

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 DE102011012869A1

[0001]

The invention relates to a thermoplastic elastomer material, a polymer molded part made therefrom, and a method for producing such a thermoplastic elastomer material.

Die Erfindung betrifft einen thermoplastischen Elastomer-Werkstoff, ein hieraus gefertigtes Polymer-Formteil sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes.

[0002]

Thermoplastic elastomers (TPE), which are also referred to as “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.

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.

[0003]

Thermoplastic elastomers can be subdivided into block copolymers and elastomer alloys according to their molecular structure.

Thermoplastische Elastomere lassen sich entsprechend ihres molekularen Aufbaus in Blockcopolymere und Elastomerlegierungen untergliedern.

The first-mentioned block copolymers are polymers that exhibit both 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 (SEES). 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-Dien-Kautschuk (EPDM), Nitrilkautschuk (NBR) oder Naturkautschuk (NR) in Polypropylen (PP) oder Ethylenvinylacetat (EVA) in Vinylidenchlorid (PVdC).

[0004]

Currently known thermoplastic elastomers are made almost exclusively from synthetic polymers, whereby in the case of elastomer alloys the thermoplastic phase is produced from petrochemical products, while natural rubber is used as the elastomeric phase in addition to synthetic polymers and rubbers.

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

However, 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. The latter also have a neutral or at least significantly more favorable carbon dioxide balance and are often biodegradable or compostable in considerably shorter periods of time. If it were possible to generate a

thermoplastic elastomer material that is at least largely 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 in ecological and economic terms.

Im Zuge der Verknappung von fossilen Rohstoffen, wie sie zur Herstellung von synthetischen Polymeren vornehmlich eingesetzt werden, besteht indes ein zunehmender Bedarf an einer Substitution von synthetischen Polymeren durch natürliche Polymere auf der Basis nachwachsender Rohstoffe. Letztere weisen zudem eine neutrale oder zumindest deutlich günstigere Kohlendioxidbilanz auf und sind häufig in erheblich kürzeren Zeiten biologisch abbaubar bzw. kompostierbar. Gelingt es folglich, einen thermoplastischen Elastomer-Werkstoff zu generieren, der zumindest größtenteils 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]

The invention is therefore based on the objective of further developing a thermoplastic elastomer 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 obtained at least predominantly from renewable raw materials while ensuring the elastic recovery capacity known from conventional thermoplastic elastomers and thermoplastic processability.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen thermoplastischen Elastomer-Werkstoff sowie ein hieraus erzeugtes Polymer-Formteil der eingangs genannten Art auf einfache und kostengünstige Weise dahingehend weiterzubilden, dass er unter Gewährleistung des von herkömmlichen thermoplastischen Elastomeren bekannten elastischen Rückstellvermögens sowie einer thermoplastischen Verarbeitbarkeit zumindest überwiegend aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden kann.

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.

[0006]

This problem is solved according to the invention in a plastic material of the type mentioned at the outset by the fact that it contains a proportion of at least one plasticizable polymer, obtained at least partially from renewable raw materials, from the group consisting of polylactide, polyhydroxyalkanoates, cellulose esters, lignin, starch and polyamides, in particular polyamides based on dimer fatty acids, including mixtures and/or derivatives thereof, and a proportion of rubber dispersed therein.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einem Kunststoff-Werkstoff der eingangs genannten Art dadurch gelöst, dass er einen Anteil an wenigstens einem plastifizierbaren, zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnenen plastifizierbaren Polymer aus der Gruppe Polylactid, Polyhydroxyalkanoate, Celluloseester, Lignin, Stärke und Polyamiden, insbesondere Polyamiden auf der Basis von Dimerfettsäure, einschließlich deren Mischungen und/oder Derivaten sowie einen Anteil an hierin eindispersiertem Kautschuk enthält.

[0007]

A polymer molded part according to the invention is characterized in that it is made from such a thermoplastic elastomer material, wherein the rubber is at least partially cross-linked, and wherein the polymer molded part can be formed in particular in the form of structural and technical parts or in the form of consumer goods including toys as well as packaging materials and films.

Ein erfindungsgemäßes Polymer-Formteil zeichnet sich dadurch aus, dass es aus einem solchen thermoplastischen Elastomer-Werkstoff gefertigt ist, wobei der Kautschuk zumindest teilweise vernetzt vorliegt, und wobei das Polymer-Formteil insbesondere in Form von konstruktiven und technischen Teilen oder in Form Gebrauchsgegenständen einschließlich Spielzeug sowie Verpackungsmaterialien und -folien ausgebildet sein kann.

[0008]

In terms of process engineering, the invention further provides for solving this problem in a process for producing such a thermoplastic elastomer material that at least one plasticizable polymer, obtained at least partially from renewable raw materials, from the group consisting of polylactide, polyhydroxyalkanoates, cellulose esters, lignin, starch and polyamides, in particular polyamides based on dimer fatty acids, including mixtures and/or derivatives thereof, optionally with the addition of plasticizers, crosslinking agents and/or other additives, is plasticized and dispersed in the plasticized rubber, after which the plasticized rubber is cooled and granulated.

In verfahrenstechnischer Hinsicht sieht die Erfindung zur Lösung dieser Aufgabe bei einem Verfahren zur Herstellung eines solchen thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes ferner vor, dass wenigstens ein plastifizierbares, zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnenes plastifizierbares Polymer aus der Gruppe Polylactid, Polyhydroxyalkanoate, Celluloseester, Lignin, Stärke und Polyamiden, insbesondere Polyamiden auf der Basis von Dimerfettsäure, einschließlich deren Mischungen und/oder Derivaten, gegebenenfalls unter Zusetzen von Weichmachern, Vernetzungsmitteln und/oder weiteren Additiven, plastifiziert und in das Plastifikat Kautschuk eindispersiert wird, wonach das Plastifikat mit dem Kautschuk abgekühlt und granuliert wird.

[0009]

A first polymer known from nature and capable of thermoplastic processing, which can be

considered as the thermoplastic phase of the thermoplastic elastomer material according to the invention, is therefore the lignins or their derivatives.

Bei einem ersten, aus der Natur bekannten und thermoplastisch verarbeitbaren Polymer, welches als thermoplastische Phase des erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes in Betracht kommt, handelt es sich folglich um die Lignine bzw. deren Derivate.

Although the latter are relatively difficult to process in pure form by extrusion and practically impossible by injection molding, and require the addition of processing aids such as plasticizers (see below) or blend partners for this purpose, it has surprisingly nevertheless been shown that they are suitable as a thermoplastic matrix polymer of a thermoplastic elastomer material according to the invention, which is otherwise basically structured in the manner of an elastomer alloy with the rubber as the elastic phase.

Letztere lassen sich zwar in reiner Form nur verhältnismäßig schlecht durch Extrudieren und praktisch gar nicht durch Spritzgießen verarbeiten und erfordern zu diesem Zweck den Zusatz von Verarbeitungshilfsmitteln, wie Weichmachern (siehe hierzu weiter unten), oder Blend-Partnern, doch hat sich überraschenderweise gleichwohl gezeigt, dass sie als thermoplastisches Matrixpolymer eines erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes, welcher im Übrigen grundsätzlich nach Art einer Elastomerlegierung mit dem Kautschuk als elastischer Phase aufgebaut ist, geeignet sind.

Lignins and their derivatives are relatively brittle and consequently have low impact strength compared to conventional synthetic polymers.

Lignine und dessen Derivate sind relativ spröde und besitzen folglich eine im Vergleich mit herkömmlichen synthetischen Polymeren nur geringe Schlagzähigkeit.

On the other hand, lignins and their derivatives are characterized by a comparatively high strength and stiffness as well as high resistance to UV radiation.

Andererseits zeichnen sich Lignine bzw. dessen Derivate durch eine vergleichsweise hohe Festigkeit und Steifigkeit sowie eine hohe Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung aus.

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, transforming them into 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. During the pulping of wood, liginosulfonic acids are formed as a component of the sulfite liquors, in which the liginosulfonic acids are dissolved as phenolates ("alkali lignin"). Liginonic acid can be precipitated by treatment with sulfuric acid and carbon dioxide.

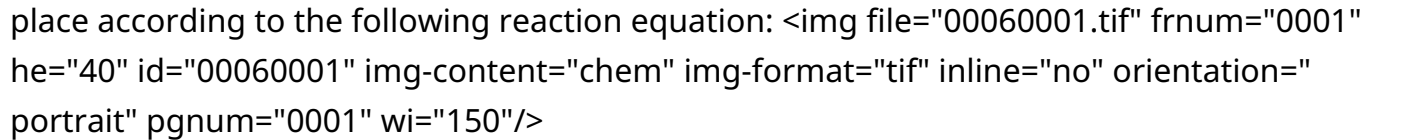
Weiterhin sind Ligninwerkstoffe geeignete Dämmittel zur Wärme- und Schallisolierung. Lignin ist ein hochmolekulares polyphenolisches Makromolekül, welches in verholzenden Pflanzen die Räume zwischen den Zellmembranen ausfüllt und zu Holz werden lässt, wobei ein Mischkörper aus druckfestem Lignin und zugfester Cellulose entsteht. Lignin fällt in großen Mengen als Nebenprodukt bei der Zellstoffgewinnung an und ist somit in großen Mengen verfügbar. 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.

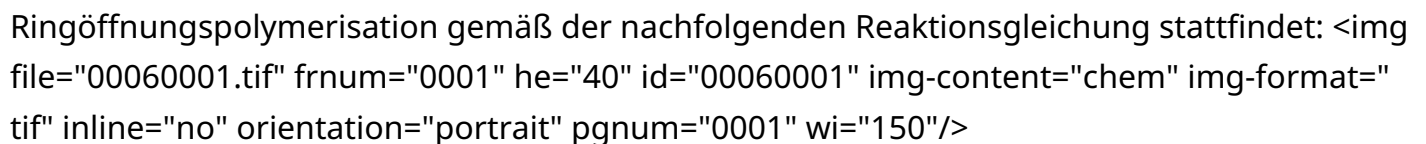
[0010]

Another polymer known from nature and capable of thermoplastic processing, which can be considered as the thermoplastic phase of the thermoplastic elastomer material according to the invention, is polylactide (polylactic acid, PLA).

Bei einem weiteren, aus der Natur bekannten und thermoplastisch verarbeitbaren Polymer, welches als thermoplastische Phase des erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes in Betracht kommt, handelt es sich um Polylactid (Polymilchsäure, PLA).

Polylactide is currently used primarily for the production of films, e.g. B. for agriculture or for packaging food and hygiene products, textile fibers and more or less dimensionally

stable molded parts, e.g. B. in the form of bowls or cups for packaging purposes. 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. At temperatures between approximately 140°C and approximately 180°C, in the presence of a catalyst, for example, tin oxide, a ring-opening polymerization takes place according to the following reaction equation: 

Poly lactid 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: 

[0011]

Polylactide exhibits a comparatively high stiffness with an elastic modulus of greater than 3000 N/mm², but – similar to lignin – has only low impact strength.

Poly lactid weist eine vergleichsweise hohe Steifigkeit mit einem Elastizitätsmodul von größer 3000 N/mm² auf, besitzt jedoch – ähnlich wie Lignin – eine nur geringe Schlagzähigkeit.

In this respect, polylactide also often requires the addition of suitable processing aids, such as plasticizers (see below) or blend partners, but surprisingly it has nevertheless been shown that polylactide is also suitable as a thermoplastic matrix polymer of a thermoplastic elastomer material according to the invention.

Insoweit erfordert auch Polylactid häufig den Zusatz von geeigneten Verarbeitungshilfsmitteln, wie Weichmachern (siehe hierzu weiter unten), oder Blend-Partnern, doch hat sich überraschenderweise gleichwohl gezeigt, dass auch Polylactid als thermoplastisches Matrixpolymer eines erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes geeignet ist.

[0012]

Other polymers known from nature and suitable for thermoplastic processing, which can serve as the thermoplastic phase of the thermoplastic elastomer material according to the invention, are the polyhydroxyalkanoates (PHA), the most common representatives of which are in particular the polyhydroxybutyrates (PHB) and polyhydroxyvalerates (PHV).

Bei weiteren, aus der Natur bekannten und thermoplastisch verarbeitbaren Polymeren, welches als thermoplastische Phase des erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes in Frage kommen, handelt es sich um die Polyhydroxyalkanoate (PHA), deren häufigste Vertreter insbesondere die Polyhydroxybutyrate (PHB) und Polyhydroxyvalerate (PHV) bzw.

Represent copolymers of polyhydroxybutyrates and polyhydroxyvalerates. They belong to the group of thermoplastic polyesters and have a melting point of approximately 175°C.

Copolymeren aus Polyhydroxybutyraten und -valeraten darstellen. Sie gehören zur Stoffgruppe der thermoplastischen Polyester und weisen einen Schmelzpunkt von etwa 175° C auf.

[0013]

Other polymers known from nature and suitable for thermoplastic processing, which can be considered as the thermoplastic phase of the thermoplastic elastomer material according to the invention, are the cellulose esters, the most common representatives of which are cellulose acetates (CA), cellulose propionates (CP) and cellulose acetobutyrate (CAB).

Bei weiteren, aus der Natur bekannten und thermoplastisch verarbeitbare Polymeren, welche als thermoplastische Phase des erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes in Betracht kommen, handelt es sich um die Celluloseester, deren häufigste Vertreter die Celluloseacetate (CA), Cellulosepropionate (CP) und Celluloseacetobutyrate (CAB) darstellen.

They are primarily obtained from the reaction of cellulose with the corresponding carboxylic acid, such as acetic, propionic and butyric acid. Such cellulose esters are mainly used for the production of textile fibers and can be thermoplastically processed at temperatures below 200°C. Even cellulose esters, which are chemically polysaccharide esters, are difficult to process thermoplastically in pure form and therefore often require the addition of suitable processing aids, such as plasticizers (see below) or blend partners, but surprisingly it has nevertheless been shown that cellulose esters are also suitable as a thermoplastic matrix polymer of a thermoplastic elastomer material according to the invention.

Sie werden vornehmlich aus der Reaktion von Cellulose mit der entsprechenden Carbonsäure, wie insbesondere Essig-, Propion- und Buttersäure gewonnen. Derartige Celluloseester werden hauptsächlich zur Herstellung von Textilfasern eingesetzt und sind bei Temperaturen von unterhalb 200°C thermoplastisch verarbeitbar. Auch Celluloseester, welche chemisch Polysaccharidester sind, sind in reiner Form nur schwer thermoplastisch verarbeitbar und erfordern daher häufig den Zusatz von geeigneten Verarbeitungshilfsmitteln, wie Weichmachern (siehe hierzu weiter unten), oder Blend-

Partnern, doch hat sich überraschenderweise gleichwohl gezeigt, dass auch Celluloseester als thermoplastisches Matrixpolymer eines erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes geeignet sind.

[0014]

Another polymer known from nature and capable of thermoplastic processing, which can be considered as the thermoplastic phase of the thermoplastic elastomer material according to the invention, is starch, which, like the cellulose esters, is a polysaccharide ester composed of a multitude of α -D-glucose units.

Bei einem weiteren, aus der Natur bekannten und thermoplastisch verarbeitbare Polymer, welches als thermoplastische Phase des erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes in Betracht kommt, handelt es sich um Stärke, welche ebenso wie die Celluloseester ein Polysaccharidester ist, welcher aus einer Vielzahl an α -D-Glucoseeinheiten aufgebaut ist.

Starch is currently widely obtained from potatoes or cereals (wheat), but also from rice, corn or cassava, whereby the starch can be washed out of the plant using a salt solution. Thermoplastic starch is currently used, for example, for compostable disposable tableware or cutlery, as well as for packaging materials. Regarding the thermoplastic processability of pure starch, the same applies as for cellulose esters, whereby in addition to the use of plasticizers, so-called thermoplastic starch (TPS) can also be used. This is a polymer compound containing water, glycerin and/or sorbitol as plasticizers, which promotes thermoplastic processability.

Stärke wird gegenwärtig verbreitet aus Kartoffeln oder Getreide (Weizen), aber auch Reis, Mais oder Maniok gewonnen, wobei die Stärke mittels einer Kochsalzlösung aus der Pflanze ausgewaschen werden kann. Thermoplastische Stärke wird gegenwärtig beispielsweise für kompostierbares Einweggeschirr oder -besteck sowie für Verpackungsmaterialien verwendet. Hinsichtlich der thermoplastischen Verarbeitbarkeit von reiner Stärke gilt entsprechendes wie für die Celluloseester, wobei neben dem Einsatz von Weichmachern

auch sogenannte thermoplastische Stärke (TPS) eingesetzt werden kann. Hierbei handelt es sich um ein Polymercompound, welches als Weichmacher Wasser, Glycerin und/oder Sorbitol enthält, was die thermoplastische Verarbeitbarkeit begünstigt.

[0015]

Another thermoplastic matrix polymer suitable for a thermoplastic elastomer material according to the invention is a polyamide, which can be obtained at least partially from renewable raw materials, wherein in particular the diacid fraction reacted with a diamine to form the amide groups can be obtained from renewable raw materials.

Bei einem weiteren, für einen erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoff geeigneten thermoplastischen Matrixpolymer handelt es sich um Polyamide, welche zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden können, wobei insbesondere der mit einem Diamin zu den Amidgruppen umgesetzte Disäureanteil aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden kann.

Examples of such polyamides include polyamide 6.10 or polyamide 10.10 (e.g. B. with sebacic acid obtained from castor oil).

Als Beispiele solcher Polyamide seien exemplarisch Polyamid 6.10 oder Polyamid 10.10 (z. B. mit aus Ricinusöl gewonnener Sebacinsäure) genannt.

[0016]

The polyamides particularly suitable according to the invention are those based on dimer fatty acids, which are also known as such and are currently mainly used as hot melt adhesives.

Bei erfindungsgemäß im besonderen Maße geeigneten Polyamiden handelt es sich um solche auf der Basis von Dimerfettsäure, welche als solche ebenfalls bekannt sind und gegenwärtig vornehmlich als Schmelzkleber Verwendung finden.

Such polyamides based on dimer fatty acids can also be obtained, at least to a large extent, from natural raw materials, so that the thermoplastic elastomer material according to the invention can also be obtained essentially entirely or at least largely from renewable raw materials.

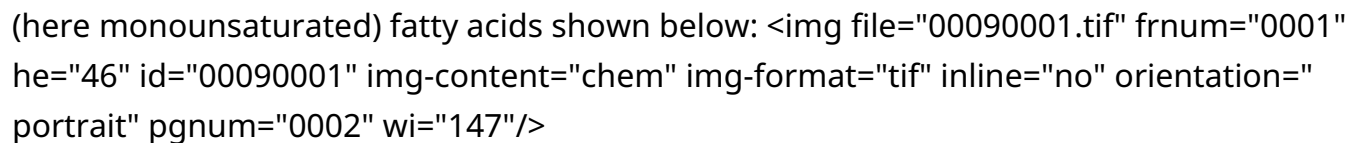
Derartige Polyamide auf der Basis von Dimerfettsäuren lassen sich ebenfalls zumindest weitgehend aus natürlichen Rohstoffen gewinnen, so dass der erfindungsgemäße thermoplastische Elastomer-Werkstoff auch insoweit im Wesentlichen gänzlich oder zumindest größtenteils aus nachwachsenden Rohstoffen erhalten werden kann.

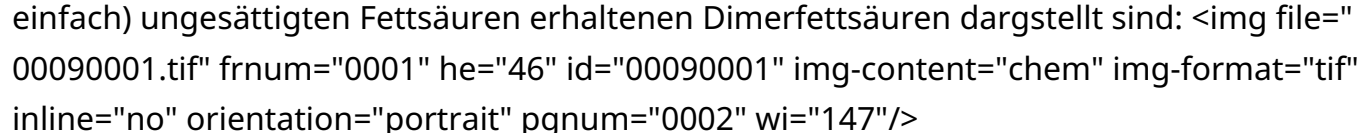
[0017]

The polyamides used according to the invention based on dimer fatty acids may preferably 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).

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyamide auf der Basis von Dimerfettsäure können vorzugsweise cyclische und/oder acyclische Dimerfettsäureeinheiten aufweisen, welche durch Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren zwischen 10 und 30 Kohlenstoffatomen oder deren Gemischen 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).

In the context of the present invention, "dimer fatty acids" refers to oligomeric fatty acids

which can be synthesized in a manner known as such by thermal and/or catalytic dimerization of unsaturated fatty acids. 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. B. by means of thermal separation processes, such as distillation or rectification. 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: 

Unter "Dimerfettsäuren" sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung oligomere Fettsäuren angesprochen, welche in als solcher bekannten Weise durch thermische und /oder katalytische Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren synthetisiert werden können. 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. mittels thermischer Trennverfahren, wie Destillation oder Rektifikation. 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: 

[0018]

The "cyclic and/or acyclic dimer fatty acid units" of the polyamide used for the thermoplastic elastomer material according to the invention therefore refer to such 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 thermoplastischen Elastomer-Werkstoff eingesetzten Polyamides sind folglich derartige Dimerfettsäuren angesprochen, deren Carboxygruppen(COOH-) durch Reaktion mit Aminogruppen zu Amidgruppen(-CO-NH-) umgesetzt worden sind.

Since, as already mentioned, the thermoplastic elastomer material according to the invention is preferably to be obtained largely from renewable raw materials, 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 preferably be used. 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. Such natural fatty acids can be found in... B. from the seeds of soy, rapeseed, sunflowers, sea kale, hemp, flaxseed, walnut and the like.

Da, wie bereits angesprochen, der erfindungsgemäße thermoplastische Elastomer-Werkstoff vorzugsweise weitestgehend aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden soll, können 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.

Selbstverständlich können indes auch andere, einfach oder auch mehrfach ungesättigten Fettsäuren, wie beispielsweise Palmitoleinsäure, Linolensäure, Arachidonsäure etc., für die Dimerfettsäuren eingesetzt werden. Solche natürlichen Fettsäuren können z. B. aus den Samen von Soja, Raps, Sonnenblumen, Meerkohl, Hanf, Leinsamen, Walnuss und dergleichen gewonnen werden.

[0019]

As regards the amine units linked to the dimer fatty acid units to form the amide groups (-CO-NH-), practically any amine unit is suitable, in principle, whereby the polyamide may in particular have diamine units which may preferably be selected from the group of

alkylenediamines with terminal amino groups and/or polyetherdiamines with terminal amino groups.

Was die mit den Dimerfettsäureeinheiten unter Bildung der Amidgruppen(-CO-NH-) verbundenen Amineinheiten betrifft, so kommen grundsätzlich praktisch beliebige Amineinheiten in Betracht, wobei das Polyamid insbesondere Diamineinheiten 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 therefore refer to 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 $H_{2}N-R_{1}-O-(R_{2}O)_{x}-R_{3}-NH_{2}$, wherein the hydrocarbon residues R_{1} and R_{3} may preferably be the same or different aliphatic and/or cycloaliphatic hydrocarbon groups with, in particular, between 2 and 8 carbon atoms, and the hydrocarbon residue R_{2} may preferably be a – optionally branched – hydrocarbon group with, in particular, between 1 and 6 carbon atoms.

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, Hexamethylendiamin etc. oder auch Polyetherdiamine der allgemeinen Formel $H_{2}N-R_{1}-O-(R_{2}O)_{x}-R_{3}-NH_{2}$, 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.

The polymers mentioned, which can be used for the thermoplastic phase of the thermoplastic elastomer material according to the invention – or more precisely: the thermoplastic elastomer alloy according to the invention – can be used either in essentially pure form and in particular with the addition of plasticizers (see below) or similar processing aids, or in particular also in the form of polymer elastomers, which can also do without the addition of plasticizers altogether.

Die genannten Polymere, welche für die thermoplastische Phase des erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes – oder genauer: der erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomerlegierung – eingesetzt werden können, können 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-Elends, welche auch gänzlich ohne den Zusatz von Weichmachern auskommen können.

In this context, blends made from the aforementioned natural polymers from the group consisting of polylactide, polyhydroxyalkanoates, cellulose esters, lignin and starch, combined with polyamides, particularly those based on dimer fatty acids, have proven particularly effective, whereby it has been found that a proportion of at least one polyamide, particularly based on dimer fatty acids, added to the natural polymer(s) according to the invention, is not only able to significantly increase the impact strength of the natural polymer, but the corresponding blend can also be excellently processed using known thermoplastic processing methods. It is assumed that this is caused by the relatively complex and predominantly amorphous structure of polyamides based on dimer fatty acids, whose amidated dimer fatty acid units are branched (see above) and consequently less crystalline and compact than the natural polymers themselves or even common synthetic polyamides, such as polyamide-6.

In diesem Zusammenhang haben sich beispielsweise insbesondere Elends aus den genannten Naturpolymeren aus der Gruppe Polylactid, Polyhydroxyalkanoate, Celluloseester, Lignin und Stärke mit Polyamiden, insbesondere solcher auf der Basis von

Dimerfettsäure, bewährt, wobei gefunden wurde, dass ein dem/den natürlichen Polymer(en) erfindungsgemäß zugesetzter Anteil an wenigstens einem Polyamid, insbesondere auf der Basis von Dimerfettsäure, nicht nur die Schlagzähigkeit des natürlichen Polymers in erheblichem Maße zu erhöhen vermag, sondern der entsprechende Blend auch hervorragend mittels bekannten thermoplastischen Verarbeitungsverfahren verarbeitet werden kann. Es wird vermutet, dass dies durch die relativ komplexe und überwiegend amorphe Struktur der Polyamide auf der Basis von Dimerfettsäure verursacht wird, deren amidisierte Dimerfettsäureeinheiten verzweigt (siehe hierzu weiter oben) und folglich weniger kristallin und kompakt sind als die Naturpolymere selbst oder auch als übliche synthetische Polyamide, wie beispielsweise Polyamid-6.

Furthermore, polyamides have a melting point below the decomposition temperature of natural polymers, and their relatively low viscosity in the molten state ensures very good miscibility with the melt of natural polymers, allowing the overall viscosity of corresponding polymer mixtures made from natural polymers and such polyamides to be reduced. Nevertheless, the material properties of the natural polymers are not negatively affected by the addition of the polyamides, whereby, 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 accompanied by an improvement in flowability or an increase in the melt flow index (MFI), which enables the production of even very thin-walled components (for example by injection molding or extrusion). The polarity of polyamides in general, and especially of polyamides based on dimer fatty acids, makes them perfectly compatible with natural polymers and miscible in practically any mass ratio.

Darüber hinaus besitzen die Polyamide einen Schmelzbereich, welcher unterhalb der Zersetzungstemperatur der natürlichen Polymere liegt, wobei ihre relativ geringe Viskosität im geschmolzenen Zustand für eine sehr gute Mischbarkeit mit der Schmelze der natürlichen Polymere sorgt und die Viskosität entsprechender Polymermischungen aus den natürlichen Polymeren und derartigen Polyamiden insgesamt abgesenkt werden kann. Gleichwohl werden die Werkstoffeigenschaften der natürlichen Polymere durch den Zusatz der Polyamide nicht negativ beeinträchtigt, wobei beispielsweise 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' (MFI) einhergeht, was die Fertigung von auch sehr dünnwandigen Bauteilen (beispielsweise durch Spritzgießen oder Extrudieren) ermöglicht.

Die Polarität der Polyamide im Allgemeinen und insbesondere der Polyamide auf der Basis von Dimerfettsäure im Speziellen machen sie ferner einwandfrei mit den natürlichen Polymeren verträglich und in praktisch beliebigen Massenverhältnissen mischbar.

The same applies to the natural polymers used according to the invention themselves.

Entsprechendes gilt für die erfindungsgemäß verwendeten Naturpolymere selbst.

[0021]

Finally, it should be noted that the polymers mentioned, which can be used for the thermoplastic phase of the thermoplastic elastomer material according to the invention – or more precisely: the thermoplastic elastomer alloy according to the invention – can also be blended with further blend partners, which may preferably be present in lower mass fractions than the natural polymers mentioned.

Schließlich sei darauf hingewiesen, dass die genannten Polymere, welche für die thermoplastische Phase des erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes – oder genauer: der erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomerlegierung – eingesetzt werden können, auch mit weiteren Blendpartnern versetzt sein können, welche vorzugsweise in geringeren Massenanteilen enthalten sein können als die genannten Naturpolymere.

Examples of such blend partners basically include virtually any compatible thermoplastic polymers, whereby, for reasons of high environmental compatibility, preference should be given to polymers obtained from renewable raw materials over synthetic polymers obtained from petrochemical products. Suitable blending partners for the thermoplastic phase of the thermoplastic elastomer material according to the invention include, for example, bio-polyethylene (e.g., cyanoacrylate ... B. with polyethylene produced from fermentatively obtained bioethanol), bio-polypropylene etc. has been proven. Of course, the thermoplastic polymer matrix may also contain common additives or admixtures, such as dyes, pigments, antioxidants, flame retardants, adhesion promoters and the like.

Beispiele solcher Blendpartner umfassen grundsätzlich praktisch beliebige, hiermit verträgliche, thermoplastische Polymere, wobei aus Gründen einer hohen Umweltverträglichkeit aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnenen Polymeren gegenüber synthetischen, aus petrochemischen Produkten gewonnenen Polymeren der Vorzug zu geben ist. Als geeignete Blendpartner der thermoplastischen Phase des erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes haben sich beispielsweise Bio-Polyethylen (z. B. mit aus fermentativ gewonnenem Bioethanol erzeugtem Polyethylen), Bio-Polypropylen etc. erwiesen. Selbstverständlich kann die thermoplastische Polymermatrix darüber hinaus gegebenenfalls übliche Additive oder Zusatzstoffe enthalten, wie Farbstoffe, Pigmente, Antioxidantien, Flammschutzmittel, Haftvermittler und dergleichen.

[0022]

All polymers used for the thermoplastic phase of the thermoplastic elastomer material according to the invention, based on renewable raw materials, are compatible with the rubber used for the elastic phase and allow for subsequent crosslinking or...

Sämtliche für die thermoplastische Phase des erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes eingesetzten Polymere auf der Basis nachwachsender Rohstoffe sind mit dem für die elastische Phase verwendeten Kautschuk kompatibel und ermöglichen eine auch nachträgliche Vernetzung bzw.

Vulcanization of the rubber while maintaining the desired permanently elastic properties.

Vulkanisierung des Kautschuk unter Erhalt der gewünschten dauerelastischen Eigenschaften.

[0023]

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 obtain natural rubber from dandelions, especially from the Russian dandelion (*Taraxacum koksaghyz*), and it has now also been possible to eliminate the inherent disadvantage of this type of rubber, namely that dandelion rubber polymerizes immediately after emerging from the plant upon contact with oxygen, by switching off the enzyme responsible for rapid polymerization using 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, insbesondere 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.

[0024]

The proportion of thermoplastic polymer or thermoplastic polymer content in the thermoplastic elastomer material can be varied widely depending on the desired elasticity.

Der Anteil des thermoplastischen Polymers bzw. des thermoplastischen Polymer-Elends des thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes kann je nach der gewünschten Elastizität in weiten Bereich variiert werden.

The proportion of the plasticizable polymer, obtained at least partially from renewable raw materials, from the group consisting of polylactide, polyhydroxyalkanoates, cellulose esters, lignin, starch and polyamides, in particular polyamides based on dimer fatty acids, including their mixtures and/or derivatives, can be selected to be between 10 phr and 300 phr, in particular between 20 phr and 200 phr, e.g. between about 25 phr and about 100 phr. The unit used here [phr] means "per hundred rubber" and refers to the mass fraction of the thermoplastic polymer per 100 mass parts of rubber. "10 phr" therefore means 10 mass parts of thermoplastic polymer per 100 mass parts of rubber.

So kann der Anteil des plastifizierbaren, zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnenen plastifizierbaren Polymers aus der Gruppe Polylactid, Polyhydroxyalkanoate, Celluloseester, Lignin, Stärke und Polyamiden, insbesondere Polyamiden auf der Basis von Dimerfettsäure, einschließlich deren Mischungen und/oder Derivaten insbesondere zwischen 10 phr und 300 phr, insbesondere zwischen 20 phr und 200 phr, z. 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 des thermoplastischen Polymers pro 100 Massenanteilen Kautschuk. "10 phr" bedeutet folglich 10 Massenanteile thermoplastischen Polymer pro 100 Massenanteilen Kautschuk.

[0025]

As mentioned above, the thermoplastic elastomer material – or more precisely: its thermoplastic phase from the group consisting of polylactide, polyhydroxyalkanoates, cellulose esters, lignin, starch and polyamides, in particular polyamides based on dimer fatty acids, including their mixtures and/or derivatives – may preferably contain at least one plasticizer, in particular in a proportion between 0.1 phr and 30 phr, preferably between 0.5 phr and 20 phr, in order to improve the thermoplastic processability of the respective natural polymers and in particular the impact strength of a polymer molded part produced from the thermoplastic elastomer material according to the invention.

Wie oben erwähnt, kann der thermoplastische Elastomer-Werkstoff – bzw. genauer: dessen thermoplastische Phase aus der Gruppe Polylactid, Polyhydroxyalkanoate, Celluloseester, Lignin, Stärke und Polyamiden, insbesondere Polyamiden auf der Basis von Dimerfettsäure, einschließlich deren Mischungen und/oder Derivaten – vorzugsweise wenigstens einen Weichmacher, insbesondere in einem Anteil zwischen 0,1 phr und 30 phr, vorzugsweise zwischen 0,5 phr und 20 phr, enthalten, um die thermoplastische Verarbeitbarkeit der jeweiligen Naturpolymere sowie insbesondere die Schlagzähigkeit eines aus dem erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoff erzeugten Polymer-Formteils zu verbessern.

[0026]

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

B. Trialkylmellitates), o-, m- and p-phthalic acid, phthalic acid esters (e.g. 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, natural aliphatic mono-, di-, and tricarboxylic acids, including their salts and esters, in particular 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 similar 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 natural polymer better physical properties, e.g.

B. Trialkylmellitate), o-, m- und p-Phthalsäure, Phthalsäureester (z. 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 Tricarbonsäuren 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 dem natürlichen Polymer bessere physikalische Eigenschaften, z.

B. a lower melting temperature, increased shape-changing ability, increased elastic properties, lower brittleness, and possibly increased adhesion. 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.

B. eine niedrigere Schmelztemperatur, ein erhöhtes Formveränderungsvermögen, erhöhte elastische Eigenschaften, eine geringere Sprödigkeit, sowie gegebenenfalls ein erhöhtes Haftvermögen. 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.

[0027]

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, chemically modified native waxes, such as... can also be used as plasticizers. B. Jojoba waxes, montan ester waxes, Sasol waxes, etc. are used. Other examples of natural plasticizers 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., acetylcholine). 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)adecate), aliphatic tricarboxylic acids, such as citric acid, including their salts and esters (e.g.

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 Weichmacher auch chemisch modifizierte native Wachse, wie z. B. Jojobawachse, Montanesterwachse, Sasolwachse etc., verwendet werden. Weitere Beispiele für natürliche Weichmacher 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. 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. 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... 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.

B. Citrate in Form von Mono-, Di- und Triestern mit gleichen oder gemischten Estergruppen) und dergleichen, sowie Glyceride in Form von Mono-, Di- oder 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. 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. solcher auf Basis von Schwefel, Peroxiden oder Isocyanatgruppen, geschehen kann. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass grundsätzlich auch ein Einsatz von Faktis bzw.

Oil rubber is possible, which has been obtained at least partially by cross-linking unsaturated mineral oils.

Ölkautschuk möglich ist, welcher zumindest anteilig durch Vernetzung von ungesättigten Mineralölen erhalten worden ist.

[0028]

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

Während dem erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoff ein Vernetzungs- bzw.

Although the vulcanizing agent for 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.

[0029]

Any known networking or networking medium can be used as a networking tool.

Als Vernetzungsmittel kommen grundsätzlich beliebige bekannte Vernetzungs- bzw.

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-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane, 2,5-bis-(tert-butylperoxy)-2,5-dimethyl-3-hexine, 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane and the like, as well as zinc oxide (ZnO) etc. Furthermore, 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), Thiurammono- und -disulfide, Zinkbenzyldithiocarbamat (ZBEC), Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD), Zinkdibenzylthiocarbamat (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.

[0030]

According to further training, it may be provided that the thermoplastic elastomer material also contains fillers and/or reinforcing fibers, in particular from the group of mineral fillers and/or natural fibers.

Gemäß einer Weiterbildung kann vorgesehen sein, dass der thermoplastische Elastomer-Werkstoff ferner Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, insbesondere aus der Gruppe der mineralischen Füllstoffe und/oder Naturfasern, enthält.

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.

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.

[0031]

The thermoplastic elastomer material according to the invention can preferably be 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 is possible using conventional thermoplastic processing methods, such as extrusion, injection molding and the like.

Der erfindungsgemäße thermoplastische Elastomer-Werkstoff kann 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.

[0032]

In a further advantageous embodiment, it can be provided that the rubber is at least partially cross-linked, i.e., the material, which is present particularly in granular form, has a thermoplastic polymer matrix in which the elastomeric rubber phase has already been vulcanized.

In weiterhin vorteilhafter Ausgestaltung kann vorgesehen sein, dass der Kautschuk zumindest teilweise vernetzt vorliegt, d. h. der insbesondere in Granulatform vorliegende Werkstoff besitzt eine thermoplastische Polymermatrix, in welcher die elastomere Kautschukphase bereits 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...

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 Vernetzungs- bzw.

Vulcanizing agents (see above) can be cross-linked or vulcanized, or alternatively or additionally, post-cross-linking of the rubber phase can take place in the finished polymer molded part, especially under activation by means of irradiation (see also above).

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.

[0033]

The polymer molded parts that can be produced from the thermoplastic elastomer material according to the invention are therefore at least predominantly, preferably entirely, made from natural or renewable raw materials, are harmless to health and have a significantly higher impact strength and elasticity compared to pure natural polymers, which enables them to be substituted for conventional synthetic thermoplastic elastomers.

Die aus dem erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoff herstellbaren Polymer-Formteile sind folglich zumindest überwiegend, vorzugsweise gänzlich, aus natürlichen bzw. nachwachsenden Rohstoffen gebildet, gesundheitlich unbedenklich und weisen eine gegenüber den reinen Naturpolymeren deutlich höhere Schlagzähigkeit und Elastizität auf, welche ihnen eine Substitution von herkömmlichen synthetischen thermoplastischen Elastomeren ermöglicht.

The polymer molded parts according to the invention can be in the form of practically any structural and technical parts or in the form of everyday objects, such as household and hygiene products (e.g. B. toothbrushes etc.), including toys (e.g. B. figures etc.) as well as packaging materials and films. The proportion of the elastomeric rubber phase ensures a significantly softer feel compared to the pure natural polymer, as well as an overall elastic deformability of the otherwise predominantly hard and brittle natural polymers used for the thermoplastic phase. Furthermore, polymer molded parts produced from the thermoplastic elastomer material according to the invention can also be easily demolded without any undesirable adhesion or "sticking" to the wall of the respective molding tool.

Die erfindungsgemäßen Polymer-Formteile können beispielsweise in Form von praktisch beliebigen konstruktiven und technischen Teilen oder in Form von Gebrauchsgegenständen, wie beispielsweise Haushalts- und Hygieneartikel (z. B. Zahnbürsten etc.), einschließlich Spielzeug (z. B. Figuren etc.) sowie Verpackungsmaterialien und -folien ausgebildet sein. Der Anteil an der elastomeren Kautschukphase sorgt hierbei für eine gegenüber dem reinen Naturpolymer deutlich weichere Haptik sowie insgesamt für eine elastische Verformbarkeit der ansonsten überwiegend eher harten und spröden Naturpolymere, welche für die thermoplastische Phase eingesetzt werden. Ferner sind aus dem erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoff erzeugte Polymer-Formteile auch einfach entformbar, ohne dass es zu einer unerwünschten Anhaftung bzw. zu einem "Ankleben" derselben an der Wandung des jeweiligen Formwerkzeugs kommt.

[0034]

The inventive process for producing such a thermoplastic elastomer material, in which at least one plasticizable polymer, obtained at least partially from renewable raw materials, from the group consisting of polylactide, polyhydroxyalkanoates, cellulose esters, lignin, starch and polyamides, in particular polyamides based on dimer fatty acids, including mixtures and/or derivatives thereof, optionally with the addition of plasticizers, crosslinking agents and/or other additives, is plasticized and dispersed in the rubber plastic, after which the rubber plastic is cooled and granulated, can be carried out in a one-stage or in a multi-stage, in particular two-stage, process.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines solchen thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes, demgemäß wenigstens ein plastifizierbares, zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnenes plastifizierbares Polymer aus der Gruppe Polylactid, Polyhydroxyalkanoate, Celluloseester, Lignin, Stärke und Polyamiden, insbesondere Polyamiden auf der Basis von Dimerfettsäure, einschließlich deren Mischungen und/oder Derivaten, gegebenenfalls unter Zusetzen von Weichmachern, Vernetzungsmitteln und/oder weiteren Additiven, plastifiziert und in das Plastifikat Kautschuk eindispersiert wird, wonach das Plastifikat mit dem Kautschuk abgekühlt und granuliert wird, kann in einem einstufigen oder in einem mehrstufigen, insbesondere zweistufigen, Prozess durchgeführt werden.

[0035]

If a two-stage process is chosen for production, it may preferably be provided that the at least one plasticizable polymer, obtained at least partially from renewable raw materials, from the group consisting of polylactide, polyhydroxyalkanoates, cellulose esters, lignin, starch and polyamides, in particular polyamides based on dimer fatty acids, including their mixtures and/or derivatives, is first plasticized and homogenized, after which the rubber is dispersed into the plasticizer.

Sofern zur Herstellung ein zweistufiger Prozess gewählt wird, kann vorzugsweise vorgesehen sein, dass das wenigstens eine plastifizierbare, zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnene plastifizierbare Polymer aus der Gruppe Polylactid, Polyhydroxyalkanoate, Celluloseester, Lignin, Stärke und Polyamiden, insbesondere Polyamiden auf der Basis von Dimerfettsäure, einschließlich deren Mischungen und/oder Derivaten zunächst plastifiziert und homogenisiert wird, wonach der Kautschuk in das Plastifikat eindispersiert wird.

In a first process stage, the thermoplastic polymer or thermoplastic blend partners 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.

Das thermoplastische Polymer bzw. die thermoplastischen Blendpartner können 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 a kneader, at a relatively low temperature at which no cross-linking or 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 consist primarily of a manufacturing-related separation of the homogenization from the crosslinking of the rubber, whereby in the first process stage, in particular, a homogeneous distribution of the rubber phase is achieved through a sufficiently long selected mixing or...

B. in einem Kneeter, bei einer relativ geringen Temperatur, bei welcher noch keine Vernetzung bzw. 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 Misch- bzw.

Kneading time can be controlled in conjunction with a suitable geometry of the kneading shafts. However, the necessarily discontinuous or batch-based process and the relatively high investment costs can be considered disadvantages.

Knetzeit in Verbindung mit einer geeigneten Geometrie der Knetwellen gesteuert werden kann. Als nachteilig kann indes die notwendigerweise diskontinuierliche bzw. batchweise Verfahrensführung sowie der relativ Investitionsaufwand erachtet werden.

[0036]

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 plasticizable polymer, obtained at least partially from renewable raw materials, from the group consisting of polylactide, polyhydroxyalkanoates, cellulose esters, lignin, starch and polyamides, in particular polyamides based on dimer fatty acids, including their mixtures and/or derivatives, 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 plastifizierbare, zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnene plastifizierbare Polymer aus der Gruppe Polylactid, Polyhydroxyalkanoate, Celluloseester, Lignin, Stärke und Polyamiden, insbesondere Polyamiden auf der Basis von Dimerfettsäure, einschließlich deren Mischungen und/oder Derivaten 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 polymer(s) are 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 adjusting the temperature and, if necessary, the rotational speed of the extruder or the mixing elements of the kneader 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 das/die thermoplastische(n) Polymer(e) plastifiziert werden. 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 Knetters 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.

Ein solcher einstufiger Prozess ist hinsichtlich der Investitionskosten in der Regel wirtschaftlicher als der oben beschriebene zweistufige Prozess und kann kontinuierlich oder semikontinuierlich erfolgen.

[0037]

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.

Wie bereits erwähnt, ist es folglich sowohl bei einem mehrstufigen als auch bei einer einstufigen Verfahrensführung vorzugsweise möglich, dass der in das Plastifikat eindispersierte Kautschuk zumindest teilweise vernetzt wird.

[0038]

In an advantageous embodiment, it can be provided that at least one plasticizable polymer, obtained at least partially from renewable raw materials, from the group consisting of polylactide, polyhydroxyalkanoates, cellulose esters, lignin, starch and polyamides, in particular polyamides based on dimer fatty acids, including their mixtures and/or derivatives, is premixed with the rubber and the mixture is then

In vorteilhafter Ausgestaltung kann dabei vorgesehen sein, dass das wenigstens eine plastifizierbare, zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnene plastifizierbare Polymer aus der Gruppe Polylactid, Polyhydroxyalkanoate, Celluloseester, Lignin, Stärke und Polyamiden, insbesondere Polyamiden auf der Basis von Dimerfettsäure, einschließlich deren Mischungen und/oder Derivaten mit dem Kautschuk vorgemischt und die Mischung anschließend

– 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

– 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.

[0039]

The networking or

Das Vernetzungs- bzw.

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 polymer(s) has already been plasticized. 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.

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 das/die thermoplastische(n) Polymer(e) bereits plastifiziert worden ist /sind. Im Falle der Verwendung eines Extruders kann das Vernetzungs- bzw. 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.

[0040]

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 and/or adjusting the rotational speed of the extruder screw (s) or mixing devices and the associated input of shear energy, in order to obtain a thermoplastic elastomer material with a pre-crosslinked rubber phase. 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.

B. durch Erhöhen der Temperatur 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. 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.

[0041]

The invention is explained in more detail below with reference to exemplary embodiments of a thermoplastic elastomer material.

Nachstehend ist die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen eines thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes näher erläutert.

Example 1: Starting materials:

Beispiel 1 Ausgangsstoffe:

Example 1: Starting materials:

Beispiel 1 Ausgangsstoffe:

Elastomeric phase:

Elastomere Phase:

100 phr natural rubber (NR)

100 phr Naturkautschuk (NR)

Thermoplastic phase:

Thermoplastische Phase:

30 phr polylactide 10 phr maleic acid-grafted polypropylene

30 phr Polylactid 10 phr Maleinsäure-gepfropftes Polypropylen

Plasticizers:

Weichmacher:

10 phr rapeseed oil

10 phr Rapsöl

Networking agents:

Vernetzungsmittel:

1

phr peroxide (2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane)

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

Stabilizers:

Stabilisatoren:

Antioxidant (pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate))

Antioxidationsmittel (Pentaerythrittettrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat))

Fillers:

Füllstoffe:

5 phr chalk

5 phr Kreide

Procedure parameters:

Verfahrensparameter:

□

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

Einstufige Verfahrensführung auf Gleichdrall-Doppelschneckenextruder

Temperature: 160°C to 220°C

Temperatur: 160°C bis 220°C

Throughput: 150 to 500 kg/h

Durchsatz: 150 bis 500 kg/h

Screw speed: 170 to 500 rpm

Schneckendrehzahl: 170 bis 500/min

[0042]

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 Spritzgießen Probenkörper hergestellt und die folgenden Werkstoffparameter ermittelt:

Material parameters:

Werkstoffparameter:

□

Density: 0.98 g/cm³

Dichte: 0,98 g/cm

Hardness: 82 Shore A

Härte: 82 Shore A

Compression set (CSR): 54%

Druckverformungsrest (DVR): 54%

Tensile strength (longitudinal/transverse): 5.4 MPa/5.9 MPa

Reißfestigkeit (längs/quer): 5,4 MPa/5,9 MPa

Elongation at break (longitudinal/transverse): 75%/160%

Bruchdehnung (längs/quer): 75%/160%

[0043]

Example 2: Starting materials:

Beispiel 2 Ausgangsstoffe:

Example 2: Starting materials:

Beispiel 2Ausgangsstoffe:

Elastomeric phase:

Elastomere Phase:

100 phr natural rubber (NR)

100 phr Naturkautschuk (NR)

Thermoplastic phase:

Thermoplastische Phase:

30 phr polyamide based on dimer fatty acid (trade name Macromelt 2344 of Henkel KGaA)
10 phr polylactide

30 phr Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure (Handelsname Macromelt 2344 der
Henkel KGaA) 10 phr Polylactid

Plasticizers:

Weichmacher:

10 phr rapeseed oil

10 phr Rapsöl

Networking agents:

Vernetzungsmittel:

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

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

Stabilizers:

Stabilisatoren:

Antioxidant (pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate))

Antioxidationsmittel (Pentaerythrittetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat))

Fillers:

Füllstoffe:

5 phr Talk

5 phr Talk

Procedure parameters:

Verfahrensparameter:

[0044]

Single-stage process control on a co-rotation twin-screw extruder and granulation according to example 1.

Einstufige Verfahrensführung auf Gleichdrall-Doppelschneckenextruder sowie Granulierung entsprechend Beispiel 1.

Material parameters:

Werkstoffparameter:

□

Density: 0.96 g/cm³

Dichte: 0,96 g/cm

Hardness: 41 Shore A

Härte: 41 Shore A

Compression set (CSR): 35%

Druckverformungsrest (DVR): 35%

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

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

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

Bruchdehnung (längs/quer): 473%/780%