

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 WO2012110237A1

[0001]

Plasticizable plastic material based on the natural polymers polylactide and/or lignin

Plastifizierbarer Kunststoff-Werkstoff auf der Basis der Naturpolymere Polylactid und/oder Lignin

[0002]

The invention relates to a plasticizable plastic material which contains a proportion of at

least one natural polymer from the group consisting of polylactide and lignin including mixtures and/or derivatives thereof, a polymer molded part made of such a plastic material and a method for its production.

Die Erfindung betrifft einen plastifizierbaren Kunststoffwerkstoff, welcher einen Anteil an wenigstens einem natürlichen Polymer aus der Gruppe Polylactid und Lignin einschließlich deren Mischungen und/oder Derivaten enthält, ein Polymer-Formteil aus einem solchen Kunststoff-Werkstoff sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

[0003]

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.

[0004]

Thermoplastics make up the largest share of synthetic plastics.

Den größten Anteil innerhalb der synthetischen Kunststoffe haben die Thermoplaste.

These are converted into a plastic state on thermoplastic processing machines, such as extruders, injection molding machines or hot forming presses, under the influence of energy in the form of heat and/or friction, and formed into the desired molded part in dies or tools.

Diese werden auf thermoplastischen Verarbeitungsmaschinen, wie insbesondere Extrudern, Spritzgießmaschinen oder Warmformpressen, unter Energieeinwirkung in Form von Wärme und/oder Friktion in einen plastischen Zustand überführt und in Matrizen oder Werkzeugen zum gewünschten Formteil geformt.

If it were possible to generate a material that is exclusively derived from rapidly renewable raw materials and can also be processed on conventional thermoplastic processing machines, the result would be a significantly more favorable balance from both an ecological and economic point of view.

Gelänge es nun, einen Werkstoff zu generieren, der ausschließlich aus schnell nachwachsenden Rohstoffen gewonnen und außerdem auf herkömmlichen thermoplastischen Verarbeitungsmaschinen zu verarbeiten ist, ergäbe sich eine in ökologischer und ökonomischer Hinsicht wesentlich günstigere Bilanz.

[0005]

CONFIRMATION COPY

BESTÄTIGUNGSKOPIE

A number of materials are known from nature that would be suitable for such applications. This includes, on the one hand, lignins or their derivatives, which, however, in pure form are relatively difficult to process by extrusion and practically impossible to process by injection molding, and therefore require the addition of processing aids. On the other hand, the aforementioned lignins are characterized by significantly better material properties compared to other natural polymers, such as comparatively high strength, stiffness, impact resistance and high resistance to UV radiation. Furthermore, lignin materials are suitable insulating materials for heat and sound insulation. Lignin is a high-molecular-weight polyphenolic macromolecule that fills the spaces between cell membranes in woody plants, causing them to become wood, resulting in a mixture of compression-resistant lignin and tensile-resistant cellulose. Lignin is produced in large quantities as a by-product of pulp production and is therefore available in large quantities.

Aus der Natur sind eine Reihe von Werkstoffen bekannt, die für solche Anwendungen geeignet wären. Hierzu gehören einerseits Lignine bzw. deren Derivate, welche sich jedoch in reiner Form nur verhältnismäßig schlecht durch Extrudieren und praktisch gar nicht durch Spritzgießen verarbeiten lassen und zu diesem Zweck den Zusatz von Verarbeitungshilfsmitteln erfordern. Andererseits zeichnen sich die genannten Lignine durch im Vergleich mit anderen Naturpolymeren merklich bessere Werkstoffeigenschaften aus, wie eine vergleichsweise hohe Festigkeit, Steifigkeit, Schlagzähigkeit sowie eine hohe Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung. Weiterhin sind Ligninwerkstoffe geeignete Dämmittel zur Wärme- und Schallisolierung. Lignin 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.

During the pulping of wood, lignosulfonic acids are formed as a component of the sulfite liquors, in which the lignosulfonic acids are dissolved as phenolates ("alkali lignin"). Lignonic acid can be precipitated by treatment with sulfuric acid and carbon dioxide. Examples of thermoplastically processable lignin derivatives can be found, for example, in WO 2010 /081775 AI.

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

Durch Behandlung mit Schwefelsäure und Kohlendioxid kann die Ligninsäure ausgefällt werden. Beispiele von thermoplastisch verarbeitbaren Ligninderivaten sind beispielsweise der WO 2010/ 081775 AI zu entnehmen.

[0006]

The same applies to another natural polymer, namely polylactide (polylactic acid, PLA) and its derivatives, which is already widely used to substitute synthetic polymers.

Ähnliches gilt für ein weiteres natürliches Polymer, nämlich für Polylactid (Polymilchsäure, PLA) und dessen Derivate, welches zur Substitution von synthetischen Polymeren bereits verbreiteten Einsatz findet.

Polylactide is currently used primarily for the production of films, e.g. For example, 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. Polylactide exhibits thermoplastic properties and has a glass transition temperature of approximately 50°C to 55°C and a melting point in the region of approximately 150°C. Polylactides are obtained, in particular, by ionic polymerization of lactide, a ring-shaped compound of two lactic acid molecules, whereby a ring-opening polymerization takes place at temperatures between approximately 140°C and approximately 180°C in the presence of a catalyst, for example, tin oxide, according to the following reaction equation:

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. Polylactide sind insbesondere durch ionische Polymerisation von Lactid, einem ringförmigen Zusammenschluss von zwei Milchsäuremolekülen, erhältlich, wobei bei Temperaturen zwischen etwa 140°C und etwa

180°C in Gegenwart eines Katalysators, beispielsweise Zinnoxid, eine Ringöffnungspolymerisation gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung stattfindet:

[0007]

[0008]

However, polylactides also have a disadvantage in that, although they have a comparatively high stiffness with an elastic modulus of greater than 3000 N/mm², they, like lignin, have only low impact strength, so that polylactides are only of limited use due to their associated brittleness.

Indes besteht auch ein Nachteil von Polylactiden darin, dass sie zwar eine vergleichsweise hohe Steifigkeit mit einem Elastizitätsmodul von größer 3000 N/mm² aufweisen, jedoch ebenso wie Lignin eine nur geringe Schlagzähigkeit besitzen, so dass Polylactide aufgrund ihrer hiermit verbundenen Sprödigkeit nur beschränkt einsetzbar sind.

To counter this, polyester materials are currently used, but these are relatively expensive and, in particular, not of biological origin, so that the proportion of synthetic components increases with increasing addition.

Um dem zu begegnen, werden gegenwärtig einerseits Polyesterwerkstoffe eingesetzt, welche jedoch relativ teuer und insbesondere nicht biologischen Ursprungs sind, so dass der Anteil an synthetischen Bestandteilen mit zunehmendem Zusatz ansteigt.

On the other hand, conventional plasticizers are used, such as alkyl phthalates and bisphenol-A.

Andererseits finden herkömmlich Weichmacher Verwendung, wie beispielsweise Alkylphthalate, Bisphenol-A,

[0009]

Alkyl phosphates or triphenylphosphine oxide, which are also of synthetic origin and in particular from

Alkylphosphate oder Triphenylphosphinoxid, welche jedoch ebenfalls synthetischen Ursprungs sind und insbesondere aus

can diffuse out of the polylactide, which poses a potential health hazard. Furthermore, polylactide has a relatively low heat resistance (determined according to HDT/B according to the standard DIN EN ISO 75- 1,-2) of about 50°C.

dem Polylactid heraus diffundieren können, was ein gesundheitliches Gefährdungspotenzial darstellt. Darüber hinaus weist Polylactid eine nur relativ geringe Wärmeformbeständigkeit (ermittelt nach HDT/B gemäß der Norm DIN EN ISO 75- 1,-2) von etwa 50°C auf.

[0010]

The invention is based on the objective of further developing a plastic material and a polymer molded part of the type mentioned above in a simple and cost-effective manner in such a way that it can be given improved material properties, such as increased impact strength, while at least largely avoiding the aforementioned disadvantages.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Kunststoffwerkstoff sowie ein hieraus erzeugtes Polymer-Formteil der eingangs genannten Art auf einfache und kostengünstige Weise dahingehend weiterzubilden, dass ihm unter zumindest weitestgehender Vermeidung der vorgenannten Nachteile verbesserte Werkstoffeigenschaften, wie insbesondere eine erhöhte Schlagzähigkeit, verliehen werden können.

It is also directed towards a process for manufacturing such a plastic material.

Sie ist ferner auf ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Kunststoff-Werkstoffes gerichtet.

[0011]

This problem is solved according to the invention in a plastic material and in a polymer molded part of the type mentioned above made therefrom by the fact that the plastic material further contains a proportion of at least one polyamide based on dimer fatty acid.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einem Kunststoffwerkstoff sowie bei einem hieraus gefertigten Polymerformteil der eingangs genannten Art dadurch gelöst, dass der Kunststoff-Werkstoff ferner einen Anteil an wenigstens einem Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure enthält.

[0012]

From a process engineering perspective, this problem is solved in a process for producing such a plastic material by combining at least one natural polymer from the group consisting of polylactide and lignin, including their mixtures and/or derivatives, and at least one polyamide based on dimer fatty acid, optionally with the addition of at least one further component from the group consisting of

In verfahrenstechnischer Hinsicht wird diese Aufgabe bei einem Verfahren zu Herstellung eines solchen Kunststoffwerkstoffes dadurch gelöst, dass wenigstens ein natürliches Polymer aus der Gruppe Polylactid und Lignin einschließlich deren Mischungen und/oder Derivaten und wenigstens ein Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure, gegebenenfalls unter Zusetzen wenigstens einer weiteren Komponente aus der Gruppe der

[0013]

- fine particulate solids;

- feinpartikulären Feststoffen;

[0014]

- especially natural reinforcing fibers;

- insbesondere natürlichen Verstärkungsfasern;

[0015]

- Plasticizers; and

- Weichmacher; und

- further additives

- weiteren Additiven

[0016]

It is plasticized and homogenized, after which it is cooled, in particular granulated.

plastifiziert und homogenisiert wird, wonach es abgekühlt wird, wobei es insbesondere granuliert wird.

Surprisingly, it was found that the proportion of at least one polyamide based on dimer fatty acid added to the natural polymer(s) based on polylactide and/or lignin according to the invention is able to significantly increase the impact strength of the natural polymer, whereby the impact strength as well as the stiffness or the modulus of elasticity of the plastic material can be adjusted over a wide range by appropriate mixing ratios of the natural polymer based on polylactide and/or lignin with the polyamide based on dimer fatty acid.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass der dem/den natürlichen Polymer (en) auf der Basis von Polylactid und/oder Lignin erfindungsgemäß zugesetzte Anteil an wenigstens einem Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure die Schlagzähigkeit des natürlichen Polymers in erheblichem Maße zu erhöhen vermag, wobei sich die Schlagzähigkeit sowie auch die Steifigkeit bzw. der Elastizitätsmodul des Kunststoffwerkstoffes durch

entsprechende Mischungsverhältnisse des natürlichen Polymers auf der Basis von Polylactid und/oder Lignin mit dem Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure in weiten Bereichen einstellen lässt.

The high strength of polylactide, lignin or their mixtures and derivatives is only negligibly impaired, so that it is possible to utilize the favorable material properties of the aforementioned natural polymers, but in particular to significantly reduce their brittleness, which is often detrimental both for processing and for molded parts produced from them, for which relatively small amounts of the polyamide added according to the invention based on dimer fatty acid are effective.

Dabei wird die hohe Festigkeit von Polylactid, Lignin bzw. deren Mischungen und Derivaten in allenfalls vernachlässigbarer Weise beeinträchtigt, so dass es gelingt, die insoweit günstigen Werkstoffeigenschaften der genannten natürlichen Polymere zu nutzen, aber insbesondere ihre sowohl für die Verarbeitung als auch für hieraus hergestellte Formteile oft nachteilige Sprödigkeit erheblich zu vermindern, wofür bereits relativ geringe Mengen an dem erfindungsgemäß zugesetzten Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure wirksam sind.

The following table shows, as examples, the material properties of two polylactides (trade name "INGEO™ PLA 4032" and "...").

In der nachfolgenden Tabelle sind in diesem Zusammenhang exemplarisch die Werkstoffeigenschaften einerseits von zwei Polylactiden (Handelsname "INGEO™ PLA 4032" bzw.

"INGEO™ PLA 3251" from the manufacturer NatureWorks LLC), on the other hand, from polymer blends of identical polylactides with 10 mass - I (based on the entire polymer blend) of polyamides based on dimer fatty acid (trade name "Macromelt 2344" or

"INGEO™ PLA 3251" des Herstellers NatureWorks LLC) , andererseits von PolymerBlends der identischen Polylactide mit jeweils 10 Mass. -I (bezogen auf den gesamten Polymer-Blend) an Polyamiden auf der Basis von Dimerfettsäure (Handelsname "Macromelt 2344" bzw.

"Macromelt 6769" from manufacturer Henkel KGaA) summarized: Material Charpy, Tensile

Strength Elongation Elongation Fracture 23°C X Modulus of elasticity stress strain strain [kJ/m²] [MPa] [MPa] ρ [%]

"Macromelt 6769" des Herstellers Henkel KGaA) zusammengefasst : WERKSTOFF Charpy, Zug StreckStreckBruch23°C X E-Modul spannung dehnung dehnung [kJ/m²] [MPa] [MPa] ρ [%]

[0017]

"PLA 4032" 51 .92 1951 64.35 3.88 13,94

"PLA 4032" 51 ,92 1951 64,35 3,88 13,94

[0018]

+10% "Macromelt 2344"

+ 10% "Macromelt 2344"

[0019]

pure "PLA 4032" (reference) 18.41 2724 72.92 2.96 3,69

reines "PLA 4032" (Referenz) 18,41 2724 72,92 2,96 3,69

[0020]

"PLA 3251" 28.07 2027 61 .64 3.51 5,6

"PLA 3251" 28,07 2027 61 ,64 3,51 5,6

[0021]

+10% "Macromelt 6769"

+ 10% "Macromelt 6769"

[0022]

pure "PLA 3251" (reference) 14.06 2939 68.91 2.59 2,7

reines "PLA 3251" (Referenz) 14,06 2939 68,91 2,59 2,7

[0023]

The table above clearly shows that even a 10% proportion of the polyamide based on dimer fatty acid leads to an increase in the impact strength of the brittle polylactide to more than double (on the one hand from 18.41 kJ/m² to 51.92 kJ/m², on the other hand from 14.06 kJ/m² to 28.07 kJ/m²), whereby the elongation at break even triples (on the one hand from 3.69% to 13.94%, on the other hand from 2.7% to 5.6%).

Aus vorstehender Tabelle wird deutlich, dass bereits ein 10%-iger Anteil an dem Polyamid auf Basis von Dimerfettsäure zu einer Erhöhung der Schlagzähigkeit des spröden Polylactides auf mehr als das Doppelte führt (einerseits von 18,41 kJ/m² auf 51,92 kJ/m², andererseits von 14,06 kJ/m² auf 28,07 kJ/m²), wobei sich die Bruchdehnung gar etwa verdreifacht (einerseits von 3,69% auf 13,94%, andererseits von 2,7% auf 5,6%).

The strength, however, remains almost unchanged (see in particular the tensile stresses of pure polylactide of 72.92 MPa or 1.5 MPa).

Die Festigkeit bleibt indes nahezu unverändert (vgl. insbesondere die Streckspannungen des reinen Polylactides von 72,92 MPa bzw.

68,91 MPa compared to 64.35 MPa or

68,91 MPa gegenüber 64,35 MPa bzw.

61,64 MPa of the PLA/PA blend).

61,64 MPa des PLA-/PA-Blends).

It is assumed that the polyamide based on dimer fatty acid, which is practically miscible and highly compatible with polylactide and/or lignin, gives the plastic material according to the invention excellent impact strength combined with high strength because the polyamides based on dimer fatty acid have the ability to form hydrogen bonds between the amide

nitrogen and the amide oxygen via the amide hydrogen atom, with the NH group providing protons

Es wird vermutet, dass das im Übrigen mit Polylactid und/oder Lignin praktisch unbegrenzt mischbare und höchst kompatible Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure dem erfindungsgemäßen Kunststoff-Werkstoff dadurch eine einwandfreie Schlagzähigkeit bei zugleich hoher Festigkeit verleiht, weil die Polyamide auf der Basis von Dimerfettsäure die Fähigkeit besitzen, zwischen dem Amid-Stickstoff und dem Amid-Sauerstoff durch das Amid-Wasserstoffatom Wasserstoffbrücken auszubilden, wobei die NH-Gruppe Protonen

The donor acts, while the CO group acts as a proton acceptor.

donator wirkt, während die CO-Gruppe als Protonenakzeptor wirkt.

These hydrogen bonds ensure cohesion of the adjacent chains of polylactide, lignin and/or their derivatives, which in turn are linked to their oxygen groups (=O) or

Diese Wasserstoffbrücken sichern einen Zusammenhalt der benachbarten Ketten aus Polylactid, Lignin und/oder deren Derivate, welche ihrerseits an ihren Sauerstoffgruppen (=O) bzw.

Hydroxyl groups (-OH) are able to form hydrogen bonds. A blend formed in this way is therefore able to withstand strong stretching processes while maintaining high strength, primarily due to the natural polymer component according to the invention. Furthermore, it is assumed that the increase in impact strength is also caused, among other things, by the relatively complex and predominantly amorphous structure of the polyamides based on dimer fatty acids, whose amidated dimer fatty acid units are branched (see below) and consequently less crystalline and compact than usual synthetic polyamides, such as polyamide-6, and especially than lignin and/or polylactide.

Hydroxylgruppen (-OH) Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen vermögen. Ein solchermaßen gebildeter Blend vermag folglich starke Streckvorgänge bei gleichwohl hoher, vornehmlich durch die erfindungsgemäße Naturpolymerkomponente bedingte Festigkeit zu erleiden. Darüber hinaus wird vermutet, dass die Erhöhung der Schlagzähigkeit unter

anderem auch durch die relativ komplexe und überwiegend amorphe Struktur der Polyamide auf der Basis von Dimerfettsäuren verursacht wird, deren amidisierten Dimerfettsäureeinheiten verzweigt (siehe hierzu weiter unten) und folglich weniger kristallin und kompakt sind als übliche synthetische Polyamide, wie beispielsweise Polyamid-6, und insbesondere als Lignin und/oder Polylactid.

[0024]

Such polyamides based on dimer fatty acids are known as such and are currently used primarily as hot melt adhesives.

Derartige Polyamide auf der Basis von Dimerfettsäure sind als solche bekannt und finden gegenwärtig vornehmlich als Schmelzkleber Verwendung.

Furthermore, DE 41 21 111 AI describes a plastic material and a process for its production, which contains thermomechanically broken-down starch mixed with water and synthetic polymer compounds from the group of polyesters and/or polyethers, whereby dimer fatty acid polymers can be used, among other things. However, such a composition is only conditionally suitable for the production of stable molded parts, since starch has a comparatively high water absorption capacity, even leading to swelling behavior, which results in losses of strength and processing problems that cannot be compensated for by the addition of synthetic polymers, especially since a Satisfactory incorporation of the synthetic polymers into the starch requires the additional use of water.

Darüber hinaus beschreibt die DE 41 21 111 AI einen Kunststoff-Werkstoff sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung, welche thermomechanisch aufgeschlossene Stärke mit hierin eingemischtem Wasser sowie synthetischen Polymerverbindungen aus der Gruppe der Polyester und/oder Polyether enthält, wobei unter anderem Dimerfettsäure-Polymere zum Einsatz gelangen können. Indes eignet sich eine solche Zusammensetzung allenfalls bedingt zur Herstellung stabiler Formteile, da Stärke ein vergleichsweise hohes Wasseraufnahmevermögen bis hin zu einem Quellverhalten besitzt, wodurch sich Festigkeitsverluste und Verarbeitungsprobleme ergeben, die durch den Zusatz synthetischer

Polymere nicht kompensierbar sind, zumal eine zu friedensstellende Einmischung der synthetischen Polymere in die Stärke den zusätzlichen Einsatz von Wasser erfordert.

[0025]

As explained in detail below, the polyamides provided according to the invention can be based on

Wie weiter unten im Einzelnen erläutert, lassen sich die erfindungsgemäß vorgesehenen Polyamide auf der Basis von

[0026]

Dimer fatty acids can be obtained largely from natural raw materials, so that the plastic material according to the invention can be obtained essentially entirely or at least largely from renewable raw materials.

Dimerfettsäure weitgehend aus natürlichen Rohstoffen gewinnen, so dass der erfindungsgemäße Kunststoff-Werkstoff im Wesentlichen gänzlich oder zumindest größtenteils aus nachwachsenden Rohstoffen erhalten werden kann.

The plastic material according to the invention is just as biodegradable as the natural polymers polylactide, lignin or their derivatives and/or mixtures used.

Dabei ist der erfindungsgemäße Kunststoff-Werkstoff ebenso biologisch abbaubar wie die verwendeten Naturpolymere Polylactid, Lignin bzw. deren Derivate und/oder Mischungen bzw.

Blends themselves.

Blends selbst.

[0027]

Furthermore, additional synergies were found that make polyamides based on dimer fatty acids appear to be an excellent addition to the aforementioned natural polymers, namely polylactides and lignins.

Darüber hinaus wurden weitere Synergien gefunden, welche Polyamide auf der Basis von Dimerfettsäuren als hervorragenden Zusatz zu den genannten natürlichen Polymeren, nämlich Polylactide und Lignine, erscheinen lassen.

The polyamides mentioned are particularly plasticizable and consequently thermoplastically processable, which enables them to produce the plastic material according to the invention by means of joint extrusion with the natural polymers mentioned. Furthermore, most representatives of such polyamides have a melting range that lies below the decomposition temperature of lignin and polylactide, whereby their relatively low viscosity in the molten state ensures very good dispersibility in the melt of the natural polymer matrix and the viscosity of corresponding polymer mixtures made from the aforementioned natural polymers and such polyamides can be reduced overall. Nevertheless, the material properties of polylactide, lignin, their derivatives and mixtures are not negatively affected by the addition of polyamides based on dimer fatty acids. This is how it works at For example, the reduced viscosity of a melt made from the rather viscous natural polymers polylactide or lignin with the polyamides based on dimer fatty acid is associated with an improvement in flowability or with an increase in the melt flow index ¹ (FI), which enables the production of very thin-walled components (for example by injection molding, such as thin-wall injection molding).

So sind die genannten Polyamide insbesondere plastifizierbar und folglich thermoplastisch verarbeitbar, was ihnen die Herstellung des erfindungsgemäßen Kunststoff-Werkstoffes mittels gemeinsamen Extrudierens mit den genannten Naturpolymeren ermöglicht. Die meisten Vertreter derartiger Polyamide besitzen überdies einen Schmelzbereich, welcher unterhalb der Zersetzungstemperatur von Lignin und Polylactid liegt, wobei ihre relativ geringe Viskosität im geschmolzenen Zustand für eine sehr gute Dispergierbarkeit in die Schmelze der natürlichen Polymermatrix sorgt und die Viskosität entsprechender Polymermischungen aus den genannten natürlichen Polymeren und derartigen Polyamiden insgesamt abgesenkt werden kann. Gleichwohl werden die Werkstoffeigenschaften von Polylactid, Lignin, deren Derivaten und Mischungen durch den Zusatz der Polyamide auf der Basis von Dimerfettsäure nicht negativ beeinträchtigt. So geht bei spielsweise auch die verminderte Viskosität einer Schmelze aus den recht zähflüssigen Naturpolymeren Polylactid oder Lignin mit den Polyamiden auf der Basis von Dimerfettsäure mit einer Verbesserung der Fließfähigkeit bzw. mit einer Erhöhung des Melt-Flow-Index ¹ (FI) einher, was die Fertigung von auch sehr dünnwandigen Bauteilen (beispielsweise durch Spritzgießen, wie Dünnwand-Spritzguss) ermöglicht.

Furthermore, the polarity of polyamides based on dimer fatty acids makes them perfectly compatible with natural polymers and miscible in practically any mass ratio.

Die Polarität der Polyamide auf der Basis von Dimerfettsäuren machen sie ferner einwandfrei mit den natürlichen Polymeren verträglich und in praktisch beliebigen Massenverhältnissen mischbar.

[0028]

Another advantage of polyamides based on dimer fatty acids as mixing partners of polylactide, lignin, their derivatives and mixtures is that the former have a low water absorption capacity compared to other polyamides, thus reducing the general susceptibility of natural polymers to hydrolysis.

Ein weiterer Vorteil der Polyamide auf der Basis von Dimerfettsäuren als Mischungspartner von Polylactid, Lignin, deren Derivaten und Mischungen besteht darin, dass erstere im Vergleich zu anderen Polyamiden ein nur geringes Wasseraufnahmevermögen besitzen, so dass eine gewisse Hydrolyseanfälligkeit von Naturpolymeren im Allgemeinen herabgesetzt wird.

Furthermore, the very low thermal creep tendency of dimer fatty acid-based polyamides has a synergistic effect with reinforcing additives, such as... B. Natural fibers, positively affect the heat resistance of polylactide, whereby this can be increased from about 50°C (for pure polylactide) to temperatures up to above 100°C.

Die sehr geringe Temperaturkriechneigung der Dimerfettsäure-basierten Polyamide wirkt sich überdies synergistisch mit Verstärkungsadditiven, wie z. B. Naturfasern, positiv auf die Wärmeformbeständigkeit von Polylactid aus, wobei diese von etwa 50°C (bei reinem Polylactid) auf Temperaturen bis oberhalb 100°C erhöht werden kann.

[0029]

A further advantage of polyamides based on dimer fatty acids as mixing partners of polylactide, lignin, their derivatives and mixtures is that the barrier properties of the aforementioned natural polymers, such as in particular pure polylactide, which has very low barrier properties, especially against water vapor or oxygen, can be increased to such an extent that the plastic material according to the invention can be produced

Ein weiterer Vorteil der Polyamide auf der Basis von Dimerfettsäure als Mischungspartner von Polylactid, Lignin, deren Derivate und Mischungen besteht darin, dass die Barriereigenschaften der genannten Naturpolymere, wie insbesondere von reinem Polylactid, welches nur sehr geringe Barriereigenschaften insbesondere gegenüber Wasserdampf oder Sauerstoff aufweist, in einem solchen Maße erhöht werden können, dass aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff-Werkstoff

Manufactured packaging materials can be used for the essentially gas-tight packaging of food or other goods, which must meet high hygiene requirements.

gefertigte Verpackungsmaterialien zur im Wesentlichen gasdichten Verpackung von Lebensmitteln oder anderen Gütern verwendet werden können, welche hohen Anforderungen an die Hygiene genügen müssen.

[0030]

As already indicated, according to an advantageous embodiment of the plastic material according to the invention, it can be provided that it is in the form of a polymer blend, i.e. the polylactide and/or lignin or their

Wie bereits angedeutet, kann gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Kunststoff-Werkstoffes vorgesehen sein, dass er in Form eines Polymer-Blends vorliegt, d.h. das Polylactid und/oder Lignin bzw. deren

[0031]

Blends and/or derivatives and the polyamide based on dimer fatty acid form a pure polymer mixture without being covalently bonded to each other.

Blends und/oder Derivate und das Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure bilden eine reine Polymermischung, ohne kovalent aneinander gebunden zu sein.

Alternatively, it is of course conceivable that, particularly in the case of the production of a polymer molded part from the plastic material according to the invention, the polyamide

component is cross-linked to each other and/or to the natural polymer (component), which can be done, for example, by prior addition of suitable cross-linking agents, which can be subsequently, e.g.,

Alternativ ist es selbstverständlich denkbar, dass insbesondere im Falle der Herstellung eines Polymer-Formteils aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff-Werkstoff der Polyamidanteil untereinander und/oder mit dem natürlichen Polymer (teil) vernetzt wird, was beispielsweise durch vorherigen Zusatz geeigneter Vernetzungsmittel geschehen kann, welche nachträglich, z.

B. can be activated by means of electromagnetic radiation.

B. mittels elektromagnetischer Strahlung, aktiviert werden können.

[0032]

As already mentioned, the mixing ratio of polylactide and/or lignin or their blends and/or derivatives with the polyamide based on dimer fatty acids can be selected in practically any proportion, with advantageous proportions of polyamide based on dimer fatty acids in the plastic material being, for example, between 5 wt.% and 80 wt.%, in particular between 10 wt.% and 65 wt.%, preferably between 20 wt.% and

Wie ebenfalls bereits erwähnt, kann das Mischungsverhältnis von Polylactid und/oder Lignin bzw. deren Blends und/oder Derivate mit dem Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure in praktisch beliebigen Anteilen gewählt werden, wobei vorteilhafte Anteile an Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure des Kunststoff-Werkstoffes beispielsweise zwischen 5 Mass.-% und 80 Mass.-%, insbesondere zwischen 10 Mass.-% und 65 Mass.-%, vorzugsweise zwischen 20 Mass.-% und

[0033]

50 mass%, can be, in each case based on the entire polymer matrix consisting of both polylactide, lignin, their derivatives or mixtures as well as the polyamide based on dimer fatty acid .

50 Mass.-%, betragen können, jeweils bezogen auf die gesamte Polymermatrix aus sowohl Polylactid, Lignin, deren Derivate oder Mischungen als auch dem Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure .

In an advantageous embodiment, the polyamide may be provided to have cyclic and/or acyclic dimer fatty acid units, which have been obtained by dimerization of unsaturated fatty acids between 10 and 30 carbon atoms or mixtures thereof (i.e. the dimer then has twice the number of carbon atoms, namely preferably between 20 and 60), in particular from the group consisting of oleic acid (cis-9-octadecenoic acid) and erucic acid (cis-13-docosenoic acid).

In vorteilhafter Ausgestaltung kann vorgesehen sein, dass das Polyamid cyclische und/oder acyclische Dimerfettsäureeinheiten aufweist, welche durch Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren zwischen 10 und 30 Kohlenstoffatomen oder deren Gemische erhalten worden sind (d.h. das Dimer weist dann die doppelte Anzahl an Kohlenstoffatomen, nämlich vorzugsweise zwischen 20 und 60 auf) , insbesondere aus der Gruppe Oleinsäure (cis-9-Octadecensäure) und Erucasäure (cis-13-Docosensäure) .

[0034]

In the context of the present invention, "dimer fatty acids" refers to oligomeric fatty acids which are produced in a manner known as such by thermal processes.

Unter "Dimerfettsäuren" sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung oligomere Fettsäuren angesprochen, welche in als solcher bekannten Weise durch thermische

[0035]

and/or catalytic dimerization of unsaturated fatty acids can be synthesized.

und/oder katalytische Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren synthetisiert werden können.

In the course of such dimerization, two (or even three) unsaturated fatty acids are linked together, whereby such trimers as well as unreacted monomers can be separated, e.g.

Im Zuge einer solchen Dimerisierung werden zwei (oder auch drei) ungesättigte Fettsäuren miteinander verknüpft, wobei solche Trimere sowie auch nicht umgesetzte Monomere abgetrennt werden können, z.

B. by means of thermal separation processes, such as distillation or rectification.

B. mittels thermischer Trennverfahren, wie Destillation oder Rektifikation.

The resulting dimers are branched and can be cyclic or acyclic, with exemplary structural formulas of such dimer fatty acids obtained by dimerization of (here monounsaturated) fatty acids shown below:

Die erhaltenen Dimere sind verzweigt und können cyclisch oder acyclisch sein, wobei nachfolgend beispielhafte Strukturformeln solcher, durch Dimerisierung von (hier einfach) ungesättigten Fettsäuren erhaltenen Dimerfettsäuren dargestellt sind:

[0036]

[0037]

R2 R2

R2 R2

R₂

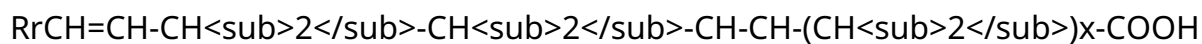
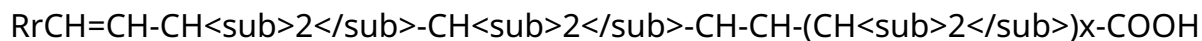
R₂

[0038]

I

I

[0039]

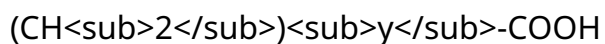
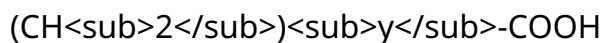


[0040]

I

I

[0041]



[0042]

The term "cyclic and/or acyclic dimer fatty acid units" of the polyamide used for the plastic material according to the invention refers to dimer fatty acids whose carboxyl groups (COOH-) have been converted to amide groups (-CO-NH-) by reaction with amino groups.

Mit "cyclischen und/oder acyclischen Dimerfettsäureeinheiten" des für den erfindungsgemäßen Kunststoff-Werkstoff eingesetzten Polyamides sind folglich derartige Dimerfettsäuren angesprochen, deren Carboxygruppen (COOH-) durch Reaktion mit Aminogruppen zu Amidgruppen (-CO-NH-) umgesetzt worden sind.

As already mentioned, the invention consists of

Wie bereits angesprochen, besteht der erfindungsgemäße

[0043]

The plastic material is preferably made largely from renewable raw materials, which is why dimers of natural fatty acids, such as oleic acid (oleic acid, cis-9-octadecenoic acid, C₁₈H₃₄O₂, CAS No. 112-80-1) and erucic acid (erucic acid, cis-13-docosenoic acid, C₂₂H₄₂O₂, CAS No. 112-86-7), can be used in a preferred embodiment.

Kunststoff-Werkstoff vorzugsweise weitgehend aus nachwachsenden Rohstoffen, weshalb in bevorzugter Ausführung Dimere aus natürlichen Fettsäuren, wie beispielsweise Oleinsäure (Ölsäure, cis-9-Octadecensäure, C₁₈H₃₄O₂, CAS-Nr. 112-80-1) und Erucasäure (Erukasäure, cis-13-Docosensäure, C₂₂H₄₂O₂, CAS-Nr. 112-86-7), eingesetzt werden können.

Of course, other monounsaturated or polyunsaturated fatty acids, such as palmitoleic acid, linolenic acid, arachidonic acid, etc., can also be used for the dimer fatty acids.

Selbstverständlich können indes auch andere, einfach oder auch mehrfach ungesättigten Fettsäuren, wie beispielsweise Palmitoleinsäure, Linolensäure, Arachidonsäure etc., für die Dimerfettsäuren eingesetzt werden.

Such natural fatty acids can be found in...

Solche natürlichen Fettsäuren können z.

B. from the seeds of soy, rapeseed, sunflowers, sea kale, hemp, flaxseed, walnut and the like.

B. aus den Samen von Soja, Raps, Sonnenblumen, Meerkohl, Hanf, Leinsamen, Walnuss und dergleichen gewonnen werden.

As regards the amine units of the plastic material according to the invention, which are linked to the dimer fatty acid units to form the amide groups (-CO-NH-), practically any amine units are suitable in principle, with the polyamide being particularly suitable for diamine units.

Was die mit den Dimerfettsäureeinheiten unter Bildung der Amidgruppen (-CO-NH-) verbundenen Amineinheiten des erfindungsgemäßen Kunststoff-Werkstoffes betrifft, so kommen grundsätzlich praktisch beliebige Amineinheiten in Betracht, wobei das Polyamid insbesondere Diamineinheiten

may exhibit, which may preferably be selected from the group of alkylenediamines with terminal amino groups and/or polyetherdiamines with terminal amino groups.

aufweisen kann, welche vorzugsweise aus der Gruppe der Alkyldiamine mit endständigen Aminogruppen und/oder der Polyetherdiamine mit endständigen Aminogruppen gewählt sein können.

The "diamine units" of the polyamide used for the plastic material according to the invention are therefore units with two amino groups which have been converted to amide groups (-CO-NH-) by reaction with the carboxyl groups (COOH-) of the dimer fatty acid units. Examples of such diamine units include ethylenediamine, 1,3-diaminopropane, 1,4-diaminobutane, 1,5-diaminopentane, hexamethylenediamine, etc., or polyetherdiamines of the general formula $H_2N-R_1-O-(R_2)_x-O-R_3-NH_2$, wherein the hydrocarbon residues R_1 and R_3 are preferably identical or different aliphatic and/or cycloaliphatic hydrocarbon groups with, in particular, between 2 and 8 carbon atoms, and the hydrocarbon residue R_2 is preferably a - optionally branched - hydrocarbon group with, in particular, between 1 and 6 carbon atoms. In a further advantageous embodiment, it can be provided that the polyamide based on dimer fatty acid has a softening temperature between

80°C and 210°C, in particular between 100°C and 190°C, preferably between 120°C and 170°C.

Mit "Diamineinheiten" des für den erfindungsgemäßen Kunststoff-Werkstoff eingesetzten Polyamides sind folglich Einheiten mit zwei Aminogruppen angesprochen, welche durch Reaktion mit den Carboxygruppen (COOH-) der Dimerfettsäureeinheiten zu Amidgruppen (-CO-NH-) umgesetzt worden sind. Beispiele solcher Diamineinheiten umfassen Ethylendiamin, 1, 3-Diaminopropan, 1, 4-Diaminobutan, 1, 5-Diaminopentan, Hexamethyldiamin etc. oder auch Polyetherdiamine der allgemeinen Formel $H_2N-R_1-O-(R_2)_x-O-R_3-NH_2$, wobei die Kohlenwasserstoffreste R_1 und R_3 vorzugsweise gleiche oder verschiedene aliphatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffgruppen mit insbesondere zwischen 2 und 8 Kohlenstoffatomen und der Kohlenwasserstoffrest R_2 vorzugsweise eine - gegebenenfalls verzweigte - Kohlenwasserstoffgruppe mit insbesondere zwischen 1 und 6 Kohlenstoffatomen sein kann. In weiterhin vorteilhafter Ausgestaltung kann vorgesehen sein, dass das Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure eine Erweichungstemperatur zwischen 80°C und 210°C, insbesondere zwischen 100°C und 190°, vorzugsweise zwischen 120°C und 170°C, aufweist.

The softening temperature is therefore preferably in the range of the melting point of the respective natural polymer polylactide, lignin, their derivatives or mixtures in the range of about 150 °C, so that a joint melting and mixing of the natural polymer(s) polylactide and lignin or their blends and/or derivatives with the polyamide based on dimer fatty acid, for example in an extruder, is easily possible. With regard to the manufacturing process of the plastic material according to the invention, in particular to a thermoplastically processable granules, consequently a processing temperature in an extruder of between about 160°C and about 250°C, preferably between about 170°C and about 240°C, can be achieved. B. between about 180°C and about 230°C, as is also appropriate for the pure natural polymers. The latter possess, within the aforementioned temperature range, a sufficiently low viscosity suitable for dispersing the fine particulate solid, while thermal damage is reliably avoided.

Die Erweichungstemperatur liegt folglich vorzugsweise im Bereich des Schmelzpunktes des jeweiligen natürlichen Polymers Polylactid, Lignin, deren Derivate oder Mischungen im Bereich von etwa 150 °C, so dass ein gemeinsames Aufschmelzen und Vermischen des/der natürlichen Polymer (e) Polylactid und Lignin bzw. deren Blends und/oder Derivate mit dem Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure, beispielsweise in einem Extruder, problemlos

möglich ist. In Bezug auf das Herstellungsverfahren des erfindungsgemäßen Kunststoff-Werkstoffes, insbesondere zu einem ³thermoplastisch verarbeitbarem Granulat, kann folglich eine Verarbeitungstemperatur in einem Extruder von 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, eingestellt werden, wie es auch für die reinen natürlichen Polymere zweckmäßig ist. Letztere besitzen in dem genannten Temperaturbereich einerseits eine hinreichend geringe, zum Eindispersieren des feinpartikulären Feststoffes geeignete Viskosität, während andererseits thermische Schädigungen zuverlässig vermieden werden.

[0044]

While the polyamide based on dimer fatty acid can have a density between 0.95 g/cm³ and 1.0 g/cm³, particularly in the range of 0.98 g/cm³, it can, with regard to proper mixing with polylactide, lignin or their blends and/or derivatives in the plasticized or molten state, preferably also have a

Während das Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure eine Dichte zwischen 0,95 g/cm³ und 1,0 g/cm³, insbesondere im Bereich von 0,98 g/cm³, aufweisen kann, kann es im Hinblick auf eine einwandfreie Vermischung mit Polylactid, Lignin bzw. deren Blends und/oder Derivaten im plastifizierten bzw. geschmolzenen Zustand ferner vorzugsweise eine

[0045]

exhibit a melt viscosity between 2500 mPas and 30000 mPas, particularly between 5000 mPas and 27500 mPas, at 180°C.

Schmelzviskosität zwischen 2500 mPas und 30000 mPas, insbesondere zwischen 5000 mPas und 27500 mPas, bei 180°C aufweisen.

[0046]

According to a further development, the plastic material may also contain at least one fine-particulate solid, in particular with a particle size between $0.5\ \mu\text{m}$ and $50\ \mu\text{m}$, preferably between $0.5\ \mu\text{m}$ and

Gemäß einer Weiterbildung kann vorgesehen sein, dass der Kunststoff-Werkstoff ferner wenigstens einen feinputikulären Feststoff, insbesondere mit einer Partikelgröße zwischen $0,5\ \mu\text{m}$ und $50\ \mu\text{m}$, vorzugsweise zwischen $0,5\ \mu\text{m}$ und

[0047]

10

10

μm , contains.

μm , enthält.

Such a particulate solid can preferably be selected from the group of mineral solids, in particular from the group of layered silicates, for example talc (magnesium silicate hydrate, $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$).

Ein solcher partikelförmiger Feststoff kann vorzugsweise aus der Gruppe der mineralischen Feststoffe, insbesondere aus der Gruppe der Schichtsilikate, beispielsweise Talk

(Magnesiumsilikathydrat, $\text{Mg}_3 [\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$) gewählt sein.

Such a fine-particulate solid, which is expediently combined with a proportion of at least

Ein derartiger feinpartikulärer Feststoff, welcher zweckmäßig mit einem Anteil von wenigstens

[0048]

0,5 Mass.-%, in particular of at least 1 wt%, based on the mass of the entire polymer matrix in this enthalpy

0,5 Mass.-%, insbesondere von wenigstens 1 Mass.-%, bezogen auf die Masse der gesamten Polymermatrix in dieser enthal

The use of the natural polymer polylactide, in particular, can further increase the heat resistance (determined according to HDT/B according to the standard DIN EN ISO 75-1,-2) of the polymer molded part produced, provided that the polymer matrix with the solid dispersed therein is kept at a temperature between 70°C and 120°C for a period of at least about 2 s, after which the polymer matrix can be completely cooled or solidified to form the finished molded part.

ten sein sollte, vermag insbesondere bei dem natürlichen Polymer Polylactid bei geeigneter Verfahrensführung während der Herstellung eines Polymer-Formteils hieraus die Wärmeformbeständigkeit (ermittelt nach HDT/B gemäß der Norm DIN EN ISO 75-1,-2) des erzeugten Polymer-Formteils weiter zu erhöhen, sofern die Polymermatrix mit dem hierin eindispersierten Feststoff über einen Zeitraum von wenigstens etwa 2 s auf einer Temperatur zwischen 70°C und 120° gehalten wird, wonach die Polymermatrix unter Bildung des fertigen Formteils vollständig abgekühlt bzw. erstarrt werden kann.

The fine-particulate solid from the aforementioned group of substances can serve as a nucleating agent and also ensures a high crystallinity, especially of the polylactide component 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. In this context, reference should be made to the German patent application DE 10 2010 052 878.1, which had not yet been published at the priority date of the present invention.

Der feinpartikuläre Feststoff aus der genannten Stoffgruppe vermag hierbei als Nukleierungsmittel zu dienen und sorgt ferner für eine hohe Kristallinität insbesondere des Polylactidanteils 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. In diesem Zusammenhang sei auf die zum Prioritätsdatum der vorliegenden Erfindung noch nicht veröffentlichte deutsche Patentanmeldung DE 10 2010 052 878.1 verwiesen.

[0049]

The plastic material according to the invention can further contain reinforcing fibers, which, for reasons of high environmental compatibility, can preferably be selected from the group of natural fibers.

Der erfindungsgemäße Kunststoff-Werkstoff kann ferner Verstärkungsfasern enthalten, welche aus Gründen einer hohen Umweltverträglichkeit vorzugsweise aus der Gruppe der Naturfasern gewählt sein können.

Depending on the requirements

Je nach den geforderten

[0050]

In principle, any natural fibers are suitable for the material properties of the plastic material, whereby the natural fibers can preferably be selected from the group consisting of hemp, flax, kenaf, sisal, coconut, ramie, miscanthus, nettle, cotton, cellulose, palm, reed grass and wood fibers due to their relatively high strength.

Werkstoffeigenschaften des Kunststoff-Werkstoffes kommen hierbei im Prinzip beliebige Naturfasern in Frage, wobei die Naturfasern aufgrund ihrer verhältnismäßig hohen Festigkeit vorzugsweise aus der Gruppe Hanf, Flachs, Kenaf, Sisal, Kokos, Ramie, Miscanthus, Nessel, Baumwolle, Cellulose, Palm, Schilfgras und Holzfasern ausgewählt werden können.

However, other natural fibers as well as synthetic or mineral fibers are of course also used. Consider materials such as glass, aramid, carbon fibers and the like. Particularly in the case of the use of natural fibers, it has been shown that these are excellently wetted by the plasticized polymer matrix of lignin, polylactide, their derivatives and mixtures and the polyamide based on dimer fatty acid, whereby the polyamide in particular is able to act as an adhesion promoter to the natural fibers due to its high affinity for natural fibers resulting from its polar structure and its low susceptibility to hydrolysis, which in turn contributes to a high strength of a fiber-reinforced polymer molded part made of a plastic material according to the invention.

Indes kommen selbstverständlich grundsätzlich auch andere Naturfasern sowie synthetische oder mineralische Fasern, wie Glas-, Aramid-, Carbonfasern und dergleichen in Betracht. Insbesondere im Falle des Einsatzes von Naturfasern hat sich gezeigt, dass diese hervorragend von der plastifizierten Polymermatrix aus Lignin, Polylactid, deren Derivate und Mischungen und dem Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure benetzt werden, wobei vor allem das Polyamid aufgrund seiner hohen Affinität zu natürlichen Fasern infolge seines polaren Aufbaus und seiner geringen Hydrolyseanfälligkeit als Haftvermittler zu den

Naturfasern zu wirken vermag, was wiederum zu einer hohen Festigkeit eines faserverstärkten Polymer-Formteils aus einem erfindungsgemäßen Kunststoff-Werkstoff beiträgt.

[0051]

At this point, it should be noted that the polymer matrix of the plastic material according to the invention can be formed more or less entirely from polylactide and/or lignin, including their blends and/or derivatives, and the polyamide based on dimer fatty acids, but can of course also contain other polymers, preferably at least predominantly obtained from renewable raw materials for the reasons mentioned above, in particular also in the form of a polymer blend or a polymer mixture, such as...

An dieser Stelle sei grundsätzlich darauf hingewiesen, dass die Polymermatrix des erfindungsgemäßen Kunststoff-Werkstoffes mehr oder minder gänzlich aus Polylactid und /oder Lignin einschließlich deren Blends und/oder Derivaten und dem Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäuren gebildet sein kann, aber selbstverständlich auch weitere, aus den eingangs genannten Gründen vorzugsweise zumindest überwiegend aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnene Polymere, insbesondere ebenfalls in Form eines Polymer-Blends bzw. einer Polymermischung, enthalten kann, wie z.

B. Bio-polyethylene, polyamide 6.6 or polyamide 6.10 (e.g. B. with sebacic acid obtained from castor oil) etc. Of course, the polymer matrix may also contain common additives or admixtures, such as dyes, pigments, antioxidants, fillers, adhesion promoters and the like. Regarding beneficial plasticizers, they referred to the explanations below.

B. Bio-Polyäthylen, Polyamid 6.6 oder Polyamid 6.10 (z. B. mit aus Ricinusöl gewonnener Sebacinsäure) etc. Selbstverständlich kann die Polymermatrix darüber hinaus gegebenenfalls übliche Additive oder Zusatzstoffe enthalten, wie Farbstoffe, Pigmente, Antioxidantien, Füllstoffe, Haftvermittler und dergleichen. In Bezug auf vorteilhafte Weichmacher sie auf die Ausführungen weiter unten verwiesen.

[0052]

The plastic material according to the invention is also particularly suitable as a thermoplastic polymer matrix of a

Der erfindungsgemäße Kunststoff-Werkstoff bietet sich ferner insbesondere als thermoplastische Polymermatrix eines

thermoplastic elastomer, which is why an advantageous further development of the invention provides that the plastic material is a thermoplastic elastomer material and furthermore contains a proportion of rubber dispersed therein.

thermoplastischen Elastomers an, weshalb eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung vorsieht, dass der Kunststoffwerkstoff ein thermoplastischer Elastomer-Werkstoff ist und ferner einen Anteil an hierin eindispersiertem Kautschuk enthält.

[0053]

Thermoplastic elastomers (TPE), which are also called "elastoplastics", are known in various forms.

Thermoplastische Elastomere (TPE) , welche auch als "Elastoplaste" bezeichnet werden, sind in verschiedenen Ausgestaltungen bekannt.

They are characterized by the fact that, although they are elastically deformable at room temperature - similar to classic elastomers - they can nevertheless be plasticized under the influence of heat in order to be processed using thermoplastic processing methods such as

extrusion, injection molding, hot pressing, etc. Thermoplastic elastomers can be classified according to their molecular structure into

Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie zwar - ähnlich klassischen Elastomeren - bei Raumtemperatur elastisch verformbar, aber gleichwohl unter Wärmeeinwirkung plastifizierbar sind, um sich mit thermoplastischen Verarbeitungsverfahren, wie Extrudieren, Spritzgießen, Heißpressen etc., verarbeiten zu lassen. Thermoplastische Elastomere lassen sich entsprechend ihres molekularen Aufbaus in

[0054]

Subdivide block copolymers and elastomer alloys.

Blockcopolymere und Elastomerlegierungen untergliedern.

The first-mentioned block copolymers are polymers that have both soft or elastic segment sections with high extensibility and hard, crystalline segment sections with low extensibility. Examples of such thermoplastic elastomers include copolymers of styrene with butadiene (SBS), isoprene (SIS) or ethylenebutylene (SEBS). Elastomeric alloys are polymer blends made of at least two different polymers, which... B. an elastomer embedded in a thermoplastic polymer matrix. Examples of such elastomer alloys include cross-linked ethylene propylene diene rubber (EPDM), nitrile rubber (NBR) or natural rubber (NR) in polypropylene (PP) or ethylene vinyl acetate (EVA) in vinylidene chloride (PVdC).

Bei erstgenannten Blockcopolymeren handelt es sich um Polymere, welche sowohl weiche bzw. elastische Segmentabschnitte mit hoher Dehnbarkeit als auch harte, kristalline Segmentabschnitte mit geringer Dehnbarkeit aufweisen. Beispiele solcher thermoplastischer Elastomere umfassen Copolymere von Styrol mit Butadien (SBS) , Isopren (SIS) oder Ethylenbutylen (SEBS) . Bei Elastomerlegierungen handelt es sich um Polymer-Blends aus wenigstens zwei verschiedenen Polymeren, welche z. B. ein in eine thermoplastische Polymermatrix eingebettetes Elastomer aufweisen. Beispiele solcher Elastomerlegierungen

umfassen vernetzten Ethylen-Propylen-DienKautschuk (EPDM) , Nitrilkautschuk (NBR) oder Naturkautschuk (NR) in Polypropylen (PP) oder Ethylenvinylacetat (EVA) in Vinylidenchlorid (PVdC) .

[0055]

Currently known thermoplastic elastomers are made almost exclusively from synthetic polymers,

Gegenwärtig bekannte thermoplastische Elastomere sind praktisch ausschließlich aus synthetischen Polymeren gefertigt,

In the case of elastomer alloys, the thermoplastic phase is produced in particular from petrochemical products, while natural rubber is used as the elastomeric phase in addition to synthetic polymers and rubbers. As fossil raw materials, which are primarily used to produce synthetic polymers, become increasingly scarce, there is consequently a growing need to substitute synthetic polymers with natural polymers based on renewable raw materials. According to its advantageous further development, the invention addresses this problem by providing a thermoplastic elastomer material which, while ensuring the elastic recovery capacity known from conventional thermoplastic elastomers and thermoplastic processability, can be obtained at least predominantly from renewable raw materials.

wobei im Falle von Elastomerlegierungen insbesondere die thermoplastische Phase aus petrochemischen Produkten erzeugt wird, während als elastomere Phase neben synthetischen Polymeren und Kautschuken auch Naturkautschuk eingesetzt wird. Im Zuge der Verknappung von fossilen Rohstoffen, wie sie zur Herstellung von synthetischen Polymeren vornehmlich eingesetzt werden, besteht folglich auch insoweit ein zunehmender Bedarf an einer Substitution von synthetischen Polymeren durch natürliche Polymere auf der Basis nachwachsender Rohstoffe. Dem begegnet die Erfindung gemäß ihrer vorteilhaften Weiterbildung dadurch, dass ein thermoplastischer Elastomer-Werkstoff zur Verfügung gestellt werden kann, welcher unter Gewährleistung des von herkömmlichen thermoplastischen Elastomeren bekannten elastischen Rückstellvermögens sowie einer

thermoplastischen Verarbeitbarkeit zumindest überwiegend aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden kann.

[0056]

As already indicated, the polymers of the thermoplastic phase of such a thermoplastic elastomer material - or more precisely: the thermoplastic elastomer alloy - can be in essentially pure form and especially with the addition of plasticizers (see below) or similar processing aids, or especially also in the form of polymer blends, which can also do without the addition of plasticizers altogether.

Wie bereits angedeutet, können die Polymere der thermoplastischen Phase eines solchen thermoplastischen Elastomerwerkstoffes - oder genauer: der thermoplastischen Elastomerlegierung - entweder in im Wesentlichen reiner Form und insbesondere unter Zusatz von Weichmachern (siehe hierzu weiter unten) oder ähnlichen Verarbeitungshilfsmitteln, oder insbesondere auch in Form von Polymer-Blends , welche auch gänzlich ohne den Zusatz von Weichmachern auskommen können.

In this context, with regard to the natural polymers polylactide, lignin, their derivatives and /or mixtures used according to the invention in combination with at least one polyamide based on dimer fatty acid, it was found that they are excellently compatible with the rubber used for the elastic phase and also, in particular, allow for subsequent crosslinking or... Vulcanization to enable the removal of the rubber while maintaining the desired permanently elastic properties. The high compatibility of the thermoplastic polymer matrix with the rubber is due, not least, to the less polar addition of at least one polyamide based on dimer fatty acid compared to polylactide, lignin, their derivatives and mixtures. Furthermore, in terms of processing technology, it offers improved hot demoldability compared to pure natural polymers/polyamides based on dimer fatty acid, possibly with added plasticizers.

In diesem Zusammenhang wurde in Bezug auf die erfindungsgemäß eingesetzten Naturpolymere Polylactid, Lignin, deren Derivate und/oder Mischungen in Kombination mit

wenigstens einem Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure gefunden, dass sie mit dem für die elastische Phase verwendeten Kautschuk hervorragend kompatibel sind und auch insbesondere eine nachträgliche Vernetzung bzw. Vulkanisierung des Kautschuks unter Erhalt der gewünschten dauerelastischen Eigenschaften ermöglichen. Die hohe Verträglichkeit der thermoplastischen Polymermatrix mit dem Kautschuk beruht nicht zuletzt auf dem gegenüber Polylactid, Lignin, deren Derivate und Mischungen unpolarerem Zusatz an dem wenigstens einen Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure, wobei in verarbeitungstechnischer Hinsicht ferner eine im Vergleich zu den reinen, gegebenenfalls mit Weichmachern versetzten Naturpolymere/Polyamiden auf der Basis von Dimerfettsäure verbesserte Heißentformbarkeit von aus dem

[0057]

This is the case for molded parts produced from plastic material, which is especially true if the rubber has been at least partially cross-linked (see below).

Kunststoff-Werkstoff erzeugten Formteilen gegeben ist, was insbesondere dann gilt, wenn der Kautschuk zumindest teilweise vernetzt worden ist (siehe hierzu weiter unten).

The thermoplastic elastomers according to the invention are further characterized by excellent material properties, such as in particular high tensile strength and elasticity.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomere zeichnen sich ferner durch hervorragende Werkstoffeigenschaften aus, wie insbesondere durch eine hohe Reißfestigkeit und Elastizität .

[0058]

In an advantageous embodiment, the rubber forming the elastic phase of the thermoplastic

elastomer material is natural rubber (NR, polyisoprene), which can be used in liquid or viscous form or in powder form.

In vorteilhafter Ausgestaltung ist vorgesehen, dass der die elastische Phase des thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes bildende Kautschuk Naturkautschuk (NR, Polyisopren) ist, wobei er in flüssiger bzw. viskoser Form oder auch in Pulverform eingesetzt werden kann.

Natural rubber is based on plant latex, which can be obtained primarily from the rubber tree (*Hevea brasiliensis*). Other types of natural rubber that can be used in the thermoplastic elastomer material according to the invention include, for example, balata (obtained from the balata tree), chicle rubber (obtained from the sapote tree, *Manilkara zapota*), gutta-percha (obtained from the gutta-percha tree, *Palaquium gutta*) or guayule rubber (obtained from guayule, *Parthenium argentatum*). Furthermore, it is possible to make from dandelions, especially especially from the Russian dandelion (*Taraxacum koksaghyz*), natural rubber is obtained, whereby it has now also been possible to eliminate the disadvantage inherent in this type of rubber, that the dandelion rubber polymerizes immediately after emerging from the plant under contact with oxygen, by switching off the enzyme which is responsible for the rapid polymerization by means of genetic engineering.

Naturkautschuk basiert aus pflanzlichem Latex, welches vorwiegend aus dem Kautschukbaum (*Hevea brasiliensis*) gewonnen werden kann. Bei weiteren Typen von Naturkautschuk, welche bei dem erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoff zum Einsatz gelangen können, handelt es sich beispielsweise um Balata (gewonnen aus dem Balatabaum), Chicle-Gummi (gewonnen aus dem Breiapfelbaum, Sapote, *Manilkara zapota*), Guttapercha (gewonnen aus dem Guttaperchabaum, *Palaquium gutta*) oder Guayule-Kautschuk (gewonnen aus Guayule, *Parthenium argentatum*). Ferner ist es möglich, aus Löwenzahn, insbe sondere aus dem Russischen Löwenzahn (*Taraxacum koksaghyz*), Naturkautschuk zu gewinnen, wobei es inzwischen auch gelungen ist, den dieser Kautschukart immanenten Nachteil, dass der Löwenzahn-Kautschuk unmittelbar nach Austritt aus der Pflanze unter Sauerstoffkontakt polymerisiert, zu eliminieren, indem man das Enzym, welches für die schnelle Polymerisation verantwortlich ist, auf gentechnischem Wege ausschaltet.

Furthermore, it is also conceivable to use an EPDM rubber that can be obtained from renewable raw materials, such as bioethanol obtained from sugar cane, which can be

converted into bio-based ethylene (ethene). Such rubbers are known, e.g. B. under the trade name "Keltan Eco" by the manufacturer Lanxess.

Darüber hinaus ist es auch denkbar, einen EPDM-Kautschuk einzusetzen, welcher aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden kann, wie aus beispielsweise aus Zuckerrohr erhaltenem Bioethanol, welcher zu biobasiertem Ethylen (Ethen) umgewandelt werden kann. Derartige Kautschuke sind bekannt, z. B. unter dem Handelsnamen "Keltan Eco" des Herstellers Lanxess.

[0059]

The proportion of the thermoplastic phase (polyamide, lignin, their mixtures and/or derivatives in combination with at least one polyamide based on dimer fatty acid) of the thermoplastic elastomer material can be varied widely depending on the desired elasticity.

Der Anteil der thermoplastischen Phase (Polyamid, Lignin, deren Mischungen und/oder Derivate in Kombination mit dem wenigstens einen Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure) des thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes kann je nach der gewünschten Elastizität in weiten Bereich variiert werden.

The proportion of polylactide, lignin, their derivatives and/or mixtures, including the proportion of polyamides based on dimer fatty acids, can, for example, range between 10 phr and 300 phr, in particular between 20 phr and 200 phr, e.g. B. between approximately 25 phr and approximately 100 phr. The unit used here [phr] means "per hundred rubber" and refers to the mass fraction of the thermoplastic phase per 100 mass parts of rubber. "10 phr" therefore means 10 mass parts of thermoplastic polymer phase per 100 mass parts of rubber.

So kann der Anteil an Polylactid, Lignin, deren Derivate und/oder Mischungen einschließlich den Anteils an den Polyamiden auf der Basis von Dimerfettsäure beispielsweise zwischen 10 phr und 300 phr, insbesondere zwischen 20 phr und 200 phr, z. B. zwischen etwa 25 phr und

etwa 100 phr, gewählt sein. Die hierbei verwendete Einheit [phr] bedeutet "per hundred rubber" und bezieht sich auf den Massenanteil der thermoplastischen Phase pro 100 Massenanteilen Kautschuk. "10 phr" bedeutet folglich 10 Massenanteile thermoplastischer Polymerphase pro 100 Massenanteilen Kautschuk.

[0060]

During the thermoplastic elastomer material according to the invention, a crosslinking or...

Während dem erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomerwerkstoff ein Vernetzungsbzw.

Vulcanizing agents for Although the rubber can generally only be added during its thermoplastic processing into a polymer molded part, an advantageous embodiment may provide that it further contains at least one crosslinking agent that can be activated thermally and/or by radiation. Such a crosslinking agent may preferably have an activation temperature between about 120°C and about 220°C, in particular between about 150°C and about 210°C, i.e. in the range of the processing temperature of the thermoplastic phase, whereby crosslinking of the rubber can of course also be carried out subsequently, for example by irradiation with high-frequency electromagnetic radiation, in particular in the microwave range or in the ultraviolet range (UV), or also by means of electron radiation (β -radiation) or X-ray radiation (γ -radiation).

Vulkanisierungsmittel für den Kautschuk grundsätzlich auch erst anlässlich seiner thermoplastischen Verarbeitung zu einem Polymer-Formteil zugesetzt werden kann, kann gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung vorgesehen sein, dass er ferner wenigstens ein thermisch und/oder mittels Strahlung aktivierbares Vernetzungsmittel enthält. Ein solches Vernetzungsmittel kann vorzugsweise eine Aktivierungstemperatur zwischen etwa 120°C und etwa 220°C, insbesondere zwischen etwa 150°C und etwa 210°C, aufweisen, d.h. im Bereich der Verarbeitungstemperatur der thermoplastischen Phase, wobei eine Vernetzung des Kautschuks selbstverständlich auch nachträglich, beispielsweise unter Bestrahlung mit hochfrequenter elektromagnetischer Strahlung, insbesondere im Mikrowellenbereich oder

im ultravioletten Bereich (UV) , oder auch mittels Elektronenstrahlung (β -Strahlung) oder Röntgenstrahlung (γ -Strahlung) , durchgeführt werden kann.

[0061]

Any known networking or networking means can be used.

Als Vernetzungsmittel kommen grundsätzlich beliebige bekannte Vernetzungsbzw.

Consideration should be given to vulcanizing agents such as those from the group of peroxides, phenolic resins, silanes, sulfur-donating substances, in particular from the group of sulfur, sulfur halides, thiocarbamates, thioureas, thiurams, dithiophosphates, guanidines, mercaptobenzothiazoles and benzothiazolylsulfenamides, and metal oxides. Examples of suitable crosslinking agents include sulfur, including sulfur-releasing compounds such as sulfur chloride (SCl_2), disulfur dichloride (S_2Cl_2), thiuram mono- and disulfides, zinc benzyldithiocarbamate (ZBEC), tetramethylthiuram disulfide (TMTD), zinc dibenzyldithiocarbamate (ZBEC), 2,5-bis(tert-butyl peroxy)-2,5-dimethylhexane, 2,5-bis(tert-butyl peroxy)-2,5-dimethyl-3-hexyne, 1,1-di(tert-butyl peroxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane and the like, as well as zinc oxide (ZnO), etc. Alternatively, common accelerators such as 2-mercaptobenzothiazole can be used.

Vulkanisierungsmittel in Betracht, wie beispielsweise solche aus der Gruppe der Peroxide, Phenolharze, Silane, der Schwefel spendenden Substanzen, insbesondere aus der Gruppe Schwefel, Schwefelhalogenide, Thiocarbamate, Thioharnstoffe, Thiurame, Dithiophosphate, Guanidine, Mercaptobenzothiazole und Benzothiazolylsulfenamide, und Metalloxide. Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel umfassen Schwefel einschließlich Schwefel freisetzender Verbindungen, wie Schwefelchlorid (SCl_2) , Dischwefeldichlorid (S_2Cl_2) , Thiurammonound -disulfide, Zinkbenzyldithiocarbamat (ZBEC) , Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) , Zinkdibenzyldithiocarbamat (ZBEC), 2 , 5-Bis (tertiärbutylperoxy) - 2, 5-dimethylhexan, 2, 5-Bis(tertiärbutylperoxy) -2, 5-dimethyl-3-hexin,

1, 1-Di (tertiärbutylperoxy) -3, 3, 5-trimethylcyclohexan und dergleichen, sowie Zinkoxid (ZnO) etc. Ferner können übliche Beschleuniger, wie beispielsweise 2-Mercaptobenzothiazol, eingesetzt werden.

[0062]

As mentioned above, the plastic material according to the invention (with or without the addition of rubber, i.e., in the former case, the thermoplastic phase of the thermoplastic elastomer material made of polylactide, lignin, their derivatives and/or mixtures in combination with the at least one polyamide based on dimer fatty acids) preferably contains at least one plasticizer, which, particularly in the case of a rubber-enriched thermoplastic elastomer material, may be present, for example, in a proportion between 0.1 phr and 30 phr, preferably between 0.5 phr and 20 phr, in order to improve thermoplastic processability and, in particular, the

Wie oben erwähnt, kann der erfindungsgemäße Kunststoffwerkstoff (mit oder ohne Zusatz von Kautschuk, d.h. im erstgenannten Fall die thermoplastische Phase des thermoplastischen Elastomer-Werkstoffs aus Polylactid, Lignin, deren Derivaten und/oder Mischungen in Kombination mit dem wenigstens einen Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure) vorzugsweise wenigstens einen Weichmacher enthalten, welcher insbesondere im Falle eines mit Kautschuk versetzten, thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes beispielsweise in einem Anteil zwischen 0,1 phr und 30 phr, vorzugsweise zwischen 0,5 phr und 20 phr, enthalten sein kann, um die thermoplastische Verarbeitbarkeit sowie insbesondere die

[0063]

to further improve or, if necessary, modify the impact strength of a polymer molded part produced from the thermoplastic elastomer material according to the invention.

Schlagzähigkeit eines aus dem erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoff erzeugten Polymer-Formteils weiter zu verbessern bzw. bedarfsweise zu modifizieren.

While any known plasticizer, including synthetic plasticizers such as phosphoric acid esters (e.g., phosphoric acid esters), can be used as plasticizers,

Während als Weichmacher grundsätzlich beliebige bekannte Weichmacher einschließlich synthetischer Weichmacher, wie beispielsweise Phosphorsäureester (z.

B. trialkyl phosphates, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, cresyl diphenyl phosphate, 2-ethylhexyl diphenyl phosphate etc.), triphenylphosphine oxide, trimellitic acid, trimellitic acid esters (e.g. B.

B. Trialkylphosphate, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat , Cresyldiphenylphosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat etc.), Triphenylphosphinoxid, Trimellitsäure, Trimellitsäureester (z. B.

[0064]

Trialkylmellitate), o-, and p-phthalic acid, phthalic acid esters (e.g.

Trialkylmellitate) , o-, und p-Phthalsäure, Phthalsäureester (z.

B. Dialkyl phthalates, butyl benzyl phthalate, ethylene glycol monoethyl phthalate, etc.), benzoic acid, benzenesulfonic acid, acrylic acid, and the like can be used; according to an advantageous embodiment, it can be provided that the thermoplastic elastomer material contains a plasticizer from the group of natural oils and waxes, the natural aliphatic mono-, di-, and tri- Contains carboxylic acids including their salts and esters, especially their glycerides, and cross-linked unsaturated vegetable oils, which can be obtained from renewable raw materials. The mode of action of such native oils and waxes corresponds, on

the one hand, to that of known synthetic plasticizers, which are only effective due to their solvent properties. The swelling agent properties interact physically with the polymer without a chemical reaction, forming a homogeneous system with it. This gives the thermoplastic polymer matrix better physical properties, e.g. B. a lower melting temperature, increased shape-changing ability, increased elastic properties, lower brittleness, and possibly increased adhesion.

B. Dialkylphthalate, Butylbenzylphthalat , Ethylenglykolmonoethylphthalat etc.), Benzoessäure, Benzolsulfonsäure, Acrylsäure und dergleichen zum Einsatz gelangen können, kann gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung vorgesehen sein, dass der thermoplastische Elastomer-Werkstoff einen Weichmacher aus der Gruppe der natürlichen Öle und Wachse, der natürlichen aliphatischen Mono-, Di- und Tri-carbonsäuren einschließlich deren Salze und Ester, insbesondere deren Glyceride, und der vernetzten ungesättigten Pflanzenöle enthält, welche aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden können. Die Wirkungsweise solcher nativer Öle und Wachse entspricht einerseits derjenigen bekannter synthetischer Weichmacher, welche lediglich aufgrund ihrer Lösungs- bzw. Quellmitteleigenschaften ohne chemische Reaktion mit dem Polymer in physikalische Wechselwirkung treten und ein homogenes System mit diesem bilden. Dadurch verleihen sie der thermoplastischen Polymermatrix bessere physikalische Eigenschaften, z. B. eine niedrigere Schmelztemperatur, ein erhöhtes Formveränderungsvermögen, erhöhte elastische Eigenschaften, eine geringere Sprödigkeit, sowie gegebenenfalls ein erhöhtes Haftvermögen.

In contrast to synthetic plasticizers, native oils and waxes consist essentially of higher molecular weight fatty acids or... Esters of higher molecular weight fatty acids, such as glycerides, are non-toxic or only slightly toxic. Such plasticizers, derived from renewable raw materials, continue to have an ecologically neutral CO₂ balance and are readily biodegradable or decomposable.

Im Gegensatz zu synthetischen Weichmachern bestehen native Öle und Wachse im Wesentlichen aus höhermolekularen Fettsäuren bzw. Estern höhermolekularer Fettsäuren, wie Glyceride, und sind nicht oder nur wenig toxisch. Solche, aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnene Weichmacher weisen weiterhin eine ökologisch neutrale CO₂-Bilanz auf und sind leicht biologisch abbaubar bzw. verrottbar.

[0065]

Examples of plasticizers in the form of natural oils, including essential oils, include rapeseed, safflower, sunflower, hemp, or mint (menthol) oils, and the like.

Beispiele von Weichmachern in Form von natürlichen Ölen einschließlich ätherischer Öle umfassen Raps-, Distel-, Sonnenblumen-, Hanföl oder Minzöle (Menthol) und dergleichen.

Examples of plasticizers in the form of natural waxes include animal native waxes, such as beeswax, shellac wax, lanolin and the like, or plant native waxes, such as carnauba wax, montan wax, Japan wax, rice germ oil wax and the like. Alternatively, they can be used as

Beispiele von Weichmachern in Form von natürlichen Wachsen umfassen tierische native Wachse, wie Bienenwachs, Schellackwachs, Lanolin und dergleichen, oder pflanzliche native Wachse, wie Carnaubawachs, Montanwachs, Japanwachs, Reiskeimölwachs und dergleichen. Alternativ können als

[0066]

Plasticizers also include chemically modified native waxes, such as...

Weichmacher auch chemisch modifizierte native Wachse, wie z.

B. Jojoba waxes, montan ester waxes, Sasol waxes, etc. are used. Further examples of natural softeners rather include aliphatic monocarboxylic acids, such as saturated fatty acids, preferably with between 2 and 18 carbon atoms, stearic acid, linoleic acid, linolenic acid, ricinoleic acid, oleic acid and the like, including their salts and esters (e.g. B. 12-Hydroxyacetyl-9-octadecenoic acid methyl ester), aliphatic dicarboxylic acids, such as glutaric acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid and the like, including their salts and esters (e.g. B. Di-(2-ethylhexyl) azelate), aliphatic tricarboxylic acids, such as citric acid, including their salts

and esters (e.g. B. Citrates in the form of mono-, di- and triesters with identical or mixed ester groups) and the like, as well as glycerides in the form of mono-, di- or triesters (e.g. B. Glycerol triacetate, glycerol tripropionate etc.) with identical or mixed ester groups, in particular with ester residue groups with linear and branched aliphatic alkyl groups as well as with olefinic residue groups, preferably with between 2 and 36 carbon atoms in the respective alkyl chains.

B. Jojobawachse, Montanesterwachse, Sasolwachse etc., verwendet werden. Weitere Beispiele für natürliche Weichma eher umfassen aliphatische Monocarbonsäuren, wie gesättigte Fettsäuren, vorzugsweise mit zwischen 2 und 18 Kohlenstoffatomen, Stearinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Ricinolsäure, Ölsäure und dergleichen einschließlich deren Salze und Ester (z. B. 12-Hydroxyacetyl-9-octadecensäuremethylester) , aliphatische Dicarbonsäuren, wie Glutarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und dergleichen einschließlich deren Salze und Ester (z. B. Di-(2-ethylhexyl) azelat) , aliphatische Tricarbonsäuren, wie Citronensäure, einschließlich deren Salze und Ester (z. B. Citrate in Form von Mono-, Diund Triestern mit gleichen oder gemischten Estergruppen) und dergleichen, sowie Glyceride in Form von Mono-, Dioder Triestern (z. B. Glycerintriacetat , Glycerintripropionat etc.) mit gleichen oder gemischten Estergruppen, insbesondere mit solchen Esterrestgruppen mit linearen und verzweigten aliphatischen Alkylgruppen sowie mit olefinischen Restgruppen, vorzugsweise mit zwischen 2 und 36 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylketten.

[0067]

Examples of natural plasticizers in the form of cross-linked unsaturated vegetable oils, also known as "factis" or "oil rubber," include cross-linked vegetable oils such as castor oil, rapeseed oil, rapeseed oil, soybean oil, and the like, the cross-linking of such vegetable oils being similar to the cross-linking of rubber by known cross-linking agents, such as...

Beispiele für natürliche Weichmacher in Form von vernetzten ungesättigten Pflanzenölen, welche auch als "Faktis" oder "Ölkautschuk" bezeichnet werden, umfassen vernetzte Pflanzenöle in Form von Rinzinusöl, Rapsöl, Rüböl, Sojaöl und dergleichen, wobei die

Vernetzung solcher Pflanzenöle ähnlich die Vernetzung von Kautschuk durch bekannte Vernetzungsmittel, wie z.

B. such as those based on sulfur, peroxides or isocyanate groups. In this context, it should be noted that the use of facts or... is also generally possible. Oil rubber is possible, which has been obtained at least partially by cross-linking unsaturated mineral oils.

B. solcher auf Basis von Schwefel, Peroxiden oder Isocyanatgruppen, geschehen kann. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass grundsätzlich auch ein Einsatz von Faktis bzw. Ölkautschuk möglich ist, welcher zumindest anteilig durch Vernetzung von ungesättigten Mineralölen erhalten worden ist.

[0068]

According to further training, it may be provided that the thermoplastic elastomer material also contains fillers.

Gemäß einer Weiterbildung kann vorgesehen sein, dass der thermoplastische Elastomer-Werkstoff ferner Füllstoffe

and/or reinforcing fibers, in particular from the group of mineral fillers and/or natural fibers. Depending on the required material properties, in principle any natural fibers are suitable, whereby the natural fibers can preferably be selected from the group of hemp, flax, kenaf, sisal, coconut, ramie, miscanthus, nettle, cotton, cellulose, palm, reed grass and wood fibers due to their relatively high strength. However, other natural fibers as well as synthetic or mineral fibers, such as glass, aramid, carbon fibers and the like, are of course also suitable in principle. Similarly, fillers, e.g. B. on a mineral basis, such as talc (magnesium silicate hydrate), diatomaceous earth (kieselgur), chalk, lime, gypsum, etc.

und/oder Verstärkungsfasern, insbesondere aus der Gruppe der mineralischen Füllstoffe und /oder Naturfasern, enthält Je nach den geforderten Werkstoffeigenschaften des Werkstoffes

kommen hierbei im Prinzip beliebige Naturfasern in Frage, wobei die Naturfasern aufgrund ihrer verhältnismäßig hohen Festigkeit vorzugsweise aus der Gruppe Hanf, Flachs, Kenaf, Sisal, Kokos, Ramie, Miscanthus, Nessel, Baumwolle, Cellulose, Palm, Schilfgras und Holzfasern ausgewählt werden können. Indes kommen selbstverständlich grundsätzlich auch andere Naturfasern sowie synthetische oder mineralische Fasern, wie Glas-, Aramid-, Carbonfasern und dergleichen in Betracht. Desgleichen können Füllstoffe, z. B. auf mineralischer Basis, wie beispielsweise Talk (Magnesiumsilikathydrat), Diatomeenerde (Kieselgur), Kreide, Kalk, Gips etc., enthalten sein.

[0069]

As already indicated, the plastic material according to the invention, including its embodiment variant, can be in the form of a thermoplastic elastomer material, preferably in granular form, wherein such granules may optionally already contain any particle- and/or fiber-shaped fillers or reinforcing materials as well as any additives, so that simple processing of the plastic material into molded parts using conventional thermoplastic processing methods, such as extrusion, injection molding and the like, is possible.

Wie bereits angedeutet, kann der erfindungsgemäße Kunststoff-Werkstoff einschließlich seiner Ausführungsvariante in Form eines thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes vorzugsweise in Granulatform vorliegen, wobei ein solches Granulat gegebenenfalls auch etwaige partikel- und/oder faserförmige Füll- oder Verstärkungsstoffe sowie etwaige Additive bereits enthalten kann, so dass eine einfache Verarbeitung des Kunststoff-Werkstoffes zu Formteilen mittels herkömmlicher thermoplastischer Verarbeitungsverfahren, wie Extrudieren, Spritzgießen und dergleichen, möglich ist.

[0070]

With regard to the thermoplastic elastomer material containing rubber according to the invention, it can be further advantageously provided that the rubber is at least partially cross-

linked, i.e., the material, which is particularly in granular form, has a thermoplastic polymer matrix in which the elastomer

In Bezug auf den erfindungsgemäßen Kautschuk enthaltenden, thermoplastischen Elastomer-Werkstoff kann in weiterhin vorteilhafter Ausgestaltung vorgesehen sein, dass der Kautschuk zumindest teilweise vernetzt vorliegt, d.h. der insbesondere in Granulatform vorliegende Werkstoff besitzt eine thermoplastische Polymermatrix, in welcher die elastome

The rubber phase has already been at least partially vulcanized.

re Kautschukphase bereits zumindest teilweise vulkanisiert worden ist.

However, the rubber phase can also be largely uncrosslinked and only become crosslinked during the processing of the thermoplastic elastomer material using thermoplastic processing methods, in particular through thermal activation of existing crosslinking or crosslinking. Vulcanizing agents (see above) can be cross-linked or vulcanized, or alternatively or additionally, post-cross-linking of the rubber phase in the finished polymer molded part can be carried out, especially by activation through irradiation (see also above).

Indes kann die Kautschukphase auch noch weitgehend unvernetzt sein und erst im Rahmen der Verarbeitung des thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes mittels thermoplastischer Verarbeitungsverfahren, insbesondere unter thermischer Aktivierung bereits vorhandener Vernetzungsbzw. Vulkanisierungsmittel (siehe hierzu weiter oben) , vernetzt bzw. vulkanisiert werden, oder es kann alternativ oder zusätzlich eine Nachvernetzung der Kautschukphase im fertigen Polymer-Formteil, insbesondere unter Aktivierung mittels Bestrahlung (siehe hierzu ebenfalls weiter oben) stattfinden .

[0071]

The polymer molded parts that can be produced from a plastic material according to the invention are therefore at least predominantly, preferably entirely, made from natural or

renewable raw materials, are harmless to health and exhibit not only high stiffness, but also significantly higher impact strength and – in the case of polylactide – heat resistance compared to the respective pure natural polymers, which opens up their use in the form of practically any structural and technical parts or in the form of consumer goods including toys as well as packaging materials and films.

Die aus einem erfindungsgemäßen Kunststoff-Werkstoff herstellbaren Polymer-Formteile sind folglich zumindest überwiegend, vorzugsweise gänzlich, aus natürlichen bzw. nachwachsenden Rohstoffen gebildet, gesundheitlich unbedenklich und weisen nicht nur eine hohe Steifigkeit, sondern auch eine gegenüber den jeweils reinen Naturpolymeren deutlich höhere Schlagzähigkeit und - im Falle von Polylactid - Wärmeformbeständigkeit auf, welche ihnen einen Einsatz in Form von praktisch beliebigen konstruktiven und technischen Teilen oder in Form von Gebrauchsgegenständen einschließlich Spielzeug sowie Verpackungsmaterialien und -folien erschließt.

As already mentioned, the proportion of polyamide based on dimer fatty acid increases the barrier properties of the material against water (vapor) and oxygen, which is advantageous in the case of processing into packaging materials in the form of more or less dimensionally stable parts or flexible films. The proportion of the aforementioned polyamide also ensures a softer feel compared to the pure natural polymer and – in the case of films – a significant reduction in noise during forming. mungen, whereby usual "tapping noises", such as those that occur mainly with conventional films made of polylactide, are largely avoided. Finally, Po5 lymer molded parts produced from the plastic material according to the invention can be easily demolded without any undesirable adhesion or "sticking" to the wall of the respective molding tool.

Wie bereits erwähnt, erhöht der Anteil des Polyamides auf der Basis von Dimerfettsäure die Barriereigenschaften des Werkstoffes gegenüber Wasser (dampf) und Sauerstoff, was im Falle einer Verarbeitung zu Verpackungsmaterialien in Form von mehr oder minder formhaltigen Teilen oder auch flexiblen Folien günstig ist. Der Anteil an dem genannten Polyamid sorgt ferner für eine gegenüber dem reinen Naturpolymer weichere Haptik sowie - im Falle von Folien - für eine weitestgehende Geräuschreduktion bei Verformungen, wobei übliche "Flaschelgeräusche", wie sie vornehmlich bei herkömmlichen, aus Polylactid gefertigten Folien auftreten, weitestgehend vermieden werden. Schließlich sind aus dem

erfindungsgemäßen Kunststoff-Werkstoff erzeugte Polymer-Formteile einfach entformbar, ohne dass es zu einer unerwünschten Anhaftung bzw. zu einem "Ankleben" derselben an die Wandung des jeweiligen Formwerkzeugs kommt.

[0072]

The same applies in the case where the polymer molded part contains a proportion of rubber and consequently

Entsprechendes gilt für den Fall, in welchem das Polymerie) Formteil einen Anteil an Kautschuk enthält und folglich

[0073]

possesses elastic material properties, wherein polymer molded parts according to the invention can also be designed, for example, in the form of practically any structural and technical parts or in the form of consumer goods 15, such as household and hygiene articles (e.g.

elastische Werkstoffeigenschaften besitzt, wobei erfindungsgemäßen Polymer-Formteile beispielsweise ebenfalls in Form von praktisch beliebigen konstruktiven und technischen Teilen oder in Form von Gebrauchsgegenständen ausgebildet 15 sein können, wie beispielsweise als Haushalts- und Hygieneartikel (z.

B. toothbrushes etc.), including toys (e.g.

B. Zahnbürsten etc.), einschließlich Spielzeug (z.

B. figures etc.) as well as packaging materials and

B. Figuren etc.) sowie Verpackungsmaterialien und

[0074]

-foils.

-folien.

The proportion of the elastomeric rubber phase ensures a significantly softer feel compared to the thermoplastic phase 0, as well as an overall elastic deformability of the otherwise predominantly shape-retaining thermoplastic phase.

Der Anteil an der elastomeren Kautschukphase sorgt hierbei für eine gegenüber der thermoplastischen Phase 0 deutlich weichere Haptik sowie insgesamt für eine elastische Verformbarkeit der ansonsten überwiegend eher formhaltigen thermoplastischen Phase.

[0075]

As mentioned above, the plastic material according to the invention can be produced in a simple manner by conventional thermoplastic processing methods, whereby, if necessary, a plastic material in the form of a thermoplastic elastomer material is desired, a proportion of rubber can be added to the thermoplastic phase or the latter can be dispersed into the thermoplastic phase as homogeneously as possible.

Wie oben erwähnt, lässt sich der erfindungsgemäße Kunststoff-Werkstoff auf einfache Weise durch übliche thermoplastische Verarbeitungsverfahren erzeugen, wobei im Bedarfsfall, sofern ein Kunststoff-Werkstoff in Form eines thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes erwünscht ist, der thermoplastischen Phase ein Anteil an Kautschuk zugesetzt bzw. 0 letzterer in die thermoplastische Phase möglichst homogen eindispersiert werden kann.

A process according to the invention for producing such a thermoplastic elastomer material can in particular be carried out in a single-stage or in a multi-stage, in particular two-stage, process. If a two-stage process is chosen for the manufacture, it may preferably be provided that the at least one natural polymer from the group consisting of polylactide and lignin, including their mixtures and/or derivatives, and the at least one polyamide based on dimer fatty acid are first plasticized and homogenized, after which the rubber is dispersed into the plasticized material. In a first process stage, the thermoplastic phase can be combined with the liquid, viscous or particulate rubber, and preferably also with the plasticizers, crosslinking agents and optionally further additives, fillers and/or reinforcing fibers, e.g. B. in a kneader, at a relatively low temperature at which no cross-linking or

Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines solchen thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes, kann insbesondere in einem einstufigen oder in einem mehrstufigen, insbesondere zweistufigen, Prozess durchgeführt werden. Sofern zur Herstellung ein zweistufiger Prozess gewählt wird, kann vorzugsweise vorgesehen sein, dass das wenigstens eine natürliche Polymer aus der Gruppe Polylactid und Lignin einschließlich deren Mischungen und/oder Derivaten und das wenigstens eine Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure zunächst plastifiziert und homogenisiert wird, wonach der Kautschuk in das Plastifikat eindispersiert wird. Die thermoplastische Phase kann hierbei in einer ersten Prozessstufe mit dem flüssigen, viskosen oder auch partikelförmigen Kautschuk sowie vorzugsweise auch mit den Weichmachern, Vernetzungsmitteln und gegebenenfalls weiteren Additiven, Füllstoffen und/oder Verstärkungsfasern, z. B. in einem Kneeter, bei einer relativ geringen Temperatur, bei welcher noch keine Vernetzung bzw.

Vulcanization of the rubber phase takes place, but the thermoplastic phase is converted into a viscous state that is at least partially plasticized, premixed and homogenized. In this way, a very homogeneous mass is initially produced. In a second process stage, this homogenized mass can then, e.g. B. on a rolling mill or in an extruder, such as in particular a twin-screw extruder, the rubber phase is plasticized and cross-linked, which can be done in particular by controlling the temperature to a temperature that is at least equal to the activation

temperature of the cross-linking agents used. The advantages of such a two-stage process lie primarily in the manufacturing-related separation of homogenization from the crosslinking of the rubber, whereby in the first process stage, in particular, a homogeneous distribution of the rubber phase through a sufficiently long selected mixture or... Kneading time can be controlled in conjunction with a suitable geometry of the kneading shafts.

Vulkanisierung der Kautschukphase stattfindet, die thermoplastische Phase jedoch in einem zumindest teilweise plastifizierten, viskosen Zustand überführt wird, vorgemischt und homogenisiert werden. Auf diese Weise wird zunächst eine sehr homogene Masse erzeugt. In einer zweiten Prozessstufe kann diese homogenisierte Masse dann, z. B. auf einem Walzwerk oder in einem Extruder, wie insbesondere einem Zweischnellenextruder, plastifiziert und die Kautschukphase vernetzt werden, was insbesondere durch entsprechende Temperaturführung auf eine Temperatur geschehen kann, welche mindestens der Aktivierungstemperatur der eingesetzten Vernetzungsmittel entspricht. Die Vorteile einer solchen zweistufigen Prozessführung bestehen vornehmlich in einer fertigungstechnischen Trennung der Homogenisierung von der Vernetzung des Kautschuks, wobei in der ersten Prozessstufe insbesondere eine homogene Verteilung der Kautschukphase durch eine hinreichend lange gewählte Mischbzw. Knetzeit in Verbindung mit einer geeigneten Geometrie der Knetwellen gesteuert werden kann.

However, the necessarily discontinuous or batch-based process and the relatively high investment costs can be considered disadvantages.

Als nachteilig kann indes die notwendigerweise diskontinuierliche bzw. batchweise Verfahrensführung sowie der relativ Investitionsaufwand erachtet werden.

[0076]

As an alternative to such a multi-stage process, a single-stage process for the production of the thermoplastic elastomer material can therefore also be chosen, wherein it can preferably be provided that the at least one natural polymer from the group consisting of polylactide and lignin including their mixtures and/or derivatives and the at least one polyamide based

on dimer fatty acid is premixed with the rubber and the mixture is subsequently plasticized and homogenized.

Alternativ zu einem derartigen mehrstufigen Prozess kann daher auch ein einstufiger Prozess zur Herstellung des thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes gewählt werden, wobei vorzugsweise vorgesehen sein kann, dass das wenigstens eine natürliche Polymer aus der Gruppe Polylactid und Lignin einschließlich deren Mischungen und/oder Derivaten und das wenigstens eine Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure mit dem Kautschuk vorgemischt und die Mischung anschließend plastifiziert und homogenisiert wird.

In such a single-stage process, the thermoplastic matrix components, which consist of... B. in powdery or particulate form, with which z. B. also powdery or liquid-viscous rubber component and preferably also with the plasticizers, crosslinking agents and optionally further additives, fillers and/or reinforcing fibers in the form of a simple premix are directly homogenized, whereby the thermoplastic phase is plasticized. This can be achieved particularly in an extruder, preferably in a twin-screw extruder, such as... This can happen, for example, in a co-rotation twin-screw extruder, or even in a kneader. In the same process step – especially in the same extruder or kneader – the crosslinking or Vulcanization of the rubber component can be initiated, which in turn can be achieved by appropriate temperature control, possibly in conjunction with mechanically introduced shear, by... The temperature and, if necessary, the rotational speed of the extruder or the mixing elements of the kneader are set so that the crosslinking agents are activated, but thermal damage to the polymers is avoided.

Bei einem solchen einstufigen Prozess können die thermoplastischen Matrixbestandteile, welche sich z. B. in pulvriger oder partikulärer Form befinden, mit der z. B. ebenfalls pulvrigen oder auch flüssig-viskosen Kautschukkomponente sowie vorzugsweise auch mit den Weichmachern, Vernetzungsmitteln und gegebenenfalls weiteren Additiven, Füllstoffen und/oder Verstärkungsfasern in Form einer einfachen Vormischung direkt homogenisiert werden, wobei die thermoplastische Phase plastifiziert wird. Dies kann insbesondere in einem Extruder, vorzugsweise in einem Doppelschneckenextruder, wie z. B. einem Gleichdrall-Doppelschneckenextruder, oder auch in einem Knetter geschehen. In demselben Verfahrensschritt - insbesondere in demselben Extruder oder Knetter - kann dann die Vernetzung bzw. Vulkanisierung der Kautschukkomponente eingeleitet werden, was wiederum durch entsprechende Temperaturführung, gegebenenfalls in Verbindung mit der mechanisch eingebrachten Scherung, geschehen kann, indem die Temperatur und

gegebenenfalls die Drehzahl des Extruders bzw. der Mischelemente des Kneters so eingestellt wird bzw. werden, dass die Vernetzungsmittel aktiviert werden, aber eine thermische Schädigung der Polymere vermieden wird.

Such a single-stage process is generally more economical in terms of investment costs than the two-stage process described above and can be carried out continuously or semi-continuously. As already mentioned, it is therefore preferably possible in both a multi-stage and a single-stage process that the rubber dispersed in the plastic is at least partially cross-linked. In an advantageous embodiment, it can be provided that the at least one natural polymer from the group consisting of polylactide and lignin, including their mixtures and/or derivatives, and the at least one polyamide based on dimer fatty acid are premixed with the rubber and the mixture is then

Ein solcher einstufiger Prozess ist hinsichtlich der Investitionskosten in der Regel wirtschaftlicher als der oben beschriebene zweistufige Prozess und kann kontinuierlich oder semikontinuierlich erfolgen. Wie bereits erwähnt, ist es folglich sowohl bei einem mehrstufigen als auch bei einer einstufigen Verfahrensführung vorzugsweise möglich, dass der in das Plastifikat eindispergierte Kautschuk zumindest teilweise vernetzt wird. In vorteilhafter Ausgestaltung kann dabei vorgesehen sein, dass das wenigstens eine natürliche Polymer aus der Gruppe Polylactid und Lignin einschließlich deren Mischungen und/oder Derivaten und das wenigstens eine Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure mit dem Kautschuk vorgemischt und die Mischung anschließend

[0077]

- is plasticized and homogenized in an extruder, wherein at least one crosslinking agent is added to the extruder downstream of the feed point for the plasticizable polymer and the rubber; or

- in einem Extruder plastifiziert und homogenisiert wird, wobei dem Extruder wenigstens ein Vernetzungsmittel stromab der Aufgabestelle für das plastifizierbare Polymer und den Kautschuk zugesetzt wird; oder

[0078]

- is plasticized and homogenized in a kneader, whereby at least one crosslinking agent is added to the kneader at a later point in time, at which the rubber has already been dispersed into the plasticized polymer.

- in einem Knetter plastifiziert und homogenisiert wird, wobei dem Knetter wenigstens ein Vernetzungsmittel zu einem späteren Zeitpunkt zugesetzt wird, an welchem der Kautschuk bereits in das plastifizierte Polymer eindispersiert worden ist.

[0079]

The networking or

Das Vernetzungsbzw.

The vulcanizing agent, as well as any other additives, can therefore be added to the extruder or kneader at a point or time where the thermoplastic material is introduced.

Vulkanisierungsmittel kann folglich ebenso wie gegebenenfalls die weiteren Additive an einer Stelle bzw. zu einem Zeitpunkt dem Extruder bzw. dem Knetter aufgegeben werden, an welcher bzw. welchem die thermopla

The static phase has already been plasticized.

stische Phase bereits plastifiziert worden ist.

In the case of using an extruder, the crosslinking or... Vulcanizing agents, e.g. B. can be injected into the extruder via one or more side feeders. This allows for faster mixing into the melt and thus shortens the residence time in the extruder required for proper homogenization.

Im Falle der Verwendung eines Extruders kann das Vernetzungsbzw. Vulkanisierungsmittel z. B. über eine oder mehrere Seitenbeschickungen in den Extruder injiziert werden. Dies ermöglicht eine schnellere Einmischung in die Schmelze und vermag somit die für eine einwandfreie Homogenisierung erforderliche Verweilzeit in dem Extruder zu verkürzen.

[0080]

As already mentioned, at least one crosslinking agent can then be thermally or thermomechanically cured after addition, e.g.

Wie ebenfalls bereits erwähnt, kann das wenigstens eine Vernetzungsmittel nach dem Zusetzen dann thermisch oder thermomechanisch, z.

B. by increasing the temperature

B. durch Erhöhen der Temperatur

[0081]

and/or corresponding adjustment of the rotational speed of the extruder screw(s) or the mixing devices and the associated input of shear energy, are activated to obtain a thermoplastic elastomer material with an already (pre)crosslinked rubber phase.

und/oder entsprechende Einstellung der Drehzahl der Extruderschnecke (n) bzw. der Mischeinrichtungen und dem damit verbundenen Eintrag von Scherenergie, aktiviert werden, um einen thermoplastisches Elastomer-Werkstoff mit bereits (vor) vernetzter Kautschukphase zu erhalten.

Advantageous activation temperatures, at which thermal damage, especially to the polymers used for the thermoplastic phase based on renewable raw materials, is avoided, can be between approximately 140°C and approximately 230°C, and in particular between approximately 150°C and approximately 210°C. In a single-stage process using a twin-screw extruder, temperatures in the range of approximately 180°C to approximately 190°C have proven particularly suitable for achieving virtually complete crosslinking/vulcanization of the rubber while reliably avoiding thermal damage; especially in the case of a two-stage process with a longer possible residence time, this temperature can also be reduced to a range of approximately 150°C to approximately 170°C.

Vorteilhafte Aktivierungstemperaturen, bei welchen eine thermische Schädigung insbesondere der für die thermoplastische Phase eingesetzten Polymere auf der Basis nachwachsender Rohstoffe vermieden wird, können hierbei zwischen etwa 140°C und etwa 230°C, insbesondere zwischen etwa 150°C und etwa 210°C, betragen. Bei einem einstufigen Verfahren in einem Doppelschneckenextruder haben sich hinsichtlich einer praktisch vollständige Vernetzung/Vulkanisierung des Kautschuks unter zuverlässiger Vermeidung thermischer Schädigungen insbesondere Temperaturen im Bereich von etwa 180°C bis etwa 190°C als besonders geeignet erwiesen; insbesondere im Falle eines zweistufigen Verfahrens mit einer länger möglichen Verweilzeit kann diese Temperatur auch auf einen Bereich von etwa 150°C bis etwa 170°C abgesenkt werden.

[0082]

The invention is explained in more detail below using exemplary embodiments:

Nachstehend ist die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Example 1:

Beispiel 1 :

[0083]

1. Polylactide: 55 wt.%,

1. Polylactid: 55 Mass.-%,

[0084]

Trade name: " PLA 3051",

Handelsname: " PLA 3051",

[0085]

Manufacturer: NatureWorks LLC;

Hersteller: NatureWorks LLC;

[0086]

2. Polyamide based on dimer fatty acid: 45 wt%

2. Polyamid auf Basis von Dimerfettsäure : 45 Mass.-%

[0087]

Trade name: "Macromelt 7001"

Handelsname: "Macromelt 7001"

[0088]

Manufacturer: Henkel KGaA;

Hersteller: Henkel KGaA;

[0089]

3. Natural fibers: 10% by mass regenerated cellulose (spruce)

3. Naturfasern: 10 Mass.-% Celluloseregenerat (Fichte)

[0090]

(referring to the entire polymer matrix) Trade name: "Tencel"

(bezogen auf die gesamte Polymermatrix) Handelsname: "Tencel"

[0091]

Manufacturer: Lenzing AG.

Hersteller: Lenzing AG.

[0092]

The polylactide and the polyamide based on dimer fatty acid are plasticized together with the fibers in an extruder at about 190°C.

Das Polylactid und das Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure werden gemeinsam mit den Fasern in einem Extruder bei etwa 190°C plastifiziert .

The mixture is homogenized in the extruder at a temperature of approximately 190°C for a

period of approximately 1 to 3 minutes, then extruded and granulated into the finished plastic material by means of a cutting device downstream of the extruder nozzle.

Die Mischung wird in dem Extruder unter Aufrechterhaltung von etwa 190°C über einen Zeitraum von etwa 1 bis 3 min homogenisiert und anschließend extrudiert und mittels einer der Extruderdüse nachgeordneten Schneideinrichtung zu dem fertigen Kunststoffwerkstoff granuliert.

[0093]

Impact strength: 27.1 (Charpy, at 23°C;

Schlagzähigkeit: 27,1 (Charpy, bei 23°C;

[0094]

Breaking stress: 13.4 MPa

Bruchspannung: 13,4 MPa

[0095]

Elongation at break: 13.5%

Bruchdehnung: 13,5%

[0096]

Tensile stress: 14.2 MPa

Streckspannung: 14,2 MPa

[0097]

Elongation at length: 12.2%

Streckdehnung: 12,2%

[0098]

Example 2:

Beispiel 2 :

[0099]

1. Polylactide: 70 wt.%,

1. Polylactid: 70 Mass.-%,

[0100]

Trade name: "PLA 3251",

Handelsname: "PLA 3251",

[0101]

Manufacturer: NatureWorks

Hersteller: NatureWorks

2.

Polyamide based on dimer fatty acid: 30 wt.-

Polyamid auf Basis von Dimerfettsäure : 30 Mass.-

[0102]

Trade name: "Macromelt 2344"

Handelsname: "Macromelt 2344"

[0103]

Manufacturer: Henkel KGaA. The production of the granulated plastic material is carried out according to Example 1.

Hersteller: Henkel KGaA. Die Herstellung des granulierten Kunststoff-Werkstoffes erfolgt gemäß Beispiel 1.

[0104]

Impact strength: 45.0 (Charpy, at 23°C)

Schlagzähigkeit: 45,0 (Charpy, bei 23°C)

[0105]

Impact strength: 4.2 (Charpy, at 23°C)

Kerbschlagzähigkeit: 4,2 (Charpy, bei 23°C)

[0106]

E-modulus (traction modulus): 1734 MPa

E-Modul (Zugmodul) : 1734 MPa

[0107]

Breaking stress: 9.3 MPa

Bruchspannung: 9,3 MPa

[0108]

Elongation at break: 10.3%

Bruchdehnung: 10,3%

[0109]

Tensile stress: 43.5 MPa

Streckspannung: 43,5 MPa

[0110]

Elongation at length: 3.3%

Streckdehnung: 3,3%

[0111]

Example 3:

Beispiel 3 :

[0112]

1. Polylactide: 80 wt.-%l,

1. Polylactid: 80 Mass.-I,

[0113]

Trade name: "PLA 2003",

Handelsname: "PLA 2003",

[0114]

Manufacturer: NatureWorks LLC;

Hersteller: NatureWorks LLC;

[0115]

2. Polyamide based on dimer fatty acid: 20 wt. I

2. Polyamid auf Basis von Dimerfettsäure : 20 Mass.-I

[0116]

Trade name: "Macromelt OM 652"

Handelsname: "Macromelt OM 652"

[0117]

Manufacturer: Henkel KGaA.

Hersteller: Henkel KGaA.

[0118]

The production of the granulated plastic material is carried out according to Example 1.

Die Herstellung des granulierten Kunststoff-Werkstoffes erfolgt gemäß Beispiel 1.

[0119]

Impact strength: 41.4 (Charpy, at 23°C)

Schlagzähigkeit: 41,4 (Charpy, bei 23°C)

[0120]

E-modulus (tensile modulus): 1810 MPa

E-Modul (Zugmodul) : 1810 MPa

[0121]

Breaking stress: 36.4 MPa

Bruchspannung: 36,4 MPa

[0122]

Elongation at break: 6.7%

Bruchdehnung: 6,7%

[0123]

Tensile stress: 46.0 MPa

Streckspannung: 46,0 MPa

[0124]

Elongation at length: 3.1%

Streckdehnung: 3,1%

Example 4

Beispiel 4

[0125]

Raw materials:

Ausgangsstoffe :

[0126]

Elastomeric phase: 100 phr natural rubber (NR)

Elastomere Phase: 100 phr Naturkautschuk (NR)

[0127]

Thermoplastic phase: 30 phr polyamide based on

Thermoplastische Phase: 30 phr Polyamid auf der Basis von

[0128]

Dimer fatty acid (trade name Macromelt 2344 of Henkel KGaA)

Dimerfettsäure (Handelsname Macromelt 2344 der Henkel KGaA)

[0129]

10 phr polylactide

10 phr Polylactid

[0130]

Plasticizer: 10 phr rapeseed oil

Weichmacher: 10 phr Rapsöl

[0131]

Crosslinking agent: 1 phr peroxide (2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane)

Vernetzungsmittel : 1 phr Peroxid (2 , 5-Dimethyl-2 , 5- di (tertiärbutylperoxy) hexan)

[0132]

Stabilizers: Antioxidant (Pentaerythritol tetrakis (3-(3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate))

Stabilisatoren : Antioxidationsmittel (Pentaerythrittetrakis (3- (3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) Propionat))

[0133]

Fillers: 5 phr talc

Füllstoffe: 5 phr Talk

[0134]

Procedure parameters:

Verfahrensparameter :

[0135]

Single-stage process control on co-rotation twin-screw extruder

Einstufige Verfahrensführung auf Gleichdrall-Doppelschneckenextruder

[0136]

Temperature: 160°C to 220°C

Temperatur: 160°C bis 220°C

[0137]

Throughput: 150 to 500 kg/h

Durchsatz: 150 bis 500 kg/h

[0138]

Worm speed: 170 to 500 rpm

Schneckendrehzahl: 170 bis 500/min

[0139]

The extruded mass was granulated into the thermoplastic elastomer material.

Die extrudierte Masse wurde zu dem thermoplastischen Elastomer-Werkstoff granuliert.

Test specimens were then produced using injection molding and the following material parameters were determined:

Sodann wurden mittels Spritz gießen Probenkörper hergestellt und die folgenden Werkstoffparameter ermittelt:

Material parameters:

Werkstoffparameter :

[0140]

Density: 0.96 g/cm³

Dichte: 0,96 g/cm³

[0141]

Hardness: 41 Shore A

Härte: 41 Shore A

[0142]

Compression set (CSR): 35%

Druckverformungsrest (DVR) : 35%

[0143]

Tensile strength (longitudinal/transverse): 3.3 MPa/5.9 MPa

Reißfestigkeit (längs/quer): 3,3 MPa/5,9 MPa

[0144]

Elongation at break (longitudinal/transverse): 473%/780%

Bruchdehnung (längs/quer) : 473%/780%

[0145]

Example 5

Beispiel 5

[0146]

Raw materials:

Ausgangsstoffe :

[0147]

Elastomeric phase: 100 phr natural rubber (NR)

Elastomere Phase: 100 phr Naturkautschuk (NR)

[0148]

Thermoplastic phase: 40 phr polyamide based on

Thermoplastische Phase: 40 phr Polyamid auf der Basis von

[0149]

Dimer fatty acid (trade name)

Dimerfettsäure (Handelsname)

[0150]

Macromelt 2344 by Henkel

Macromelt 2344 der Henkel

[0151]

KGaA)

KGaA)

[0152]

20 phr polylactide

20 phr Polylactid

[0153]

Plasticizer: 10 phr glycerol triacetate

Weichmacher : 10 phr Glycerintriacetat

[0154]

Crosslinking agent: 1 phr peroxide (2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane)

Vernetzungsmittel : 1 phr Peroxid (2 , 5-Dimethyl-2 , 5- di (tertiärbutylperoxy) hexan)

[0155]

Stabilizers: 0.4 phr

Stabilisatoren : 0,4 phr

[0156]

Fillers: 10 phr talc and 10 phr diatomaceous earth

Füllstoffe : 10 phr Talk und 10 phr Kieselgur

[0157]

Procedure parameters:

Verfahrensparameter :

[0158]

Single-stage process control on a co-rotation twin-screw extruder and granulation according to example 4.

Einstufige Verfahrensführung auf Gleichdrall-Doppelschneckenextruder sowie Granulierung entsprechend Beispiel 4.

[0159]

Material parameters:

Werkstoffparameter :

[0160]

Tensile strength (longitudinal/transverse): 4.4 MPa/3.6 MPa

Reißfestigkeit (längs/quer): 4,4 MPa/3, 6 MPa

[0161]

Elongation at break (longitudinal/transverse): 130%/582%

Bruchdehnung (längs/quer) : 130%/582%

[0162]

(determined in tensile test DIN 53504 S2, DIN 527-3, 23°C, 0.09 MPa, 200 mm/min)

(ermittelt im Zugversuch DIN 53504 S2, DIN 527-3, 23°C, 0, 09 MPa, 200 mm/min)