



(10) **DE 10 2011 012 869 A1** 2012.09.06

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 012 869.7**

(22) Anmeldetag: **02.03.2011**

(43) Offenlegungstag: **06.09.2012**

(51) Int Cl.: **C08L 7/00 (2006.01)**

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 23/26 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 3/00 (2006.01)

C08L 97/00 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

(71) Anmelder:

**SKZ - KFE gGmbH Kunststoff-Forschung und -
Entwicklung, 97076, Würzburg, DE; TECNARO
Gesellschaft zur industriellen Anwendung
nachwachsender Rohstoffe mbH, 74360, Ilsfeld,
DE**

(72) Erfinder:

**Nägele, Helmut, 74336, Brackenheim, DE; Pfitzer,
Jürgen, 71717, Beilstein, DE; Ziegler, Lars,
74074, Heilbronn, DE; Porter, Benjamin, 74072,
Heilbronn, DE; Ulmer, Bernhard, Dr., 97215,
Uffenheim, DE**

(74) Vertreter:

LICHTI Patentanwälte, 76227, Karlsruhe, DE

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

DE	41 32 671	C1
DE	100 12 394	A1
DE	198 00 489	A1
DE	696 17 905	T2

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Thermoplastischer Elastomer-Werkstoff auf der Basis von Naturpolymeren und Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein umweltfreundlicher thermoplastischer Elastomer-Werkstoff vorgeschlagen, welcher einen Anteil an wenigstens einem plastifizierbaren, zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnenen 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, welcher vorzugsweise bereits vernetzt sein kann. Die Erfindung betrifft ferner ein aus einem solchen Werkstoff mittels thermoplastischer Verarbeitungsverfahren herstellbares Polymer-Formteil sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes, indem wenigstens ein plastifizierbares Polymer der oben genannten Art, 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.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen thermoplastischen Elastomer-Werkstoff, ein hieraus gefertigtes Polymer-Formteil sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes.

[0002] Thermoplastische Elastomere (TPE), welche auch als "Elastoplaste" bezeichnet werden, sind in verschiedenen Ausgestaltungen bekannt. 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] Thermoplastische Elastomere lassen sich entsprechend ihres molekularen Aufbaus in Blockcopolymere und Elastomerlegierungen untergliedern. Bei erstgenannten Blockcopolymeren handelt es sich um Polymere, welche sowohl welche bzw. elastische Segmentabschnitte mit hoher Dehnbarkeit als auch harte, kristalline Segmentabschnitte mit geringer Dehnbarkeit aufweisen. Beispiele solcher thermoplastischen 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] 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. 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. Gelänge 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] 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. Sie ist ferner auf ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Kunststoff-Werkstoffes gerichtet.

[0006] 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.

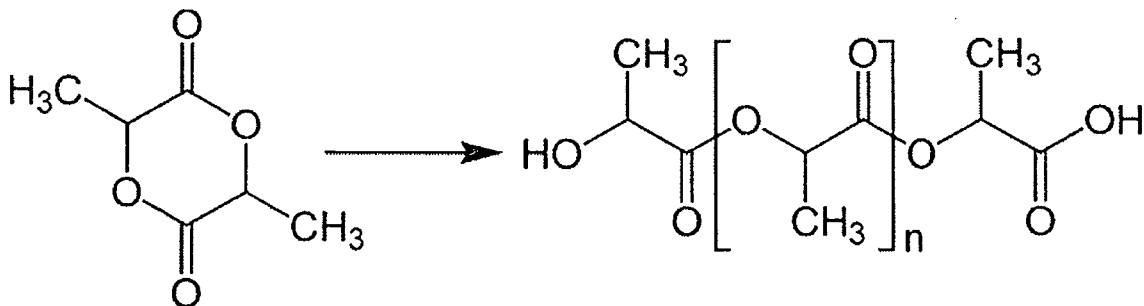
[0007] Ein erfindungsgemäßes Polymer-Formteil zeichnet sich dadurch aus, dass es aus einem solchen thermoplastischen Elastomer-Werkstoff gefertigt ist, wobei der Kautschuk zumindest teilweise vernetzt vorliegt, und wobei das Polymer-Formteil insbesondere in Form von konstruktiven und technischen Teilen oder in Form Gebrauchsgegenständen einschließlich Spielzeug sowie Verpackungsmaterialien und -folien ausgebildet sein kann.

[0008] In 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] 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. 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. Lignine und dessen Derivate sind relativ spröde und besitzen folglich eine im Vergleich mit herkömmlichen synthetischen Polymeren nur geringe Schlagzähigkeit. Andererseits zeichnen sich Lignine bzw. dessen Derivate durch eine vergleichsweise hohe Festigkeit und Steifigkeit sowie eine hohe Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung aus. 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] 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). 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:



[0011] Polylactid weist eine vergleichsweise hohe Steifigkeit mit einem Elastizitätsmodul von größer 3000 N/mm² auf, besitzt jedoch – ähnlich wie Lignin – eine nur geringe Schlagzähigkeit. 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] 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. Copolymeren aus Polyhydroxybutyraten und -valeraten darstellen. Sie gehören zur Stoffgruppe der thermoplastischen Polyester und weisen einen Schmelzpunkt von etwa 175°C auf.

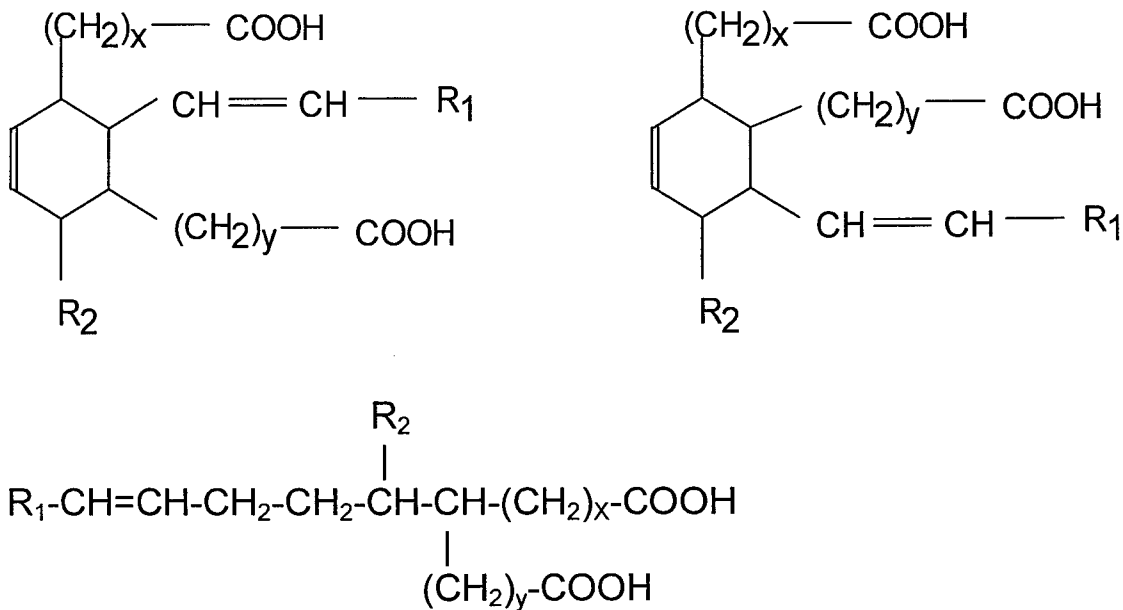
[0013] Bei weiteren, aus der Natur bekannten und thermoplastisch verarbeitbare Polymeren, welche als thermoplastische Phase des erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes in Betracht kommen, handelt es sich um die Celluloseester, deren häufigste Vertreter die Celluloseacetate (CA), Cellulosepropionate (CP) und Celluloseacetobutyrate (CAB) darstellen. 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] 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. 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] 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. Als Beispiele solcher Polyamide seien exemplarisch Polyamid 6.10 oder Polyamid 10.10 (z. B. mit aus Ricinusöl gewonnener Sebacinsäure) genannt.

[0016] 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. 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] 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). 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] 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. 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, $C_{18}H_{34}O_2$, CAS-Nr. 112-80-1) und Erucasäure (Erukasäure, *cis*-13-Docosensäure, $C_{22}H_{42}O_2$, 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] 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 Alkylendiamine mit endständigen Aminogruppen und/oder der Polyetherdiamine mit endständigen Aminogruppen gewählt sein können. 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 $H_2N-R_1-O-(R_2O_x)-R_3-NH_2$, 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.

[0020] 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 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. 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. Entsprechendes gilt für die erfindungsgemäß verwendeten Naturpolymere selbst.

[0021] 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. 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, Flammenschutzmittel, Haftvermittler und dergleichen.

[0022] 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. Vulkanisierung des Kautschuk unter Erhalt der gewünschten dauerelastischen Eigenschaften.

[0023] 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. 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] 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. 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] 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] Während als Weichmacher grundsätzlich beliebige bekannte Weichmacher einschließlich synthetischer Weichmacher, wie beispielsweise Phosphorsäureester (z. B. Trialkylphosphate, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, Cresyldiphenylphosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat etc.), Triphenylphosphinoxid, Trimellitsäure, Trimellitsäureester (z. 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. 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] Beispiele von Weichmachern in Form von natürlichen Ölen einschließlich ätherischer Öle umfassen Raps-, Distel-, Sonnenblumen-, Hanföl oder Minzöle (Menthol) und dergleichen. 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. 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. Ölkautschuk möglich ist, welcher zumindest anteilig durch Vernetzung von ungesättigten Mineralölen erhalten worden ist.

[0028] Während dem erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomer-Werkstoff ein Vernetzungs- bzw. 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, ins-

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

[0029] Als Vernetzungsmittel kommen grundsätzlich beliebige bekannte Vernetzungs- bzw. 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 Benzothiazolysulfenamide, und Metalloxide. Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel umfassen Schwefel einschließlich Schwefel freisetzender Verbindungen, wie Schwefelchlorid (SCl_2), Dischwefeldichlorid (S_2Cl_2), Thiurammono- und -disulfide, Zinkbenzylthiocarbamat (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] 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. 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] 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 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. 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. 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] 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. 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] 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] 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. 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 einem Knetter, 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. 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] 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. 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 Doppelschnellenextruder, wie z. B. einem Gleichdrall-Doppelschnellenextruder, 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. 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] 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 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

- 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
- 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] Das Vernetzungs- bzw. 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] Wie ebenfalls bereits erwähnt, kann das wenigstens eine Vernetzungsmittel nach dem Zusetzen dann thermisch oder thermomechanisch, z. 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 thermoplastischen 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] Nachstehend ist die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen eines thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes näher erläutert.

Beispiel 1

Ausgangsstoffe:

Elastomere Phase:	100 phr Naturkautschuk (NR)
Thermoplastische Phase:	30 phr Polylactid 10 phr Maleinsäure-gepfropftes Polypropylen
Weichmacher:	10 phr Rapsöl
Vernetzungsmittel:	1 phr Peroxid (2,5-Dimethyl-2,5-di(tertiärbutylperoxy)hexan)
Stabilisatoren:	Antioxidationsmittel (Pentaerythrittrikis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat))
Füllstoffe:	5 phr Kreide

Verfahrensparameter:

Einstufige Verfahrensführung auf Gleichdrall-Doppelschneckenextruder
 Temperatur: 160°C bis 220°C
 Durchsatz: 150 bis 500 kg/h
 Schneckendrehzahl: 170 bis 500/min

[0042] Die extrudierte Masse wurde zu dem thermoplastischen Elastomer-Werkstoff granuliert. Sodann wurden mittels Spritzgießen Probenkörper hergestellt und die folgenden Werkstoffparameter ermittelt:

Werkstoffparameter:

Dichte: 0,98 g/cm³
 Härte: 82 Shore A
 Druckverformungsrest (DVR): 54%
 Reißfestigkeit (längs/quer): 5,4 MPa/5,9 MPa
 Bruchdehnung (längs/quer): 75%/160%

[0043]

Beispiel 2

Ausgangsstoffe:

Elastomere Phase:	100 phr Naturkautschuk (NR)
Thermoplastische Phase:	30 phr Polyamid auf der Basis von Dimerfettsäure (Handelsname Macromelt 2344 der Henkel KGaA) 10 phr Polylactid
Weichmacher:	10 phr Rapsöl
Vernetzungsmittel:	1 phr Peroxid (2,5-Dimethyl-2,5-di(tertiärbutylperoxy)hexan)
Stabilisatoren:	Antioxidationsmittel (Pentaerythrittrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat))
Füllstoffe:	5 phr Talk

Verfahrensparameter:

[0044] Einstufige Verfahrensführung auf Gleichdrall-Doppelschneckenextruder sowie Granulierung entsprechend Beispiel 1.

Werkstoffparameter:

Dichte: 0,96 g/cm³
 Härte: 41 Shore A
 Druckverformungsrest (DVR): 35%
 Reißfestigkeit (längs/quer): 3,3 MPa/5,9 MPa
 Bruchdehnung (längs/quer): 473%/780%

Patentansprüche

1. Thermoplastischer Elastomer-Werkstoff, welcher 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.

2. Thermoplastischer Elastomer-Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kautschuk Naturkautschuk (Polyisopren) ist.

3. Thermoplastischer Elastomer-Werkstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er einen Anteil zwischen 10 phr und 300 phr, insbesondere zwischen 20 phr und 200 phr, 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 enthält.

4. Thermoplastischer Elastomer-Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass er ferner wenigstens einen Weichmacher, insbesondere in einem Anteil zwischen 0,1 phr und 30 phr, vorzugsweise zwischen 0,5 phr und 20 phr, enthält.

5. Thermoplastischer Elastomer-Werkstoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass er 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.

6. Thermoplastischer Elastomer-Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass er ferner wenigstens ein thermisch und/oder mittels Strahlung aktivierbares Vernetzungsmittel enthält.

7. Thermoplastischer Elastomer-Werkstoff nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel eine Aktivierungstemperatur zwischen 120°C und 220°C, insbesondere zwischen 150°C und 210°C, aufweist.

8. Thermoplastischer Elastomer-Werkstoff nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel aus der Gruppe der Peroxide, Phenolharze, Silane, der Schwefel spendenden Substanzen, insbesondere aus der Gruppe Schwefel, Schwefelhalogenide, Thiocarbamate, Thioharnstoffe, Thiurame, Dithiophosphate, Guanidine, Mercaptobenzothiazole und Benzothiazolysulfenamide, und Metalloxide gewählt ist.

9. Thermoplastischer Elastomer-Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass er ferner Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, insbesondere aus der Gruppe der mineralischen Füllstoffe und/oder Naturfasern, enthält.

10. Thermoplastischer Elastomer-Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass er in Granulatform vorliegt.

11. Thermoplastischer Elastomer-Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Kautschuk zumindest teilweise vernetzt vorliegt.

12. Polymer-Formteil aus einem thermoplastischen Elastomer-Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der Kautschuk zumindest teilweise vernetzt vorliegt, insbesondere in Form von konstruktiven und technischen Teilen oder in Form Gebrauchsgegenständen einschließlich Spielzeug sowie Verpackungsmaterialien und -folien.

13. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Elastomer-Werkstoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, 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.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, 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.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, 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 vorge-mischt und die Mischung anschließend plastifiziert und homogenisiert wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der in das Plastifikat eindispersierte Kautschuk zumindest teilweise vernetzt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, 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

- 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
- 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.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Vernetzungsmittel zugesetzt und das Vernetzungsmittel thermisch und/oder thermomechanisch aktiviert wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel bei einer Verarbeitungstemperatur des wenigstens einen 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 zwischen 140°C und 230°C, insbesondere zwischen 150°C und 210°C, aktiviert wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen