



(10) **DE 10 2009 044 771 A1** 2011.06.09

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2009 044 771.7**

(22) Anmeldetag: **04.12.2009**

(43) Offenlegungstag: **09.06.2011**

(51) Int Cl.: **C08L 95/00 (2006.01)**

C10C 3/02 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Bühler, Hans-Joachim, Dr., 63150 Heusenstamm,
DE; Mussenbrock, Heribert, 48145 Münster,
DE; Radenberg, Martin, Prof. Dr., 45665
Recklinghausen, DE**

(74) Vertreter:

Dr. Meyer-Dulheuer & Partner, 60329 Frankfurt

(72) Erfinder:

gleich Anmelder

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	197 50 764	A1
DE	197 26 620	A1
DE	197 26 617	A1
DE	197 26 616	A1
EP	2 055 745	A1

**ENGELS, H.-W. [et al.]: Rubber, 4. Chemicals
and Additives, Ullmann's Encyclopedia of
Industrial Chemistry, Stand 15.10.2004, URL:
[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/
14356007.a23_365.pub2/pdf](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a23_365.pub2/pdf) [abgerufen am
13.10.2010]**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum werkstoffähnlichen Recycling von Elastomer enthaltenden Abfällen aus der Flexodruckplattenverarbeitung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polymermodifiziertem Bitumen (PmB), ein polymermodifiziertes Bitumen sowie Verwendungen eines solchen Bitumens. Das Flexodruckverfahren wird heute in sehr großem Umfang zum Bedrucken von Verpackungsmaterialien aus Kunststofffolien, Papierfolien und Behältnissen aus Kunststoff angewendet. Dabei fällt als Abfall eine zäh plastische Masse an, die im Wesentlichen aus SBR/SIR, im Speziellen SBS, SIS, SB und/oder SI, besteht. Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zu Grunde, diesen wertvollen Destillationsrückstand einem technischen und wirtschaftlich praktikablen Recycling zuzuführen. Erfindungsgemäß wurde diese Aufgabe nun durch ein Verfahren zur Herstellung von polymermodifiziertem Bitumen gelöst, wobei Bitumen erwärmt wird, ein Elastomer in das Bitumen eingemischt und homogenisiert wird, wobei das Elastomer jedenfalls anteilig einen bei der Herstellung von Flexodruckplatten anfallenden Destillationsrückstand (Recycling-Elastomer) enthält, und gegebenenfalls bei Bedarf ein Vernetzungsmittel zugegeben wird.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polymermodifiziertem Bitumen (PmB), ein polymermodifiziertes Bitumen sowie Verwendungen eines solchen Bitumens.

[0002] Das Flexodruckverfahren wird heute in sehr großem Umfang zum Bedrucken von Verpackungsmaterialien aus Kunststofffolien, Papierfolien und Behältnissen aus Kunststoff angewendet, weil Unebenheiten des zu bedruckenden Materials nur eine untergeordnete Rolle spielen.

[0003] Dabei wird eine Kunststoffmasse auf ein Trägermaterial, z. B. Aluminium- oder Polyesterplatte je nach Anwendung mit einer Schichtdicke von 1 bis 6 mm aufgebracht. Als Deckschicht wird nochmals eine dünne Polyesterfolie zum Schutz der Kunststoffschicht aufgebracht.

[0004] Die Beschichtungsmasse (Kunststoffmasse) besteht im Hauptbestandteil aus den unvernetzten Elastomeren Styrol-Butadien, Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren bzw. Styrol-Isopren-Styrol und eventuellen weiteren Elastomerkomponenten. Weiterhin sind in der Beschichtungsmasse z. B. Acrylate bzw. Methacrylate als Vernetzungsbestandteile oder auch andere Vernetzungskomponenten beigemischt. Zudem enthalten die gängigen Formulierungen Oxidationsschutzmittel, Vernetzungsstabilisatoren, Alterungsschutzmittel und andere organisch-chemische Bestandteile als Prozesshilfen. Letztere sind in der Regel z. B. geeignete Wachse und Öle. Letztlich sind die exakten Zusammensetzungen Betriebsgeheimnisse der herstellenden Unternehmen (z. B. BASF, DuPont, etc.). Einige Beschreibungen der chemischen Zusammensetzungen können jedoch beispielsweise den Druckschriften DE-OS-2 215 090, EP 0 469 307 A1, EP 0 075 236 A2 oder EP 1 158 364 A2 entnommen werden.

[0005] Die so hergestellten beschichteten Platten werden einem Belichtungsvorgang unterzogen, mit dem eine Vernetzung des Acrylat-, Methacrylat oder anderen, evtl. noch zugesetzten Vernetzungsmitteln, erfolgt. Die Belichtung erfolgt dabei über eine Fotofolie mit dem Negativ- oder Positivbild des gewünschten Druckes. Die weiteren Komponenten des Systems, die Oxidationsschutzmittel, Vernetzungsinhibitoren, etc., haben die Aufgabe, eine weitergehende Vernetzung des Trägermaterials zu verhindern und eine Steuerung der Vernetzung zu bewirken.

[0006] Im nächsten Schritt wird mit einem Lösemittelgemisch die nicht belichtete und nicht vernetzte Beschichtungsmasse ausgewaschen. Dieser Vorgang wird auch als „Entwickeln“ der Platte bezeichnet. Es bleibt die belichtete und folglich vernetzte Struktur in Form des Negativ- oder Positivabdruckes auf dem Trägermaterial erhalten. Die verwendeten Lösemittelgemische enthalten organische Lösungsmittel, wie chlorierte Kohlenwasserstoffe, gesättigte oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die gegebenenfalls mit Alkoholen, wie beispielsweise Ethanol oder Butanol, gemischt sein können.

[0007] Die Platte wird dann zur fertigen Druckplatte zugeschnitten. Die Randabschnitte nach Beschneiden der Platte werden im Regelfalle entsorgt. Ein Recycling von Produktionsabfällen aus der Flexodruckplattenproduktion, wie Randabschnitten oder Folien- bzw. Plattenresten wird in der DE 197 26 621 A1 vorgeschlagen. Zu einer wirtschaftlichen Verwendung dieser Randabschnitte entsprechend DE 197 26 621 A1 ist es bisher nicht gekommen, da einerseits eine Teilbelichtung (Vernetzung) der Randabschnitte nicht vermeidbar ist und andererseits das Verfahren zur Wiederaufarbeitung und -verwendung sehr kompliziert und zu aufwendig ist. Eine Wiederverwendung der nicht belichteten und somit nicht vernetzten – mit einem Lösemittelgemisch ausgewaschen – Beschichtungsmasse (Eluat) wurde bisher noch nicht beschrieben.

[0008] Nach dem Auswaschvorgang besteht das Eluat in der Hauptsache aus (i) dem Lösungsmittelgemisch, (ii) dem hochsiedenden Hauptbestandteil der Trägerschicht, also regelmäßig Styrol-Butadien-Rubber (SBR) und/oder Styrol-Isopren-Rubber (SIR), insbesondere Styrol-Butadien, Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Isopren und/oder Styrol-Isopren-Styrol (SIS), sowie (iii) den beigemischten Komponenten, insbesondere den unvernetzten Acrylaten, Methacrylaten und Vernetzungsinhibitoren, Alterungsschutzmitteln, Ölen und Wachsen und feinen Kohlenstoffpartikeln.

[0009] Dieses Eluat fällt in großer Menge bei den Druckbetrieben weltweit an. Da das Lösemittelgemisch teuer ist, wird es bei den Druckbetrieben vor Ort einer Destillation unterzogen, als Destillat zurückgewonnen und wieder für den neuerlichen Auswaschprozess eingesetzt.

[0010] Als Abfall nach der Destillation bleibt eine zäh plastische Masse übrig, die im Wesentlichen aus Styrol-Butadien-Rubber (SBR) und/oder Styrol-Isopren-Rubber (SIR), insbesondere Styrol-Butadien, Styrol-Butadi-

en-Styrol (SBS), Styrol-Isopren und/oder Styrol-Isopren-Styrol (SIS), besteht und weiterhin die zugesetzten Acrylate, Methacrylate, Oxidations- und Alterungsschutzmittel und neuerdings auch feine Kohlenstoffteilchen als Verunreinigungen enthält.

[0011] Da der Hauptbestandteil mit ca. 50–95% Styrol-Butadien-Rubber (SBR) und/oder Styrol-Isopren-Rubber (SIR), insbesondere Styrol-Butadien, Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Isopren und/oder Styrol-Isopren-Styrol (SIS), teure Elastomere darstellen, besteht die Aufgabe, diese Produkte werkstofflich zu recyceln. Dem stand bisher immer entgegen, dass das gewünschte Elastomer mit Spuren des Lösemittels, Kohlenstoffteilchen, Acrylaten, Methacrylaten, Oxidations- und Alterungsschutzmitteln, Wachsen und eventuell hochsiedenden Ölen und vor allem auch Vernetzungsinhibitoren mit insgesamt ca. 5–50%, häufig 10–30%, verunreinigt war. Deshalb wird dieser Destillationsrückstand bis heute mit mehreren tausend Tonnen weltweit in Verbrennungsanlagen entsorgt.

[0012] Eine weltweite Anwendung von Styrol-Butadien-Rubber (SBR) und/oder Styrol-Isopren-Rubber (SIR), insbesondere der Blockcopolymeren Styrol-Butadien, Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Isopren und/oder Styrol-Isopren-Styrol (SIS), findet u. a. im Asphaltstraßenbau statt. Dabei werden Mengen von 3 bis 15 Gewichtsprozent, vorzugsweise 3 bis 6 Gewichtsprozent der genannten Elastomere dem Bitumen in heißem Zustand (bis 250°C) zumeist mittels aufwendiger Zwangseinmischung zugemischt. Es entsteht so Polymerbitumen bzw. polymermodifiziertes Bitumen (PmB) mit den besonderen Eigenschaften der elastischen Rückstellung. Diese positive Eigenschaft dieses so hergestellten Bitumens lässt sich auf die Asphaltmischung (ca. 95 Gew.-% Gestein, 5 Gew.-% Bitumen) übertragen und damit Straßenbeläge mit diesen herausragenden elastischen Eigenschaften herstellen.

[0013] Bei der Einmischung der genannten Elastomere muss besonders darauf geachtet werden, dass die hergestellte Mischung aus Bitumen und Elastomer stabil bleibt und keine Entmischung auftritt. Dieser Aufgabe widmen sich zahlreiche Erfindungen. So wird in der CN 1 528 823 A über den Zusatz von Phosphorsäure zu SBS/SIS Bitumenmischungen berichtet, um eine Entmischung zu vermeiden. Die DE 692 00 069 T2 berichtet über den Zusatz von Maleinsäure zur Erhöhung der Lagerstabilität. Mit der DE 694 09 313 T2 wird der Zusatz von Styrolderivaten bei 220–230°C zur Erhöhung der Lagerstabilität vorgeschlagen. Die EP 0 458 386 A1 zeigt die Möglichkeit zur Stabilisierung der Mischungen durch eine Wärmebehandlung bis 14 h und 250°C. Die US-Patente 5,880,185 und 6,117,926 beschreiben den Zusatz von Phosphorpentoxid bzw. Epoxidharz und Säure unter Vernetzung zur Stabilisierung der Mischungen. Von großem Interesse ist auch die DE 103 09 494 A1. Mit dieser Anmeldung werden stabile Mischungen aus 2 Gew.-% SBS und 1,5–2,5 Gew.-% EBS (Ethylenbiss-tearoylamid) beschrieben.

[0014] Polymermodifizierte Bitumina, insbesondere für den Straßenbau, werden in der Hauptsache hergestellt, indem das Bitumen mit handelsüblichen, teurem Styrol-Butadien-Rubber (SBR) und/oder Styrol-Isopren-Rubber (SIR), insbesondere Styrol-Butadien, Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Isopren und/oder Styrol-Isopren-Styrol (SIS), in Mengen von 3% bis 6% versetzt werden. Dabei zielt man bei der Anwendung auf die elastischen Eigenschaften der vernetzten Elastomere ab. Im Regelfall werden unvernetztes SBS/SIS dem Bitumen zugemischt. Hierzu sind weiterhin in der Regel aufwendige Mischaggregate erforderlich um eine Zwangseinmischung zu gewährleisten und Entmischungen bei Lagerung zu vermeiden. Noch aufwendiger wird dieser Einmischvorgang, wenn ein teilvernetztes SBR/SIR dem Bitumen zugemischt werden soll, wie dies in Einzelfällen industriell auch durchgeführt wird. Die Einmischvorgänge nehmen dabei Stunden bis teilweise Tage in Anspruch. In beiden Fällen wird das so eingemischte Elastomer dann vernetzt bzw. endvernetzt und so die elastischen Eigenschaften des PmB realisiert. Als Vernetzungsmittel kommen industriell in der Regel Vernetzer auf Schwefelbasis zum Einsatz.

[0015] Um die elastische Wirkungsweise des eingemischten Elastomers in Bitumen überprüfen zu können, bedient man sich z. B. im Straßenbau der Methode der „Elastischen Rückstellung“ gem. EN 13398. Hierbei wird ein Prüfling von Polymer modifiziertem Bitumen (PmB) bei einer bestimmten Temperatur mit einer konstanten Geschwindigkeit von 50 mm/min auf eine vorbestimmte Länge (200 mm) ausgezogen. Der so erzeugte Bitumenfaden wird in der Mitte zerschnitten und liefert dadurch zwei Hälften eines Fadens. Nach Ablauf einer vorbestimmten Zeit für das Zurückziehen wird die Verkürzung der Halbfäden gemessen und als prozentualer Wert in Bezug auf die Auszugslänge als sog. „Elastische Rückstellung“ (ER) in Prozent angegeben. Die Anforderungen an PmB-Bitumina sind in der Regel 50% ER bzw. für Spezialsorten 70% ER, gemäß TL Bitumen-StB 07.

[0016] Lediglich die DE 197 26 621 A1 beschreibt die Verwendung von Abfällen aus der Druckplattenherstellung, indem ein Verfahren zur Verwendung der Randabfälle in Bitumen beschrieben wird. Dieses Verfahren

erschien zu aufwendig und wurde in der Wirtschaft nie verwendet. Zudem sind der Belichtungs- und damit Vernetzungszustand der Randabschnitte bei der Druckplattenherstellung nicht eindeutig steuerbar und somit die Möglichkeit der Einarbeitung dieses Materials in Bitumen äußerst aufwendig und begrenzt.

[0017] Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zu Grunde, den wertvollen Destillationsrückstand der mit einem Lösemittelgemisch ausgewaschen Beschichtungsmasse (Eluat) von Flexodruckplatten einem technischen und wirtschaftlich praktikablen Recycling zuzuführen.

[0018] Erfindungsgemäß wurde diese Aufgabe nun durch ein Verfahren zur Herstellung von polymermodifiziertem Bitumen gelöst, wobei

- Bitumen erwärmt wird,
- ein Elastomer in das Bitumen eingemischt und homogenisiert wird, wobei das Elastomer jedenfalls anteilig einen bei der Herstellung von Flexodruckplatten anfallenden Destillationsrückstand (Recycling-Elastomer) enthält, und
- gegebenenfalls bei Bedarf ein Vernetzungsmittel zugegeben wird.

[0019] Mit anderen Worten wird erfindungsgemäß also Elastomer-Neuware, welche in Bitumina (z. B. Straßenbaubitumen, Bitumen für Dachbahnen oder bituminöse bauchemische Produkte) als polymermodifizierte Bitumina bereits in hohem Maße Verwendung findet, durch Recycling-Elastomer jedenfalls teilweise ersetzt. Als Recyclingelastomer wird dabei erfindungsgemäß vorzugsweise der Destillationsrückstand des Eluats verwendet, welcher bei der Rückgewinnung von Lösungsmitteln beim Flexodruckverfahren anfällt. Bei diesem Verfahren wird das nicht belichtete und deshalb im Wesentlichen unvernetzte Elastomer aus den Flexodruckplatten mit einem Lösungsmittelgemisch als Eluat herausgewaschen. Das als Destillat rückgewonnene Lösungsmittel (gemisch) wird wiederverwendet. Der Destillationsrückstand, eine zähe plastische Masse, wurde bisher regelmäßig als Abfall in Gebinden gesammelt und verbrannt. Da diese Destillationsrückstände weltweit in großen Mengen anfallen, stellt das erfindungsgemäße Recycling eine besonders vorteilhafte Möglichkeit zur Reduzierung der Umweltbelastung einerseits und zur Verringerung der Herstellungskosten von polymermodifizierten Bitumina dar.

[0020] Vorzugsweise wird das Verfahren zur Herstellung von polymermodifiziertem Bitumen unter Zugabe von Recyclingelastomer, also des genannten Destillationsrückstandes, durchgeführt, welches im Wesentlichen Styrol-Butadien-Rubber (SBR) und/oder Styrol-Isopren-Rubber (SIR), insbesondere Styrol-Butadien, Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Isopren und/oder Styrol-Isopren-Styrol (SIS), enthält.

[0021] Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn das Recycling-Elastomer weniger als 100%, vorzugsweise jedoch bis zu 95%, insbesondere 50 bis 95% Styrol-Butadien-Rubber und/oder Styrol-Isopren-Rubber, insbesondere Styrol-Butadien, Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Isopren und/oder Styrol-Isopren-Styrol (SIS), enthält. Die weiteren Destillationsrückstände im Recycling-Elastomer – also Spuren des Lösemittels oder Lösemittelgemisches, Kohlenstoffteilchen, Acrylate, Methacrylate, Oxidations- und Alterungsschutzmittel, Wachs und/oder eventuell hochsiedende Öle und vor allem auch Vernetzungsinhibitoren mit insgesamt bis zu ca. 50%, regelmäßig 5 bis 50%, insbesondere 10 bis 30% – werden somit auch in das Bitumen mit eingemischt. Es muss dabei betont werden, dass das erfindungsgemäß unproblematisch mögliche Einmischen des Recycling-Elastomers in das Bitumen keineswegs selbstverständlich ist und so auch nicht zu erwarten war. Das Einmischen von Elastomeren in Bitumen stellt regelmäßig ein schwer zu bewältigendes technisches Problem dar. Wie oben beschrieben sind dazu häufig komplexe Anlagen sowie viel Zeit notwendig. Überraschenderweise stellte sich das Einmischen beim vorliegenden Verfahren als erstaunlich einfach dar. Dies könnte möglicherweise daran liegen, dass das Elastomer in dem verwendeten Destillationsrückstand bereits in gelöstem Zustand, beispielsweise in den ebenfalls enthaltenen Wachsen und/oder Ölen, vorliegt. Auch wenn die wissenschaftliche Klärung dieser Frage letztlich offen bleibt, kann erfindungsgemäß auf die ansonsten notwendigen Zusätze von Phosphorsäure u. ä. sowie auf aufwendiges Einmischen verzichtet werden.

[0022] Das Bitumen wird zunächst auf 100 bis 250°C, vorzugsweise 120 bis 200°C, besonders bevorzugt 130°C bis 180°C, erwärmt. Dem Bitumen werden bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 6 Gew.-%, Recycling-Elastomer bezogen auf die Bitumenmenge zugesetzt. Auch in diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, dass das Einmischen des Elastomers bereits bei 130°C möglich ist. Auch dies ist vermutlich auf die weiteren „Verunreinigungen“ im Verwendeten Destillationsrückstand zurückzuführen. So könnte dies beispielsweise auf die Lösung des Elastomers in den im Destillationsrückstand enthaltenen Wachsen und/oder Ölen zurückzuführen sein.

[0023] Das Gemisch wird gegebenenfalls nach Zugabe des Elastomers und vor Zugabe des Vernetzers weiter erwärmt, vorzugsweise von etwa 130°C auf 160 bis 200°C.

[0024] Dabei kann besonders vorteilhaft als Vernetzer ein Schwefelvernetzer, vorzugsweise eine Mischung aus Zink-2-mercaptobenzothiazol, Tetramethylthiuramdisulfid, Mahlschwefel und Stearinsäure, oder ein Peroxidvernetzer, vorzugsweise eine Mischung aus Di(2-tert-butyl-peroxoisopropyl) und Kaolin, zum Einsatz kommen.

[0025] Bei Bedarf kann dem Bitumen zusätzlich zum Recycling-Elastomer auch neu synthetisierter Styrol-Butadien-Rubber und/oder Styrol-Isopren-Rubber, insbesondere Styrol-Butadien, Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Isopren und/oder Styrol-Isopren-Styrol (SIS), beigemischt werden. So kann auch ein bisher etabliertes Verfahren unter ausschließlicher Verwendung von Elastomer-Neuware schrittweise an die erfindungsgemäße Verfahrensführung, also durch schrittweise Erhöhung des Anteils an Recycling-Elastomer, angepasst werden. Weiter kann auch die Eigenschaft des Bitumens in gewünschter Weise angepasst werden, indem zusätzlich zum Recycling-Elastomer Elastomer-Neuware mit ausgewählten Eigenschaften zugesetzt wird. Hierbei ist es besonders vorteilhaft, wenn zunächst Recycling-Elastomer in das Bitumen eingemischt wird und anschließend die gewünschte Menge an neu synthetisiertem Elastomer (Handelsware) eingemischt wird. Die dazu notwendige Zwangseinmischung gestaltet sich jedoch wesentlich unkomplizierter als bei der ausschließlichen Verwendung von Elastomer-Neuware. Die Einmischbarkeit von handelsüblichen SB, SBS, SI oder SIS kann durch die bereits bestehende Bitumen-Recycling-Elastomer Mischung deutlich verbessert werden.

[0026] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin Polymermodifiziertes Bitumen, welches nach dem genannten Verfahren erhältlich ist. Ein solches Polymermodifiziertes Bitumen enthält somit Bitumen und ein Elastomer, wobei das Elastomer einen bei der Herstellung von Flexodruckplatten anfallenden Destillationsrückstand (Recycling-Elastomer) enthält.

[0027] Nach einem weiteren Aspekt der Erfindung enthält das Recycling-Elastomer Styrol-Butadien-Rubber (SBR) und/oder Styrol-Isopren-Rubber (SIR), insbesondere Styrol-Butadien, Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Isopren und/oder Styrol-Isopren-Styrol (SIS).

[0028] Bevorzugt enthält das Recycling-Elastomer 50 bis 95% Styrol-Butadien-Rubber und/oder Styrol-Isopren-Rubber, insbesondere Styrol-Butadien, Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Isopren und/oder Styrol-Isopren-Styrol (SIS). Im Übrigen enthält das Recycling-Elastomer weitere Destillationsrückstände, welche in dem aus den Flexodruckplatten herausgewaschenen Eluat enthalten sind. Die weiteren Destillationsrückstände im Recycling-Elastomer sind Spuren des Lösemittels oder Lösemittelgemisches, Kohlenstoffteilchen, Acrylate, Methacrylate, Oxidations- und Alterungsschutzmittel, Wachse und/oder eventuell hochsiedende Öle und vor allem auch Vernetzungsinhibitoren mit insgesamt bis zu ca. 50%, regelmäßig 5 bis 50%, insbesondere 10 bis 30%.

[0029] Das erfindungsgemäße polymermodifizierte Bitumen hat besonders vorteilhafte Eigenschaften, wenn dem Bitumen bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 6 Gew.-%, Recycling-Elastomer bezogen auf die Bitumenmenge zugesetzt worden sind.

[0030] Das erfindungsgemäße Bitumen kann gegebenenfalls neben Recycling-Elastomer auch neu synthetisierten Styrol-Butadien-Rubber und/oder Styrol-Isopren-Rubber, insbesondere Styrol-Butadien, Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Isopren und/oder Styrol-Isopren-Styrol (SIS), enthalten.

[0031] Das erfindungsgemäße Bitumen zeichnet sich auch bei hohen Temperaturen durch eine hohe Lagerstabilität aus, weist keine Entmischungen bei längerer Lagerung auf und die Plastizitätsspanne gegenüber einem vergleichbaren Bitumen ohne Elastomerzusatz ist erhöht. Überraschenderweise stellte sich nicht nur das Einmischen beim vorliegenden Verfahren als erstaunlich einfach heraus, sondern auch die Mischung stellte sich als überraschend lagerstabil heraus. Auch dies könnte daran liegen, dass das Elastomer in dem hier verwendeten Destillationsrückstand bereits in gelöstem Zustand, beispielsweise in dem ebenfalls enthaltenen Wachs und/oder Öl, vorliegt. Es ist dabei weiterhin erstaunlich, dass die zu erwartenden Auswirkungen der „Verunreinigungen“ des Destillationsrückstandes die Eigenschaften des erfindungsgemäßen polymermodifizierten Bitumens nicht nur nicht negativ beeinflussen, sondern sogar zu den genannten vorteilhaften Eigenschaften führen. So ist es erstaunlich, dass die eigentlich plastifizierend wirkenden Öle und/oder Wachse im Recycling-Elastomer keinen wesentlichen negativen Einfluss auf die hervorragenden elastischen Eigenschaften des polymermodifizierten Bitumens haben.

[0032] So besitzt das erfindungsgemäße polymermodifizierte Bitumen eine elastische Rückstellung von mindestens 50%. Auch Werte über 70% können erreicht werden.

[0033] Ein erfindungsgemäß hergestelltes polymermodifiziertes Bitumen, kann zur Herstellung von polymermodifiziertem Asphalt, Dachbahnen oder anderen bitumenhaltigen Bauprodukten verwendet werden.

[0034] Erfindungsgemäß wurden PmB-Bitumina aus dem Recycling-SBR/SIR der Druckplatteneherstellung und Bitumina der Sorten 30/45, 50/70 und 70/100 hergestellt. Das Bitumen wurde jeweils auf 130°C erwärmt und die zähe, pastöse Masse aus Recycling SBS/SIS bei 130°C eine halbe Stunde unter intensivem Rühren eingemischt und homogenisiert. Danach wurde in der Regel die Mischung unter Rühren auf 180°C aufgeheizt und das Vernetzungsmittel zugegeben. Für die elastische Rückstellung (ER) erwies es sich als günstig, wenn die Mischung drei Stunden nach Zugabe des Vernetzungsmittels bei 180°C intensiv gerührt wurde. Danach wurde die Mischung in die vorbereiteten Formen zu Prüfung der ER gegossen und die Prüflinge entsprechend EN 13398 geprüft.

[0035] Die so hergestellten Mischungen waren stabil. Eine Entmischung bei Temperaturen bis 180°C trat auch bei längerer Lagerzeit nicht auf. Die Anforderungen der DIN an die ER der Proben wurde je nach gewähltem Vernetzungsmittel und Zugabemenge des Vernetzungsmittels mit 50% ER bis teilweise über 90% ER erfüllt. Negativs wurden nicht beobachtet.

[0036] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine vorteilhafte Weiterentwicklung der erfindungsgemäßen Bitumina, wobei eine neue Bitumen-Produktklasse erhalten wird, indem man die erfindungsgemäßen mit Recycling-Elastomer versetzten Bitumina zusätzlich mit den in den Patenten DE 100 13 465 C2 und DE 100 13 466 B4 beschriebenen Recyclingwachsen kombiniert. Durch diese Kombination werden die genannten hervorragenden elastischen Eigenschaften bei gleichzeitiger signifikanter Verbesserung der Härte, der Erhöhung des Erweichungspunktes und der Plastizitätsspanne erhalten. Es wird eine Bitumen-Produktklasse zugänglich, die gleichzeitig die elastomeren Eigenschaften mit den thermoplastischen Eigenschaften kombiniert (thermoplastische Elastomere). Eine gleichzeitige Zugabe von Recyclingwachs zu den mit Recycling-Elastomer versetzten erfindungsgemäßen Bitumina ergibt bei einem derartigen Bitumen eine Erhöhung des Erweichungspunktes, eine Verbesserung der Nadelpenetration sowie eine Erweiterung der Plastizitätsspanne. Ein solches Bitumen besitzt bezogen auf die Bitumenmenge zusätzlich zum Recycling-Elastomer vorzugsweise einen Anteil von 1 bis 10, besonders bevorzugt 3 bis 6, Gewichtsprozent eines Polyolefinabbauwachses mit einer mittleren Molmasse oberhalb von 7.500, das beim thermischen Abbau der Polyolefinfraktion von Recyclingkunststoffen unter Sauerstoffausschluss und destillativer Entfernung der dabei entstehenden gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffe mit bis zu 50 Kohlenstoffatomen vom verbleibenden Rückstand und Verminderung des Restaschegehaltes bis auf eine Menge von unter 5 Gewichtsprozent gebildet wird. Die Zusammensetzung bzw. Gewinnung der Polyolefinabbauwachse kann den DE 100 13 465 C2 und DE 100 13 466 B4 entnommen werden, deren Inhalt zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung erklärt wird.

[0037] Bei einer vorteilhaften Ausführungsform weist das Polyolefinabbauwachs eine mittlere Molmasse von über 8.500 auf. Der Restaschegehalt des Polyolefinabbauwachses liegt vorzugsweise unter 2 Gewichtsprozent. Die röntgenographisch ermittelte Kristallinität des Polyolefinabbauwachses liegt vorteilhaft über 50%, vorzugsweise über 55%. Der Erweichungspunkt des Polyolefinabbauwachses liegt bevorzugt oberhalb von 90°C, besonders bevorzugt oberhalb von 98°C.

[0038] Im Folgenden sind einige Ausführungsbeispiele beschrieben:

Beispiel 1:

[0039] Ca. 500 g Bitumen der Sorte 70/100 wurde auf 130°C unter Rühren erhitzt. Nach dem Erreichen der Temperatur wurden 6 Gew.-% Recycling SBR/SIR bezogen auf die Bitumenmenge eingerührt. Die Mischung wurde unter Rühren auf 180°C erhitzt und bei 180°C 30 Minuten gerührt. Danach wurde eine Vernetzerkombination der Mischung bei 180°C zugesetzt.

[0040] Auf 100 Gewichtsteile SBS wurden an Vernetzerbestandteilen zugegeben:

6 Gewichtsteile Zink-2-Mercaptobenzothiazol
 6 Gewichtsteile Tetramethylthiuramdisulfid
 1,5 Gewichtsteile Mahlschwefel
 4,5 Gewichtsteile Stearinsäure

[0041] Danach wurde die Gesamtmischung bei 180°C über 3 Stunden gerührt und danach die Elastische Rückstellung gemäß EN13398 gemessen. Die elastische Rückstellung betrug 71%.

Beispiel 2:

[0042] Der Versuch unter Beispiel 2 wurde analog Beispiel 1 durchgeführt. Ca. 500 g Bitumen der Sorte 70/100 wurde auf 130°C unter Rühren erhitzt. Nach dem Erreichen der Temperatur wurden 3% Recycling SBR/SIR bezogen auf die Bitumenmenge eingerührt. Die Mischung wurde unter Rühren auf 180°C erhitzt und bei 180°C 30 Minuten gerührt. Danach wurde die Vernetzerkombination der Mischung bei 180°C in gleichen Gewichtsteilen wie bei Beispiel 1 aber bezogen auf die reduzierte SBR/SIR Menge zugesetzt.

[0043] Danach wurde die Mischung über 3 Stunden bei 180°C gerührt und danach die elastische Rückstellung gemessen. Sie betrug 52%.

Beispiel 3:

[0044] Der Versuch unter Beispiel 3 wurde analog Beispiel 1 durchgeführt. Die Zugabe von 6 Gew.-% Recycling SBR/SIR erfolgte bei 130°C zu einem Bitumen der Sorte 50/70. Danach wurde die Mischung wie im Beispiel 1 auf 180°C erhitzt und es wurde die gleiche Vernetzerkombination wie im Beispiel 1 bezogen auf 6 Gew.-% SBR/SIR zugegeben. Nach 3 Stunden Rührzeit bei 180°C wurde die elastische Rückstellung mit 70,5% gemessen.

Beispiel 4:

[0045] Der Versuch unter Beispiel 4 wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Die Zugabe von 3 Gew.-% Recycling SBR/SIR erfolgte zu einem Bitumen der Sorte 50/70. Der Versuch wurde mit der gleichen Vernetzerkombination durchgeführt wie in Beispiel 1, aber bezogen auf 3 Gew.-% SBS. Nach dreistündigem Rühren bei 180°C wurde die elastische Rückstellung mit 50% gemessen.

Beispiel 5:

[0046] Ca. 500 g Bitumen der Sorte 30/45 wurden auf 130°C erhitzt und 6 Gew.-% Recycling SBR/SIR unter Rühren hinzugegeben. Die Mischung wurde analog dem Versuch unter Beispiel 1 weiter fortgeführt. Die Mischung wurde auf 180°C erhitzt, die Vernetzerkombination von Versuch Beispiel 1 bezogen auf die SBR/SIR-Einwaage zugegeben und 3 Stunden gerührt. Die Bestimmung der Elastischen Rückstellung ergab 69,5%.

Beispiel 6:

[0047] Ca. 1 kg eines Bitumens der Sorte 70/100 wurde auf 130°C erhitzt und 6 Gew.-% Recycling SBR/SIR bezogen auf Bitumen zugegeben. Die Mischung wurde auf 180°C erhitzt und 30 Minuten gerührt. Danach wurde als Vernetzer 4,95 Teile bezogen auf die SBR/SIR Einwaage ein 40%-igen Pulvers mit der chemischen Zusammensetzung Di(2-tert-butyl-peroxoisopropyl) und 60 Gew.-% Kaolin zugegeben. Die Mischung wurde bei 180°C drei Stunden gerührt. Danach wurde die elastische Rückstellung der Probe mit 60,5% gemessen.

Beispiel 7:

[0048] Ca 2 kg eines Bitumens der Sorte 70/100 wurde auf 130°C erhitzt und 3 Gew.-% Recycling SBR/SIR bezogen auf Bitumen eingerührt. Die Temperatur der Mischung wurde auf 180°C angehoben und die Mischung ca. 340 Minuten gerührt. Danach wurde ein handelsüblicher Vernetzer auf Schwefelbasis mit einer Menge von 0,8 Gew.-% bezogen auf Bitumen der Mischung unter Rühren zugesetzt. Es wurde eine Stunde gerührt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach einer zweiwöchigen Lagerzeit bei Raumtemperatur wurde die Mischung wieder auf 180°C erhitzt und 16 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die elastische Rückstellung wurde mit 96% gemessen.

Beispiel 8:

[0049] Ca. 500 g eines Bitumen der Sorte 70/100 wurde auf 180°C erhitzt. Danach wurden 2 Gew.-% Recycling SIR/SBR bei 180°C eingerührt. Anschließend wurden 2 Gew.-% eines handelsüblichen SBS mittels Zwangseinmischung (Kolloidmühle) hinzugemischt.

[0050] Dabei stellte sich heraus, dass durch die Vormischung mit Recycling SBR/SIR die Handelsware wesentlich leichter in die Bitumenmischung einmischbar war.

[0051] Das Bitumen enthaltend sowohl Recycling SIR/SBR als auch handelsübliches SBS wurden mit der Vernetzerkombination des Versuchs aus Beispiel 1 über 3 h bei 180°C vernetzt. Die elastische Rückstellung betrug 72%.

Beispiel 9:

[0052] Für die Bitumensorte 50/70 (vgl. Beispiele 3 und 5) wurden einige, für Bitumen typische materialspezifische Eigenschaften bestimmt. Hierbei wird das Originalbitumen 50/70 mit dem PmB-Bitumen aus dem Versuch Beispiel 3 (6% Recycling SBR/SIR und Vernetzerkombination) verglichen:

	Erweichungspunkt (°C)	Penetration (1/10 mm)	Brechpunkt nach Fraaß (°C)
Originalbitumen 50/70	49	60	-12
PmB-Bitumen mit Recycling SBR/SIR vernetzt	55	59	-13

Beispiel 10:

[0053] Für die Bitumensorte 30/45 (vgl. Beispiel 5) wurden einige, für Bitumen typische materialspezifische Eigenschaften, wie in Beispiel 8, bestimmt. Hierbei wird das Originalbitumen mit dem PmB-Bitumen aus dem Versuch Beispiel 5 (6% Recycling SBR/SIR und Vernetzerkombination) verglichen:

	Erweichungspunkt (°C)	Penetration (1/10 mm)	Brechpunkt nach Fraaß (°C)
Originalbitumen 30/45	53	45	-9
PmB-Bitumen mit Recycling SBR/SIR vernetzt	57	42	-11

Beispiel 11:

[0054] Eine weitere Bitumen-Produktklasse mit einer Kombination der hervorragenden elastischen Eigenschaften bei gleichzeitiger signifikanter Verbesserung der Härte, der Erhöhung des Erweichungspunktes und der Plastizitätsspanne wird zugänglich, indem man die erfindungsgemäßen Bitumina mit den in den Patenten DE 100 13 465 und DE 100 13 466 beschriebenen Recyclingwachsen kombiniert. Es wird eine Bitumen-Produktklasse zugänglich, die gleichzeitig die elastomeren Eigenschaften mit den thermoplastischen Eigenschaften kombiniert (thermoplastische Elastomere). Eine gleichzeitige Zugabe von 3–6% an Recyclingwachs zu den erfindungsgemäßen Bitumina ergibt bei einem Bitumen der Klasse 30/45 eine Erhöhung des Erweichungspunktes um ca. 7°C, eine Verbesserung der Nadelpenetration um 10 Einheiten und eine Erweiterung der Plastizitätsspanne (Differenz zwischen Erweichungspunkt und Brechpunkt nach Fraaß) von 62 (Bitumen 30/45) auf 71°C (Bitumen 30/45 + Recycl. SBR + Recycl. Wachs):

	Einheit	Bitumen 30/45	Bitumen 30/45 + Recycl. SBR	Bitumen 30/45 + Recycl. SBR + Recycl. Wachs gem. Patente DE 100 13 465/ DE 100 13 466
Erweichungspunkt Ring und Kugel	°C	53	57	60
Nadelpenetration	1/10 mm	45	42	35

Elastische Rückstellung	%	0	65	65
Brechpunkt nach Fraaß	°C	-9	-11	-11

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 2215090 A [[0004](#)]
- EP 0469307 A1 [[0004](#)]
- EP 0075236 A2 [[0004](#)]
- EP 1158364 A2 [[0004](#)]
- DE 19726621 A1 [[0007](#), [0016](#)]
- CN 1528823 A [[0013](#)]
- DE 69200069 T2 [[0013](#)]
- DE 69409313 T2 [[0013](#)]
- EP 0458386 A1 [[0013](#)]
- US 5880185 [[0013](#)]
- US 6117926 [[0013](#)]
- DE 10309494 A1 [[0013](#)]
- DE 10013465 C2 [[0036](#), [0036](#)]
- DE 10013466 B4 [[0036](#), [0036](#)]
- DE 10013465 [[0054](#), [0054](#)]
- DE 10013466 [[0054](#), [0054](#)]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- EN 13398 [[0015](#)]
- EN 13398 [[0034](#)]
- EN13398 [[0041](#)]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von polymermodifiziertem Bitumen, **dadurch gekennzeichnet**, dass
 - Bitumen erwärmt wird,
 - ein Elastomer in das Bitumen eingemischt und homogenisiert wird, wobei das Elastomer jedenfalls anteilig einen bei der Herstellung von Flexodruckplatten anfallenden Destillationsrückstand (Recycling-Elastomer) enthält, und
 - gegebenenfalls ein Vernetzungsmittel zugegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Recycling-Elastomer Styrol-Butadien-Rubber (SBR) und/oder Styrol-Isopren-Rubber (SIR), insbesondere Styrol-Butadien, Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Isopren und/oder Styrol-Isopren-Styrol (SIS), enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Recycling-Elastomer bis zu 95% Styrol-Butadien-Rubber und/oder Styrol-Isopren-Rubber, insbesondere Styrol-Butadien, Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Isopren und/oder Styrol-Isopren-Styrol (SIS), enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass dem Bitumen zusätzlich zum Recycling-Elastomer auch neu synthetisierter Styrol-Butadien-Rubber und/oder Styrol-Isopren-Rubber, insbesondere Styrol-Butadien, Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Isopren und/oder Styrol-Isopren-Styrol (SIS), beigemischt wird, wobei dabei vorzugsweise zunächst das Recycling-Elastomer und anschließend neu synthetisiertes Elastomer eingemischt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Bitumen auf 100 bis 250°C, vorzugsweise 120 bis 200°C, besonders bevorzugt 130°C bis 180°C, erwärmt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass dem Bitumen bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 6 Gew.-%, Recycling-Elastomer bezogen auf die Bitumenmenge zugesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch nach Zugabe des Elastomers und vor Zugabe des Vernetzers weiter erwärmt wird, vorzugsweise von etwa 130°C auf 160 bis 200°C.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer ein
 - Schwefelvernetzer, vorzugsweise eine Mischung aus Zink-2-mercaptobenzothiazol, Tetramethylthiuramdisulfid, Mahlschwefel und Stearinsäure, oder
 - ein Peroxidvernetzer, vorzugsweise eine Mischung aus Di(2-tert-butyl-peroxoisopropyl) und Kaolin, ist.
9. Polymermodifiziertes Bitumen erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Polymermodifiziertes Bitumen, enthaltend Bitumen und ein Elastomer, dadurch gekennzeichnet, dass das Elastomer einen bei der Herstellung von Flexodruckplatten anfallenden Destillationsrückstand (Recycling-Elastomer) enthält.
11. Polymermodifiziertes Bitumen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Recycling-Elastomer Styrol-Butadien-Rubber und/oder Styrol-Isopren-Rubber, insbesondere Styrol-Butadien, Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Isopren und/oder Styrol-Isopren-Styrol (SIS), enthält.
12. Polymermodifiziertes Bitumen nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Recycling-Elastomer bis zu 95% Styrol-Butadien-Rubber und/oder Styrol-Isopren-Rubber, insbesondere Styrol-Butadien, Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Isopren und/oder Styrol-Isopren-Styrol (SIS), enthält.
13. Polymermodifiziertes Bitumen nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Bitumen bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 6 Gew.-%, Recycling-Elastomer bezogen auf die Bitumenmenge enthält.
14. Polymermodifiziertes Bitumen nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Bitumen neben Recycling-Elastomer auch neu synthetisierten Styrol-Butadien-Rubber und/oder Styrol-Isopren-Rubber, insbesondere Styrol-Butadien, Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Isopren und/oder Styrol-Isopren-Styrol (SIS), enthält.

15. Polymermodifiziertes Bitumen nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es auch bei hohen Temperaturen lagerstabil ist und keine Entmischungen bei längerer Lagerung aufweist und die Plastizitätsspanne gegenüber einem Bitumen ohne Elastomerzusatz erhöht ist.

16. Polymermodifiziertes Bitumen nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es eine elastische Rückstellung von mindestens 50% besitzt.

17. Verwendung von polymermodifiziertem Bitumen, gewonnen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, zur Herstellung von polymermodifiziertem Asphalt, Dachbahnen oder anderen bitumenhaltigen Bauprodukten.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen