

Notice

This translation is machine-generated. It cannot be guaranteed that it is intelligible, accurate, complete, reliable or fit for specific purposes. Critical decisions, such as commercially relevant or financial decisions, should not be based on machine-translation output.

DESCRIPTION DE102010052878A1

[0001]

The invention relates to a method for producing a polymer molded part with a polymer matrix formed entirely or predominantly from polylactide, having increased heat resistance compared to pure polylactide. The invention further relates to a polymer molded part produced in particular by means of such a process, having a polymer matrix formed entirely or predominantly of polylactide with increased heat resistance compared to pure polylactide.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polymer-Formteils mit einer gänzlich oder überwiegend aus Polylactid gebildeten Polymermatrix mit einer gegenüber reinem Polylactid erhöhten Wärmeformbeständigkeit. Die Erfindung bezieht sich ferner auf ein insbesondere mittels eines solchen Verfahrens hergestelltes Polymer-Formteil mit einer gänzlich oder überwiegend aus Polylactid gebildeten Polymermatrix mit gegenüber reinem Polylactid erhöhter Wärmeformbeständigkeit.

[0002]

As fossil raw materials, which are primarily used to produce synthetic polymers, become scarcer, there is an increasing need to substitute synthetic polymers with natural polymers based on renewable raw materials.

Im Zuge der Verknappung von fossilen Rohstoffen, wie sie zur Herstellung von synthetischen Polymeren vornehmlich eingesetzt werden, besteht ein zunehmender Bedarf an einer Substitution von synthetischen Polymeren durch natürliche Polymere auf der Basis nachwachsender Rohstoffe.

The latter also have a neutral or at least significantly more favorable carbon dioxide balance and are generally biodegradable or compostable in considerably shorter periods of time.

Letztere weisen zudem eine neutrale oder zumindest deutlich günstigere Kohlendioxidbilanz auf und sind in der Regel in erheblich kürzeren Zeiten biologisch abbaubar bzw. kompostierbar.

[0003]

An example of a natural polymer that is already widely used to substitute synthetic polymers is polylactide (polylactic acid, PLA).

Ein Beispiel für ein natürliches Polymer, welches zur Substitution von synthetischen Polymeren bereits verbreiteten Einsatz findet, stellt Polylactid (Polymilchsäure, PLA) dar.

Polylactide is currently used primarily for the production of films, e.g. B. for agriculture or

for packaging food and hygiene products, textile fibers and more or less dimensionally stable molded parts, e.g. B. in the form of bowls or cups for packaging purposes. Polylactic acid (PLA) exhibits thermoplastic properties and has a glass transition temperature of approximately 50°C to 55°C and a melting point of around 150°C. However, a disadvantage of PLA is its relatively low heat resistance (determined according to HDT/B as per DIN EN ISO 75-1,-2) of only about 50°C.

Polylactid wird gegenwärtig vornehmlich zur Herstellung von Folien, z. B. für die Landwirtschaft oder zur Verpackung von Lebensmitteln und Hygieneartikeln, von Textilfasern sowie von mehr oder minder formstabilen Formteilen, z. B. in Form von Schalen oder Bechern zu Verpackungszwecken eingesetzt. Polylactid weist thermoplastische Eigenschaften auf und besitzt eine Glasübergangstemperatur von etwa 50°C bis 55°C sowie einen Schmelzpunkt im Bereich von etwa 150°C. Ein Nachteil von Polylactid besteht insbesondere in seiner relativ geringen Wärmeformbeständigkeit (ermittelt nach HDT/B gemäß der Norm DIN EN ISO 75-1,-2) von nur etwa 50°C.

[0004]

EP 2 050 788 A1 describes a thermoplastic composition which may contain polylactide and which contains between 0.01 and 10 parts by weight of a crystalline nucleating agent in the form of tris-valinesteramides or tris-leucinesteramides of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid, which is intended to increase the heat resistance.

Die EP 2 050 788 A1 beschreibt eine thermoplastische Zusammensetzung, welche unter anderem Polylactid enthalten kann und welche zwischen 0,01 und 10 Gewichtsteilen eines kristallinen Nukleierungsmittels in Form von Tris-Valinesteramiden oder Tris-Leucinesteramiden von 1,3,5-Benzoltricarbonsäure enthält, wodurch die Wärmeformbeständigkeit erhöht werden soll.

One disadvantage of these nucleating agents is that they are relatively expensive.

Ein Nachteil dieser Nukleierungsmittel besteht insbesondere darin, dass diese relativ teuer sind.

[0005]

The invention is based on the objective of proposing a simple and cost-effective method for producing a polymer molded part with a polymer matrix formed entirely or predominantly from polylactide, which ensures increased heat resistance of the polymer molded part with short processing times.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung eines Polymer-Formteils mit einer gänzlich oder überwiegend aus Polylactid gebildeten Polymermatrix vorzuschlagen, welches bei kurzen Verarbeitungszeiten eine erhöhte Wärmeformbeständigkeit des Polymer-Formteils sicherstellt.

Furthermore, it is directed towards a polymer molded part, in particular produced by means of such a process, with a polymer matrix formed entirely or predominantly from polylactide and possessing increased heat resistance.

Sie ist ferner auf ein insbesondere mittels eines solchen Verfahrens hergestelltes Polymer-Formteil mit einer gänzlich oder überwiegend aus Polylactid gebildeten Polymermatrix mit erhöhter Wärmeformbeständigkeit gerichtet.

[0006]

From a process engineering perspective, this task is solved using a method of the type mentioned above, which comprises the following steps:

In verfahrenstechnischer Hinsicht wird diese Aufgabe mit einem Verfahren der eingangs genannten Art gelöst, welches die folgenden Schritte umfasst:

(a) Plasticizing the polylactide and adding at least one fine-particulate solid from the group of layered silicates and lignin with a melting temperature above that of the polylactide to the plasticized polylactide, or

(a) Plastifizieren des Polylactids und Zusetzen wenigstens eines feinpartikulären Feststoffes aus der Gruppe der Schichtsilikate und Lignin mit einer Schmelztemperatur oberhalb der des Polylactids in das plastifizierte Polylactid, oder

(a) Plasticizing polylactide mixed or premixed with at least one fine-particulate solid from the group of layered silicates and lignin with a melting temperature above that of the polylactide;

(a) Plastifizieren des mit wenigstens einem feinpartikulären Feststoff aus der Gruppe der Schichtsilikate und Lignin mit einer Schmelztemperatur oberhalb der des Polylactids versetzten oder vorgemischten Polylactids;

(b) Dispersing the fine particulate solid into the plasticized polylactide;

(b) Eindispergieren des feinpartikulären Feststoffes in das plastifizierte Polylactid;

(c) Transferring the plasticized polylactide with the fine particulate solid dispersed therein into a molding, calibration or coating tool;

(c) Überführen des plastifizierten Polylactids mit dem dem hierin eindispergierten feinpartikulären Feststoff in ein Form-, Kalibrier- oder Beschichtungswerkzeug;

(d) Solidification of the polylactide with the fine particulate solid dispersed therein, wherein the polylactide is held at a temperature between 70°C and 120°C for at least 2 s, at least in certain areas; and

(d) Erstarren des Polylactids mit dem hierin eindispersierten feinpartikulären Feststoff, wobei das Polylactid zumindest bereichsweise über einen Zeitraum von wenigstens 2 s auf einer Temperatur zwischen 70°C und 120°C gehalten wird; und

(e) Cooling of the polylactide to form the finished polymer molded part.

(e) Abkühlen des Polylactids unter Bildung des fertigen Polymer-Formteils.

[0007]

In a polymer molded part of the type mentioned above, the invention further provides, to solve this problem, that the polymer molded part contains a proportion of at least one fine-particulate solid from the group of layered silicates, in particular talc ($\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, magnesium silicate hydrate), and lignin with a melting temperature above that of polylactide of at least 0.5 wt.%, in particular of at least 1 wt.%, based on the mass of the polymer matrix, and wherein the polymer molded part has at least in some areas a heat deflection temperature of at least 70°C, in particular of at least 80°C.

Bei einem Polymer-Formteil der eingangs genannten Art sieht die Erfindung zur Lösung dieser Aufgabe ferner vor, dass das Polymer-Formteil einen Anteil an wenigstens einem feinpartikulären Feststoff aus der Gruppe der Schichtsilikate, insbesondere Talk ($\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, Magnesiumsilikathydrat), und Lignin mit einer Schmelztemperatur oberhalb der des Polylactids von wenigstens 0,5 Mass.-%, insbesondere von wenigstens 1 Mass.-%, bezogen auf die Masse der Polymermatrix enthält, und wobei das Polymer-Formteil zumindest bereichsweise eine Wärmeformbeständigkeit von wenigstens 70°C, insbesondere von wenigstens 80°C, aufweist.

[0008]

Surprisingly, it was found that even a small proportion of very inexpensive fine-particulate solids in the form of layered silicates and/or lignin leads to a significant increase in the heat deflection temperature (determined according to HDT/B according to the standard DIN EN ISO 75-1,-2) of the produced polymer molded part based on polylactide to up to approximately 90°C to 120°C, provided that the polylactide with the solid dispersed therein is kept at a temperature between 70°C and 120°C for a period of at least approximately 2 s, after which the polylactide can be completely cooled or solidified to form the finished molded part.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass bereits ein geringer Anteil an sehr preiswerten feinpartikulären Feststoffen in Form von Schichtsilikaten und/oder Lignin zu einer erheblichen Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit (ermittelt nach HDT/B gemäß der Norm DIN EN ISO 75-1,-2) des erzeugten Polymer-Formteils auf der Basis von Polylactid auf bis zu etwa 90°C bis 120°C führt, sofern das Polylactid mit dem hierin eindispersierten Feststoff über einen Zeitraum von wenigstens etwa 2 s auf einer Temperatur zwischen 70°C und 120° gehalten wird, wonach das Polylactid unter Bildung des fertigen Formteils vollständig abgekühlt bzw. erstarrt werden kann.

The fine-particulate solid from the aforementioned group of substances therefore serves as a nucleating agent and also ensures a high crystallinity of the polymer matrix, which is suspected to be the cause of the increase in heat resistance (determined according to HDT/B according to the standard DIN EN ISO 75-1,-2) by about 40°C to 70°C.

Der feinpartikuläre Feststoff aus der genannten Stoffgruppe dient folglich als Nukleierungsmittel und sorgt ferner für eine hohe Kristallinität der Polymermatrix, welche als Ursache für die Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit (ermittelt nach HDT/B gemäß der Norm DIN EN ISO 75-1,-2) um etwa 40°C bis 70°C vermutet wird.

The inventive method and the polymer molded part produced thereby require no further nucleating agents or crystal growth accelerators and may preferably have a polymer matrix formed more or less entirely from polylactide or may also contain other polymers, preferably natural ones for the reasons mentioned above, in the form of a polymer blend or a polymer mixture, such as...

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. das hiermit erzeugte Polymer-Formteil kommt dabei gänzlich ohne weitere Nukleierungsmittel oder Kristallwachstumsbeschleuniger aus und kann vorzugsweise eine mehr oder minder gänzlich aus Polylactid gebildete Polymermatrix besitzen oder auch weitere, aus den eingangs genannten Gründen vorzugsweise natürliche, Polymere in Form eines Polymer-Blends bzw. einer Polymermischung enthalten, wie z.

B. Polyhydroxybutyrate (PHB), cellulose acetate and/or propionate, lignin, starch, etc.

B. Polyhydroxybutyrate (PHB), Celluloseacetate und/oder -propionate, Lignin, Stärke etc.

In this context, "polymer matrix predominantly composed of polylactide" means that in the case of such a polymer blend, the proportion of polylactide is greater than that of the other polymer(s) and preferably at least 50 wt.%.

Mit "überwiegend aus Polylactid gebildeter Polymermatrix" ist in diesem Zusammenhang gemeint, dass im Falle eines solchen Polymer-Blends der Anteil an Polylactid größer ist als der des/der übrigen Polymers/Polymere und vorzugsweise wenigstens 50 Mass.-% beträgt.

Of course, the polymer matrix may contain further additives or admixtures, such as dyes, pigments, antioxidants, plasticizers, fillers, (reinforcing) fibers and the like.

Selbstverständlich kann die Polymermatrix gegebenenfalls weitere Additive oder Zusatzstoffe enthalten, wie Farbstoffe, Pigmente, Antioxidantien, Weichmacher, Füllstoffe, (Verstärkungs)fasern und dergleichen.

[0009]

The plasticized polymer matrix of the polylactide can be kept at the specified temperature either completely or at least partially for at least about 2 s, whereby in the latter case only a partial increase in its heat resistance is obtained, which is sufficient in many cases.

Die plastifizierte Polymermatrix des Polylactids kann hierbei entweder gänzlich oder zumindest bereichsweise für wenigstens etwa 2 s auf der genannten Temperatur gehalten werden, wobei im letztgenannten Fall eine nur bereichsweise Erhöhung seiner Wärmeformbeständigkeit erhalten wird, welche in vielen Fällen ausreicht.

Thus, in the case of a relatively compact or voluminous molded part, e.g.

So kann im Falle eines relativ kompakten bzw. voluminösen Formteils z.

B. whose outside undergoes such a temperature treatment, or on a hollow molded part, such as in the form of a cup or a bowl, such a temperature treatment is only carried out on its outside or inside, so that it receives a stabilizing "layer" of heat-resistant polylactide there at higher temperatures (e.g.

B. dessen Außenseite eine solche Temperaturbehandlung erfahren, oder an einem hohlen Formteil, wie beispielsweise in Form eines Bechers oder einer Schale, wird nur an seiner Außen- oder Innenseite eine solche Temperaturbehandlung durchgeführt, so dass es dort eine bei höheren Temperaturen stabilisierende "Schicht" aus wärmeformbeständigem Polylactid erhält (z.

B. where a packaging cup or tray comes into contact with hot contents).

B. dort, wo ein Verpackungsbecher oder eine Verpackungsschale mit einem heißen Füllgut in Kontakt kommt).

The same applies, for example, to the production of films, which can undergo such a temperature treatment entirely or only on one side.

Entsprechendes gilt beispielsweise bei der Herstellung von Folien, welche gänzlich oder auch nur einseitig eine derartige Temperaturbehandlung erfahren können.

[0010]

The temperature treatment can, in principle, be carried out in any known way, such as in a temperature control chamber in which the respective forming, coating or calibration tool is arranged, by exposure to appropriately tempered gases such as air, nitrogen or the like, by irradiation with electromagnetic radiation, etc.

Die Temperaturbehandlung kann grundsätzlich auf beliebige bekannte Weise, wie beispielsweise in einer Temperierkammer, in welcher das jeweilige Form-, Beschichtungs- oder Kalibrierwerkzeug angeordnet wird, durch Beaufschlagung mit entsprechend temperierten Gasen, wie Luft, Stickstoff oder dergleichen, durch Bestrahlen mit elektromagnetischer Strahlung, z.

B. by means of heat radiation in the infrared range, etc.

B. mittels Wärmestrahlung im Infrarotbereich, etc. erfolgen.

According to an advantageous embodiment of the method according to the invention, it can alternatively or additionally be provided that the forming, calibration or coating tool is preheated to a temperature between 70°C and 120°C before transferring the plasticized material and, in particular, is kept at this temperature for a period of at least 2 s, so that at least the areas of the polylactide that come into contact with the tool undergo such a temperature treatment.

Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann alternativ oder zusätzlich vorgesehen sein, dass das Form-, Kalibrier- oder Beschichtungswerkzeug vor dem Überführen des Plastifikates auf eine Temperatur zwischen 70°C und 120°C vorgewärmt und insbesondere über einen Zeitraum von wenigstens 2 s auf dieser Temperatur gehalten wird, so dass zumindest die mit dem Werkzeug in Kontakt tretenden Bereiche des Polylactids eine solche Temperaturbehandlung erfahren.

The tools used can be of virtually any type, including, for example, conventional forming tools with at least one forming chamber formed between an upper and a lower tool, including blow molding tools (see also below), calender-type tools with one or more rollers, etc.

Die jeweils eingesetzten Werkzeuge können wiederum praktisch beliebiger Art sein, wobei beispielhaft herkömmliche Formwerkzeuge mit wenigstens einem zwischen einem Ober- und einem Unterwerkzeug gebildeten Formraum einschließlich Blasformwerkzeuge (siehe hierzu auch weiter unten), kalenderartige Werkzeuge mit einer oder mehreren Walzen, z.

Examples include, for example, the production of plate- or film-shaped molded parts, coating tools for applying a polylactide layer to a substrate, or calibration tools, such as those used in...

B. zur Herstellung von platten- oder folienförmigen Formteilen, Beschichtungswerkzeuge zum Aufbringen einer Polylactidschicht auf einen Träger oder Kalibrierwerkzeuge erwähnt seien, wie sie z.

B. can be located downstream of the nozzle or nozzle assembly of an extruder to produce compact (strands) or hollow (tubes) continuous molded parts with a predetermined profile or also for textiles or other fibers intended for use, which can then be cut to length accordingly.

B. der Düse oder dem Düsenaggregat eines Extruders nachgeordnet sein können, um kompakte (Stränge) oder hohle (Rohre) Endlos-Formteile mit einem vorgegebenen Profil oder auch für Textilien oder anderweitig vorgesehene Fasern zu erzeugen, welche anschließend entsprechend abgelängt werden können.

In all cases, the method according to the invention ensures that, despite the increased tool temperature compared to the prior art, the cycle times are only extended very briefly at most.

In sämtlichen Fällen sorgt das erfindungsgemäßen Verfahren trotz der gegenüber dem Stand der Technik erhöhten Werkzeugtemperatur für eine allenfalls sehr kurze Verlängerung der Zykluszeiten.

[0011]

If a conventional molding tool with a lower tool and an upper tool closing it is used, according to an advantageous embodiment it can further be provided that the upper and lower tools are preheated to a temperature between 70°C and 120°C and held at this temperature for a period of at least 2 s, after which the molding tool is opened and the molded part contained therein is cooled on its exposed surface.

Sofern ein übliches Formwerkzeug mit einem Unterwerkzeug und einem dieses verschließenden Oberwerkzeug eingesetzt wird, kann gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung ferner vorgesehen sein, dass Ober- und Unterwerkzeug auf eine Temperatur zwischen 70°C und 120°C vorgewärmt und über einen Zeitraum von wenigstens 2 s auf dieser Temperatur gehalten werden, wonach das Formwerkzeug geöffnet und das hierin befindliche Formteil an dessen freiliegender Fläche abgekühlt wird.

The latter can be achieved, for example, by applying a flow of – preferably inert – cooling gases.

Letzteres kann beispielsweise durch Anströmen mit – zweckmäßigerweise inerten – Kühlgasen geschehen.

In this way, it is ensured that at least on the surface of the molded part obtained in this way, a higher heat resistance is achieved, whereby the areas inside the molded part can also exhibit a higher heat resistance if cooling is suitable and not too rapid, provided that the cooling is carried out in such a way that a certain retention at a temperature within the aforementioned interval and for at least the aforementioned period is ensured there as well.

Auf diese Weise ist sichergestellt, dass sich zumindest an der Oberfläche des derart erhaltenen Formteils eine höhere Wärmeformbeständigkeit einstellt, wobei die Bereiche im Innern des Formteils bei einer geeigneten, nicht zu schnellen Abkühlung ebenfalls eine höhere Wärmeformbeständigkeit aufweisen können, sofern die Abkühlung derart erfolgt, dass auch dort ein gewisses Verharren auf einer Temperatur in dem vorgenannten Intervall und über mindestens den vorgenannten Zeitraum sichergestellt ist.

As explained in more detail below, it should also be ensured that even hotter areas inside

the molded part do not soften the surface solidified, crystallized layer again and thereby reduce its heat resistance.

Wie weiter unten noch näher erläutert, sollte gleichfalls sichergestellt werden, dass noch heißere Bereich im Innern des Formteils die oberflächig erstarrte, auskristallisierte Schicht nicht wieder erweichen und deren Wärmeformbeständigkeit dadurch wieder herabsetzen.

At the same time, the tool can essentially be operated isothermally in this case, i.e., any cooling and heating times are largely eliminated.

Zugleich kann das Werkzeug in diesem Fall im Wesentlichen isotherm betrieben werden, d. h. es entfallen weitestgehend etwaige Abkühl- und Erwärmungszeiten.

The latter option is of course particularly relevant in the case of the use of calibration or coating tools that come into continuous or semi-continuous contact with the polylactide and keep it at least superficially at the specified temperature for at least the specified period.

Letztere Option besteht selbstverständlich insbesondere auch im Falle des Einsatzes von Kalibrier- oder Beschichtungswerkzeugen, welche kontinuierlich oder semikontinuierlich mit dem Polylactid in Kontakt kommen und dieses dabei zumindest oberflächig zumindest über den genannten Zeitraum auf der genannten Temperatur halten.

[0012]

The temperature control of the respective tools, i.e., the (pre)heating and, if necessary, the subsequent cooling (if the solidification of the polylactide is to take place in the tool), can also be carried out in any known way, such as...

Die Temperierung der jeweiligen Werkzeuge, d. h. das (Vor)heizen sowie gegebenenfalls das anschließende Abkühlen (sofern das Erstarren des Polylactids in dem Werkzeug erfolgen soll) kann gleichfalls auf beliebige bekannte Art geschehen, wie z.

B. inductively, by means of ultrasound or by means of cooling channels provided in the tool, which are supplied with a cooling medium, such as oil, water, etc., whereby "hot" regions between 70°C and 120°C and unheated, "cold" regions can also be formed, provided that the resulting molded part is to have only a locally increased heat resistance.

B. induktiv, mittels Ultraschall oder mittels in dem Werkzeug vorgesehenen Temperierkanälen, welche mit einem Temperiermedium, wie Öl, Wasser etc., beaufschlagt werden, wobei ferner auch "heiße" Regionen zwischen 70°C und 120° und unbeheizte, "kalte" Regionen gebildet werden können, sofern das erhaltene Formteil eine nur bereichsweise erhöhte Wärmeformbeständigkeit besitzen soll.

Furthermore, as already mentioned, a suitably tempered molding tool can be used, for example, to...

Ferner kann, wie bereits erwähnt, ein entsprechend temperiertes Formwerkzeug z.

B. opened and the molded part contained therein at the open side of the molding tool, e.g.

B. geöffnet und das hierin befindliche Formteil an der offenen Seite des Formwerkzeugs, z.

B. by flowing a cooling gas, such as air, nitrogen or the like, while it undergoes the temperature treatment according to the invention on its sides which are still in contact with the molding tool or a mold core located therein.

B. durch Anströmen mit einem Kühlgas, wie Luft, Stickstoff oder dergleichen, gekühlt werden kann, während es an seinen noch mit dem Formwerkzeug oder einem hierin befindlichen Formkern in Kontakt stehenden Seiten die erfindungsgemäße Temperaturbehandlung erfährt.

Especially in the case of relatively compact, thick, or voluminous or thick-walled molded

parts, sufficient cooling should follow the surface heat treatment to prevent the possibly still hot plasticizer inside from (partially) softening or even melting the outer plasticizer, which has undergone heat treatment to increase its heat resistance, and thus destroying the crystalline structure created there, thereby losing its improved heat resistance.

Insbesondere im Falle von relativ kompakten, dicken bzw. voluminösen oder auch dickwandigen Formteilen sollte sich an die oberflächige Temperaturbehandlung eine hinreichende Abkühlung anschließen, welche verhindert, dass das im Innern gegebenenfalls noch heiße Plastifikat das äußere Plastifikat, welches die Temperaturbehandlung zur Erhöhung seiner Wärmeformbeständigkeit erfahren hat, das äußere Plastifikat wieder (teilweise) erweicht oder gar aufschmilzt und die dort erzeugte kristalline Struktur unter Verlust deren verbesserter Wärmeformbeständigkeit wieder zerstört.

[0013]

According to an advantageous embodiment of the inventive process, talc (magnesium silicate hydrate, $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$) can be used as the layered silicate, in particular, wherein alternatively or additionally other layered silicates having SiO_4 units can also be considered, such as kaolinite ($\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$).

Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann als Schichtsilikat insbesondere Talk (Magnesiumsilikathydrat, $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$) eingesetzt werden, wobei alternativ oder zusätzlich auch andere, SiO_4 -Einheiten aufweisende Schichtsilikate in Betracht kommen, wie beispielsweise Kaolinit ($\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$).

[0014]

If particulate lignin is used as an alternative or additionally, it is only necessary to ensure that a type of lignin with a sufficiently high melting point above the melting or the respective selected processing temperature of the polylactide during its plasticization (see also below) is chosen in order to reliably prevent the lignin particles from melting.

Sofern alternativ oder zusätzlich partikelförmiges Lignin eingesetzt wird, ist lediglich dafür Sorge zu tragen, dass eine Ligninart mit einem hinreichend hohen Schmelzpunkt oberhalb der Schmelz- bzw. der jeweils gewählten Verarbeitungstemperatur des Polylactids anlässlich dessen Plastifizierens (siehe hierzu auch weitem unten) ausgewählt wird, um ein Aufschmelzen der Ligninpartikel zuverlässig zu verhindern.

Furthermore, the term "lignin" as used in the present invention refers to both lignin and its derivatives.

Mit "Lignin" im Sinne der vorliegenden Erfindung sind im Übrigen sowohl Lignin als auch dessen Derivate angesprochen.

Such natural raw materials from the group of lignins and their derivatives can exhibit a (still) thermoplastic to rather thermosetting character, whereby in pure form they are relatively difficult to process by thermoplastic processing methods such as extrusion or injection molding due to their predominantly thermosetting character and require the addition of processing aids for this purpose.

Solche natürlichen Rohstoffe aus der Gruppe der Lignine und dessen Derivate können einen (noch) thermoplastischen bis eher duroplastischen Charakter aufweisen, wobei sie sich in reiner Form aufgrund ihres vorwiegend duroplastischen Charakters nur verhältnismäßig schlecht durch thermoplastische Verarbeitungsverfahren, wie Extrudieren oder Spritzgießen, verarbeiten lassen und zu diesem Zweck den Zusatz von Verarbeitungshilfsmitteln erfordern.

Lignins and their derivatives generally exhibit comparatively high strength and stiffness compared to other natural polymers.

Lignine bzw. dessen Derivate weisen dabei im Vergleich mit anderen Naturpolymeren in der Regel eine vergleichsweise hohe Festigkeit und Steifigkeit auf.

Lignin itself is a high-molecular-weight polyphenolic macromolecule that fills the spaces between the cell membranes in woody plants, causing them to become wood, resulting in a mixture of compression-resistant lignin and tensile-resistant cellulose.

Lignin selbst ist ein hochmolekulares polyphenolisches Makromolekül, das in verholzenden Pflanzen die Räume zwischen den Zellmembranen ausfüllt und zu Holz werden lässt, wobei ein Mischkörper aus druckfestem Lignin und zugfester Cellulose entsteht.

Lignin is produced in large quantities as a by-product of pulp production and is therefore available in large quantities.

Lignin fällt in großen Mengen als Nebenprodukt bei der Zellstoffgewinnung an und ist somit in großen Mengen verfügbar.

[0015]

During the pulping of wood, liginosulfonic acids are formed as a component of the sulfite liquors, in which the liginosulfonic acids are dissolved as phenolates ("alkali lignin").

Hierbei entstehen beim Aufschluß von Holz Ligninsulfonsäuren als Bestandteil der Sulfitablaugen, in welchen die Ligninsulfonsäuren als Phenolate ("Alkalilignin") gelöst sind.

Lignonic acid can be precipitated by treatment with sulfuric acid and carbon dioxide.

Durch Behandlung mit Schwefelsäure und Kohlendioxid kann die Ligninsäure ausgefällt werden.

[0016]

In a further advantageous embodiment, it can be provided that the fine-particulate solid from the group of layered silicates and lignin (derivatives) has a particle size between about 0.5 μm and about 50 μm , in particular between about 0.5 μm and about 10 μm , e.g.

In weiterhin vorteilhafter Ausgestaltung kann vorgesehen sein, dass der feinpartikuläre Feststoff aus der Gruppe der Schichtsilikate und Lignin(derivate) mit einer Partikelgröße zwischen etwa 0,5 μm und etwa 50 μm , insbesondere zwischen etwa 0,5 μm und etwa 10 μm , z.

B. between about 0.5 μm and about 5 μm .

B. zwischen etwa 0,5 μm und etwa 5 μm , eingesetzt wird.

In this way, not only is a particularly effective increase in the heat resistance of the polylactide achieved, but it also enables – if desired – the production of transparent polymer molded parts, whereby the transparency is practically unaffected by the small particle size of the fine particles.

Auf diese Weise ist nicht nur eine besonders wirksame Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit des Polylactids gegeben, sondern ermöglicht dies – sofern gewünscht – auch die Herstellung von transparenten Polymer-Formteilen, wobei die Transparenz durch die geringe Partikelgröße der Feinpartikel praktisch nicht beeinträchtigt wird.

[0017]

The fine particulate solid can preferably be composed of at least about 0.5 wt%, in particular at least about 1 wt%, for example between about 0.5 wt% and about 15 wt%, preferably between about 1 wt% and about 10 wt% or e.g.

Der feinpartikuläre Feststoff kann in bevorzugter Ausführung mit einem Anteil von wenigstens etwa 0,5 Mass.-%, insbesondere von wenigstens etwa 1 Mass.-%, beispielsweise zwischen etwa 0,5 Mass.-% und etwa 15 Mass.-%, vorzugsweise zwischen etwa 1 Mass.-% und etwa 10 Mass.-% oder z.

B. only between about 1% by mass and about 5% by mass, based on the mass of the polymer matrix.

B. auch nur zwischen etwa 1 Mass.-% und etwa 5 Mass.-%, bezogen auf die Masse der Polymermatrix zugesetzt werden.

Furthermore, significantly higher proportions of the fine-particulate solid are conceivable if desired, although this does not result in a further increase in the heat resistance of the polymer molded part, nor in even faster solidification or curing, or shorter cycle times.

Überdies sind – sofern gewünscht – auch deutlich höhere Anteile an dem feinpartikulären Feststoff denkbar, wobei dies jedoch weder mit einer weiteren Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit des Polymer-Formteils noch mit einer noch schnelleren Erstarrung oder Aushärtung bzw. kürzeren Zykluszeiten einhergeht.

[0018]

To ensure a particularly high heat resistance (determined according to HDT/B as per DIN EN ISO 75-1,-2) of approximately 100°C or more, an advantageous embodiment may further provide that

Um für eine besonders hohe Wärmeformbeständigkeit (ermittelt nach HDT/B gemäß der Norm DIN EN ISO 75-1,-2) von etwa 100°C oder mehr zu sorgen, kann gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung ferner vorgesehen sein, dass

– L-Polylactide; and/or

– L-Polylactid; und/oder

– Mixtures of L-polylactide and D-polylactide, in particular with a D-polylactide content of at most approximately 10 wt%; and/or

– Mischungen aus L-Polylactid und D-Polylactid, insbesondere mit einem Anteil von D-Polylactid von höchstens etwa 10 Mass.-%; und/oder

– LD-polylactide, in particular with a D-lactide content of at most about 10 wt%,

– LD-Polylactid, insbesondere mit einem Anteil von D-Lactid von höchstens etwa 10 Mass.-%, is/will be used.

eingesetzt wird/werden.

However, it should be noted that the use of D-polylactide or LD-polylactide is also possible in principle.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass grundsätzlich auch ein Einsatz von D-Polylactid oder LD-Polylactid bzw.

Mixtures of D-polylactide and L-polylactide with high proportions of D-lactide or L-polylactide.

Mischungen aus D-Polylactid und L-Polylactid mit hohen Anteilen an D-Lactid bzw.

D-Polylactide is possible, whereby a heat resistance in the range of about 90°C (determined according to HDT/B according to the standard DIN EN ISO 75-1,-2) or more can be obtained.

D-Polylactid möglich ist, wobei eine Wärmeformbeständigkeit im Bereich von etwa 90°C (ermittelt nach HDT/B gemäß der Norm DIN EN ISO 75-1,-2) oder mehr erhalten werden kann.

[0019]

With regard to a polymer molded part according to the invention, it can therefore preferably be provided that the fine-particulate solid has a particle size between about 0.5 μm and about 50 μm , in particular between about 0.5 μm and about 10 μm , e.g.

Was ein erfindungsgemäßes Polymer-Formteil betrifft, so kann folglich vorzugsweise vorgesehen sein, dass der feinpartikuläre Feststoff eine Partikelgröße zwischen etwa 0,5 μm und etwa 50 μm , insbesondere zwischen etwa 0,5 μm und etwa 10 μm , z.

B. between approximately 0.5 μm and approximately 5 μm .

B. zwischen etwa 0,5 μm und etwa 5 μm , aufweist.

Furthermore, it can preferably be provided that the polymer matrix of the polymer molded part

Ferner kann vorzugsweise vorgesehen sein, dass die Polymermatrix des Polymer-Formteils

– L-Polylactide; and/or

– L-Polylactid; und/oder

– Mixtures of L-polylactide and D-polylactide, in particular with a D-polylactide content of at most approximately 10 wt%; and/or

– Mischungen aus L-Polylactid und D-Polylactid, insbesondere mit einem Anteil von D-Polylactid von höchstens etwa 10 Mass.-%; und/oder

– LD-polylactide, in particular with a D-lactide content of at most about 10 wt%,

– LD-Polylactid, insbesondere mit einem Anteil von D-Lactid von höchstens etwa 10 Mass.-%, contains or consists entirely of this.

enthält oder gänzlich hieraus besteht.

[0020]

To ensure the most homogeneous and uniform distribution possible of the fine particulate solid in the plasticized polymer matrix, the fine particulate solid can preferably be dispersed into the plasticized polymer matrix in an extruder and distributed there as uniformly as possible, whereby the temperature of the polymer matrix is in particular between about 160° C and about 250°C, preferably between about 170°C and about 240°C, e.g.

Um für eine möglichst homogene und gleichmäßige Verteilung des feinpartikulären Feststoffes in der plastifizierten Polymermatrix zu sorgen, kann der feinpartikuläre Feststoff vorzugsweise in einem Extruder in die plastifizierte Polymermatrix eindispersiert und dort möglichst gleichmäßig verteilt werden, wobei die Temperatur der Polymermatrix insbesondere zwischen etwa 160°C und etwa 250°C, vorzugsweise zwischen etwa 170°C und etwa 240°C, z.

B. between approximately 180°C and approximately 230°C.

B. zwischen etwa 180°C und etwa 230°C, beträgt.

Within the aforementioned temperature range, the polylactide possesses, on the one hand, a sufficiently low viscosity suitable for dispersing the finely particulated solid, while on the other hand, thermal damage to the polylactide is reliably avoided.

Das Polylactid besitzt in dem genannten Temperaturbereich einerseits eine hinreichend geringe, zum Eindispersieren des feinpartikulären Feststoffes geeignete Viskosität, während andererseits thermische Schädigungen des Polylactids zuverlässig vermieden werden.

If lignin (derivatives) is/are used as a fine-particulate solid, the latter must consequently have a correspondingly higher melting point in order not to be melted together with the polylactide.

Sofern als feinpartikulärer Feststoff (auch) Lignin(derivate) eingesetzt wird/werden, müssen letztere folglich einen entsprechend höheren Schmelzpunkt besitzen, um nicht gemeinsam mit dem Polylactid aufgeschmolzen zu werden.

[0021]

According to a preferred embodiment of the method according to the invention, it can further be provided that the polylactide with the fine particulate solid dispersed therein, after being transferred in its still plasticized state into the molding, calibration or coating tool, is heated at least in certain areas for a period of at least 2 s to a temperature between about 80°C and about 110°C, in particular between about 85°C and about 100°C, e.g.

Gemäß einer bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann darüber hinaus vorgesehen sein, dass das Polylactid mit dem hierin eindispersierten feinpartikulären Feststoff nach seinem Überführen im noch plastifizierten Zustand in das Form-, Kalibrier- oder Beschichtungswerkzeug zumindest bereichsweise über einen Zeitraum von wenigstens 2 s auf eine Temperatur zwischen etwa 80°C und etwa 110°C, insbesondere zwischen etwa 85°C und etwa 100°C, z.

B. in the range of about 85°C to about 95°C, after which it can be cooled to form the finished molded part while the polymer matrix solidifies.

B. im Bereich von etwa 85°C bis etwa 95°C, gehalten wird, wonach es unter Erstarrung der Polymermatrix zu dem fertigen Formteil abgekühlt werden kann.

The aforementioned temperature range has proven advantageous not only with regard to very short cycle times required for solidification, i.e., practically no longer than usual, but also, in particular, with regard to a very effective increase in the heat resistance of polylactide.

Der genannte Temperaturbereich hat sich hierbei nicht nur hinsichtlich sehr kurzer, d. h. praktisch nicht längerer als üblicher, zur Erstarrung benötigter Zykluszeiten, sondern insbesondere auch im Hinblick auf eine sehr wirksame Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit von Polylactid als zweckmäßig erwiesen.

The same applies to preheating or...

Entsprechendes gilt für die Vorwärm- bzw.

Holding temperature of a respective tool, provided that it is used – as described above – for temperature control of the polylactide.

Haltetemperatur eines jeweiligen Werkzeugs, sofern dieses – wie oben bereits beschrieben – zur Temperierung des Polylactids verwendet wird.

[0022]

In this context, it has also proven advantageous if the polylactide is applied at least in certain areas for a period of time between approximately 2 s and approximately 60 s, in particular between approximately 5 s and approximately 40 s, or even e.g.

In diesem Zusammenhang hat es sich überdies als vorteilhaft erwiesen, wenn das Polylactid zumindest bereichsweise über einen Zeitraum zwischen etwa 2 s und etwa 60 s, insbesondere zwischen etwa 5 s und etwa 40 s, oder auch z.

B. between about 5°s and about 30 s, at a temperature between 70°C and 120°C.

B. zwischen etwa 5°s und etwa 30 s, auf einer Temperatur zwischen 70°C und 120°C gehalten wird.

The required temperature maintenance or

Die erforderlichen Temperaturhalte- bzw.

Solidification times also depend on the thickness of the polymer molded part to be produced. For relatively thick, large, or voluminous molded parts, the mold should be kept at the specified temperature for a longer period, or the molded part should be cooled accordingly afterward. This ensures that solidification occurs even in the interior of the molded part or in areas located at a distance from the heated areas of the molded part.

Erstarrungszeiten richten sich hierbei auch nach der Dicke des zu erzeugenden Polymer-Formteils, wobei das Formwerkzeug bei relativ dicken bzw. großformatigen oder voluminösen Formteilen über einen längeren Zeitraum auf der genannten Temperatur gehalten werden oder das Formteil hernach entsprechend abgekühlt sollte, so dass einerseits auch im Innern des Formteils bzw. in Bereichen, welche mit Abstand von den temperierten Bereichen des Formteils, z.

B. of walls or rollers/rollers of a molding, coating or calibration tool, are arranged to ensure the desired high heat resistance and, on the other hand, to prevent the still hot plastic inside the molded part from softening or even melting its edge areas.

B. von Wandungen oder Walzen/Rollen eines Form-, Beschichtungs- oder Kalibrierwerkzeugs, angeordnet sind, für die gewünscht hohe Wärmeformbeständigkeit gesorgt wird und andererseits das noch heiße Plastifikat im Innern des Formteils dessen randseitigen Bereiche nicht wieder zum Erweichen oder gar Schmelzen bringt.

[0023]

In particular, for relatively thick or voluminous polymer molded parts, it can also be provided that the polylactide, after holding its temperature between 70°C and 120°C, is cooled to a temperature of at most about 60°C, preferably at most about 50°C, (e.g.

Insbesondere bei relativ dicken bzw. voluminösen Polymer-Formteilen kann darüber hinaus vorgesehen sein, dass das Polylactid nach Halten seiner Temperatur zwischen 70°C und 120°C auf eine Temperatur von höchstens etwa 60°C, vorzugsweise auf höchstens etwa 50°C, (z.

B. by appropriate temperature control of the molding, coating or calibration tool) is cooled so that – after the polymer matrix has solidified at the edges at the temperatures mentioned – the polymer matrix in the interior also solidifies at such temperatures and the edge areas do not melt again, after which the finished polymer molded part can be removed from the tool.

B. durch entsprechende Temperierung des Form-, Beschichtungs- oder Kalibrierwerkzeugs) abgekühlt wird, so dass – nachdem eine randseitige Erstarrung der Polymermatrix bei den genannten Temperaturen stattgefunden hat – auch die Polymermatrix im Innern eine

Erstarrung bei solchen Temperaturen erfährt und die randseitigen Bereiche nicht wieder aufschmelzen, wonach das fertige Polymer-Formteil dem Werkzeug entnommen werden kann.

[0024]

The inventive method enables not only the production of compact or – if a suitable blowing agent is used – foamed molded parts, but also the production of blow-molded parts by using a blow molding tool to produce a hollow polymer molded part.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht neben der Herstellung von kompakten oder – sofern ein geeignetes Treibmittel eingesetzt wird – geschäumten Formteilen auch die Herstellung von Blasformteilen, indem ein Blasformwerkzeug zur Herstellung eines hohlen Polymer-Formteils verwendet wird.

In this case, it may be advantageous if the gas introduced into the cavity of the molded part is also preheated to a temperature between 70°C and 120°C, in particular between about 80°C and about 110°C, preferably between about 85°C and about 100°C, and this temperature is also maintained for a period of at least 2 s, so that the polymer matrix is brought to the aforementioned solidification temperature practically over its entire surface.

In diesem Fall kann es von Vorteil sein, wenn das in den Hohlraum des Formlings eingebrachte Gas ebenfalls auf eine Temperatur zwischen 70°C und 120°C, insbesondere zwischen etwa 80°C und etwa 110°C, vorzugsweise zwischen etwa 85°C und etwa 100°C, vorgewärmt und diese Temperatur insbesondere ebenfalls über einen Zeitraum von wenigstens 2 s gehalten wird, so dass die Polymermatrix praktisch über ihre gesamte Oberfläche auf die vorgenannte Erstarrungstemperatur gebracht wird.

The gas can again be heated in the conventional way, e.g.

Die Erwärmung des Gases kann hierbei wiederum auf herkömmliche Weise, z.

B. convective, or also through compression heat resulting from appropriate compression.

B. konvektiv, oder auch durch infolge entsprechender Kompression entstehende Kompressionswärme erfolgen.

[0025]

The polymer molded parts according to the invention are therefore at least predominantly, preferably entirely, made from natural or renewable raw materials, are harmless to health and exhibit at least in some areas a heat resistance which opens them up to use in the form of practically any structural and technical parts or in the form of consumer goods including toys.

Die erfindungsgemäßen Polymer-Formteile sind folglich zumindest überwiegend, vorzugsweise gänzlich, aus natürlichen bzw. nachwachsenden Rohstoffen gebildet, gesundheitlich unbedenklich und weisen zumindest bereichsweise eine Wärmeformbeständigkeit auf, welche ihnen einen Einsatz in Form von praktisch beliebigen konstruktiven und technischen Teilen oder in Form von Gebrauchsgegenständen einschließlich Spielzeug erschließt.

[0026]

The invention is explained in more detail below using an exemplary embodiment.

Nachstehend ist die Erfindung exemplarisch anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Example implementation:

Ausführungsbeispiel:

[0027]

Polylactide granules (type "PLA3251", NatureWorks LLC) are plasticized in an extruder at about 190°C and mixed with 5 wt% particulate talc (based on the mass of the polylactide) with an average particle size of about 5 µm.

Polylactidgranulat (Typ "PLA3251", NatureWorks LLC) wird in einem Extruder bei etwa 190°C plastifiziert und mit 5 Mass.-% partikelförmigem Talk (bezogen auf die Masse des Polylactids) mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 5 µm versetzt.

If desired, further additives, such as in particular dyes, plasticizers, fillers or reinforcing materials or fibers, etc., can be added.

Sofern gewünscht, können weitere Zusatzstoffe, wie insbesondere Färbemittel, Weichmacher, Füll- oder Verstärkungsstoffe bzw. -fasern etc., zugegeben werden.

The mixture is homogenized in the extruder while maintaining a temperature of approximately 190°C for a period of about 1 to 3 minutes.

Die Mischung wird in dem Extruder unter Aufrechterhaltung von etwa 190°C über einen Zeitraum von etwa 1 bis 3 min homogenisiert.

[0028]

To produce a polymer molded part, for example in the form of a figure used as a children's toy, a suitable molding tool is preheated to about 90°C, after which the polylactide plastic containing fine particulate talc is injected into the closed molding tool.

Zur Herstellung eines Polymer-Formteils, beispielsweise in Form einer als Kinderspielzeug dienenden Figur, wird ein entsprechendes Formwerkzeug auf etwa 90°C vorgewärmt, wonach das mit dem feinpartikulären Talk versetzte Polylactid-Plastifikat in das geschlossene Formwerkzeug injiziert wird.

The mold is held at 90°C for a period of about 10 seconds to crystallize the polylactide.

Das Formwerkzeug wird über einen Zeitraum von etwa 10 s auf 90°C gehalten, um das Polylactid auszukristallisieren.

The mold is then opened and the finished polymer molded part is removed, possibly depending on its size or...

Sodann wird das Formwerkzeug geöffnet und das fertige Polymer-Formteil entnommen, wobei es gegebenenfalls je nach Größe bzw.

The volume of the molded part can be cooled beforehand to a temperature below 90°C in order to crystallize completely, i.e., also in the interior.

Volumen des Formteils zuvor auf eine Temperatur kleiner 90°C abgekühlt werden kann, um es gänzlich, d. h. auch im Innern, auszukristallisieren.

[0029]

The resulting molded part consists entirely of renewable raw materials and minerals and has a heat deflection stability of approximately 100°C (determined according to HDT/B according to the standard DIN EN ISO 75-1,-2).

Das auf diese Weise erhaltene Formteil besteht gänzlich aus nachwachsenden Rohstoffen und Mineralien und besitzt eine Wärmeformstabilität von etwa 100°C (ermittelt nach HDT/B gemäß der Norm DIN EN ISO 75-1,-2).

QUOTES INCLUDED IN THE DESCRIPTION

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

[0030]

This list of documents submitted by the applicant was generated automatically and is included solely for the reader's convenience.

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen.

The list is not part of the German patent law.

Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw.

Utility model application.

Gebrauchsmusteranmeldung.

The DPMA accepts no liability whatsoever for any errors or omissions.

Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Cited patent literature

Zitierte Patentliteratur

[0031]

EP 2050788 A1

EP 2050788 A1

Cited non-patent literature

Zitierte Nicht-Patentliteratur

[0032]

DIN EN ISO 75-1,-2

DIN EN ISO 75-1,-2

DIN EN ISO 75-1,-2

DIN EN ISO 75-1,-2

DIN EN ISO 75-1,-2

DIN EN ISO 75-1,-2

DIN EN ISO 75-1,-2

DIN EN ISO 75-1,-2

DIN EN ISO 75-1,-2

DIN EN ISO 75-1,-2

DIN EN ISO 75-1,-2

DIN EN ISO 75-1,-2