cicloalquila ou arila, ou então dois radicais R_4 ligados ao mesmo átomo de
10 nitrogênio são reunidos para formar um radical hidrocarboneto divalente C_2 a C_8 e u é um número variando de 2 a 8. Exemplos de aceleradores de vulcanização que podem ser usados nos métodos da presente invenção incluem dissulfeto de dipentametilentiuram, tetrasulfeto de dipentametilentiuram, hexassulfeto de dipentametilentiuram, dissulfeto de tetrabutiltiuram, dissulfeto de tetraetiltiuram e dissulfeto de tetrametiltiuram.

15 Outros exemplos de aceleradores de vulcanização doadores de enxofre que podem ser usados nos métodos da presente invenção incluem dissulfetos de alquilfenol e dissulfetos tais como dissulfeto de morfolina e dissulfeto de N,N'-caprolactama.

Aceleradores de vulcanização que não são doadores de enxofre e que podem ser utilizados para formar o componente C dos agentes de ligação do produto tipo N descrito
20 acima podem ser compostos de enxofre escolhidos especialmente de mercaptobenzotiazol e seus derivados, especialmente benzotiazol tiolatos de metal e benzotiazolsulfenamidas, ditiocarbamatos de fórmula $[(R_4)_2NCS_2]_vY$ onde R_4 é idêntico ou diferente e tem a estrutura descrita acima, Y representa um metal e v denota a valência de Y, e monossulfetos de tiuram de fórmula $(R_4)_2NCSSCSN(R_4)_2$ em que R_4 é definido como descrito acima.

25 Exemplos de aceleradores de vulcanização do tipo mercaptobenzotiazol incluem mercaptobenzotiazol, benzotiazol tiolato de um metal tal como zinco, sódio ou cobre, dissulfeto de benzotiazila, 2-benzotiazolpentametenossulfenamida, 2-benzotiazoltiosulfenamida, 2-benzotiazoldiidrocarbilsulfenamidas no caso do qual o radical hidrocarbila é um radical etila, isopropila, terc-butila ou cicloexila, e N-oxo-dietileno-2-benzotiazolsulfenamida.

30 Entre os aceleradores de vulcanização do tipo ditiocarbamato descrito acima são, por exemplo, dimetilditiocarbamatos de metais tais como cobre, zinco, chumbo, bismuto e selênio, dietilditiocarbamatos de metais tais como cádmio e zinco, diamilditiocarbamatos de metais tais como cádmio, zinco e chumbo, e pentametenoditiocarbamato de chumbo ou zinco. Exemplos de monossulfetos de tiuram que têm a fórmula fornecida acima incluem
35 monossulfeto de dipentametilentiuram, monossulfeto de tetrametiltiuram, monossulfeto de tetraetiltiuram e monossulfeto de tetrabutiltiuram.

Outros aceleradores de vulcanização que não são doadores de enxofre e que não

pertencem às classes definidas acima também podem ser utilizados nos métodos da presente invenção. Tais aceleradores de vulcanização podem incluir 1,3-difenilguanidina, diorto-tolilguanidina e óxido de zinco. Óxido de zinco pode ser usado opcionalmente na presença de ácidos graxos do tipo ácido esteárico, ácido láurico ou ácido etilcapríico.

5 Para mais detalhes sobre aceleradores de vulcanização doadores de enxofre e aqueles que não são doadores de enxofre que podem ser utilizados no agente de ligação, referência pode ser feita à EP-A-0360656, EP-A-0409683 e FR-A-2528439, cujos conteúdos de cada uma são incorporados na presente descrição como referência.

10 Como debatido acima, o agente de ligação pode ser do tipo monocomponente ou do tipo multicomponente onde o agente de ligação é do tipo multicomponente, os componentes podem ser combinados antes da adição ao betume, ou, alternativamente, os componentes podem ser combinados *in situ* na mistura de betume. O agente de ligação, se do tipo multicomponente pré-misturado, do tipo monocomponente, ou do tipo multicomponente combinado *in situ*, pode ser usado tal qual, por exemplo no estado fundido, ou então mistu-
15 rado (por exemplo, em solução ou em suspensão) com um diluente (por exemplo, um composto de hidrocarboneto).

 O processo para a preparação das composições de betume/polímero, de acordo com a invenção, é realizado adicionando-se primeiro ao betume ou mistura de betumes, o aditivo de ácido, tal como PPA ou uma combinação de PPA e um outro ácido, em uma
20 quantidade entre cerca de 0,005 % a 5 em peso do peso total do betume ou mistura de betumes. A mistura do aditivo de ácido/betume é mantida em uma temperatura entre 100 °C e 230 °C, preferivelmente entre 120 °C e 190 °C, com agitação durante um período de tempo entre 10 minutos a 5 horas, preferivelmente de 30 minutos a 4 horas.

 A seguir da adição do aditivo de ácido, o elastômero reticulável por enxofre é adicionado ao betume ou mistura de betumes em uma quantidade entre 0,5 % a 20 % do peso do betume ou mistura de betumes. O elastômero é adicionado ao betume com a mistura mantida em temperaturas entre 100 °C e 230 °C, preferivelmente entre 120 °C e 190 °C, com agitação, durante um período de tempo suficiente, geralmente da ordem de algumas
25 dezenas de minutos a poucas horas, tipicamente entre cerca de 1 hora a 8 horas, para formar uma mistura homogênea. O agente de ligação doador de enxofre é adicionado à mistura em quantidade capaz de fornecer uma quantidade de enxofre livre entre 0,1 % e 20 % em peso do peso do elastômero reticulável por enxofre. A mistura é mantida com agitação em
30 temperaturas entre 100 °C e 230 °C, preferivelmente entre 120 °C e 190 °C, durante um período de tempo de pelo menos 10 minutos e geralmente variando de 10 minutos a 5 horas, e preferivelmente de 30 minutos a 180 minutos, de modo a formar um produto de reação que constitui a composição de betume/polímero reticulada.
35

 Em uma outra modalidade da presente invenção, um ou mais elastômeros reticulá-

veis por enxofre e um ou mais agentes de ligação são primeiro adicionados ao betume com agitação nas concentrações e condições de temperatura descritas acima para formar uma mistura padrão. PPA é adicionado a uma quantidade separada de asfalto com agitação nas concentrações e temperaturas descritas acima para criar um diluente de asfalto. Antes do uso, a mistura padrão é diluída usando o diluente de asfalto contendo PPA para obter uma mistura asfáltica tendo as características e concentrações desejadas de elastômeros, agentes de ligação e PPA na mistura final. As concentrações de elastômeros e agentes de ligação na mistura padrão, e a concentração de PPA no diluente de asfalto, podem ser ajustadas para obter as concentrações desejadas na mistura asfáltica final.

Ainda em uma outra modalidade da presente invenção, um ou mais elastômeros reticuláveis por enxofre e o PPA são primeiro adicionados ao betume com agitação nas concentrações e condições de temperatura descritas acima para formar uma mistura padrão. Um ou mais agentes de ligação doadores de enxofre são adicionados a uma quantidade separada de asfalto com agitação nas concentrações e temperaturas descritas acima para criar um diluente de asfalto. Antes do uso, a mistura padrão é diluída usando o diluente de asfalto contendo o agente de ligação para obter uma mistura asfáltica tendo as características e concentrações desejadas de elastômero, agente de ligação e PPA na mistura final. As concentrações de elastômeros e PPA na mistura padrão, e a concentração de agentes de ligação no diluente de asfalto, pode ser ajustada para obter as concentrações desejadas na mistura asfáltica final. O processo também pode ser realizado como descrito acima usando o agente de ligação e PPA na mistura padrão e o elastômero reticulável por enxofre no diluente de asfalto.

A mistura de reação formada a partir do betume ou mistura de betumes, do aditivo de ácido, do elastômero reticulável por enxofre e do agente de ligação doador de enxofre, pode ainda ter adicionado a ela 1 % a 40 % e preferivelmente 2 % a 30 %, em peso do betume, de um agente de fluxo que pode ser composto, em particular, de um óleo de hidrocarboneto que tem uma faixa de destilação sob pressão atmosférica, determinada de acordo com Norma ASTM D 86-67, entre 100 °C e 600 °C, e preferivelmente entre 150 °C e 400 °C. O óleo de hidrocarboneto, que pode ser um corte de petróleo de natureza aromática, um corte de petróleo de natureza nafteno-aromática, um corte de petróleo de natureza nafteno-parafínica, um corte de petróleo de natureza parafínica, um óleo de carvão ou alternativamente um óleo de origem vegetal, deve ser suficientemente “pesado” para limitar a evaporação no momento de sua adição ao betume e, ao mesmo tempo, suficientemente “leve” para ser removido tanto quanto possível depois do espalhamento da composição de betume/polímero que a contém, de modo a recuperar as mesmas propriedades mecânicas que a composição de betume/polímero preparada sem qualquer agente de fluxo teria exibido depois do espalhamento a quente. O agente de fluxo pode ser adicionado à mistura de reação,

que é formada a partir do betume, do aditivo de ácido, do elastômero reticulável por enxofre e do agente de ligação doador de enxofre, a qualquer momento durante a preparação da mistura de reação, a quantidade de agente de fluxo sendo escolhida dentro das faixas definidas acima, de modo a ser compatível com o uso final desejado no local de trabalho.

5 Também é possível adicionar, à mistura de reação formada a partir do betume ou mistura de betumes, do aditivo de ácido, do elastômero reticulável por enxofre, do agente de ligação doador de enxofre e opcionalmente do agente fluxo, vários aditivos a qualquer momento na preparação da mistura de reação. Por exemplo, compostos nitrogenados do tipo amina ou amida, tais como aqueles definidos na EP-A-0409683, como promotores de aderência da composição de betume/polímero final às superfícies minerais podem ser adicionados. Preferivelmente, os compostos nitrogenados são incorporados na mistura de reação antes da adição do agente de ligação doador de enxofre à mistura de reação, de modo que estes compostos nitrogenados são enxertados no elastômero reticulado presente na composição de betume/polímero final. A mistura composta de betume ou mistura de betumes, do aditivo de ácido, do elastômero reticulável por enxofre, do agente de ligação doador de enxofre e opcionalmente do agente de fluxo, também pode conter, em peso do betume ou mistura de betumes, 0,1 % a 5 %, e preferivelmente 0,2 % a 3 %, de um aditivo anti-gelificante, preferivelmente adicionado à mistura de reação antes da incorporação do agente de ligação doador de enxofre. Preferivelmente, o aditivo anti-gelificante corresponde à fórmula R_6-X , em que R_6 é um radical hidrocarboneto monovalente C_2 a C_{50} e mais particularmente C_2 a C_{40} saturado ou insaturado, por exemplo um radical alquila, alquenila, alquilarila, alcadienila ou alcatrienila ou alternativamente um radical do tipo policíclico contendo anéis condensados, e X representa um grupo funcional $-COOH$, $-SO_3H$, ou $-PO_3HZ$, com Z denotando um átomo de hidrogênio ou um radical R_6 . O aditivo anti-gelificante pode ser escolhido em particular a partir de ácidos carboxílicos contendo uma cadeia graxa saturada ou insaturada, em particular ácido pelargônico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido palmítico ou ácido oléico, ácidos alquilarenossulfônicos conduzindo uma ou duas cadeias graxas saturadas ou insaturadas no anel, em particular ácido nonilenzonossulfônico, ácido dodecilbenzenossulfônico ou ácido didodecilbenzenossulfônico, ácidos policíclicos contendo anéis condensados, em particular ácido abiético e ácidos da resina que derivam destes, ésteres monoidrocarbílicos e ésteres diidrocarbílicos do ácido fosfórico, também conhecidos como ácidos monoidrocarbílifosfóricos e diidrocarbílifosfóricos, em particular ácidos monoalquilfosfóricos e ácidos dialquilfosfóricos para que o radical alquila seja um radical alquila C_2 a C_{18} , por exemplo etila, 2-etilexila, octila, nonila, decila, dodecila, hexadecila ou octadecila, misturas de ácidos carboxílicos contendo uma cadeia graxa e misturas de ácidos abiéticos ou da resina e de ácidos carboxílicos contendo uma cadeia graxa.

Em uma modalidade do processo de acordo com a invenção, utilizando um óleo de

hidrocarboneto como definido acima como agente de fluxo, o elastômero reticulável por enxofre e o agente de ligação doador de enxofre são incorporados no betume ou mistura de betumes na forma de uma solução precursora destes produtos no óleo de hidrocarboneto que constitui o agente de fluxo.

5 A solução precursora é preparada colocando-se em contato os ingredientes dos quais ela é composta, isto é, óleo de hidrocarboneto agindo como solvente, elastômero e agente de ligação, com agitação, em temperaturas entre 10 °C e 170 °C e mais particularmente entre 40 °C e 120 °C, durante um período de tempo suficiente, por exemplo, de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 90 minutos, para obter a dissolução completa
10 do elastômero e do agente de ligação no óleo de hidrocarboneto.

As concentrações respectivas do elastômero e do agente de ligação na solução precursora podem variar consideravelmente, especialmente como uma função da natureza do óleo de hidrocarboneto utilizada para dissolver o elastômero e o agente de ligação. Assim, as quantidades respectivas do elastômero e do agente de ligação podem vantajosa-
15 mente representar 5 % a 40 % e 0,02 % a 15 % do peso do óleo de hidrocarboneto. Uma solução precursora preferida contém, com respeito ao peso do óleo de hidrocarboneto utilizado como solvente, 10 % a 35 % de elastômero e 0,1 % a 5 % de agente de ligação.

Para preparar as composições de betume/polímero de acordo com a invenção produzindo-se, pela técnica da solução precursora, a seguir a adição do aditivo de ácido como
20 descrito acima, a solução precursora do elastômero, o agente de ligação e o agente de fluxo são misturados com o betume ou mistura de betumes e o aditivo de ácido, a mistura sendo realizada em temperaturas entre 100 °C e 230 °C com agitação, isto sendo feito, por exemplo, adicionando-se a solução precursora ao betume ou mistura de betumes mantida com agitação em uma temperatura entre 100 °C e 230 °C, a mistura resultante depois é mantida
25 com agitação em uma temperatura entre 100 °C e 230 °C, por exemplo, na temperatura utilizada para misturar a solução precursora com o betume ou mistura de betumes, durante um período de tempo de pelo menos 10 minutos e geralmente variando de 10 minutos a 90 minutos, de modo a formar o produto de reação que constitui a composição de betume/polímero reticulada. A quantidade da solução precursora misturada com o betume ou
30 mistura de betumes é escolhida para produzir as quantidades desejadas, com respeito ao betume ou mistura de betumes, do elastômero e do agente de ligação, as ditas quantidades estando dentro das faixas acima definidas.

Uma modalidade que é particularmente preferida para a preparação, pela técnica da solução precursora compreende colocar em contato de 80 % a 95 % em peso de betume
35 ou mistura de betumes e o aditivo de ácido, em temperaturas entre 100 °C e 230 °C com agitação, com 20 % a 5 % em peso da solução precursora, a última contendo, em peso do óleo de hidrocarboneto agindo como solvente, 10 % a 35 % do elastômero e 0,1 % a 5 % do

agente de ligação. A mistura assim obtida é mantida com agitação em uma temperatura entre 100 °C e 230 °C, e preferivelmente na temperatura utilizada para colocar em contato o betume ou mistura de betumes com a solução precursora, durante um período de tempo de pelo menos 10 minutos e preferivelmente variando de 10 minutos a 60 minutos.

5 As composições de betume/polímero com uma natureza de multigrade reforçada, isto é, com uma faixa de maleabilidade expandida, obtida pelo processo de acordo com a invenção, podem ser utilizadas como tais ou então diluídas com proporções variáveis de um betume ou uma mistura de betumes ou de uma composição de acordo com a invenção, que tem características diferentes, de modo a constituir aglutinantes do tipo betume/polímero
10 que têm um teor escolhido de elastômero reticulado que pode ser igual (composição não diluída) ou então mais baixo (composição diluída) que o teor do elastômero reticulado nas composições de betume/polímero iniciais correspondentes. A diluição das composições de betume/polímero, de acordo com a invenção, com o betume ou mistura de betumes ou com uma composição, de acordo com a invenção, de características diferentes pode ser realiza-
15 da diretamente, a seguir da preparação das ditas composições, quando um uso virtualmente imediato dos aglutinantes betume/polímero resultantes for necessário, ou então alternativa-mente depois de um período mais ou menos prolongado de armazenagem das composições de betume/polímero, quando um uso atrasado dos aglutinantes betume/polímero resultantes for considerado. O betume ou mistura de betumes utilizado(a) para a diluição de uma com-
20 posição de betume/polímero, de acordo com a invenção, pode ser escolhido(a) dos betumes acima definidos como sendo adequado(a) para a preparação das composições de betume/polímero. Se apropriado(a), o betume ou mistura de betumes utilizado(a) para a diluição pode por si só ser pré tratado(a) com um ácido adjuvante de acordo com a invenção.

A diluição de uma composição de betume/polímero, de acordo com a invenção,
25 com um betume ou mistura de betumes ou com uma segunda composição, de acordo com a invenção, com um teor mais baixo de elastômero reticulado, de modo a formar um aglutinan-te do tipo betume/polímero com um teor desejado de elastômero reticulado que seja mais baixo do que aquele na composição de betume/polímero a ser diluído, é geralmente realiza-da colocando-se em contato, com agitação em temperaturas entre 100 °C e 230 °C, e prefe-
30 rivelmente entre 120 °C e 190 °C, proporções adequadas da composição de betu-me/polímero a ser diluída e de betume ou mistura de betumes ou da segunda composição de betume/polímero de acordo com a invenção. Por exemplo, a quantidade de betume ou mistura de betumes ou da segunda composição de betume/polímero utilizada para a dilui-
35 ção, pode ser escolhida de modo que o aglutinante do tipo betume/polímero resultante da diluição contenha um teor de elastômero reticulado entre 0,5 % e 5 %, mais preferivelmente entre 0,7 % e 3 %, em peso do betume, e mais baixo do que o teor de elastômero reticulado na composição de betume/polímero, de acordo com a invenção, que é submetido à diluição.

Os aglutinantes do tipo betume/polímero que consistem das composições de betume/polímero de acordo com a invenção, ou que resultam da diluição das ditas composições com um betume ou mistura de betumes ou com uma outra composição de betume/polímero de acordo com a invenção, tanto quanto o teor desejado de elastômero reticulado nos ditos aglutinantes, podem ser aplicados, diretamente ou depois da conversão em emulsão aquosa, para a produção de pavimentação de estradas do tipo de revestimento da superfície, para a produção de misturas betuminosas que são aplicadas no local com aquecimento ou resfriamento, ou então para a produção de revestimentos impermeáveis.

As características do betume fabricadas de acordo com os métodos descritos aqui podem ser determinadas usando qualquer método ou técnica padrão, tais como por exemplo testes padrão quanto a penetrabilidade, temperatura de amolecimento anel e bola, e características de tensão.

Será reconhecido por aqueles habilitados na técnica que as composições ou métodos descritos acima podem ser alterados de várias formas sem divergir do escopo da presente invenção. Conseqüentemente, as modalidades preferidas descritas aqui são intencionadas a serem ilustrativas ao invés de limitantes em natureza.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir um betume aperfeiçoado, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende as etapas de:

(a) fornecer um betume ou mistura de betumes aquecido(a) a uma temperatura entre cerca de 100 °C a cerca de 230 °C;

(b) adicionar ao betume ou mistura de betumes, ácido polifosfórico em uma quantidade entre cerca de 0,005 % a 5 % em peso do peso do betume e manter a mistura resultante em uma temperatura entre cerca de 100 °C a cerca de 230 °C durante a agitação em um período de pelo menos cerca de 10 minutos;

(c) depois da adição de ácido polifosfórico, adicionar ao betume ou mistura de betumes pelo menos um elastômero reticulável por enxofre em uma quantidade entre 0,5 % a 20 % em peso do peso do betume e pelo menos um agente de ligação doador de enxofre em uma quantidade capaz de fornecer uma quantidade de enxofre livre representando entre 0,1 % e 20 % do peso do elastômero reticulável por enxofre enquanto mantendo a temperatura do betume entre 100 °C e 230 °C com agitação durante um período de pelo menos cerca de 10 minutos.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que um ou mais ácidos além do ácido polifosfórico é adicionado ao betume aquecido.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que pelo menos um ácido sulfúrico ou um ácido organossulfúrico da fórmula $R-(COO)_t-SO_3H$ é adicionado ao betume aquecido, em que t é 0 ou 1, e R é um radical hidrocarbila C_1 a C_{12} .

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o ácido organossulfúrico é selecionado do grupo que consiste de ácido metanossulfônico, ácido etanossulfônico, ácido propanossulfônico, ácido benzenossulfônico, ácido toluenossulfônico, ácido metanossulfônico, e ácido etanossulfônico.

5. Método, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o aditivo de ácido compreende entre 5 % a 100 % em peso de ácido polifosfórico e entre cerca de 95 % a 0 % em peso de pelo menos um ácido sulfúrico e um ácido organossulfúrico.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o elastômero reticulável é selecionado do grupo que consiste de poliisopreno, polinorborneno, polibutadieno, borracha de butila, copolímeros aleatórios de etileno/propileno (EP), terpolímeros aleatórios de etileno/propileno/dieno (EPDM), um copolímero aleatório ou em bloco de estireno e um dieno conjugado, e misturas destes.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o agente de ligação doador de enxofre é selecionado do grupo que consiste de enxofre elementar, polissulfetos de hidrocarbila, aceleradores de vulcanização doadores de enxofre, e misturas destes.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o enxofre elementar está em uma forma de pó ou cristalizado na forma ortorrômbica.

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o polissulfeto de hidrocarbila tem a fórmula $R_1-(S)_m-(R_5-(S)_m)_x-R_2$, em que R_1 e R_2 denotam um radical hidrocarboneto monovalente C_1 a C_{20} saturado ou insaturado ou são ligados entre si para constituir um radical hidrocarboneto divalente C_1 a C_{20} saturado ou insaturado formando um anel com os outros grupos de átomos associados na fórmula, R_5 é um radical hidrocarboneto divalente C_1 a C_{20} saturado ou insaturado, os grupos $-(S)_m$ representam grupos divalentes, cada um formado a partir de átomos de enxofre m , os valores de m sendo os mesmos ou diferentes e estando entre 1 a 6 com pelo menos um dos valores de m igual ou maior que 2, e x representa um número inteiro tendo um valor entre zero a 10.

10. Método, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o acelerador de vulcanização doador de enxofre é um polissulfeto de tiuram da fórmula $(R_4)_2NCS(S)_uCSN(R_4)_2$ em que R_4 , pode ser idêntico ou diferente e cada um representa um radical hidrocarboneto C_1 a C_{12} e preferivelmente C_1 a C_8 e u é um número variando de 2 a 8.

11. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que na etapa (c) um acelerador de vulcanização que não é um doador de enxofre é adicionado ao betume ou mistura de betumes.

12. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ainda a etapa de adicionar ao betume ou mistura de betumes, um agente de fluxo em uma quantidade entre 1 % a 40 % em peso do peso do betume ou mistura de betumes.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o agente de fluxo é um óleo de hidrocarboneto que tem uma faixa de destilação sob pressão atmosférica, determinada de acordo com a Norma ASTM D 86-67, entre 100 °C e 600 °C.

14. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ainda a etapa de adicionar ao betume ou mistura de betumes antes do agente de ligação doador de enxofre, pelo menos uma amina ou uma amida.

15. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ainda a etapa de adicionar ao betume ou mistura de betumes antes do agente de ligação doador de enxofre, entre 0,1 % e 5 % em peso do peso do betume ou mistura de betumes de um aditivo anti-gelificante.

16. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o elastômero reticulável por enxofre e o agente de ligação doador de enxofre são misturados com um agente de fluxo antes da adição ao betume ou mistura de betumes.

17. Método para produzir um betume aperfeiçoado, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende as etapas de:

(a) fornecer uma primeira quantidade de betume ou mistura de betumes aquecida a uma temperatura entre cerca de 100 °C a cerca de 230 °C;

5 (b) adicionar à primeira quantidade de betume ou mistura de betumes, ácido polifosfórico e manter a mistura resultante em uma temperatura entre cerca de 100 °C a cerca de 230 °C durante a agitação em um período de pelo menos cerca de 10 minutos;

(c) fornecer uma segunda quantidade de betume ou mistura de betumes aquecida a uma temperatura entre cerca de 100 °C a cerca de 230 °C;

10 (d) adicionar à segunda quantidade de betume ou mistura de betumes pelo menos um elastômero reticulável por enxofre e pelo menos um agente de ligação doador de enxofre em uma quantidade capaz de fornecer uma quantidade de enxofre livre representando entre 0,1 % e 20 % do peso do elastômero reticulável por enxofre enquanto mantendo a temperatura do betume entre 100 °C e 230 °C com agitação durante um período de pelo
15 menos cerca de 10 minutos;

(e) combinar uma quantidade suficiente da primeira quantidade de betume com um quantidade suficiente da segunda quantidade de betume para obter um produto de betume final tendo ácido polifosfórico em uma quantidade entre cerca de 0,005 % a 5 % em peso do peso do produto de betume final e pelo menos um elastômero reticulável por enxofre em
20 uma quantidade entre 0,5 % a 20 % em peso do peso do produto de betume final, e em que a quantidade de ácido polifosfórico adicionado à primeira quantidade de betume e a quantidade de pelo menos um elastômero reticulável por enxofre adicionado à segunda quantidade de betume são selecionadas para obter as concentrações desejadas de ácido polifosfórico e elastômero reticulável por enxofre no produto de betume final.

25 18. Método para produzir um betume aperfeiçoado, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende as etapas de:

(a) fornecer uma primeira quantidade de betume ou mistura de betumes aquecida a uma temperatura entre cerca de 100 °C a cerca de 230 °C;

(b) adicionar à primeira quantidade de betume ou mistura de betumes, ácido polifosfórico e pelo menos um elastômero reticulável por enxofre e manter a mistura resultante
30 em uma temperatura entre cerca de 100 °C a cerca de 230 °C durante a agitação em um período de pelo menos cerca de 10 minutos;

(c) fornecer uma segunda quantidade de betume ou mistura de betumes aquecida a uma temperatura entre cerca de 100 °C a cerca de 230 °C;

35 (d) adicionar à segunda quantidade de betume ou mistura de betumes pelo menos um agente de ligação doador de enxofre em uma quantidade capaz de fornecer uma quantidade de enxofre livre representando entre 0,1 % e 20 % do peso do elastômero reticulável

por enxofre enquanto mantendo a temperatura do betume entre 100 °C e 230 °C com agitação durante um período de pelo menos cerca de 10 minutos;

- (e) combinar uma quantidade suficiente da primeira quantidade de betume com uma quantidade suficiente da segunda quantidade de betume para obter um produto de betume final tendo ácido polifosfórico em uma quantidade entre cerca de 0,005 % a 5 % em peso do peso do produto de betume final, pelo menos um elastômero reticulável por enxofre em uma quantidade entre 0,5 % a 20 % em peso do peso do produto de betume final, e pelo menos um agente de ligação doador de enxofre em uma quantidade capaz de fornecer uma quantidade de enxofre livre representando entre 0,1 % e 20 % do peso do elastômero reticulável por enxofre e em que a quantidade de ácido polifosfórico e elastômero reticulável por enxofre adicionada à primeira quantidade de betume e a quantidade de pelo menos um agente de ligação doador de enxofre adicionado à segunda quantidade de betume são selecionadas para obter as concentrações desejadas de ácido polifosfórico, elastômeros reticulável por enxofre e agentes de ligação doadores de enxofre no produto de betume final.

RESUMO

“MÉTODO PARA PREPARAR UM BETUME APERFEIÇOADO POR ADIÇÃO DE ÁCIDO POLIFOSFÓRICO E UM POLÍMERO RETICULÁVEL”

5 Métodos são fornecidos para a preparação de um produto de betume tendo propriedades aperfeiçoadas para o uso em pavimentação asfáltica de estradas. Em uma modalidade preferida, ácido polifosfórico é adicionado ao betume aquecido e agitado durante um período de tempo. Depois da adição do ácido polifosfórico, um ou mais elastômeros reticuláveis por enxofre e um ou mais agentes de ligação doadores de enxofre são adicionados ao betume aquecido e misturado. O ácido polifosfórico, elastômeros reticuláveis por enxofre e
10 agentes de ligação doadores de enxofre também podem ser adicionados para separar as quantidades de betume, e os betumes podem ser combinados antes do uso para obter um produto de betume final tendo as características desejadas.