



(10) **DE 10 2010 052 878 A1** 2012.06.06

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 052 878.1**

(22) Anmeldetag: **01.12.2010**

(43) Offenlegungstag: **06.06.2012**

(51) Int Cl.: **C08L 67/04** (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 7/26 (2006.01)

C08L 97/00 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

B29C 43/02 (2006.01)

B29C 47/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

**TECNARO Gesellschaft zur industriellen
Anwendung nachwachsender Rohstoffe mbH,
74360, Ilsfeld, DE**

(72) Erfinder:

**Nägele, Helmut, 74336, Brackenheim, DE; Pfitzer,
Jürgen, 71717, Beilstein, DE; Ziegler, Lars,
74074, Heilbronn, DE; Porter, Benjamin, 74072,
Heilbronn, DE**

(74) Vertreter:

LICHTI Patentanwälte, 76227, Karlsruhe, DE

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

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Polymer-Formteilen auf der Basis von Polylactid mit erhöhter
Wärmeformbeständigkeit und solchermaßen hergestelltes Polymer-Formteil**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polymer-Formteils mit einer ganzlich oder überwiegend aus Polylactid gebildeten Polymermatrix mit einer gegenüber reinem Polylactid erhöhten Wärmeformbeständigkeit sowie ein solchermaßen hergestelltes Polymer-Formteil. Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die folgenden Schritte:

(a₁) Plastifizieren des Polylactids und Zusetzen wenigstens eines feinkulären Feststoffes aus der Gruppe der Schichtsilikate und Lignin mit einer Schmelztemperatur oberhalb der des Polylactids in das plastifizierte Polylactid, oder

(a₂) Plastifizieren des mit wenigstens einem feinkulären Feststoff aus der Gruppe der Schichtsilikate und Lignin mit einer Schmelztemperatur oberhalb der des Polylactids versetzten oder vorgemischten Polylactids;

(b) Eindispersieren des feinkulären Feststoffes in das plastifizierte Polylactid;

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

(d) Erstarren des Polylactids mit dem hierin eindispersierten feinkulären 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) Abkühlen des Polylactids unter Bildung des fertigen Polymer-Formteils.

(19)



Deutsches
Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2010 052 878 A1** 2012.06.06

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

DE	694 20 691	T2
EP	1 484 356	A1
EP	2 298 836	A1

Beschreibung

[0001] 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] 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. 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] Ein Beispiel für ein natürliches Polymer, welches zur Substitution von synthetischen Polymeren bereits verbreiteten Einsatz findet, stellt Polylactid (Polymilchsäure, PLA) dar. 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 indes 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] 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. Ein Nachteil dieser Nukleierungsmittel besteht insbesondere darin, dass diese relativ teuer sind.

[0005] 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. 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] In verfahrenstechnischer Hinsicht wird diese Aufgabe mit einem Verfahren der eingangs genannten Art gelöst, welches die folgenden Schritte umfasst:

- (a₁) Plastifizieren des Polylactids und Zusetzen wenigstens eines feinkörnigen Feststoffes aus der Gruppe der Schichtsilikate und Lignin mit einer Schmelztemperatur oberhalb der des Polylactids in das plastifizierte Polylactid, oder
- (a₂) Plastifizieren des mit wenigstens einem feinkörnigen Feststoff aus der Gruppe der Schichtsilikate und Lignin mit einer Schmelztemperatur oberhalb der des Polylactids versetzten oder vorgemischten Polylactids;
- (b) Eindispersieren des feinkörnigen Feststoffes in das plastifizierte Polylactid;
- (c) Überführen des plastifizierten Polylactids mit dem dem hierin eindispersierten feinkörnigen Feststoff in ein Form-, Kalibrier- oder Beschichtungswerkzeug;
- (d) Erstarren des Polylactids mit dem hierin eindispersierten feinkörnigen 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) Abkühlen des Polylactids unter Bildung des fertigen Polymer-Formteils.

[0007] 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 feinkörnigen 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] Überraschenderweise wurde gefunden, dass bereits ein geringer Anteil an sehr preiswerten feinkörnigen 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°C gehalten wird, wonach das Polylactid unter Bildung des ferti-

gen Formteils vollständig abgekühlt bzw. erstarrt werden kann. Der feinkpartikuläre 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. 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), Celluloseacetate und/oder -propionate, Lignin, Stärke etc. 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. Selbstverständlich kann die Polymermatrix gegebenenfalls weitere Additive oder Zusatzstoffe enthalten, wie Farbstoffe, Pigmente, Antioxidantien, Weichmacher, Füllstoffe, (Verstärkungs)faser und dergleichen.

[0009] 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. So kann im Falle eines relativ kompakten bzw. voluminösen Formteils z. 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. dort, wo ein Verpackungsbecher oder eine Verpackungsschale mit einem heißen Füllgut in Kontakt kommt). Entsprechendes gilt beispielsweise bei der Herstellung von Folien, welche gänzlich oder auch nur einseitig eine derartige Temperaturbehandlung erfahren können.

[0010] 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. mittels Wärmestrahlung im Infrarotbereich, etc. erfolgen. 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. 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. B. zur Herstellung von platten- oder folienförmigen Formteilen, Beschichtungswerkzeuge zum Aufbringen einer Polylactidschicht auf einen Träger oder Kalibrierwerkzeuge erwähnt seien, wie sie z. 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 sämtlichen Fällen sorgt das erfindungsgemäße Verfahren trotz der gegenüber dem Stand der Technik erhöhten Werkzeugtemperatur für eine allenfalls sehr kurze Verlängerung der Zykluszeiten.

[0011] 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. Letzteres kann beispielsweise durch Anströmen mit – zweckmäßigerweise inerten – Kühlgasen geschehen. 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. Wie weiter unten noch näher erläutert, sollte gleichfalls sichergestellt werden, dass noch heißere Bereich im Innern des Formteils die oberflächlich erstarrte, auskristallisierte Schicht nicht wieder erweichen und deren Wärmeformbeständigkeit dadurch wieder herabsetzen. Zugleich kann das Werkzeug in diesem Fall im Wesentlichen isotherm betrieben werden, d. h.

es entfallen weitestgehend etwaige Abkühl- und Erwärmungszeiten. 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 oberflächlich zumindest über den genannten Zeitraum auf der genannten Temperatur halten.

[0012] 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. 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. Ferner kann, wie bereits erwähnt, ein entsprechend temperiertes Formwerkzeug z. B. geöffnet und das hierin befindliche Formteil an der offenen Seite des Formwerkzeugs, z. 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. 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] 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] 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 weiter unten) ausgewählt wird, um ein Aufschmelzen der Ligninpartikel zuverlässig zu verhindern. Mit "Lignin" im Sinne der vorliegenden Er-

findung sind im Übrigen sowohl Lignin als auch dessen Derivate angesprochen. 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. Lignine bzw. dessen Derivate weisen dabei im Vergleich mit anderen Naturpolymeren in der Regel eine vergleichsweise hohe Festigkeit und Steifigkeit auf. 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 fällt in großen Mengen als Nebenprodukt bei der Zellstoffgewinnung an und ist somit in großen Mengen verfügbar.

[0015] Hierbei entstehen beim Aufschluß von Holz Ligninsulfonsäuren als Bestandteil der Sulfitablauge, in welchen die Ligninsulfonsäuren als Phenolate ("Alkalilignin") gelöst sind. Durch Behandlung mit Schwefelsäure und Kohlendioxid kann die Ligninsäure ausgefällt werden.

[0016] 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. zwischen etwa 0,5 µm und etwa 5 µm, eingesetzt wird. 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] 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. auch nur zwischen etwa 1 Mass.-% und etwa 5 Mass.-%, bezogen auf die Masse der Polymermatrix zugesetzt werden. 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] 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-Polylactid; und/oder
- Mischungen aus L-Polylactid und D-Polylactid, insbesondere mit einem Anteil von D-Polylactid von höchstens etwa 10 Mass.-%; und/oder
- LD-Polylactid, insbesondere mit einem Anteil von D-Lactid von höchstens etwa 10 Mass.-%,

eingesetzt wird/werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass grundsätzlich auch ein Einsatz von D-Polylactid oder LD-Polylactid bzw. Mischungen aus D-Polylactid und L-Polylactid mit hohen Anteilen an D-Lactid bzw. 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] 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. zwischen etwa 0,5 µm und etwa 5 µm, aufweist. Ferner kann vorzugsweise vorgesehen sein, dass die Polymermatrix des Polymer-Formteils

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

enthält oder gänzlich hieraus besteht.

[0020] 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. zwischen etwa 180°C und etwa 230°C, beträgt. 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. 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] 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. 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. 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. Entsprechendes gilt für die Vorwärm- bzw. Haltetemperatur eines jeweiligen Werkzeugs, sofern dieses – wie oben bereits beschrieben – zur Temperierung des Polylactids verwendet wird.

[0022] 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. zwischen etwa 5 s und etwa 30 s, auf einer Temperatur zwischen 70°C und 120°C gehalten wird. Die erforderlichen Temperaturhalte- bzw. 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. von Wandungen oder Walzen/Rollen eines Form-, Beschichtungs- oder Kalibrierwerkzeugs, angeordnet sind, für die gewünschte 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] 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. 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] 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 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. Die Erwärmung des Gases kann hierbei wiederum auf herkömmliche Weise, z. B. konvektiv, oder auch durch infolge entsprechender Kompression entstehende Kompressionswärme erfolgen.

[0025] 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] Nachstehend ist die Erfindung exemplarisch anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Ausführungsbeispiel:

[0027] 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. Sofern gewünscht, können weitere Zusatzstoffe, wie insbesondere Färbemittel, Weichmacher, Füll- oder Verstärkungsstoffe bzw. -fasern etc., zugegeben werden. Die Mischung wird in dem Extruder unter Aufrechterhaltung von etwa 190°C über einen Zeitraum von etwa 1 bis 3 min homogenisiert.

[0028] 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. Das Formwerkzeug wird über einen Zeitraum

von etwa 10 s auf 90°C gehalten, um das Polylactid auszukristallisieren. Sodann wird das Formwerkzeug geöffnet und das fertige Polymer-Formteil entnommen, wobei es gegebenenfalls je nach Größe bzw. Volumen des Formteils zuvor auf eine Temperatur kleiner 90°C abgekühlt werden kann, um es gänzlich, d. h. auch im Innern, auszukristallisieren.

[0029] 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).

ZITATE ENTHALTEN 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

- EP 2050788 A1 [0004]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN EN ISO 75-1,-2 [0003]
- DIN EN ISO 75-1,-2 [0008]
- DIN EN ISO 75-1,-2 [0008]
- DIN EN ISO 75-1,-2 [0018]
- DIN EN ISO 75-1,-2 [0018]
- DIN EN ISO 75-1,-2 [0029]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polymer-Formteils mit einer gänzlich oder überwiegend aus Polylactid gebildeten Polymermatrix mit einer gegenüber reinem Polylactid erhöhten Wärmeformbeständigkeit, umfassend die folgenden Schritte:

(a₁) Plastifizieren des Polylactids und Zusetzen wenigstens eines feinkörnigen Feststoffes aus der Gruppe der Schichtsilikate und Lignin mit einer Schmelztemperatur oberhalb der des Polylactids, in das plastifizierte Polylactid, oder

(a₂) Plastifizieren des mit wenigstens einem feinkörnigen Feststoff aus der Gruppe der Schichtsilikate und Lignin mit einer Schmelztemperatur oberhalb der des Polylactids versetzten oder vorgemischten Polylactids;

(b) Eindispersieren des feinkörnigen Feststoffes in das plastifizierte Polylactid;

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

(d) Erstarren des Polylactids mit dem hierin eindispersierten feinkörnigen 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) Abkühlen des Polylactids unter Bildung des fertigen Polymer-Formteils.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, 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.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Formwerkzeug mit einem Unter- und einem Oberwerkzeug verwendet wird, wobei 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.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Schichtsilikat Talk (Magnesiumsilikathydrat, $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$) eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der feinkörnige Feststoff mit einer Partikelgröße zwischen 0,5 µm und 50 µm, insbesondere zwischen 0,5 µm und 10 µm, eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der feinkörnige Fest-

stoff mit einem Anteil von wenigstens 0,5 Mass.-%, insbesondere von wenigstens 1 Mass.-%, bezogen auf die Masse der Polymermatrix zugesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass

– L-Polylactid; und/oder

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

– LD-Polylactid, insbesondere mit einem Anteil von D-Lactid von höchstens 10 Mass.-%, eingesetzt wird/werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der feinkörnige Feststoff in einem Extruder in die plastifizierte Polymermatrix eindispersiert wird, wobei die Temperatur der Polymermatrix insbesondere zwischen 160°C und 250°C beträgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Polylactid zumindest bereichsweise über einen Zeitraum von wenigstens 2 s auf einer Temperatur zwischen 80°C und 110°C, insbesondere zwischen 85°C und 100°C, gehalten wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Polylactid zumindest bereichsweise über einen Zeitraum zwischen 2 s und 60 s, insbesondere zwischen 5 s und 40 s, auf einer Temperatur zwischen 70°C und 120°C gehalten wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polylactid nach Halten seiner Temperatur zwischen 70°C und 120°C unter Bildung des fertigen Polymer-Formteils auf eine Temperatur von höchstens 60°C, insbesondere von höchstens 50°C, abgekühlt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein Blasformwerkzeug zur Herstellung eines hohlen Polymer-Formteils verwendet wird, wobei das in den Hohlraum des Formlings eingebrachte Gas ebenfalls auf eine Temperatur zwischen 70°C und 120°C, insbesondere zwischen 80°C und 110°C, vorzugsweise zwischen 85°C und 100°C, vorgewärmt und diese Temperatur insbesondere ebenfalls über einen Zeitraum von wenigstens 2 s gehalten wird.

13. Polymer-Formteil mit einer gänzlich oder überwiegend aus Polylactid gebildeten Polymermatrix mit gegenüber reinem Polylactid erhöhten Wärmeformbeständigkeit, wobei das Polymer-Formteil einen Anteil an wenigstens einem feinkörnigen Feststoff aus der Gruppe der Schichtsilikate, insbesondere Talk (Magnesiumsilikathydrat, $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$),

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.

14. Polymer-Formteil nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der feinpartikuläre Feststoff eine Partikelgröße zwischen 0,5 µm und 50 µm, insbesondere zwischen 0,5 µm und 10 µm, aufweist.

15. Polymer-Formteil nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermatrix

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

16. Polymer-Formteil nach einem der Ansprüche 13 bis 15 in Form von konstruktiven und technischen Teilen oder in Form Gebrauchsgegenständen einschließlich Spielzeug.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen