



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 08 490 T2 2007.06.06

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 485 434 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 08 490.7

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP03/01394

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 714 741.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2003/076517

(86) PCT-Anmeldetag: 11.02.2003

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 18.09.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 15.12.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 20.09.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 06.06.2007

(51) Int Cl.⁸: C08L 95/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

92629 08.03.2002 US

(73) Patentinhaber:

Polimeri Europa S.p.A., Brindisi, IT

(74) Vertreter:

HOEGER, STELLRECHT & PARTNER
Patentanwälte, 70182 Stuttgart

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR

(72) Erfinder:

RACHED, Cisneros, Moises, BAYTOWN-TEXAS
77520, HOUSTON TX77058, US; MAZZOINE,
Edward, Dickson, TX 77539, US; CAVALIERE,
Grazia, Maria, I-20097 San Donato Milanese, IT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM VERNETZEN VON ASPHALTZUSAMMENSETZUNGEN UND DARAUS HERGESTELLTE PRODUKTE

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zum Vernetzen von Asphalt-Zusammensetzungen und die daraus resultierenden verbesserten vernetzten Produkte.

Diskussion des Hintergrunds

[0002] Die Verwendung von Schwefel als ein Agens zum Vernetzen von SBR (Styrol-Butadien-Kautschuk) und SBS (Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymere) in Asphaltmischungen und die aus diesem Prozess abgeleiteten technischen Vorteile sind in der Industrie wohlbekannt. Die Hauptvorteile sind:

a) Polymerstabilität

[0003] Beide Polymerfamilien stellen eine Verbesserung in der Polymerstabilität bereit, wodurch eine Asphalt-Polymer-Phasentrennung sehr effizient vermieden wird.

b) Verbesserung in den physikalischen Eigenschaften der Mischung

[0004] Die schwachen physikalischen Eigenschaften, die mit SBR erhalten werden, werden durch Schwefelvernetzung stark verbessert. Die Verwendung von nicht vernetztem SBS in der Asphaltproduktion stellt unmittelbar mittlere bis starke physikalische Eigenschaften bereit. Doch selbst in diesem besonderen Fall erzeugt die Verwendung von Schwefelvernetzung eine kleine bis mittlere Verbesserung in den physikalischen Eigenschaften (insbesondere bezüglich Erweichungspunkt und Penetration).

c) Niedrigtemperatur-Gebrauchsverhalten

[0005] Die Verwendung von Vernetzungssagenzien modifiziert das Niedrigtemperatur-Gebrauchsverhalten des Asphalts und macht den Asphalt elastischer unter dieser Bedingung. Der resultierende Asphalt ist weicher, leichter verformbar und erholt sich leichter von Beanspruchungen bei Niedrigtemperaturen. Gleichzeitig ist der Asphalt bei Hochtemperatur nicht weicher, stellt besseren Widerstand gegen Verformung bereit und erholt sich leichter.

[0006] Schwefel wird weit verbreitet als Vernetzungssagens für SBR und lineares SBS mit niedrigem Molekulargewicht verwendet; seine Anwendbarkeit für radiales SBS mit hohem Molekulargewicht ist jedoch eingeschränkt. Diese Einschränkung der Verwendung von Schwefel als Vernetzungssagens für radiales SBS mit hohem Molekulargewicht ist hauptsächlich auf Folgendes zurückzuführen.

– Hohe Schwefelzugaben sind nicht erlaubt. Der Prozess ist hochsensitiv gegenüber der Schwefelkonzentration. Zugaben oberhalb 0,025% pro ein Prozent Polymer erzeugen Gele mit verheerenden Konsequenzen, was den Prozess zu empfindlich macht für den Fall eines Schwefelzugabefehlers.

– Mittlere Schwefelzugaben in der Größenordnung von 0,014 bis 0,024% erzeugen unvorhersagbare Resultate. Als Folge dieser Unvorhersagbarkeit in diesem Konzentrationsbereich ergibt es sich, dass bei gleicher Schwefelkonzentration in manchen Fällen der Prozess gut abläuft, während in anderen Fällen das Polymer eine Übervernetzung erfährt und Gele erzeugt werden, so dass – in diesem mittleren Bereich – das Risiko erhöht ist, wenn die Konzentration höher ist, aber nicht eliminiert ist, wenn die Konzentration niedriger ist.

– Niedrige Schwefelzugaben in der Größenordnung von 0,013% oder darunter pro ein Prozent Polymer sind ebenfalls unvorhersagbar, wobei ein gegebener Prozentsatz in manchen Fällen gute Ergebnisse liefert, während in anderen Fällen überhaupt keine Reaktion stattfindet.

[0007] Alle diese Variationen können auf unvorhersehbare Weise auftreten, auch wenn die Qualität des Ausgangsmaterials und die Prozessbedingungen gleich bleiben. Man geht davon aus, dass die Variation hauptsächlich in Zusammenhang mit einem Mangel an Wiederholbarkeit steht, der dem Schwefelvernetzungsprozess inhärent ist, wenn er in Verbindung mit radialem SBS mit hohem Molekulargewicht verwendet wird.

[0008] Weitere Beispiele sind die US-A-6057390, welche ein Verfahren offenbart, bei dem Asphalt auf 93°C bis 260°C, vorzugsweise 149 bis 204°C erhitzt wird, wonach 1 bis 10% eines vernetzbaren Polymers hinzuge-

geben werden zusammen mit einem Dioxim von 1,4-Benzochinon als Vernetzungsgens und einem optionalen Vernetzungsinitiator. Die WO 98/45372 offenbart ein Verfahren und eine Zusammensetzung, wobei Asphalt mit einem vernetzbaren Polymer und einem Schwefel als Vernetzungsinitiator/-agens gemischt wird; es wird jedoch kein Vernetzungs-Coagens offenbart.

[0009] Die WO 98/47966 offenbart ein Verfahren und eine Zusammensetzung, wobei Asphalt/Bitumen mit einem vernetzbaren Polymer und Mischungen von Vernetzungsgenzen/-initiatoren gemischt wird. Die Vernetzungsgenzen sind schwefelbasierte Verbindungen.

[0010] Um diese Nachteile zu vermeiden, verwenden einige Hersteller sehr niedrige Schwefelzugaben in Höhe von 0,009% oder darunter und härten den polymermodifizierten Asphalt bei Hochtemperatlagerung für mehr als 3 Tage. Während diese Vorgehensweise eine Übervernetzung, das verheerendste Resultat, verhindert, erzeugt sie immer noch einen hohen Grad an Variabilität des resultierenden Produkts. Niedrige Schwefelzugaben, die so niedrig wie 0,009%/% Polymer sind, und weitere Hochtemperatlagerung für die Dauer von bis zu drei Tagen können das Übervernetzungsrisiko vermindern, liefern aber immer noch variable Resultate.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0011] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt also in der Bereitstellung eines Verfahrens zum Vernetzen von polymermodifizierten Asphaltzusammensetzungen, mit dem eine verbesserte Zuverlässigkeit für den Prozess und verbesserte Wiederholbarkeit erzielt werden kann.

[0012] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt in der Bereitstellung eines Verfahrens zum Vernetzen von polymermodifizierten Asphaltzusammensetzungen, welches leichter zu beherrschen ist und welches ein Produkt bereitstellt mit einer Kombination von Eigenschaften ähnlich oder besser als die von konventionellen schwefelvernetzten Asphaltzusammensetzungen.

[0013] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt in der Bereitstellung einer vernetzten polymermodifizierten Asphaltzusammensetzung, welche leicht herstellbar ist und Eigenschaften aufweist, die mit denjenigen von konventionellen schwefelvernetzten Asphaltzusammensetzung vergleichbar oder sogar noch besser sind.

[0014] Diese und weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung sind erfüllt worden durch die Entdeckung eines Verfahrens zur Herstellung einer vernetzten Asphaltzusammensetzung, umfassend:

- Erwärmen einer Asphalt-Zusammensetzung bei einer ersten Temperatur von 250°F (121°C) bis 430°F (221°C) in Gegenwart von a) einem vernetzbaren Polymer und b) einem Vernetzungs-Coagens;
- Zugeben eines Vernetzungsinitiators bei einer Temperatur von 360°F (182°C) bis 430°F (221°C); und
- Bewegen der resultierenden Mischung bei einer Temperatur von 360°F (182°C) bis 410°F (210°C) für einen Zeitraum, der ausreicht, die Vernetzung zu vollenden,

wobei das Vernetzungs-Coagens eine Verbindung mit einem Siedepunkt oberhalb 212°F (100°C) ist und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dimaleimid-Verbindungen und Cyanurat-Verbindungen und wobei der Vernetzungsinitiator ausgewählt ist aus der Gruppe der organischen Peroxide, und die daraus resultierenden vernetzten Asphaltzusammensetzungen.

KURZBESCHREIBUNG DER FIGUR

[0015] Ein vollständigeres Bild der Erfindung und viele der mit ihr verbundenen Vorteile ergeben sich ohne weiteres durch das bessere Verständnis der Erfindung, das aus der nachfolgenden Detailbeschreibung in Verbindung mit der beigefügten Zeichnung gewonnen wird; in der Zeichnung zeigt:

[0016] [Fig. 1](#) eine graphische Darstellung der Resultate von an Proben gemäß vorliegender Erfindung durchgeführten Kriechversuchen im Vergleich mit konventionellen Asphaltzusammensetzungen, die die verbesserte Lagerstabilität der Zusammensetzungen gemäß vorliegender Erfindung zeigen.

DETAILBESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0017] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung des Gebrauchsverhaltens von polymermodifiziertem Asphalt, umfassend:

- Erwärmen einer Asphalt-Zusammensetzung bei einer ersten Temperatur von 250°F (121°C) bis 430°F

(221°C) in Gegenwart von a) einem vernetzbaren Polymer und b) einem Vernetzungs-Coagens;

- Zugeben eines Vernetzungsinitiators bei einer Temperatur von 360°F (182°C) bis 430°F (221°C); und
- Bewegen der resultierenden Mischung bei einer Temperatur von 360°F (182°C) bis 410°F (210°C) für einen Zeitraum, der ausreicht, die Vernetzung zu vollenden,

wobei das Vernetzungs-Coagens eine Verbindung mit einem Siedepunkt oberhalb 212°F (100°C) ist und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dimaleimid-Verbindungen und Cyanurat-Verbindungen und wobei der Vernetzungsinitiator ausgewählt ist aus der Gruppe der organischen Peroxide, und die daraus resultierenden vernetzten Asphaltzusammensetzungen.

[0018] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Endprodukt, welches aufweist:

1. Bessere Hochtemperatoreigenschaften (bei Temperaturen über 68°F (20°C)), repräsentiert durch höhere Erweichungspunkt, höheren Verformungswiderstand und höhere Erholung unter Beanspruchung
2. Besseres Gebrauchsverhalten bei Niedrigtemperatur (32°F (0°C) und darunter), repräsentiert durch höhere Flexibilität, höhere Verformung und höhere Erholung.
3. Bessere Stabilität, repräsentiert durch geringere Polymerphasentrennung in der finalen Asphaltmischung bei Lagerung unter Normal- und Hochtemperaturen (270°F (132°C) und darüber).

[0019] Das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung stellt eine Verbesserung der Effizienz des Vernetzungsprozesses bereit bei Verwendung von Vernetzungsagentien, z.B. ein radikalischer Initiator vom Typ des organischen Peroxids, Schwefel oder Schwefeldonoren, in Asphaltmischungen mit vernetzbaren Polymeren, z.B. SBR, SBS, und anderen Polymeren mit Vulkanisiereigenschaften. Im Kontext der vorliegenden Erfindung soll die Verwendung des Ausdrucks "Schwefel" sowohl elementaren Schwefel als auch Verbindungen, die als Schwefeldonoren wirken, umfassen. Jeder Typ von Asphaltzusammensetzung kann verwendet werden, solange er vernetzbar ist. Bevorzugte Asphaltzusammensetzung umfassen, ohne jedoch hierauf beschränkt zu sein, die Asphalte AC2.5 bis AC40 und ferner Asphaltflux, wobei AC20 am meisten bevorzugt wird.

[0020] Repräsentative Asphaltzusammensetzungen sind in der folgenden Tabelle detailliert angeführt:

	Asphaltzement-Spezifikation Viskosität klassiert bei 140 °F (60 °C)					
	(Klassierung basiert auf Original- Asphalt)					
Test						
Viskositätsklasse	AC-2.5	AC-5	AC-10	AC-20	AC-30	AC-40
Viskosität, 140 °F (60 °C) P	250 +50	500 +-100	1000 +-200	2200 +-400	3000 +-600	4000 +-800
Viskosität, 275 °F (135 °C), min, cST	125	175	250	300	350	400
Penetration, 77 °F (25 °C), 100 5 min g, s	220	140	80	60	50	40
Flammpunkt (Cleveland Open Cup), min, °F (°C)	325 (163)	350 (177)	425 (219)	450 (232)	450 (232)	450 (232)
Löslichkeit in Trichlorethylen, min, %	99	99	99	99	99	99
Prüfung des Rückstands aus Thin Film Oven Test	1250	2500	5000	10 000	15 000	20 000
Viskosität, 140 °F (60 °C), max, P						
Duktilität, 77 °F (25 °C), 5 cm/min, min, cm	10 000	100	75	50	40	25

[0021] Bei dem ersten Schritt des Verfahrens gemäß vorliegender Erfindung wird der Asphalt in einem Temperaturbereich von 250°F (121°C) bis 430°F (221°C), vorzugsweise von 284°F (140°C) bis 320°F (160°C) erhitzt. Die erhielzte Zusammensetzung wird ferner bewegt, wobei das Bewegen vorzugsweise bei einer Temperatur beginnt, die ausreichend ist, um das Auftreten von Bewegung zu erlauben. Die Zugabe von Vernetzungs-Coagens oder Vernetzungsbeschleuniger oder beidem kann optional durchgeführt werden während dieses ersten Schrittes oder in Schritt zwei, nach Belieben, vorzugsweise während dieses Schrittes.

[0022] Bei jeder Ausführungsform, sei es bei Zugabe von Vernetzungs-Coagens oder Vernetzungsbeschleuniger in Schritt eins oder in Schritt zwei, ist es bevorzugt, wenn dies bei einer Temperatur im Bereich von 250°F (121°C) bis 320°F (160°C), am meisten bevorzugt im Bereich von 293°F (145°C) bis 320°F (160°C) durchgeführt wird.

[0023] Die Zugabe von Polymer in den Asphalt wird dann begonnen, vorzugsweise bei einer Temperatur von 320°F (160°C) oder darüber. Falls die Polymerzugabe bei einer niedrigeren Temperatur begonnen wird, kann die Zugabe von Vernetzungs-Coagens oder Vernetzungsbeschleuniger gleichzeitig mit dem Polymer durchgeführt werden. Die Polymerzugabe wird vorzugsweise bei einer maximalen Temperatur von 392°F (200°C) durchgeführt. Dementsprechend wird die Polymerzugabe bevorzugt in dem Temperaturbereich von 320°F (160°C) bis 392°F (200°C) durchgeführt.

[0024] Nach vollständiger Auflösung des Polymers wird der Vernetzungsinitiator vorzugsweise bei einer Temperatur von 356°F (180°C) bis 392°F (200°C), mehr bevorzugt 356°F (180°C) bis 374°F (190°C) zugegeben.

[0025] Das Bewegen wird bei einer Temperatur von 356°F (180°C) bis 392°F (200°C), bevorzugt 374°F (190°C) bis 392°F (200°C) gemäß einer der folgenden beiden Optionen aufrechterhalten:

Option eins: Das Bewegen wird für einen Zeitraum aufrechterhalten, der ausreichend ist, um die Reaktion des Vernetzungsinitiators zu vervollständigen, bevorzugt 30–60 Minuten, mehr bevorzugt ca. 45 Minuten, insbesondere mit Peroxid-Vernetzungsinitiatoren. Der Prozess ist dann abgeschlossen oder kann mit der folgenden Suboption eins fortgesetzt werden.

[0026] Suboption eins: Eine nachfolgende Schwefelzugabe kann nach Vernetzung durchgeführt werden, entweder unmittelbar nach Vernetzung oder innerhalb eines Zeitraums von bis zu 90 Tagen nach Vernetzung. Bei Verwendung dieser Ausführungsform wird während dieses Zeitraums die vernetzte Asphaltzusammensetzung bevorzugt so gelagert, dass die Eigenschaften, die am Ende der Option eins erhalten wurden, gewahrt bleiben. Die resultierende Mischung wird bevorzugt auf eine Temperatur von 320°F (160°C) bis 392°F (200°C), mehr bevorzugt 320°F (160°F) bis 356°F (180°F) erhitzt. Dann wird der Schwefel zugegeben und das Bewegen für einen Zeitraum aufrechterhalten, der ausreichend ist, um die Reaktion zu vervollständigen, vorzugsweise für mindestens 45 Minuten, um den Prozess zu vollenden.

[0027] Option zwei: Bei dieser alternativen Ausführungsform wird das Bewegen für einen Zeitraum fortgesetzt, der ausreichend ist, um die Vernetzungsreaktion in einem Bereich von 20 Minuten bis 45 Minuten, bevorzugt 25 bis 30 Minuten, am meisten bevorzugt 30 Minuten, fortschreiten zu lassen. Danach wird die Schwefelzugabe durchgeführt. Die Mischung wird dann für einen Zeitraum in Bewegung gehalten, der ausreichend ist, um die Reaktion zu vervollständigen, bevorzugt mindestens 30 Minuten nach Schwefelzugabe, bei Temperaturen von 356°F (180°C) bis 392°F (200°C), bevorzugt 374°F (190°F) bis 392°F (200°C), um den Prozess zu vollenden.

[0028] Die vorliegende Erfindung verwendet ein selektives Vernetzungs-Coagens (welches vorzugsweise als ein Beschleuniger fungiert), welches mehr chemische Affinität für die Polymere, insbesondere den Styrol-Blockpolymerabschnitt, als für die Asphaltkomponenten aufweist, wodurch die Vernetzungseffizienz des Polymers in dem Asphalt gegenüber der gesamten Asphaltmischung erhöht wird.

[0029] Die für die vorliegende Erfindung zur Verwendung kommenden Polymere sind beliebige (Co-)Polymere, die vernetzbar sind und die, einmal vernetzt, Verbesserungen in den Eigenschaften von Asphalt bereitstellen. Wie hierin verwendet bedeutet der Ausdruck "(Co-)Polymer", dass das Polymer ein Homopolymer oder ein Copolymer sein kann, wobei das Copolymer ein beliebiger Typ von Copolymer sein kann, einschließlich, aber nicht beschränkt auf Random-, Block-, Gradienten-, Radial- und Stern-Copolymere sowie Kombinationen hiervon. Bevorzugte (Co-)Polymere sind diejenigen, welche Styrol- und konjugierte Dien-Einheiten aufweisen, insbesondere Polystyrol- und Polybutadien-Blöcke. Mehr bevorzugte Polymere umfassen, ohne jedoch hierauf beschränkt zu sein, Styrol-Butadien-basierte Copomere, wie SBR und SBS, sowie Polybutadien (BR) selbst. Am meisten bevorzugt ist die Verwendung von radialem SBS mit hohem Molekulargewicht. Diese Polymere können beschrieben werden mit einer allgemeinen Struktur (SB) n , wobei $n > 2$. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w beträgt bevorzugt 150 000 oder, mehr bevorzugt, 200 000 oder mehr, am meisten bevorzugt ca. 240 000. Innerhalb der vorliegenden Erfindung bedeutet die Verwendung des Ausdrucks "circa" bezüglich des M_w -Wertes einen gemessenen oder angegebenen M_w -Wert, der auf die nächsten 10 000 gerundet ist. Die Polymere werden in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.%, bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.%, mehr bevorzugt 1 bis 12 Gew.%, basierend auf dem Gesamtzusammensetzungsgewicht, verwendet.

[0030] Das selektive Vernetzungs-Coagens der vorliegenden Erfindung kann jede Verbindung sein, die eine größere Affinität für das Polymer als für den Asphalt selbst aufweist und eine Erhöhung der Vernetzungseffizienz bereitstellt. Bevorzugt stellt das Coagens eine Beschleunigung der Vernetzung der Polymere bereit. Die Vernetzungs-Coagenzien gemäß vorliegender Erfindung sind diejenigen, welche einen Siedepunkt oberhalb 212°F (100°C) aufweisen. Mehr bevorzugt sollte dieser Siedepunkt nicht niedriger sein als 250°F (121°C), die untere Temperatur des ersten Schrittes, so dass sie unter den extremen Erwärmungsbedingungen der Vernetzungsreaktion länger in der Reaktionsmischung verbleiben können. Bei den Coagenzien gemäß vorliegender Erfindung handelt es sich um ein oder mehrere Mitglieder aus der Gruppe, welche aus Dimaleimid-Verbindungen und Cyanurat-Verbindungen besteht. Die am meisten bevorzugten Coagenzien sind ein oder mehrere Mitglieder, ausgewählt aus der Gruppe, welche aus Phenylendimaleimid, Triallylcyanurat und Isocyanurat besteht. Das Vernetzungs-Coagens wird in einer Menge verwendet, die ausreichend ist, um die Vernetzungseffizienz zu erhöhen, bevorzugt 0,01 bis 0,3 Gew.%, mehr bevorzugt 0,02 bis 0,025 Gew.%, am meisten bevor-

zugt 0,020 Gew.%, pro ein Gewichtsprozent Polymer, das in der Asphaltmischung vorliegt, wobei die Gewichtsprozente basierend auf dem Gesamtzusammensetzungsgewicht berechnet sind. Wenn zum Beispiel 9 Gew.% Polymer verwendet werden und 0,020 Gew.% Coagens pro 1 Gew.% Polymer gewählt werden, dann beträgt der prozentuale Gesamtanteil des Coagens an der Gesamtzusammensetzung $0,020 \cdot 9 = 0,18\%$.

[0031] Die vorliegende Erfindung verwendet eine Kombination von dem Vernetzungs-Coagens und einem Vernetzungsinitiator. Der Vernetzungsinitiator ist ausgewählt aus organischen Peroxiden.

[0032] Geeignete Initiatoren vom Peroxid-Typ umfassen, ohne jedoch hierauf beschränkt zu sein: Di-(2-tert-butylperoxyisopropyl)-benzol, 1,5-Diethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)-hexin, tert-Butylcumylperoxid, Di-cumylperoxid, 1,5-Dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)-hexan, Di-(2-tert-butylperoxypropyl-(2))-benzol, n-Bu-tyl-4,4-di-(tert-butylperoxy)-valerat und 1-Di-(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

[0033] Der Vernetzungsinitiator, insbesondere die Peroxid-basierten radikalischen Vernetzungsagzenien, werden verwendet, um die Vernetzungsreaktion der Polymere zu initiieren. Der Vernetzungsinitiator wird in Mengen verwendet, wie sie für die Vernetzung des jeweiligen gewählten Polymers industrieüblich sind. Bevorzugt wird der Initiator in einer Menge von 0,02 bis 0,30 Gew.%, mehr bevorzugt 0,022 bis 0,025 Gew.%, am meisten bevorzugt 0,025 Gew.%, pro 1 Gew.% Polymer, das in der Asphaltzusammensetzung vorliegt, verwendet. Wenn zum Beispiel 9 Gew.% Polymer in der Asphaltzusammensetzung vorliegen und 0,025 Gew.% Initiator pro 1 Gew.% Polymer gewählt werden, beträgt der prozentuale Gesamtanteil des Initiators $0,025 \cdot 9 = 0,225\%$, basierend auf der gesamten Asphaltzusammensetzung.

[0034] Die Wirkung des Coagens (oder Beschleunigers) erlaubt die Verwendung eines weniger reaktiven Peroxid-basierten radikalischen Vernetzungsinitiators. Der vorliegende Prozess verwendet bevorzugt Peroxide, die bei erhöhten Temperaturen reaktiv, widerstandsfähiger gegen Zersetzung, Degradation und sicherer in der Lagerung und Handhabung sind.

[0035] Bei dem Verfahren gemäß vorliegender Erfindung unterliegt die Reihenfolge der Zugabe der Bestandteile keinen besonderen Beschränkungen. Unter dem Aspekt der Materialhandhabung ist es bevorzugt, Coagens, Initiator und Polymer zu der Asphaltzusammensetzung hinzuzufügen, obgleich es auch möglich ist, einen oder mehrere der Bestandteile, welche sind Polymer, Coagens und Initiator, vorab zu mischen und dann die Asphaltzusammensetzung hierzu hinzuzugeben. Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird der Asphalt auf die gewünschte Temperatur von 250°F (121°C) bis 430°F (221°C) gebracht, gefolgt von Zugabe des vernetzbaren Polymers. Das Coagens wird dann zu der Mischung bei einer Temperatur von 320°F (160°C) oder weniger hinzugegeben. Die Temperatur wird dann auf ca. 360°F (182°C) erhöht, gefolgt von Zugabe des Initiators. Die Temperatur wird dann in einem Bereich von 360°F (182°C) bis 410°F (210°C) aufrechterhalten, während die Mischung bewegt wird. Das Bewegen kann durch konventionelle Mittel durchgeführt werden, z.B. durch einen Rührer oder ein Paddel, einen rotierenden Reaktor mit Baffles etc. Das Bewegen wird so lange fortgesetzt, bis die Vernetzungsreaktion eingetreten ist, vorzugsweise 15–100 min, mehr bevorzugt 30–75 min, am meisten bevorzugt ca. 45 Minuten.

[0036] Bei einer weiteren Ausführungsform kann das Coagens in dem Asphalt vor Zugabe des Polymers und, falls gewünscht, vor Erwärmen der Asphaltzusammensetzung vorliegen. Das Polymer wird dann zugegeben, zusammen mit dem Initiator, bevorzugt nachdem die Temperatur ca. 360°F (182°C) erreicht hat. Die Mischung wird dann bewegt wie oben erwähnt.

[0037] Das durch das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung erzeugte Produkt ist eine vernetzte Asphaltzusammensetzung, umfassend:

- eine Asphalt- oder Asphaltzementzusammensetzung (innerhalb des Kontextes der vorliegenden Erfindung soll der Ausdruck "Asphalt" Asphaltzusammensetzungen, d.h. reinen Asphalt, und Asphaltzementzusammensetzungen, d.h. Asphalt plus Additive, gebrauchsfertig für den Straßenbau, umfassen),
- ein vernetztes Polymer, wobei die Vernetzungsstellen Reste von einem Vernetzungs-Coagens enthalten, ausgewählt aus Dimaleimid-Verbindungen und Cyanurat-Verbindungen, und ferner einen oder mehrere Reste von einem Vernetzungs-Initiator enthalten.

[0038] Bevorzugt umfasst das Produkt:

- 85 bis 98 Gew.% einer Asphaltzusammensetzung
- 1 bis 12 Gew.% eines vernetzbaren Polymers
- 0,02 bis 0,25 N,N'-m-Phenyldimaleimid oder 0,01 bis 0,30 Gew.% Triallylcyanurat
- einen radikalischen Initiator (Typ erhöhte Temperatur), z.B. Di-(2-tert-butylperoxyisopropyl)-benzol.

[0039] Das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung stellt einen zuverlässigeren, weniger konzentrations-empfindlichen, besser wiederholbaren Vernetzungsprozess für polymerhaltige Asphaltzusammensetzungen bereit, insbesondere für Asphaltzusammensetzungen, welche SBS-Radialpolymere mit hohem Molekulargewicht enthalten, z.B. Europrene SOL T161B, im Folgenden als T161B bezeichnet.

[0040] Das vorliegende Verfahren ist ein besseres Vernetzungsverfahren für diesen Typ von System, nicht nur, weil es zuverlässiger ist, sondern weil es ähnliche oder bessere Resultate hinsichtlich der Endeigenschaften erzeugt, mit besseren Gesamt-Endeigenschaften und Gebrauchsverhalten als bei Verwendung von konventioneller Nur-Schwefel-Vernetzung.

[0041] Die vorliegende Erfindung wurde im Vorstehenden allgemein beschrieben; sie wird anhand gewisser spezifischer Beispiele noch näher erläutert, wobei die Beispiele lediglich zur Illustration vorgestellt werden und nicht limitierend sind, sofern nichts anderes angegeben ist.

BEISPIELE

[0042] Um einige der wesentlichen Verbesserungen zu zeigen, die mit den Produkten und dem Verfahren gemäß vorliegender Erfindung erhalten werden, wurden die folgenden Versuche durchgeführt.

- a) Hochtemperatur-Verformungswiderstand (Interne EniChem-Methode, durchgeführt mittels eines Paar-Physica-Rheometers vom Typ DSR 4000 SN329231, welches mit Torsionsbeanspruchung arbeitet und wobei eine Parallel-Platte-Geometrie verwendet wird. Der Test besteht in der Verformung der Probe mit einer konstanten Last (500 Pa) und Verfolgung der resultierenden Verformung nach 240 s bei 104°F (40°C))
- b) Erholung nach Hochtemperaturverformung (Nach dem unter a) beschriebenen Verformungsschritt wird die Last entfernt und das Material erholt sich. Die Erholung wird nach 240 s gemessen)
- c) Elastizität bei Niedrigtemperatur (Gleiche Methode wie A, aber bei 41°F (5°C))
- d) Erholung nach Verformung bei Niedrigtemperatur (gleiches Verfahren wie b), aber bei 41°F (5°C)
- e) Brookfield-Viskosität bei verschiedenen Temperaturen (ASTM D4402-87)
- f) Erweichungspunkt (ASTM 36-86)
- g) Konuspenetration (ASTM D-5-86)
- h) Lagerstabilität ("Tuben-Test", 72 h bei 180°C ?)

[0043] Die Tests wurden unter den folgenden konstanten Bedingungen durchgeführt: 9% Polymerkonzentration, SBS-Polymer (T161B, Radialstruktur, 30% Styrol, Molekulargewicht 240 000 Da), gleiches AC20-Asphaltlos.

[0044] Asphaltzusammensetzungen wurden hergestellt unter Verwendung der folgenden Vernetzungsinitiatoren und Coagenzien in den angegebenen Mengen:

- 1) Kein Vernetzungsagens. Probe identifiziert als KONTROLLE, T161B-Direktzugabe Asphalt AC-20 (455 g) wurde auf 160°C erhitzt, gefolgt von Zugabe von 45 g T161B direkt zu dem Asphalt. Das Erwärmen wurde unter Bewegen für 45 Minuten bei Temperaturen zwischen 180–200°C fortgesetzt.
- 2) Zugabe von 0,014% Schwefel pro ein Prozent Polymer. Probe identifiziert als SCHWEFEL. Dies ist eine zweite Kontrolle, die als Referenz verwendet wird, auch wenn der Prozess nicht in kommerziellem Maßstab realisierbar ist wegen der bereits erwähnten Nachteile.
Asphalt AC-20 (455 g) wurde auf 160°C erhitzt, gefolgt von Zugabe von 45 g T161B direkt zu dem Asphalt. Das Erwärmen wurde unter Bewegen für 45 Minuten bei Temperaturen zwischen 180–200°C fortgesetzt. Nach vollständiger Polymerauflösung wurden 0,63 g Schwefel bei 190°C zugegeben. Die resultierende Mischung wurde bei Temperaturen von 180 bis 200°C während 45 Minuten unter Bewegung gehalten bis zur vollständigen Schwefelreaktion.
- 3) Zugabe von 0,014% Peroxid pro ein Prozent Polymer. Probe identifiziert als Peroxid. Bei dem verwendeten Peroxid handelte es sich in allen Fällen um Perkadox Typ 14-40B-pd (Di-(tert-butylperoxyisopropyl)-benzol).
Herstellung der Probe nach oben angegebener Verfahrensweise.
- 4) Zugabe von 0,014% Peroxid und 0,014% Coagens. Probe identifiziert als PEROXID+COAG. Bei dem in diesem Falle verwendeten Coagens handelte es sich um Perkalink 300 (Triallylcyanurat).
Herstellung der Probe nach oben angegebener Verfahrensweise.
- 5) Zugabe von 0,014% Peroxid und 0,014% eines zweiten Coagens. Probe identifiziert als PEROXID+COAG2. Bei dem eingesetzten Coagens handelte es sich um HVA-2 (N,N'-m-Phenyldimaleimid).
Herstellung der Probe nach oben angegebener Verfahrensweise.
- 6) Zugabe von 0,028% Peroxid und 0,028% eines Coagens. Probe identifiziert als DOPPEL-PEROXID+COAG. Das Peroxid und das Coagens waren die gleichen wie im Fall d). Dieses Experiment zeigt die

Empfindlichkeit des Prozesses gegenüber Konzentrationsänderungen des Vernetzungsinitiators und Coagens.

Herstellung der Probe nach oben angegebener Verfahrensweise.

[0045] Erste zu bestimmende Eigenschaften waren:

- a) Hochtemperatur-Verformungswiderstand
- b) Erholung nach Hochtemperaturverformung
- c) Elastizität bei Niedrigtemperatur
- d) Erholung nach Verformung bei Niedrigtemperatur

da man idealerweise ein Material wünscht, welches die beste Ausgewogenheit zwischen geringer Verformung bei Hochtemperatur, hoher Erholung sowohl bei Hoch- als auch bei Niedrigtemperatur zeigt und bei Niedrigtemperatur elastisch bleibt.

[0046] Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

TABELLE 1

		Kontrolle	Schwefel	Peroxid	Peroxid + Coag.	Peroxid + Coag2	Doppel-Peroxid + Coag.
Hochtemp.-Verformung	%	24	17,5	16,5	16,5	14	18
Hochtemp.-Erholung	%	50	71	58	70	50	67
Niedrigtemp.-Verformung	%	0,11	0,10	0,14	0,11	0,09	0,13
Niedrigtemp.-Erholung	%	56	54	64	67	59	70

[0047] Die gleichen Resultate sind nachfolgend in Tabelle 2 präsentiert, wobei jede der Proben in der Reihenfolge ihres Gebrauchsverhaltens für die in der jeweiligen Spalte genannte Eigenschaft gelistet ist. In diesem Format ist die Identifizierung der Proben, die den besten Kompromiss zwischen Hoch- und Niedrigtemperaturgebrauchsverhalten bieten, leichter. Die erhaltene Verbesserung bei Verwendung des Peroxid-basierten Systems wird hervorgehoben.

TABELLE 2: TABELLE DER PROBEN-RANGORDNUNG FÜR JEDE EIGENSCHAFT

RANG	HOCHTEMP.-VERFORMUNGSWIDERSTAND	HOCHTEMP.-ERHOLUNG	NIEDRIGTEMP.-ELASTIZITÄT	NIEDRIGTEMP.-ERHOLUNG
1.	PEROXID + COAG2: 14 %	SCHWEFEL: 71 %	PEROXID: 0,14 %	DOPPEL-PEROXID: 70 %
2.	PEROXID + COAG., PEROXID: 16,5 %	PEROXID + COAG.: 70 %	DOPPEL-PEROXID: 0,13 %	PEROXID + COAG.: 67 %
3.		DOPPEL-PEROXID: 67 %	KONTROLLE, PEROXID + COAG.: 0,11 %	PEROXID: 64 %
4.	SCHWEFEL: 17,5 %	PEROXID: 58 %		PEROXID + COAG2: 59 %
5.	DOPPEL-PEROXID: 18 %	KONTROLLE, PEROXID + COAG2: 50 %	SCHWEFEL: 0,10 %	KONTROLLE: 56 %
6.	KONTROLLE: 24 %		PEROXID + COAG2: 0,09 %	SCHWEFEL: 54 %

[0048] Die anderen Eigenschaften sind in Tabelle 3 zusammengefasst:

TABELLE 3 – ZUSAMMENFASSUNGSTABELLE DER ERHALTENEN RESULTATE

		Kontrolle	Schwefel	Peroxid	Peroxid + Coag.	Peroxid + Coag2	Doppel-Peroxid+Coag.
Erweichungspunkt	°C	102	107	107	107	100	107
Pen. bei 25 °C	dmm	36	36	46	42	35	42
Brookfield-Visk. bei							
135 °C	cP	9500	20000	16100	16700	14800	19500
160 °C	cP	1950	4300	2980	3000	2870	3300
180 °C	cP	1040	1850	1430	1480	1380	1500
190 °C	cP	825	1400	1020	1060	1020	1040
200 °C	cP	650	1120	775	850	775	800

1) Brookfield-Viskosität bei verschiedenen Temperaturen

[0049] Bei der Niedrigtemperatur von 275°F (135°C) beträgt die Viskosität von reinem Asphalt AC20 410 cps, die Viskosität von polymermodifiziertem Asphalt (gleicher AC20) mit 9% T161B beträgt 9 500 cps. Diese Viskositäten sind typisch für diese Art von Mischung.

[0050] Die Viskosität nach Schwefelvernetzung stieg auf 20 000 cps.

[0051] Der Viskositätsbereich unter Verwendung der verschiedenen obengenannten Peroxid-Ausführungsformen lag im Bereich von 14 800 bis 19 500 cps. Der Viskositätsanstieg von 9 500 auf diese Niveaus ist Beweis dafür, dass der chemische Vernetzungsprozess stattgefunden hat.

[0052] Die Daten für die Viskositäten bei 320°F (160°C) zeigen drei verschiedene Niveaus. Das erste, unterste Niveau ist das Niveau für Direktmischung (im Wesentlichen keine Vernetzung enthaltend). Das zweite Niveau ist für die Zusammensetzungen mit einem Peroxid-Vernetzungsagens. Das dritte und höchste Viskositätsniveau war für Zusammensetzungen mit einem Schwefel-Vernetzungsagens. Die Zweitniveau-Zusammensetzungen (Peroxidvernetzungen) wurden im Durchschnitt zu ca. 67% höher als die ersten (unvernetzten) Zusammensetzungen und im Durchschnitt zu ca. 30% niedriger als die dritten Zusammensetzungen (Schwefelvernetzungen) gefunden. Dies zeigt an, dass die Vernetzungsdichte der Peroxidvernetzungs-Zusammensetzungen niedriger war als die der Schwefelvernetzungs-Zusammensetzungen.

[0053] Bei 392°F (200°C) gibt es ebenfalls drei Viskositätsniveaus. Das zweite Niveau (Peroxidvernetzungs-Zusammensetzungen) war im Durchschnitt 20% höher als die Direktmischungs-(Nicht-Vernetzungs-)Zusammensetzungen und 31% niedriger als die Schwefelvernetzungs-Zusammensetzungen.

[0054] Bei diesen Hochtemperaturen und darüber muss der polymermodifizierte Asphalt nahe dem Isoviskositätsplateau sein. Die Daten bestätigen, dass die Peroxidvernetzungs-Zusammensetzungen eine geringere Vernetzungsdichte aufweisen als die Schwefelvernetzungs-Zusammensetzungen, während sie eine chemische Bindung aufweisen, die komplexer ist als die der Direktmischungs- oder nichtvernetzten Zusammensetzungen.

2) Erweichungspunkt

[0055] Die Verwendung von Schwefel in T161B verbesserte den Erweichungspunkt um 9°F (5°C) von anfänglich 216°F (102°C), erhalten durch Direktzugabe von 9% T161B in Asphalt des Typs AC20. Die Verwendung von Peroxid-Coagens verbesserte den Erweichungspunkt im gleichen Verhältnis wie Schwefel, ausgenommen im Falle von Peroxid plus Coagens 2 (HVA-2), wo der Erweichungspunkt 2°C niedriger war als das Original (KONTROLLE).

3) Konuspenetration bei 77°F (25°C)

[0056] Das Schwefel-Coagens hatte keine Wirkung auf die Penetration, während das Peroxid-Coagens dazu neigte, die Penetrationswerte von 35 dmm, erhalten bei T161B-Direktzugabe, auf Werte von 35 bis 45 dmm zu erhöhen.

4) Lagerstabilität

[0057] Die Lagerstabilität wurde bestimmt durch Messen der Phasentrennung wie mittels eines Kriechtests bei 40°C, 500 Pa/9% Polymer bestimmt. Die erhaltene Phasentrennung ist in [Fig.1](#) gezeigt. In dem Graphen gilt, dass je größer die Differenz zwischen Proben, markiert mit "oben" und "unten" für eine gegebene Probe, desto höher die Phasentrennung. Es ist klar ersichtlich, dass die Stabilität bei der polymermodifizierten Asphaltzusammensetzung gemäß vorliegender Erfindung (mit Peroxidvernetzung) sehr gut und wesentlich besser als die der Kontrollprobe war.

5) Wirkungen auf SHRP-Test

[0058] Das Schwefelvernetzungs-Coagens sowie das Peroxid-Coagens haben keine wesentliche Wirkung auf SHRP (Superior Highway Research Program)-Test-Original und -RTFO (Rolling Thin film Oven). Beide Vernetzungsprozesse ergaben einen mittleren bis geringen Einfluss in Pressure Aging Vessel Dynamic Shear Rheometer (PAV DSR)-Resultaten.

[0059] Wirklich wichtig ist die Verbesserung in Bending Beam Rheometer (BBR)-Resultaten, wo normalerweise eine Direktzugabe Niedrigtemperaturstufe nicht passiert. Sowohl die Schwefelvernetzungs-Coagens-Zusammensetzungen als auch die Peroxidvernetzungs-Coagens-Zusammensetzungen ergaben Verbesserungen von einer oder zwei Niedrigtemperaturstufen auf der SHRP-Skala.

[0060] Es ist offensichtlich, dass im Lichte der obigen Lehren zusätzliche Modifikationen und Variationen der vorliegenden Erfindung möglich sind. Es versteht sich daher, dass die Erfindung, innerhalb des Bereichs der beigefügten Ansprüche, auch anders als speziell hierin beschrieben umgesetzt werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer vernetzten Asphalt-Zusammensetzung, umfassend
 - Erwärmen einer Asphalt-Zusammensetzung bei einer ersten Temperatur von 250°F (121°C) bis 430°F (221°C) in Gegenwart von a) einem vernetzbaren Polymer und b) einem Vernetzungs-Coagens;
 - Zugeben eines Vernetzungs-Initiators bei einer zweiten Temperatur, die größer ist als 360°F; und
 - Bewegen der resultierenden Mischung bei einer Temperatur von 360 bis 410°F für einen Zeitraum, der ausreicht, die Vernetzung zu vollenden;
 wobei das Vernetzungs-Coagens eine Verbindung mit einem Siedepunkt oberhalb 212°F (100°C) ist und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dimaleimid-Verbindungen und Cyanurat-Verbindungen und wobei der Vernetzungs-Initiator ausgewählt ist aus der Gruppe der organischen Peroxide.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das vernetzbare Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Styrol-Einheiten und/oder Butadien-Einheiten enthaltenden (Co-)Polymeren.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das vernetzbare Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polystyrol-Blöcke und/oder Polybutadien-Blöcke enthaltenden Polymeren.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das vernetzbare Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus SBR, SBS und BR.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das vernetzbare Polymer ein radiales SBS-Polymer mit hohem Molekulargewicht ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Vernetzungs-Coagens ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylendimaleimid, Triallylcyanurat und Isocyanurat.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Vernetzungs-Initiator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Di-(tert-butyl)-peroxyisopropyl-benzol, 1,5-Diethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)-hexin, tert-Butylcumylperoxid,

Dicumylperoxid, 1,5-Dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)-hexan, Di-(2-tert-butylperoxypropyl-(2))-benzol, n-Butyl-4,4-di-(tert-butylperoxy)-valerat.

8. Vernetzte Asphalt-Zusammensetzung, umfassend:

- a) eine Asphalt-Zusammensetzung; und
- b) ein vernetztes Polymer, umfassend ein Polymer mit einer oder mehreren Vernetzungsstellen, welche einen oder mehrere Reste von einem Vernetzungs-Coagens enthalten und ferner einen oder mehrere Reste von einem Vernetzungs-Initiator enthalten;
wobei das Vernetzungs-Coagens eine Verbindung mit einem Siedepunkt oberhalb 212°F (100°C) ist und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dimaleimid-Verbindungen und Cyanurat-Verbindungen und wobei der Vernetzungs-Initiator ausgewählt ist aus der Gruppe der organischen Peroxide.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei das Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Styrol-Einheiten und/oder Butadien-Einheiten enthaltenden (Co-)Polymeren.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, wobei das Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polystyrol-Blöcke und/oder Polybutadien-Blöcke enthaltenden Polymeren.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, wobei das Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus SBR, SBS und BR.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, wobei das vernetzbare Polymer ein radiales SBS-Polymer mit hohem Molekulargewicht ist.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei das Vernetzungs-Coagens ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylendimaleimid, Triallylcyanurat und Isocyanurat.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei der Vernetzungs-Initiator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Di-(tert-butyl)-peroxyisopropyl)-benzol, 1,5-Diethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)-hexin, tert-Butylcumylperoxid, Dicumylperoxid, 1,5-Dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)-hexan, Di-(2-tert-butylperoxypropyl-(2))-benzol, n-Butyl-4,4-di-(tert-butylperoxy)-valerat.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Fig.1

**Kriechtest/bei 40°C, 500Pa/9%Polymer
Phasentrennungs-Graph nach Ofenalterung bei 190°C, 48h**

