



(10) **DE 10 2010 031 175 A1** 2012.01.12

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 031 175.8**

(22) Anmeldetag: **09.07.2010**

(43) Offenlegungstag: **12.01.2012**

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

**C08L 33/04 (2006.01)**

**C08L 1/00 (2006.01)**

**C08K 7/00 (2006.01)**

(71) Anmelder:

**Fachhochschule Hannover, 30459, Hannover, DE;  
Henkel AG & Co. KGaA, 40589, Düsseldorf, DE**

(72) Erfinder:

**Endres, Hans-Josef, Prof. Dr.-Ing., 30890,  
Barsinghausen, DE; Rushe, Peter, 40589,  
Düsseldorf, DE; Koplín, Tobias, 30453, Hannover,  
DE; Maier, Wolfgang, 40721, Hilden, DE**

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

**DE 102009047740 A1**

**US 2008/01 18 765 A1**

**EP 2 116 576 A1**

**WO 2005/0 59 031 A1**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Polymilchsäure-basierter Werkstoff mit verbesserten Eigenschaften**

(57) Zusammenfassung: Bei einem Biopolymer-basierten Werkstoff sollen Verarbeitbarkeit, Dimensionsstabilität und Schlagzähigkeit verbessert werden. Dies gelingt durch Bereitstellung eines Werkstoffs, der mindestens eine Polymilchsäure sowie mindestens eine Cellulose und mindestens ein Ethylen-(Meth)acrylat-Copolymer enthält. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Werkstoffs, seine Verwendung zur Herstellung von Formteilen im Spritzgussverfahren sowie aus einem erfindungsgemäßen Werkstoff hergestellte Formteile.

### Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft das Gebiet der Biopolymer-basierten Werkstoffe. Insbesondere betrifft die Erfindung einen Werkstoff auf Basis von Polymilchsäure mit gegenüber bisher bekannten derartigen Werkstoffen verbessertem Eigenschaftsprofil. Darüber hinaus werden ein Verfahren zur Herstellung des Werkstoffs, seine Verwendung sowie ein Formteil, das aus dem Werkstoff hergestellt ist, beschrieben.

**[0002]** Der Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen in der Produktion von Gebrauchsgegenständen ist sowohl aus ökologischen als auch aus ökonomischen Gründen sinnvoll und gewinnt zunehmend an Bedeutung. Ein Beispiel für einen derartigen, aus anderen natürlich vorkommenden Quellen als Erdöl abgeleiteten Rohstoff ist Polymilchsäure, die auch als Polylactid oder PLA (vom englischen Poly (lactic acid)) bezeichnet wird. Chemisch handelt es sich dabei um einen Polyester auf Basis von Milchsäure, aus deren Lactid (cyclischer Doppel-ester von  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren) Polymilchsäure durch Ringöffnungspolymerisation hergestellt werden kann.

**[0003]** Polymilchsäure ist biologisch abbaubar und wird unter anderem als resorbierbares chirurgisches Nahtmaterial und als Verkapselungsmaterial für Pharmaka eingesetzt. Copolymere aus L-Milchsäure und  $\epsilon$ -Caprolacton werden als abbaubare orthopädische Reparaturmaterialien, beispielsweise für Knochenreparaturen, verwendet. In der Gebrauchsgüterherstellung findet Polymilchsäure bisher in Agrarfolien, Verpackungen für Hygieneartikel, thermogeformten Schalen für Obst und Gemüse, Trinkbechern für Kaltgetränke und Spielzeug Anwendung.

**[0004]** Die Verarbeitung von PLA, insbesondere im Wege von Spritzgussverfahren, wird durch die ausgeprägte Sprödigkeit und die langsame Kristallisation des Materials erschwert. Aus PLA hergestellte Gegenstände zeigen darüber hinaus bisher inakzeptable Schlagzähigkeitswerte, weshalb die Substanz bislang eher für kurzlebige Produkte verwendet wurde. Zudem weist Polymilchsäure eine starke Gelbfärbung und eine leichte Trübung auf.

**[0005]** Es wurden verschiedene Versuche unternommen, PLA-basierte Zusammensetzungen mit verbesserten Eigenschaften bereitzustellen.

**[0006]** WO 2005/059031 A1 beschreibt eine Polymilchsäurezusammensetzung, die 60 bis 97 Gew.-% Polymilchsäure und etwa 3 bis etwa 40 Gew.-% eines aus der Copolymerisation von Ethylen, (Meth)acrylsäurealkylester(n) und (Meth)acrylsäureglycidylester(n) resultierenden Schlagzähmodifikators umfasst. Eine solche Zusammensetzung soll als Schmelze zu Formteilen verarbeitet werden.

**[0007]** Ähnliche Zusammensetzungen, die jedoch zusätzlich 1 bis 96 Gew.-% Polyoxymethylen enthalten, sind in WO 2004/101642 A1 beschrieben. Derartige Zusammensetzungen sollen insbesondere zu Gieß- oder Schlauchfolien verarbeitet werden, welche ihrerseits thermischen Form gebenden Verfahren unterworfen werden können.

**[0008]** DE 10 2004 061 767 A1 beschreibt einen thermoplastischen Verbundwerkstoff, der unter anderem Polymilchsäure als thermoplastisches Polymer enthalten kann. Das thermoplastische Polymer bildet eine Matrix, die mit Polyvinylalkohol-Fasern verstärkt ist. Der Werkstoff kann durch Verfahren wie Spritzguss, Extrusion, Thermoformen und Pressen verarbeitet werden.

**[0009]** US 2007/0129467 A1 beschreibt eine bioabbaubare Polymerzusammensetzung, die PLA, Stärke und Proteinmaterial umfasst und die durch Extrusion einer homogenen Mischung der Komponenten hergestellt werden kann. Auch die in US 2007/0129467 A1 beschriebene Zusammensetzung kann durch Verfahren wie zum Beispiel Spritzguss zu Formkörpern verarbeitet werden.

**[0010]** Eine bioabbaubare Zusammensetzung aus Polyhydroxybutyrat (PHB) oder Copolymeren davon sowie PLA ist Gegenstand von US 2009/0023836 A1. Die Zusammensetzung kann darüber hinaus Additive wie natürliche Weichmacher und Füllstoffe enthalten. Die Zusammensetzung kann in Form eines Granulats vorliegen, dass durch Spritzguss zu verschiedenen Produkten verarbeitet werden kann.

**[0011]** US 2008/0153940 A1 beschreibt eine bioabbaubare Zusammensetzung, die aus Startmaterialien hergestellt ist, die 25 bis 45 Gew.-% Polymilchsäure, 40 bis 70 Gew.-% eines Copolyesterpolymers mit Adipinsäure und ein oder mehr Additive wie Weichmacher, Viskositätsmodifikatoren, Füllstoffe und weitere umfasst.

sen. Die Verarbeitung der Zusammensetzung zu Gegenständen kann durch verschiedene Extrusionsverfahren und/oder Spritzgussverfahren erfolgen.

**[0012]** Generell weisen Polymilchsäure-basierte Zusammensetzungen des Standes der Technik nach wie vor vielfältige Defizite, insbesondere hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit, Festigkeit und Hitzebeständigkeit, auf. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine PLA-basierte Zusammensetzung mit guter Verarbeitbarkeit, die sich insbesondere in einer optimierten Fließfähigkeit im Spritzgussverfahren ausdrückt, sowie hoher Dimensionsstabilität bei höheren Temperaturen, erhöhter Warmformbeständigkeit und ausreichender Schlagzähigkeit zur Verfügung zu stellen.

**[0013]** Die Lösung der Aufgabe konnte überraschend durch eine Kombination spezifischer Materialien herbeigeführt werden. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Werkstoff, der mindestens eine Polymilchsäure sowie mindestens eine Cellulose und mindestens ein Ethylen-(Meth)acrylat-Copolymer enthält. Ein derartiger Werkstoff weist eine ausgeprägte Temperaturbeständigkeit, insbesondere auch nach der Weiterverarbeitung, auf, lässt sich gut verspritzen und zeigt eine zufrieden stellende Schlagzähigkeit.

**[0014]** Unter einem „Werkstoff“ wird ein durch Festkörpereigenschaften gekennzeichneter Teilbereich des Systems der Stoffe verstanden, wobei ein Werkstoff im Sinne der vorliegenden Erfindung eine technische Nutzung erfährt, also auf eine beliebige Art und Weise verarbeitet wird.

**[0015]** Unter „Polymilchsäure“ wird ein Polymer oder Copolymer verstanden, das mindestens 50 Mol-%, bevorzugt mindestens 70 Mol-%, stärker bevorzugt mindestens 80 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Mol-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 97 Mol-% Repetier- beziehungsweise Struktureinheiten enthält, die von Milchsäure oder ihren Derivaten und Gemischen daraus abgeleitet sind. Insbesondere wird unter Polymilchsäure ein Homopolymer verstanden, das die vorstehend beschriebenen Mindestgehalte an Repetiereinheiten der Formel  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-$  aufweist. Polymilchsäure im Sinne der vorliegenden Erfindung kann von D-Milchsäure, L-Milchsäure oder einem Gemisch daraus abgeleitet sein.

**[0016]** Das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) der erfindungsgemäß eingesetzten Polymilchsäure beträgt vorzugsweise 60.000 bis 100.000 g/mol, stärker bevorzugt 70.000 bis 98.000 g/mol, beispielsweise 75.000 bis 95.000 g/mol und besonders bevorzugt 80.000 bis 92.000 g/mol. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht  $M_w$  wird erfindungsgemäß ebenso wie das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  durch Gelpermeationschromatographie (GPC) mit den nachstehenden Parametern ermittelt. Das Verfahren ist dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

#### GPC-Parameter:

Eluent:	Tetrahydrofuran
Probenlösungsmittel:	Tetrahydrofuran
Durchfluss:	0,9 mL/Min.
Detektor:	Brechungsindex-Detektor, Empfindlichkeit 16, 35°C
Injektionsvolumen:	100 µl
Säulensatz:	Styragel-Säulen bestehend aus HR5, HR3 und HR1 jeweils 7,8 × 300 mm mit 5 µm (Fa. Waters)
Säulenofentemperatur	35°C
Polymerstandards:	engverteilte Polystyrol-Standards mit $M_p$ -Werten zwischen 162 bis 1.670.000 g/mol

**[0017]** Grundsätzlich werden zur Durchführung und Auswertung der GPC handelsübliche Geräte beziehungsweise Software verwendet. So werden bevorzugt das Separationsmodul Alliance 2695 und als Detektor der 2410 Refractive Index Detector der Firma Waters eingesetzt.

**[0018]** Die Polydispersität  $M_w/M_n$  einer erfindungsgemäß eingesetzten Polymilchsäure beträgt bevorzugt weniger als 2. Das Verhältnis  $M_w/M_n$ , das auch als Polydispersität bezeichnet wird, gibt die Breite der Molmassenverteilung und damit der unterschiedlichen Polymerisationsgrade der einzelnen Ketten bei polydispersen Polymeren an. Für viele Polymerisate und Polykondensate gilt für die Polydispersität ein Wert von etwa 2. Strenge Monodispersität wäre bei einem Wert von 1 gegeben.

**[0019]** Die scheinbare Viskosität einer erfindungsgemäß eingesetzten Polymilchsäure beträgt bei einer Scherrate von 200/s bevorzugt 20 bis 500 Pas, stärker bevorzugt 40 bis 300 Pas und besonders bevorzugt 50 bis 250 Pas (gemessen mit einem Kapillar-Rheometer der Firma Ceast vom Typ Smart Rheo bei 220°C, L/D 5:1). Im Kontext der vorliegenden Erfindung wird die Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate mit einem Kapillar-Rheometer gemäß DIN 54811:1984 gemessen, wobei von den in der Norm beschriebenen Verfahren das Verfahren A gewählt wird. Bei der Ermittlung der Werte wurde auf eine Bagley-Korrektur, die den elastischen Effekt berücksichtigt, verzichtet. Die derart erhaltenen scheinbaren Viskositäten liegen daher stets etwas höher als die realen Viskositäten.

**[0020]** Eine Polymilchsäure mit den vorstehend beschriebenen Eigenschaften weist neben einer vorteilhaften Bruchdehnung vor allem ein hervorragendes Fließverhalten auf und ermöglicht somit eine besonders gute Verarbeitbarkeit des erfindungsgemäßen Werkstoffs im Wege des Spritzgussverfahrens.

**[0021]** Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Polymilchsäure beziehungsweise sind Polymilchsäuren zu mindestens 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Werkstoffs, in dem Werkstoff der vorliegenden Erfindung enthalten. Stärker bevorzugt enthält der Werkstoff mindestens 65 Gew.-%, noch stärker bevorzugt mindestens 68 Gew.-%, beispielsweise mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 72 Gew.-% Polymilchsäure, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Werkstoffs. Enthält der erfindungsgemäße Werkstoff zwei oder mehr Polymilchsäuren, so beziehen sich die Mengenangaben selbstverständlich auf die Gesamtmenge aller im Werkstoff enthaltenen Polymilchsäuren.

**[0022]** Als weitere Komponente enthält ein erfindungsgemäßer Werkstoff mindestens eine Cellulose. Vorzugsweise wird die Cellulose in partikulärer Form eingesetzt. Unter „Partikeln“ werden im Kontext der vorliegenden Erfindung kleine Teilchen im makrophysikalischen Sinne verstanden, die in jedweder Form und Gestalt als Primärteilchen, Aggregate, Agglomerate etc. vorliegen können. Die erfindungsgemäß enthaltene(n) Cellulose(n) liegt/liegen insbesondere in Form von Fasern oder eines Pulvers vor. Unter „Fasern“ werden Partikel verstanden, die ein Verhältnis von Partikellänge zu Partikeldurchmesser von 5:1 und größer aufweisen. Partikel mit einem entsprechenden Verhältnis von kleiner als 5:1 werden im Sinne der vorliegenden Erfindung als „Pulver“ aufgefasst. Unter „Partikellänge“ wird die maximale Ausdehnung eines Partikels verstanden. Der „Partikeldurchmesser“ bezeichnet im Sinne der vorliegenden Erfindung die maximale Ausdehnung des Partikels in einem Winkel von 90° zur Richtung der Partikellänge.

**[0023]** Um den erfindungsgemäßen Werkstoff zu möglichst filigranen Gegenständen verarbeiten zu können, wird die Cellulose oder ein Gemisch verschiedener Cellulosen vorzugsweise in Form feiner Partikel eingesetzt. Bevorzugt ist mindestens eine Cellulose in Form von Partikeln mit einer mittleren Partikellänge von maximal 100 µm, stärker bevorzugt von maximal 80 µm, beispielsweise von maximal 60 µm und besonders bevorzugt von maximal 50 µm, enthalten. Besonders bevorzugt sind alle im erfindungsgemäßen Werkstoff enthaltenen Cellulosen in Form von Partikeln mit einer mittleren Partikellänge von maximal 100 µm, stärker bevorzugt von maximal 80 µm, beispielsweise von maximal 60 µm und besonders bevorzugt von maximal 50 µm, enthalten. Die mittlere Partikellänge sowie der mittlere Partikeldurchmesser werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie und spezieller Software zur Bildanalytik sowie nachgelagerten Berechnung der entsprechenden Kenngrößen bestimmt. Erfindungsgemäß ist es vorgesehen, dass dabei mindestens 8000 Partikel berücksichtigt werden.

**[0024]** Darüber hinaus weist vorzugsweise mindestens eine Cellulose bei einer Siebanalyse mit dem ALPINE-Luftstrahlsieb keinen Rückstand bei einer Maschenweite des Siebs von 100 µm und mehr auf.

**[0025]** Bevorzugt liegt mindestens eine im erfindungsgemäßen Werkstoff eingesetzte Cellulose in Form von Partikeln vor, die ein Verhältnis von mittlerer Partikellänge zu mittlerem Partikeldurchmesser von mehr als 1:1 bis 30:1, stärker bevorzugt von mehr als 1:1 bis 20:1, beispielsweise von mehr als 1:1 bis 10:1 und besonders bevorzugt von mehr als 1:1 bis 5:1 aufweisen. Stärker bevorzugt liegen alle im erfindungsgemäßen Werkstoff eingesetzten Cellulosen in Form von Partikeln vor, die ein Verhältnis von mittlerer Partikellänge zu mittlerem Partikeldurchmesser von mehr als 1:1 bis 100:1, besonders bevorzugt von mehr als 1:1 bis 30:1, beispielsweise von mehr als 1:1 bis 10:1 und ganz besonders bevorzugt von mehr als 1:1 bis 5:1 aufweisen.

**[0026]** Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßer Werkstoff, der dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens eine Cellulose, insbesondere jedoch alle im Werkstoff enthaltenen Cellulosen, in Form von Partikeln vorliegt/vorliegen, die eine mittlere Partikellänge von maximal 100 µm und ein Verhältnis von mittlerer Partikellänge zu mittlerem Partikeldurchmesser von mehr als 1:1 bis 20:1 aufweisen. Ganz besonders bevorzugt liegt/liegen mindestens eine Cellulose, insbesondere jedoch alle im Werkstoff enthaltenen Cellulosen, in Form von

Partikeln vor, die eine mittlere Partikellänge von maximal 60 µm und ein Verhältnis von mittlerer Partikellänge zu mittlerem Partikeldurchmesser von mehr als 1:1 bis 10:1 aufweisen. Ein erfindungsgemäßer Werkstoff mit nochmals verbesserten Eigenschaften wird erhalten, wenn mindestens eine Cellulose, insbesondere jedoch alle im Werkstoff enthaltenen Cellulosen, in Form von Partikeln vorliegt/vorliegen, die eine mittlere Partikellänge von maximal 100 µm, insbesondere von maximal 60 µm, und ein Verhältnis von mittlerer Partikellänge zu mittlerem Partikeldurchmesser von mehr als 1:1 bis 20:1, insbesondere von mehr als 1:1 bis 10:1, aufweisen, und wenn das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) der erfindungsgemäß eingesetzten Polymilchsäuren 60.000 bis 100.000 g/mol beträgt.

**[0027]** Cellulose-Partikel mit den vorstehend beschriebenen Abmessungen beziehungsweise Größenverhältnissen verleihen dem erfindungsgemäßen Werkstoff eine höhere Steifigkeit und wirken in der PLA-Matrix verstärkend, tragen aber gleichzeitig zu der hervorragenden Eignung des Werkstoffs für eine Verarbeitung im Spritzgussverfahren bei. Zudem erhöhen sie vorteilhaft die thermische Dimensionsstabilität aus dem Werkstoff hergestellter Formkörper.

**[0028]** Bevorzugt handelt es sich bei erfindungsgemäß eingesetzten Cellulosen um Hartholz-Cellulosen. Der Gewichtsanteil der Cellulosen am erfindungsgemäßen Werkstoff beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-%, stärker bevorzugt 8 bis 22 Gew.-%, beispielsweise 10 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 12 bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Werkstoffs. Für den Fall, dass mehrere Cellulosen enthalten sind, ist der angegebene Gewichtsanteil selbstverständlich als der Gewichtsanteil der Gesamtmenge aller im Werkstoff enthaltenen Cellulosen zu verstehen.

**[0029]** Ein erfindungsgemäßer Werkstoff enthält als eine weitere Komponente mindestens ein Ethylen-(Meth)acrylat-Copolymer. Unter einem Ethylen-(Meth)acrylat-Copolymer wird ein Polymer verstanden, dessen konstitutive Einheiten Bestandteile umfassen, die sich auf Ethylen und (Meth)acrylat als Monomere zurückführen lassen, wobei weitere konstitutive Einheiten enthalten sein können. Der Begriff „(Meth)acrylat“ umfasst dabei sowohl Ester der Acrylsäure als auch Ester der Methacrylsäure.

**[0030]** Beispielsweise kann ein derartiges Copolymer ein statistisches Polymer sein, das durch Polymerisation von (a) Ethylen sowie (b) einem oder mehreren Olefinen mit der Formel  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ , wobei  $\text{R}^1$  für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und  $\text{R}^2$  für eine Alkylgruppe mit 1–8 Kohlenstoffatomen steht, wie z. B. Methyl, Ethyl oder Butyl; und/oder (c) einem oder mehreren Olefinen mit der Formel  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{CO}_2\text{R}^4$  hergestellt wird, wobei  $\text{R}^3$  für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und  $\text{R}^4$  für Glycidyl steht. Bevorzugte Monomere (b) sind Butylacrylate. Es können eine oder mehrere der Verbindungen n-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, iso-Butylacrylat und sec-Butylacrylat verwendet werden.

**[0031]** Das/die erfindungsgemäß eingesetzte(n) Ethylen-(Meth)acrylat-Copolymer(e) bewirken eine Erhöhung der Schlagzähigkeit des erfindungsgemäßen Werkstoffs. Ein erfindungsgemäßer Werkstoff enthält bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, stärker bevorzugt 4 bis 12 Gew.-%, beispielsweise 5 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 6 bis 9 Gew.-% Ethylen-(Meth)acrylat-Copolymer(e), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Werkstoffs.

**[0032]** Besonders bevorzugt enthält ein erfindungsgemäßer Werkstoff, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Werkstoffs, 5 bis 35 Gew.-% mindestens einer Cellulose und 3 bis 15 Gew.-% mindestens eines Ethylen-(Meth)acrylat-Copolymers.

**[0033]** In einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Werkstoffs sind bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Werkstoffs, mindestens eines Füllstoffs, ausgewählt aus Talkum, Calciumoxid, Calciumcarbonat und Wollastonit, enthalten. Diese Substanzen wirken beim Abkühlen des Werkstoffs aus der Schmelze vorteilhaft als Nukleierungsmittel und bewirken somit geringere Kristallgrößen sowie eine höhere Kristallinität. Ferner tragen sie auch zur besseren Verarbeitbarkeit des erfindungsgemäßen Werkstoffs im Spritzgussverfahren bei. Besonders bevorzugt ist Talkum enthalten, da es sich als besonders kompatibel mit dem PLA-Material erwiesen hat. Der Anteil des Füllstoffs am Gesamtgewicht des Werkstoffs beträgt vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, stärker bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, beispielsweise bis zu 3 Gew.-% und besonders bevorzugt bis zu 1 Gew.-%, wobei sich die Angaben jeweils auf die Summe der Mengen an Talkum, Calciumoxid, Calciumcarbonat und Wollastonit beziehen.

**[0034]** Neben den bisher aufgeführten Komponenten kann ein erfindungsgemäßer Werkstoff noch weitere Bestandteile wie zum Beispiel Weichmacher, Antioxidationsmittel, Stabilisatoren, Verstärkungsmittel, Flammenschutzmittel, Farbstoffe beziehungsweise Pigmente und optische Aufheller enthalten. Diese Komponenten sind

vorzugsweise in einer Gesamtmenge von 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Werkstoffs, enthalten.

**[0035]** Bevorzugt enthält ein erfindungsgemäßer Werkstoff folgende Komponenten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Werkstoffs:

- 65 bis 85 Gew.-% mindestens einer Polymilchsäure,
- 10 bis 20 Gew.-% mindestens einer Cellulose,
- 4 bis 12 Gew.-% mindestens eines Ethylen-(Meth)acrylat-Copolymers,
- 0,1 bis 3 Gew.-% Talkum, Calciumoxid, Calciumcarbonat und/oder Wollastonit sowie
- 0 bis 10 Gew.-% Weichmacher, Antioxidationsmittel, Stabilisatoren, Verstärkungsmittel,

**[0036]** Flammschutzmittel, optische Aufheller, Pigmente und/oder weitere Zusatzstoffe, wobei sich die Gewichtsanteile der Komponenten zu 100 Gew.-% addieren.

**[0037]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Werkstoffs, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Bestandteile des Werkstoffs durch Extrudieren verarbeitet werden und die resultierenden Materialstränge anschließend gekühlt und granuliert werden. Die Extrusion umfasst das Compoundieren der Polymilchsäure mit allen weiteren für die betreffende Ausführungsform vorgesehenen Bestandteilen des erfindungsgemäßen Werkstoffs und kann in üblichen, dem Fachmann bekannten Extrudern durchgeführt werden. Die Kühlung der Materialstränge erfolgt bevorzugt im Wasserbad. Im Anschluss an die Kühlung erfolgt eine Granulation des Materials, die insbesondere der Vorbereitung für die Spritzgusstechnische Weiterverarbeitung dient.

**[0038]** Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird/werden die eingesetzte(n) Cellulose(n) vorzugsweise ungetrocknet zugefügt, wodurch vorteilhaft ein Trocknungsschritt eingespart wird.

**[0039]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Werkstoffs oder eines Werkstoffs, der nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde, zur Herstellung von Formteilen im Spritzgussverfahren. Bei diesem Verfahren kommen die hervorragenden Fließeigenschaften des erfindungsgemäßen Werkstoffs vorteilhaft zur Geltung.

**[0040]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Formteil, das aus dem erfindungsgemäßen Werkstoff oder aus einem Werkstoff, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde, hergestellt ist. Bevorzugt ist ein solches Formteil das Gehäuse einer Vorrichtung zum Übertragen eines Films auf ein Substrat, insbesondere eines Handgerätes zum Übertragen eines Films von einem Trägerband, vorzugsweise einer Trägerfolie aus Papier oder Kunststoff, auf ein Substrat. Derartige Handgeräte, auch als „Handroller“, „Rollergeräte“, „Kleberoller“ oder „Korrekturroller“ bezeichnet, werden beispielsweise zum Auftragen eines Korrekturfilmes eingesetzt.

**[0041]** Ein Handgerät der vorstehend beschriebenen Art zum Übertragen eines Korrekturfilmes von einem Trägerband auf ein Substrat beinhaltet vorzugsweise eine Nachfülleinheit für ein solches Gerät, welche ausgetauscht werden kann, sobald der Korrekturfilm verbraucht ist. Das Gehäuse besteht bevorzugt aus Halbschalen, die sich voneinander trennen lassen, um die Nachfülleinheit einzusetzen. Vorzugsweise weist das Gehäuse ferner eine Öffnung auf, aus der der Auftragsfuß des Gerätes zum Übertragen des Korrekturfilmes herausragt. Der Korrekturfilm Auftrag erfolgt dabei parallel zur Abrollebene des Trägerbandes von der Vorratspule. Dem Fachmann sind Geräte mit einer derartigen Auftragsweise als „Midway-Rollergeräte“ bekannt. Neben dieser Auftragsvariante gibt es auch eine weitere, bei der der Abdeckfilm um 90° versetzt zur Abrollebene übertragen wird. Geräte mit der letztgenannten Auftragsvariante sind dem Fachmann auch als „Sideway-Rollergeräte“ bekannt.

**[0042]** Ein aus einem erfindungsgemäßen Werkstoff hergestelltes Gehäuse basiert weitgehend auf nachwachsenden Rohstoffen. Der erfindungsgemäße, PLA-basierte Werkstoff weist mechanische Kennwerte auf, die denen herkömmlich eingesetzter Materialien zumindest vergleichbar sind.

**[0043]** Grundsätzlich können alle im Rahmen der vorliegenden Erfindung beschriebenen Ausführungsformen, Parameter und sonstigen Merkmale für jeden Gegenstand der Erfindung in jeder möglichen Kombination miteinander vorliegen, sofern sie sich nicht gegenseitig ausschließen. Kombinationen, die mindestens ein als „bevorzugt“ ausgewiesenes Merkmal enthalten, gelten ebenfalls als erfindungsgemäß bevorzugt.

## Beispiele

## 1. Herstellung und Verarbeitung der Materialien

## 1.1 Extrusionstechnische Materialherstellung

**[0044]** Die Mischung und Compoundierung der Materialien erfolgte in gleichsinnig drehenden Zweischnecken-Extrudern der Firma Krauss-Maffei Berstorff vom Typ ZE 40 A beziehungsweise ZE 34 Basic. Der Schnecken-durchmesser betrug 43 mm (34 mm bei ZE 34), die Schneckenlänge 1500 mm (1564 mm). Die Materialien wurden dem modular aufgebauten Extruder ungetrocknet zugeführt. Die Dosierung erfolgte gravimetrisch an verschiedenen Verfahrenspunkten.

**[0045]** Als Extrusionswerkzeug wurde eine 4 × 4,5 mm (10 × 3,5 mm bei ZE 34) Strangdüse verwendet. Die Materialstränge wurden im Wasserbad gekühlt und anschließend zur Vorbereitung für die spritzgießtechnische Verarbeitung granuliert.

## 1.2 Spritzgusstechnische Verarbeitung

**[0046]** Die Herstellung der Rollerschalen fand in einer Spritzgussmaschine der Firma Boy vom Typ Boy 22S dipronic statt. Es wurde eine Spritzeinheit mit einem Schneckendurchmesser von 32 mm und vier getrennten Heizzonen verwendet. Als Werkzeug wurde ein Versuchsmodell mit lediglich einer Kavität verwendet. Die Materialrezepturen wurden vor der Verarbeitung zwischen 6 und 12 h bei 55–75°C (rezepturabhängig) getrocknet.

## 2. Prüfmethoden

## 2.1 Schlagzähigkeit

**[0047]** Die Bestimmung der Charpy-Schlagzähigkeit nach ISO 179/1eU beziehungsweise ISO 179/1fU wurde mit einem Pendelschlagwerk der Firma Zwick/Roell vom Typ B5102E durchgeführt. Für die Messungen wurde ein 5J-Pendel verwendet, die Stützweite bei den Messungen betrug 62 mm. Die Prüfstäbe wurden vor der Bestimmung der Schlagzähigkeit mindestens 16 Stunden bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte gelagert, ihre Abmaße betragen 80 × 10 × 4 mm.

## 2.2 Dimensionsstabilität

**[0048]** Die Untersuchungen zur Dimensionsstabilität wurden an Rollerschalen (Unterseite-Gehäuseschalen für einen oben beschriebenen Handroller) durchgeführt, die aus einem erfindungsgemäßen beziehungsweise einem nicht erfindungsgemäßen Werkstoff hergestellt wurden. Vor Beginn der Messungen wurden die Prüfkörper mindestens 16 Stunden bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte gelagert. Die Messungen wurden mit dem Basic Vicat-/HDT-Tester der Firma Coesfeld durchgeführt. Gemessen wurde ausschließlich nach dem Verfahren HDT B bei einer Heizrate von 120 K/h, einer Belastung von 0,5 MPa (maximale Biegespannung) und einer Start-Temperatur von 23°C.

## 2.3 Viskosität/Fließverhalten

**[0049]** Die scheinbare Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate wurde mit einem Kapillar-Rheometer der Firma Ceast vom Typ Smart Rheo bestimmt. Es wurde streng nach DIN 54811:1984 gemessen. Die zur Bestimmung der Schmelzviskosität zu wählenden Temperaturen sind in den jeweiligen Materialnormen festgelegt oder wurden nach Verarbeitungstemperatur gewählt. Von den in der Norm beschriebenen Verfahren wurde das Verfahren A gewählt. Die erhaltenen Werte sind scheinbare Viskositäten und scheinbare Schergeschwindigkeiten. Sie verdeutlichen die Abhängigkeit der Scherviskosität (Fließfähigkeit) von der Schergeschwindigkeit und der molekularen Struktur, nicht jedoch von der Zeit. Auf eine Bagley-Korrektur, die den elastischen Effekt berücksichtigt, wurde verzichtet. Die scheinbaren Viskositäten sind daher stets etwas höher als die realen Viskositäten, sind aber angesichts des hier vorzunehmenden Vergleichs zwischen erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Werkstoffen aussagekräftig.

## 3. Ergebnisse

**[0050]** Die Materialzusammensetzungen sowie die Ergebnisse der durchgeführten Tests sind in der folgenden Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Materialzusammensetzungen/Testergebnisse

Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%)	Werkstoff A (erfindungsgemäß)	PLA rein (Vergleich)	PLA rein (Vergleich)
Polymilchsäure ( $M_w = 86.709$ g/mol)	76,5	100	
Polymilchsäure ( $M_w = 112.517$ g/mol)			100
Cellulose-Pulver (Mittelwert Faserlänge: 43 $\mu$ m Mittelwert Faserbreite: 13 $\mu$ m)	15,0		
Ethylen-(Meth)acrylat-Copolymer (DuPont Biomax Strong 120)	8,0		
Talkum	0,5		
Test			
Schlagzähigkeit	14,5 kJ/m <sup>2</sup>	18 kJ/m <sup>2</sup>	17 kJ/m <sup>2</sup>
Dimensionsstabilität (Maßänderung in %)			
65°C	0,7	1,3	n. b.
70°C	0,9	1,7	n. b.
80°C	1,5	2,7	n. b.
Viskosität/Fließverhalten (scheinbare Viskosität in Pas bei angegebener Scherrate in 1/s; 190°C, L/D 5:1)			
200	230	250	720
400	180	230	500
1300	120	160	270

**[0051]** Die Ergebnisse zeigen, dass ein erfindungsgemäßer Werkstoff gegenüber einem Werkstoff aus reinen Polymilchsäure-Typen bei ausreichender Schlagzähigkeit eine signifikant verbesserte Dimensionsstabilität im verarbeiteten Zustand und ein deutlich besseres Fließverhalten aufweist.



## ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### Zitierte Patentliteratur

- WO 2005/059031 A1 [[0006](#)]
- WO 2004/101642 A1 [[0007](#)]
- DE 102004061767 A1 [[0008](#)]
- US 2007/0129467 A1 [[0009](#)]
- US 2009/0023836 A1 [[0010](#)]
- US 2008/0153940 A1 [[0011](#)]

### Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN 54811:1984 [[0019](#)]
- ISO 179/1eU [[0047](#)]
- ISO 179/1fU [[0047](#)]
- DIN 54811:1984 [[0049](#)]

### Patentansprüche

1. Werkstoff, enthaltend mindestens eine Polymilchsäure sowie mindestens eine Cellulose und mindestens ein Ethylen-(Meth)acrylat-Copolymer.
2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Cellulose in Form von Partikeln vorliegt, die ein Verhältnis von mittlerer Partikellänge zu mittlerem Partikeldurchmesser von mehr als 1:1 bis 100:1 aufweisen.
3. Werkstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Cellulose in Form von Partikeln mit einer mittleren Partikellänge von maximal 100 µm enthalten ist.
4. Werkstoff nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Cellulose in Form von Partikeln vorliegt, die eine mittlere Partikellänge von maximal 100 µm und ein Verhältnis von mittlerer Partikellänge zu mittlerem Partikeldurchmesser von mehr als 1:1 bis 20:1 aufweisen.
5. Werkstoff nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Werkstoffs, 5 bis 35 Gew.-% mindestens einer Cellulose und 3 bis 15 Gew.-% mindestens eines Ethylen-(Meth)acrylat-Copolymers enthält.
6. Werkstoff nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Werkstoffs, mindestens eines Füllstoffs ausgewählt aus Talkum, Calciumoxid, Calciumcarbonat und Wollastonit, enthalten sind.
7. Werkstoff nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche; dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff mindestens 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Werkstoffs, Polymilchsäuren enthält.
8. Werkstoff nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Werkstoffs, folgende Komponenten enthält:
  - 65 bis 85 Gew.-% mindestens einer Polymilchsäure,
  - 10 bis 20 Gew.-% mindestens einer Cellulose,
  - 4 bis 12 Gew.-% mindestens eines Ethylen-(Meth)acrylat-Copolymers,
  - 0,1 bis 3 Gew.-% Talkum, Calciumoxid, Calciumcarbonat und/oder Wollastonit sowie
  - 0 bis 10 Gew.-% Weichmacher, Antioxidationsmittel, Stabilisatoren, Verstärkungsmittel, Flammenschutzmittel, optische Aufheller, Pigmente und/oder weitere Zusatzstoffe, wobei sich die Gewichtsanteile der Komponenten zu 100 Gew.-% addieren.
9. Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffs nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestandteile des Werkstoffs durch Extrudieren verarbeitet werden und die resultierenden Materialstränge anschließend gekühlt und granuliert werden.
10. Verwendung eines Werkstoffs gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 9 zur Herstellung von Formteilen im Spritzgussverfahren.
11. Formteil, hergestellt aus einem Werkstoff gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 oder einem Werkstoff hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 9.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen