PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5: WO 94/14886 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **A1** C08L 3/00, 93/00, 89/00 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Juli 1994 (07.07.94) PCT/DE93/01224 (81) Bestimmungsstaaten: AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CZ, (21) Internationales Aktenzeichen: DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, 20. December 1993 (22) Internationales Anmeldedatum: (20.12.93)europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). (30) Prioritätsdaten: G 92 17 408.6 U 19. December 1992 (19.12.92) DE Veröffentlicht P 43 20 034.6 17. Juni 1993 (17.06.93) DE 9. August 1993 (09.08.93) Mit internationalem Recherchenbericht. P 43 26 730.0 Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen. (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ME-TRAPLAST H. JUNG GMBH [DE/DE]; Am Lindenbaum 13, D-61130 Nidderau (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RIEDL, Jürgen [DE/DE]; Brüxer Weg 4, D-95448 Bayreuth (DE). (74) Anwälte: TERGAU, Enno usw.; Mögeldorfer Hauptstrasse 51, D-90482 Nürnberg (DE).

- (54) Title: RAW-MATERIAL COMPOSITION, IN PARTICULAR AN INJECTION-MOULDING COMPOUND
- (54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNG FÜR EINEN WERKSTOFF, INSBESONDERE FÜR EINE SPRITZGUSSMASSE

(57) Abstract

Proposed is a raw-material composition, in particular an injection-moulding compound, which contains at least one naturally occurring product resin and at least one naturally occurring product containing starch and/or protein. The raw-materials produced from a composition of this kind have properties comparable with those of conventional plastics compositions and are almost completely biodegradable.

(57) Zusammenfassung

Es wird eine Zusammenfassung für einen Werkstoff und insbesondere für eine Spritzgußmasse vorgeschlagen, die wenigstens ein Naturharz und wenigstens eine Stärke und/oder Eiweiß enthaltendes Naturprodukt enthält. Die mit einer derartigen Zusammensetzung hergestellten Werkstoffe zeichnen sich dadurch aus, daß sie mit herkömmlichen Kunststoffen vergleichbare Eigenschaften aufweisen und biologisch praktisch vollständig abbaubar sind.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neusceland
ВJ	Benin	Œ	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Мовасо	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Beschreibung

3

5

8

20

33

Zusammensetzung für einen Werkstoff, insbesondere für eine Spritzgußmasse

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung für einen Werkstoff und insbesondere für eine Spritzgußmasse. Derartige Werkstoffe, bei denen es sich üb-10 licherweise um Kunststoffe handelt, werden z.B. für die Herstellung von Formteilen für die unterschiedlichsten Anwendungsbereiche eingesetzt. Beispielsweise können daraus im Spritzgußverfahren Formteile für die Innenausstattung von Automobilen, wie Armaturentafeln, Tür- und Konsolenverkleidungen hergestellt werden. Bekanntlich bestehen Automobile aus einer Vielzahl 15 unterschiedlichster Werkstoffe. Bei der Entsorgung tritt nun das Problem auf, 16 daß die einzelnenen Werkstoffe möglichst sortenrein voneinander getrennt 17 werden müssen, um sie entweder umweltverträglich deponieren oder stofflichen 18 und thermischen Wiederverwertungskreisläufen zuführen zu können. 19

Das Stoff-Recycling der aus den bekannten Spritzgußmassen hergestellten

Formteile wird aufgrund fehlender Kapazitäten und der begrenzten Anwen-

23 dungsmöglichkeiten der Recyclate nur in relativ geringem Umfang praktiziert.

²⁴ Es ist auch im Hinblick auf seine Energie- und CO₂-Bilanz im Vergleich zur

⁵ "Neuherstellung" der Kunsstoffe relativ ungünstig, zumal wenn man die für den

²⁶ Transport der wiederzuverwertenden Teile, deren sortenreine Trennung, Zer-

27 kleinerung und Wiederaufschmelzung notwendige Enerie in die Rechnung

miteinbezieht. Da diese Energie zum größten Teil aus fossilen Brennstoffen

gewonnen ist, wird die Ökobilanz für den Recycling-Prozeß, zumindest was

€ 1. 1 mag 2 mag

den CO2-Ausstoß anbelangt, auf der Soll-Seite belastet. Ein Großteil des

31 "Kunststoffmülls" wird daher entweder auf Deponien abgelagert oder auf um-

strittene Art und Weise in Müll-Heizkraftwerken verbrannt.

Ein Nachteil der bekannten Werkstoffe liegt auch darin, daß sie aufgrund ihrer

synthetischen Natur praktisch nicht biologisch abbaubar sind. Nachteilig ist

22

- weiterhin, daß im Falle des thermischen Recyclings der bekannten Werkstoffe
- ² die Atmosphäre durch den Ausstoß erheblicher CO₂-Mengen belastet wird.
- Davon wird nur ein kleiner Teil in den natürlichen Kreislauf, etwa durch Einbau
- in Pflanzenmasse oder Lösung in den Weltmeeren, zurückgeführt.
- ε Ein weiterer Nachteil der bekannten Werkstoffe liegt darin, daß zu ihrer Her-
- 7 stellung relativ viel Energie notwendig ist. Da diese Energie in der Regel aus
- 8 fossilen Brennstoffen gewonnen ist, ist damit wiederum ein entsprechender
- CO₂-Ausstoß verknüpft.

In der EP-0474095 A1 ist eine Zusammensetzung für das Formen biologisch

abbaubarer Gebrauchsgegenstände beschrieben. Diese Zusammensetzung

besteht im wesentlichen aus stärkehaltigen Samenkörnern, Wasser und Zu-

satzstoffen wie Weichmachern. Sie eignen sich daher nur zur Herstellung von

15 Gebrauchsartikeln wie Teller, Becher und Verpackungsmaterial. Produkte also,

an deren mechanische Eigenschaften keine allzu großen Forderungen gestellt

werden. Die bekannte Zusammensetzung würde sich daher nicht zur Herstel-

lung beispielsweise von Armaturen oder Seitenverkleidungsteilen in Kraftfahr-

zeugen oder sonstigen Formkörpern eignen, die eine hohe Festigkeit, Elastizität

20 und Lebensdauer aufweisen müssen, wie beispielsweise herkömmlich ver-

wendete ABS- oder PP-Kunststoffe.

²³ Aus GB 2 246 355 A ist eine biologisch abbaubare Zusammensetzung bekannt,

die Zellulosefasern, ein thermoplastisches Harz und Chitin enthält. Ein Nachteil

²⁵ dieser Zusammensetzung besteht in der Verwendung von Chitin, das aus den

²⁶ Panzern von Crustaceen hergestellt werden soll. Es dürfte hier das Problem der

27 Beschaffung von größeren Mengen Chinin bestehen. Bekanntermaßen geht die

²⁸ Produktion der Weltmeere an Krustentieren, etwa Krebsen und Garnelen zum

einen ständig zurück. Zum anderen wird es problematisch sein, die Krusten, die

200 zum großen Teil erst beim Verzehr dieser Meerestiere anfallen, mit vertret-

barem Aufwand einzusammeln. Ein weiterer Nachteil der bekannten Zusam-

mensetzung besteht darin, daß als Harz Kunstharze wie Polyurethane, Poly-

acrylate, Polyvinylacetate, Polyamide und Polyester eingesetzt werden. Es

handelt sich hier also um künstliche Harze, die mit Energieaufwand und unter

Belastung der Umwelt erst hergestellt werden müsse.

In der DE-Patentschrift Nr. 8465 ist ein Verfahren zur Herstellung eines hartgummiähnlichen Stoffes beschrieben. Dabei werden verschiedene Kopalsorten in ätherischen Lösungsmitteln aufgelöst, die Lösungen zusammengeschüttet, durchmischt, anschließend wieder eingedampft, wieder getrocknet, gemahlen und mit einem Zusatz von vegetabilischen Fasern versehen. Die so erhaltene Masse wird dann zur Verarbeitung geschmolzen, in Formen gepreßt und unter Druck erkalten gelassen. Die mit dieser bekannten Zusammensetzung erhaltenen Formteile weisen im wesentlichen die mechanischen Eigenschaften der zugrundeliegenden Kopale auf. Die enthaltenen Fasern bewirken zwar eine Ei-10 genschaftsveränderung im Sinne der Glasfaserverstärkung eines GFK-Kunststoffes. Sie können jedoch die dem Kopal innewohnenden mechanischen Ei-12 genschaften nicht entscheidend verändern. Die mechanischen Eigenschaften dieser mit vegetabilischen Fasern gestreckten Kopale sind jedoch nicht derart, daß sie herkömmliche Werkstoffe wie PP oder ABS ersetzen könnten. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß in einem aufwendigen Verfahren die Kopale erst gelöst und dann das Lösungsmittel unter Energieaufwand wieder entfernt

Davon ausgehend ist es die Aufgabe der Erfindung, eine Zusammensetzung bzw. daraus hergestellte Werkstoffe vorzusehen, die die geschilderten Nachteile nicht aufweisen und insbesondere unter geringem Energieaufwand und umweltverträglich herstellbar sowie praktisch vollständig biologisch abbaubar sind.

werden muß.

19

25

35

Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 1
 gelöst.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält wenigstens ein Naturharz und einen oder mehrere Stärke und/oder Eiweiß enthaltende Naturprodukte, also nachwachsende Rohstoffe! Unter nachwachsenden Rohstoffen sind dabei nicht nur pflanzliche sondern auch tierische Naturprodukte wie beispielsweise Wolle, Leder, Serumalbumin etc. zu verstehen. Die Gewinnung zumindest der pflanzlichen Rohstoffe erfordert nur einen relativ

- 2 geringen Energieaufwand, etwa für die Ernte, die Aufbereitung und die Zer-
- kleinerung. Da die erfindungsgemäße Zusammensetzung bzw. die daraus
- 4 hergestellten Werkstoffe (im folgenden wird meist auf letztere Bezug genom-
- ₅ men) im wesentlichen aus nachwachsenden Rohstoffen besteht, lassen sie sich
- 6 CO2-neutral verbrennen. Die bei der Verbrennung von nachwachsenden Ro-
- ⁷ stoffen ausgestoßene CO₂-Menge ist praktisch identisch mit der CO₂-Menge,
- ⁸ die zum Aufbau der gleichen Menge an Biomasse nötig ist. Erfolgt die Ver-
- brennung in einem Müll-Heizkraftwerk, kann die von der Pflanze in chemische
- 10 Energie umgewandelte Sonnenenergie in Form von Wärme zu Heizzwecken
- nutzbar gemacht werden. Die erfindungsgemäßen Werkstoffe sind biologisch
- abbaubar. Für das bei den aeroben Abbauprozessen während der Kompostie-
- rung entstehende CO2 gilt das oben Gesagte analog.

¹⁵ Aus dem erfindungsgemäßen Werkstoff hergestellte Formteile können natürlich

- auch einem stofflichen Wiederverwertungskreislauf zugeführt werden. Dazu
- werden die Formteile granuliert, das so erhaltene Granulat gegebenenfalls mit
- neuen Ausgangsstoffen verschnitten und in üblicher Weise verarbeitet. Auf-
- 19 grund der unter Umständen sehr langen Gebrauchsdauer eines Formteils und
- 20 der bei der Wiederaufbereitung auftretenden thermischen Belastung ist eine
- 21 stoffliche Wiederverwertung jedoch nicht beliebig oft wiederholbar.

Die mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellten Werkstoffe

- bzw. Gegenstände weisen mechanische und physikalische Eigenschaften auf,
- ²⁵ die denen von herkömmlichen Kunststoffen vergleichbar sind.

26 27

- ²⁸ In Anspruch 2 sind Naturprodukte angegeben, die sich aufgrund ihres hohen
- Stärkegehaltes besonders für die erfindungsgemäßen Werkstoffe eignen. Es
- ³⁰ können beispielsweise Weizen, Hafer, Mais, Gerste, Roggen, aber auch Sa-
- menkörner wie die des Buchweizens (Fagopyrum esculentum) oder die Samen
- von Fabaceen, z.B. der Soja-Bohne verwendet werden. Generell besteht hin-
- sichtlich der Pflanzenart keinerlei Einschränkung. Neben stärkehaltigen Samen
- kommen aber auch andere speichernde Pflanzenteile wie beispielsweise
- 35 Sproβ- oder Wurzelknollen in Frage. Ein Beispiel dafür ist in Anspruch 4

PCT/DE93/01224 WO 94/14886

angegeben. Neben der dort genannten Kartoffel kann auch die tropische Süß-

- kartoffel (Patate) Verwendung finden. Nebenbei sei bemerkt, daß zur Herstel-
- lung der erfindungsgemäßen Werkstoffe die genannten Naturprodukte nicht in
- einer Qualität vorliegen müssen, die sonst für deren Verzehr zu fordern ist. Sie
- können vielmehr von minderwertiger oder für den Verzehr unbrauchbarer Qua-
- lität sein. Durch die in Anspruch 3 genannte Maßnahme können Werkstoffe mit
- einer aufgelockerten Struktur und mit einer entsprechend geringeren Dichte
- erhalten werden. Das Popcorn wird dabei granuliert oder pulverisiert und als
- Füllstoff den anderen Ausgangsstoffen beigemengt. Die im Anspruch 5 ge-
- nannte Zusammensetzung ist insofern vorteilhaft, als das Holzmehl ein billiger
- Rohstoff ist.

12

26

Als Naturharze können wie in Anspruch 6 angegeben, Kopale und Dammar-13

Harze Verwendung finden. Kopale sind halbfossile Harze von Agathis-Arten,

die z.B. in den Küstenstreifen der Tropengebiete aus etwa 1 m tiefen Sanden in

Form von harten, mehrere Jahrhunderte oder Jahrtausende alten Brocken ge-

sammelt werden. Kopale sind beispielsweise unter der Bezeichnung Kaurikopal

oder Manilakopal im Handel erhältlich. Neben den fossilen Kopalen werden

auch heute noch verschiedene Kopal-Sorten von Bäumen gesammelt. Diese

Harze sind insofern vorteilhaft, als sie CO2-neutral verbrenn- oder kompo-20

stierbar sind. Kopale sind zwar chemisch relativ widerstandsfähig, sind jedoch

unter den Bedingungen einer üblichen Verrottung, nämlich Feuchtigkeit,

Wärme, Destruententätigkeit etc. im Vergleich zu Kunststoffen wesentlich

leichter biologisch abbaubar. Ihre Haltbarkeit in den o.g. Küstensanden liegt an

dem Fehlen der genannten biologisch aktiven Umgebung.

Neben Kopalen und Dammar-Harzen kann auch Gilsonit eingesetzt werden. 27

- Gilsonite sind nach ihrem Entdecker S. Gilson genannte Naturasphalte, die in 28
- größeren Mengen in Utah vorkommen. Sie bestehen zu einem Großteil aus 29
- Harzen. Daneben enthalten sie Asphaltite und Öle in unterschiedlichen Zu-
- sammensetzungen. Eine weitere vorteilhafte Zusammensetzung wird erhalten. 31
- wenn der erfindungsgemäßen Mischung Zucker zugesetzt ist (Anspruch 8). Der
- Zucker kann dabei in Form von getrockneten oder zerkleinerten Zuckerrüben
- oder Zuckerrohr vorhanden sein oder als Rein- oder Rohzucker zugesetzt sein.
- Es können damit ebenfalls plastifizierbare und mit den üblichen Verfahren ver-

WO 94/14886 PCT/DE93/01224

6

arbeitbare Massen erhalten werden. Der Anteil an stärkehaltigen Naturproduk-

- ten kann bei Anwesenheit von Zucker oder Zuckerrüben bzw. Zuckerrohr ge-
- 3 ringer sein. Durch den Zusatz von Naturlatex nach Anspruch 9 kann die Elasti-
- zität der erfindungsgemäßen Werkstoffe bzw. der damit hergestellten Gegen-
- stände erhöht werden.

7 Die in Anspruch 10 angegebene Zusammensetzung unterscheidet sich von den

- bisher genannten dadurch, daß ihr Stärke und/oder Dextrin und pflanzliche oder
- tierische Eiweiße in isolierter Form, etwa als Milchpulver oder Stärkepulver
- beigefügt ist. Es hat sich gezeigt, daß sich damit kunststoffähnliche Werkstoffe
- bzw. Spritzgußmassen herstellen lassen, deren Eigenschaften mit denen her-
- kömmlicher Kunststoffe vergleichbar sind.

Die Lehre der Ansprüche 12 bis 16 bewirkt eine Armierung bzw. Verstärkung

des erfindungsgemäßen Werkstoffs im Sinne der Glasfaserverstärkung eines

GFK-Kunststoffs. Als besonders vorteilhaft hat sich Chinagras erwiesen. Diese

Pflanze ist wenig anspruchsvoll und baut in kurzen Zeiträumen eine relativ

18 große Biomasse auf. Ihre Fasern sind außerdem relativ fest und widerstands-

fähig. Vorteilhaft sind auch die in Anspruch 14 angegebenen Fasern. Es han-

delt sich hier um die Haare der Kapselfrüchte des in Ostindien heimischen und

im ganzen Tropengürtel angebauten Kapokbaums (Ceiba Pentandra). Der

Vorteil der Kapokhaare besteht vor allen Dingen darin, daß sie sehr leicht, hit-

23 zebständig und schwer benetzbar sind. Sie eignen sich deshalb vor allen Din-

24 gen für solche Werkstoffe, die in warmer und feuchter Umgebung eingesetzt

₂₅ werden sollen. Als Faserstoffe können weiterhin Holzfasern und zerkleinerte

²⁶ Altkleider eingesetzt werden. Letztere natürlich vorzugsweise dann, wenn sie

biologisch abbaubaren Fasern, also vorzugsweise Wolle- und Baumwollfasern,

28 bestehen.

29

34

13

Die Maßnahme nach Anspruch 17 hat den Zweck, die Fließ- und Gleitfähigkeit

der erfindungsgemäßen Werkstoffe z.B. bei der Verarbeitung im Spritzgußver-

32 fahren zu erhöhen. Vor allem Alkohole, z.B. Hexolenglykol unterstützen die

³³ Verflüssigung der natürlichen Harze, in dem sie diese anlösen.

27

33

Da die natürlichen Rohstoffe beispielsweise im Falle von Faserstoffen in einer

- ² relativ groben Korngröße im Werkstoff bzw. der Zusammensetzung vorliegen,
- kann es vorteilhaft sein, einen Zuschlagsstoff mit kleinerer Korngröße zuzuge-
- 4 ben. Dieser wirkt quasi als "Zwischenfüllstoff" und verhindert beispielsweise bei
- 5 der Verarbeitung im Spritzgußverfahren, daß Auftreten von Hohlräumen. Als
- 6 besonders geeignet für diesen Zweck hat sich Zellulosepulver (Anspruch 18)
- ⁷ herausgestellt. Ganz allgemein gilt, daß zur Herstellung von Gegenständen, bei
- denen keine grobkörnigen Einschüsse sichtbar sein sollen die Naturprodukte
- sehr fein gemahlen und gegebenenfalls von den grobkörnigeren Bestandteilen,
- 10 etwa der Kleie oder den Spelzen von Getreidekörnern, befreit werden. Die mit
- solchen Zusammensetzungen hergestellten Gegenstände weisen eine glatte
- und homogen erscheinende Oberfläche auf.

Im Falle von Formteilen, deren Oberfläche einer verstärkten mechanischen

15 Belastung ausgesetzt ist, ist es vorteilhaft, ein Hartharz gemäß den Ansprüchen

16 19 und 20 zuzusetzen. Es wird dadurch eine glatte und harte Oberfläche er-

reicht. Die Oberflächengüte spielt auch dann eine Rolle, wenn Formteile mit

einer Beschichtung, etwa einer mit Schaumstoff hinterfütterten Lederbeschich-

- tung, beispielsweise für Innenauskleidungen von Automobilen, versehen wer-
- den sollen. Eine glatte, harte Oberfläche spielt in diesem Fall auch bei der
- ²¹ Trennung der Beschichtung von dem aus einem erfindungsgemäßen Werkstoff
- bestehenden Grundkörper eine Rolle, da dies um so leichter möglich ist, je
- 23 härter und glatter dessen Oberfläche ist. Als Hartharze können beispielsweise
- 24 Zink- oder Calciumresinate eingesetzt werden. Eine slatte und harte Oberflä-
- ²⁵ che ist auch dann anzustreben, wenn die Gegenstände, wie etwa Spielzeuge,
- ²⁶ nicht verkleidet sondern lackiert werden sollen.
- Durch die Maßnahme der Ansprüche 21 und 22 wird das in den pflanzlichen
- 29 oder auch tierischen Bestandteilen des erfindungsgemäßen Werkstoffs enthal-
- tene Wasser gebunden. Dies hat den Vorteil, daß beispielsweise bei der
- Verarbeitung der Werkstoffmasse in einem Extruder die Entwicklung von
- 32 Wasserdampf verringert oder ganz unterdrückt ist.
- Die Zugabe von Gesteinspulvern, z.B. von Schieferpulver gemäß Anspruch 23
- bewirkt eine Erhöhung der Härte, der Dichte, der Biegefestigkeit und der

- Schlagfestigkeit der Werkstoffe. Vorteilhaft ist weiterhin, daß Abriebfestigkeit
- erhöht und die Lackierbarkeit der Werkstoffoberfläche verbessert wird. In den
- weiteren Ansprüchen 24 bis 26 sind vorteilhafte Zusammensetzungen.

5 Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1:

Kaurikopal-Granulat 25 kg Weizen, grob gemahlen 26 kg Hafer, grob gemahlen 15,8 kg Sojaschrot 10 kg Maisschrot 10 kg 13 Chinagras, gehäckselt 10 kg Rohzellulose 1,6 kg 0,9 kg Hexylenglykol 16 Zink-Resinat: 0,7 kg17

18

Die Rohzellulose weist Partikelgrößen im Bereich von etwa 20 μm bis 40 μm und ein Schüttgewicht von 100 g/l bis 150 g/l auf. Derartige natürliche Rohzellulosen sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Lignoflok® erhältlich.
Verschiedene Kopale, wie Kaurikopal oder Manila-Kopal werden beispielsweise von der BASF vertrieben. Bei dem verwendeten Getreide kann es sich auch um Lagerbestände handeln, die aus Gründen der Überproduktion oder aufgrund von Lagerschäden nicht mehr in den Handel gelangen können.

26 27

Neben Chinagras können praktisch alle Gräser verwendet werden, deren
Blattspreiten und Stengel faserartige Versteifungen aufweisen. Hier sind insbesondere langfaserige Pflanzen wie Teichgräser, Schilfarten oder Manilahanf,
der aus Musa textilis (Faserbanane), gewonnen wird, zu nennen. Insbesondere
die Blattfasern der Faserbanane sind fest,zäh, leicht und witterungsbeständig.

33

Geeignete Zink-Resinate werden beispielsweise unter dem Handelsnamen

Erkazit von den Lackharzwerken Robert Krämer GmbH & Co. 2800 Bremen.

- vertrieben. Neben Zink-Resinaten können auch Ca-Resinate verwendet wer-
- den, die wegen ihrer besseren Umweltverträglichkeit vorzuziehen sind.

- Zur Herstellung eines Spritzguß-Formteiles aus dem erfindungsgemäßen
- 5 Werkstoff gemäß Beispiel 1 kann wie folgt verfahren werden.

6

- Die getrockneten Ausgangsstoffe werden zusammen oder jeder für sich in einer
- geeigneten Mühle bis zur gewünschten Korngröße granuliert oder pulverisiert
- und anschließend in einem Mischer unter Hinzufügung des Weichmachers
- 10 Hexylenglykol und dem Zn-Resinat innig vermischt. Das so entstandene rie-
- selfähige Granulat oder Pulver kann mit herkömmlichen Spritzguß-, Extrudier-,
- Blasform- oder Formpreßverfahren zu beliebigen Formteilen verarbeitet wer-
- den. Bei den genannten Verarbeitungstemperaturen kommt es zu einer
- Gelatinierung der Stärke und des Soja-Eiweißes und zu einer Plastifizierung
- 15 der Masse.

16

- Aus der Zusammensetzung nach Beispiel 1 können z.B. folgende Gegenstände
- hergestellt werden: Verpackungen, wie etwa thermoverformte Teile mit Waben,
- 19 geschäumte Verpackungen und Blister durch Breitschlitzdüsen-Extrusion,
- 20 Ohrpflegestäbchen und Pflanztöpfe durch Warmverformung und Wellprofile für
- ²¹ Verpackungen durch Profilextrusion.

22

- 23 Mit dem o.g. Werkstoff wurden Sitz-Rückenschalen für Auto-Sitze im
- 24 Spritzgußverfahren hergestellt. Es wurden dazu Spritzgußmaschinen im
- ²⁵ Größenbereich etwa von 80 bis 2000 Tonnen verwendet. Die Verarbei-
- tungstemperatur in den Spritzgußmaschinen betrug etwa 230°C, die
- 27 Wandtemperatur der Spritzgußform lag zwischen etwa 25°C und 30°C. Mit
- 28 diesen Formteilen wurden Versuche und Testreihen durchgeführt, die im fol-
- 29 genden im einzelnen erläutert werden:

30

31 Klimawechseltest nach VW-Prüfvorschrift 1200:

- Es wurden acht Zyklen mit je 4 Stunden bei 40°C und 4 Stunden bei 80°C
- und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80 % durchlaufen. Zum Vergleich wur-
- den parallel zwei Sitzschalen aus ABS (Lustran und Novodur) getestet. Das

WO 94/14886 PCT/DE93/01224

Ergebnis war, daß signifikante Veränderungen weder bei dem erfindungs-

- 2 gemäßen Werkstoff noch bei den ABS-Kunststoffen aufgetreten sind. Insbe-
- 3 sondere war kein Verzug der Formteile erkennbar.
- Klimaprüfung nach VW-Prüfvorschrift 1211:
- 7 Es wurden Automobil-Sitzschalen und Armatureneinsätze geprüft. Nach Ver-
- suchsende wurden die Proben in Augenschein genommen. An den Proben
- zeigten sich weder Verzug, Rißbildung, Blasenablösungen oder Fleckenbil-
- dungen. Auch bei diesen Test wurden Vergleichsproben aus ABS-Kunststoff
- dem gleichen Test unterzogen. Es war auch hier kein signifikanter Unterschied
- zu den herkömmlichen Kunststoffen feststellbar.

Mit der Zusammensetzung nach Beispiel 1 wurde das Verhalten der Viskosität

als Funktion der Fließgeschwindigkeit ermittelt. Das Ergebnis ist in Diagramm 2

graphisch dargestellt. Danach zeigt der erfindungsgemäße Werkstoff im Be-

reich einer chearrate >12 s-1 zeigt der Werkstoff das klassische Verhalten der

thermoplastischen Polymere (Modell der pseudoplastischen oder plastischen

19 Flüssigkeit nach Bingham). Bei dem erfindungsgemäßen Werkstoff nimmt die

20 Viskosität schneller ab, als bei Polyolifinen. Dieses Verhalten verbessert die

²¹ Verarbeitungseigenschaften des Polymers bei hohen Geschwindigkeiten. Hinzu

22 kommt noch, daß beim extrudieren der erfindungsgemäßen Werkstoffe der sog.

23 Schmelzbruch (melt fracture) auch bei extrem hohen Geschwindigkeiten nicht

24 auftritt.

25

13

26 Im Bereich einer chearrate von <12 s⁻¹ verändert sich das reologische Ver-

27 halten allmählich, um bei abnehmender Fließgeschwindigkeit eine schnell an-

28 steigende Viskosität anzunehmen (Modell der thixotropischen Flüssigkeiten).

29 Dieses Verhalten läßt sich mit der an wasserstoffbrückenreichen makromole-

₃₀ kularen Struktur des erfindungsgemäßen Werkstoffes erklären. Diese Bindun-

gen bilden bei abnehmender Geschwindigkeit zunehmend eine Art vernetzter

Struktur, die ihren höchsten Fließwiderstand bei Geschwindigkeiten nahe Null

33 erreicht.

- Eine herausragende Eigenschaft der erfindungsgemäßen Zusammensetzung
- bzw. der damit hergestellten Werkstoffe ist ihre biologische Abbaubarkeit.
- 3 Während sich herkömmliche Kunststoffe, je nach Art, sich unter dem Einfluß
- 4 von Temperatur, Licht und gegebenenfalls Mikroorganismen innerhalb nur sehr
- 5 langer Zeiträume (Jahrzehnte bis Jahrhunderte) merklich zersetzen, werden die
- erfindungsgemäßen Werkstoffe innerhalb weniger Wochen zu einem Großteil
- abgebaut. Um die biologische Abbaubarkeit der beanspruchten Werkstoffe zu
- belegen, wurden vier verschiedene Tests durchgeführt, die im folgenden be-
- schrieben werden sollen:

11 Sturm-Methode:

- Nach diesem Testverfahren wurde ein biologisch aktives Substrat und ein
- Werkstoff mit einer Zusammensetzung nach Beispiel 1 vermischt. Der Werkstoff
- 14 wurde bis zu einer Körnung von unter 100 μ m zermahlen. Das biologisch aktive
- Substrat bestand aus Klärschlamm, Oberflächenwasser und Ackerboden. Die
- ¹⁶ Mischung aus pulverisiertem Werkstoff und biologisch aktivem Substrat wurde
- in ein geschlosses Gefäß mit Wasser gegeben, durchmischt und bei 20 bis 25
- ¹⁸ °C mit einer kontrollierten Menge CO2-freier Luft begast. Als Gegenprobe
- wurde eine entsprechende Menge des biologisch aktiven Substrats unter sonst
- 20 gleichen Bedingungen begast.

21

- 22 Das entstandene Kohlendioxid wurde durch Bariumhydroxid-Lösung geleitet
- 23 und als Barium-Carbonat abgetrennt. Aus der abgetrennten Barium-Carbonat-
- 24 Menge wurde das entstandene Kohlendioxid bestimmt und mit der theoretisch
- 25 möglichen Kohlendioxid-Menge verglichen.

- 27 Zum Vergleich wurden Fotokopierpapier und Tütenpapier dem selben Test un-
- 28 terworfen. Das Test-Ergebnis ist in Diagramm 1 graphisch dargestellt. Daraus
- 29 geht hervor, daß der Abbau der erfindungsgemäßen Werkstoffe nur unbedeu-
- tend langsamer verläuft, wie der von holzhaltigem Tütenpapier. Nach etwa 60
- Tage ist bereits 40 % der enthaltenen Kohlenstoffmenge in Kohlendioxid um-
- gesetzt. Nach 310 Tagen ist dieser Wert auf 78,5 % angestiegen. Der anfangs
- steile und dann flacher werdende Kurvenverlauf ist dadurch erklärbar, daß
- ³⁴ zunächst bevorzugt die Naturprodukte und erst dann die polymeren Harzbe-
- standteile abgebaut werden. Nach 310 Tagen beträgt die Mineralisierung be-

- zogen auf das Ausgangsgewicht 91 %. Zu diesem Zeitpunkt ist also bereits ein
- 2 Großteil des mit 33 % in der Ausgangsmischung vorhandenen Kaurikopals
- abgebaut. Ein entsprechender Versuch wurde auch unter anaeroben Bedin-
- 4 gungen durchgeführt. Die Proben wurden in diesem Fall nicht mit Luft begast,
- 5 sondern unter anaeroben Bedingungen gehalten. Es wurden ebenfalls Ver-
- 6 gleichstests mit den o.g. Papieren durchgeführt. Es hat sich gezeigt, daß die
- 7 erfindungsgemäßen Werkstoffe auch unter anaeroben Bedingungen gut biolo-
- s gisch abbaubar sind.

¹⁰ SCAS-Verfahren (Semi Continuous Activated Sludge):

In jeweils 25-I-Behältern wurden Proben verschiedener erfindungsgemäßer 12 (Proben 1-4 mit Zusammensetzungen gem. den Beispielen 1-4) Werkstoffe bei 20 bis 25 °C einer biologisch aktiven Lösung ausgesetzt. Diese Lösung wurde täglich mit Peptonlösung und den in den jeweiligen Werkstoffen enthaltenen Einzelsubstanzen versetzt. Zur Aufrechterhaltung aerober Abbaubedingungen wurden die Behälter mit Luft begast. Parallel zur aeroben Versuchsreihe wurden entsprchende Versuche unter anaeroben Bedingungen bei 35°C durchge-18 führt. Der Fortschritt des biologischen Abbaus wurde durch Kontrolle des Ge-10 wichtsverlusts und durch in Augenscheinnahme unter der Mikroskop festge-20 stellt. Die Versuchsergebnisse gehen aus der Tabelle 1 hervor. Bei den aeroben Versuchsreihen wurden nach einer Dauer von 86 Tagen zwischen 21 % und 47 % Gewichtsverlust festgestellt. Bei der anaeroben Methode schwankte 23 der Gewichtsverlust nach einer nur 50-tägigen Versuchsdauer zwischen 39 % und 49 %. Zum Vergleich wurde ein Zelluloseazetat-Film einem aeroben Abbau unter denselben Bedingungen unterzogen. Der Gewichtsverlust nach 231 26 Tagen betrug nur 15.9 %. 27

Eingrabungs-Verfahren (Soilburial-Test):

30

Bei diesem Verfahren wurde ein Werkstück mit einer Zusammensetzung gemäß Beispiel 1 in einem Gewächshaus bei 30°C und 55 % relativer Luftfeuchtigkeit 5 cm tief in Ackererde eingegraben. Die Erde wurde in regelmäßigen
Abständen angefeuchtet. Der Fortgang des biologischen Abbaus wurde durch
Messung des Gewichtsverlusts der Probe bestimmt. Als Ergebnis zeigte sich.

daß nach 7 Tagen bereits ein 40 %iger und nach 49 Tagen ein mehr als 55

² %iger Gewichtsverlust aufgetreten war.

3

- Die obenbeschriebenen Versuche zeigen somit eindeutig, daß die erfindungs-
- gemäßen Werkstoffe in herkömmlichen Kompostanlagen, Biogasanlagen oder
- städtischen Kläranlagen, gegebenenfalls nach vorheriger Zerkleinerung, ab-
- paubar sind.

Beispiel 2:

10	Dammar-Harz:	5,0 kg
11	Maisstärke:	3,5 kg
12	Rohzucker:	3,5 kg
13	Popkorn:	2,5 kg
14	Kartoffeln:	2,0 kg
15	Weizenmehl:	1,5 kg
16	Sojamehl:	1,0 kg
17	Kochsalz:	0,3 kg
18	Aromastoff:	2,0 kg
19	Weichmacher:	2,0 kg

20

²¹ Bei diesem Beispiel wurde anstelle von Kaurikopal Dammar-Harz verwendet.

²² Je nach den Qualitätsanforderungen des mit dieser Zusammensetzung herzu-

- stellenden Produkts kann weißer oder brauner Dammar eingesetzt werden. Der
- ²⁴ Reinheitsgrad bzw. die Qualität des verwendeten Dammar-Harzes richtet sich
- 25 ebenfalls nach den Qualitätsanforderungen des späteren Produkts. Die hier
- 26 eingesetzten Naturprodukte liegen generell in einer granulierten und getrock-
- 27 neten Form vor. Ihr Wassergehalt beträgt etwa 8-10 %. Auch die in Beispiel 1
- ²⁸ und den weiter unten beschriebenen Beispielen verwendeten Naturprodukten
- 29 liegen in dieser Ausgangsform vor.

- Der Mischung wurden 0,3 kg Kochsalz zugesetzt. Dies bewirkt, daß das in den
- Naturprodukten vorhandene Restwasser gebunden wird. Die Ausdampfung bei
- 33 der Verarbeitung der Zusammensetzung in einem Extruder ist dadurch prak-
- stisch unterbunden. Zur Verbesserung der Fließeigenschaften wurde als

Weichmacher ein Gemisch aus Ethanol und Paraffin im Verhältnis 4 zu 1

beigefügt.

Die bei den üblichen Verarbeitungsmethoden herrschenden Temperaturen von

- 180 °C bis 230 °C bewirken in geringem Ausmaß eine Spaltung der in den
- Naturprodukten enthaltenen Stärkemoleküle. Der typische Geruch der
- entstehenden "Röst-Dextrine" kann durch Zusatz eines diesen Geruch
- überdeckenden oder neutralisierenden Stoffes verhindert werden, falls dies
- gewünscht ist. Im vorliegenden Fall wurde ein naturidentischer Flieder-
- Aromastoff in pulverisierter Form verwendet. Naturgemäß kann hier eine sehr
- breite Palette von sehr unterschiedlichen Aromastoffen Anwendung finden.

12

Als Anwendungsbeispiele für die Zusammensetzung nach Beispiel 2 sind etwa 13

die folgenden, im Spritzgußverfahren hergestellten Gegenstände zu nennen:

Behälter, Einweggeräte für den hygienisch-medizinischen Bereich, Bürobedarf,

Kosmetikbehälter, Werbepräsente, Pflanztöpfe, Verschlüsse und Spielwaren. 16

Beispiel 3:

17

19	Kaurikopal-Harz:	1,7 kg
20	Gensolit	1,25 kg
21	Zuckerrohr:	1,3 kg
22	Popcorn:	1,9 kg
23	Mais:	1,1 kg
24	Sojamehl:	1,2 kg
25	Zucker:	1,5 kg
26	Aromastoff:	1,0 kg
27	Weichmacher:	1,0 kg

28

Bei dieser Zusammensetzung wurde eine Mischung aus Kaurikopal-Harzen

- und Gensolit verwendet. Als weiterer wesentlicher Bestandteil wurde getrock-30
- netes und granuliertes Zuckerrohr zugesetzt. Als Aromastoff wurde Fliedera-31
- roma in Pulverform und als Weichmacher ein Gemisch Ethanol mit Paraffin im 32
- Verhältnis 4 zu 1 eingesetzt. Der Aromastoff kann aber auch entfallen, wenn
- beispielsweise im Motorraum von Automobilen anzubringende Formteile
- hergestellt werden.

- Anwendungsbeispiele für diese Zusammensetzung sind durch Extrusionsfor–
- men hergestellte Gegenstände wie Behälter zur Verpackung von Trockenpul-
- ver, Behälter für Schmieröl und Behälter für Lösungsmittel auf Kohlenwasser-
- stoffbasis.

Ein weiteres Beispiel für eine Zusammensetzung unter Verwendung von

Zuckerrohr- oder Zuckerrübengranulat ist im folgenden angegeben:

Beispiel 3a:

Zuckerrohr- und/oder Zuckerrübengranulat: 55 %

12 Kopal:

13 33 %

10

4 Stärke: 5 %

Faserstoffe: Rest

Beispiel 4:

Gensolit: 7,2 kg
Natur-Latex: 2,3 kg
Stärke: 5,0 kg
Fasern aus Altkleidern: 10,0 kg

22

Die in Beispiel 4 angegebene Zusammensetzung unterscheidet sich von den bisherigen dadurch, daß als die Elastizität erhöhender Zusatz Natur-Latex beigemengt ist. Derartige Zusammensetzungen sind vor allen Dingen zur Herstellung von Folien geeignet. Der Anteil an Natur-Latex läßt sich in relativ weiten Grenzen variieren, um die gewünschten Elastizitätseigenschaften der Folien einzustellen. Das verwendete Gensolit hat von Natur aus eine braune bis schwarze Färbung. Sollen Folien mit einer hellen Färbung hergestellt werden, wird das Gensolit durch ein Kopal-Harz ersetzt. Mit dieser Zusammensetzung lassen sich z.B. Behälter für ölhaltige kosmetische Artikel, Spielwaren und Folien herstellen. Wenn in den bisher und auch weiter unten beschriebenen Beispielen von Stärke die Rede ist, so kann es sich dabei auch um Stärke-

Maische handeln, die beispielsweise bei der Bierherstellung als Abfallprodukt anfällt. Die Maische wird entwässert und liegt dann in Form eines Pulvers vor.

Aus den in den Beispielen 1 bis 4 angegebenen Zusammensetzungen wurden Probekörper (Probe 1 = Beisp. 1, Probe 2 = Beisp. 2 usw.) hergestellt und damit die mechanischen, rheologischen und thermischen Eigenschaften getestet. Die Ergebnisses gehen aus den Tabellen 2 bis 6 hervor. In den Tabellen ist jeweils angegeben, welches Herstellungsverfahren der jeweiligen Probe zugrunde liegt. Beispiel 5: 5,65 kg Manilakopal 10 Mischung aus Holzmehl und 2,8 kg -spänen 12 13 Wie aus diesem Beispiel ersichtlich ist, können neben den obengenannten Naturstoffen auch Holzmehl bzw. Holzspäne verwendet werden, um erfindungsgemäße Spritzgußmassen zu erhalten. Natürlich können dieser Zusammensetzung noch weitere Stoffe wie etwa Hartharze und Aromastoffe beigemischt werden. 18 10 Beispiel 6: Popcorn (granuliert): 2 kg 21 Kartoffel: 30 kg 22 Kopal: 45 kg 24 Beispiel 7: 25 Sisal-Agave 20 kg 26 10 kg Papyrus: 27

Die in der Rezeptur nach Beispiel 7 wie auch ein den weiter obern beschriebenen Beispielen zugesetzten Faserstoffe bewirken vor allem eine Erhöhung der Zug- und Biegefestigkeit der damit hergestellten Formteile. Die Verarbeitung der in den Beispielen 2 bis 7 genannten Ansätze kann ebenso erfolgen wie

10 kg

50 kg

bei Beispiel 1 beschriebenen.

Fasern aus Altkleidern:

Kopal:

28

Beispiel 8:

3	Dextrin:	20 %
4	Casein:	7,5 %
5	Magermilchpulver:	7,5 %
6	Lab-Ferment:	7,5 %
7	Serumalbumin:	7,5 %
8	Kopal:	6 %
9	Sisal-Fasern:	15 %
10	Sojaschrot:	7 %
11	Weizenschrot:	6 %
12	Gerstenschrot:	7 %
13	Roggenschrot:	7 %
14	Paraffin:	2 %

15 16

Es hat sich gezeigt, daß mit Eiweiß, Dextrin (oder Stärke) und Naturfasern enthaltenden Zusammensetzungen Werkstoffe erhalten werden, die sich ins-18 besondere für die Herstellung von Einweg-Geschirr wie Teller und Becher oder 19 auch für Verpackungen eignen. Die Ausgangsstoffe liegen in granulierter oder 20 pulverisierter Form vor und werden mit den Naturfasern vermischt. Als Eiweiße 21 können neben isoliertem Casein Milchpulver, Serumalbumin, auch Soja-Ei-22 weiß, Rhizinus-Eiweiß etc. verwendet werden. Es hat sich gezeigt, daß zufrie-23 denstellende Ergebnisse nur dann erzielt werden können, wenn in der Zusammensetzung Lab-Ferment enthalten ist. Neben den hier eingesetzten Sisal-25 Fasern können natürlich auch beliebige andere Fasern, vorzugsweise biolo-26 gisch abbaubare, beigemischt werden. 27

28

Von einem Werkstoff mit einer Zusammensetzung gem. Beispiel 8 wurden die mechanischen, thermischen und weitere Eigenschaften untersucht. Zum Vergleich wurden dieselben Untersuchungen mit einem herkömmlichen Kunststoff (Lustran) durchgeführt. Das Ergebnis ist aus Tabelle 7 ersichtlich. Der erfindungsgemäße Werkstoff hat demnach ein Eigenschaftsprofil, daß mit jenem von Lustran, einem ABS-Copolymer, praktisch identisch ist.

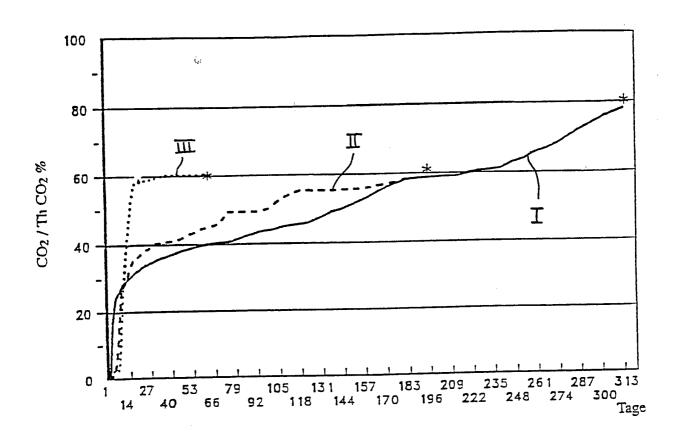
- Abschließend sei noch bemerkt, daß die erfindungsgemäßen Werkstoffe, sofern
- dies die Einsatzbedingungen erfordern, fungizid und antibakteriell eingestellt
- werden können. Dabei werden bevorzugt solche Stoffe eingesetzt, die eine ge-
- 4 ringe Toxizität aufweisen und deren Wirksamkeit so bemessen ist, daß bei einer
- späteren Verrottung des Werkstoffs die biologische Zersetzung praktisch nicht
- behindert ist. Ebenso ist darauf zu achten, daß bei einer späteren Verbrennung
- ⁷ keine umweltbelastenden Stoffe entstehen.

30

- Auch ist es generell möglich zur Erhöhung der Elastizität allen erfindungsge mäßen Zusammensetzungen Latex beizumengen.
- Die oben beschriebenen Beispiele und die in den Tabellen angegebenen Eigenschaften geben nur einen kleinen Teil der mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen herstellbaren Werkstoffen wieder. Durch entsprechende
 Veränderung der Zusammensetzung kann ein breites Spektrum von Werkstoffen mit den jeweiligen Anforderungen angepaßten Eigenschaften erhalten
 werden. So können beispielsweise Werkstoffe von großer Festigkeit und Steifigkeit bis hin zu hoher Biegsamkeit erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Werkstoffe lassen sich gut einfärben, etwa mit Pigmenten. Sie weisen niedrige Schwund- und Anschwellkoeffizienten bei der Extrusion auf. Sie sind ohne Zusatz von Stabilisatoren lichtbeständig. Sie sind
ebenso beständig gegenüber Ölen und organischen Lösungsmitteln. Sie sind in
biologisch inaktiver Umgebung, also praktisch in den meisten Anwendungsfällen, lange Zeit beständig aber dennoch in entsprechender Umgebung schnell
biologisch abbaubar. Die erfindungsgemäßen Werkstoffe entsprechen
bezüglich ihres Brennverhaltens der FAR-Vorschrift (Vorschrift der Luft- und
Raumfahrtindustrie).

<u>Diagramm 1</u>
Sturm-Test (aerob)



l = Werkstoff gem. Beispiel 2

II = Tütenpapier

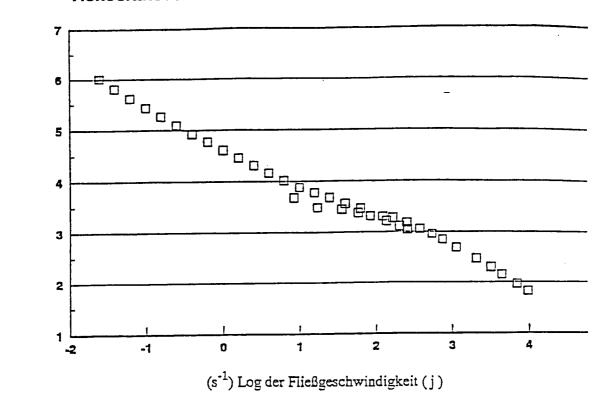
III = Fotokopierpapier

* = Test abgebrochen

Diagramm 2

Log der Viskosität (Pas x s)

Viskositätsverlauf



SCAS-Test

		AEROB	AEROB - 25°C	ANAERC	ANAEROB - 35°C
Тур		Dauer in Tagen Gewichts-verlust in %	Gewichts- verlust in %	Dauer in Tagen Gewichts-	Gewichts- verlust in %
Probe 1	£	98	36	50	48
Probe 2	ŧ	98	19	50	44
Probe 3	5)	83	47	50	49
Probe 4	3	98	23	50	40

Anmerkungen

Probe aus einer 0,5 mm starken geblasenen Flasche entnommen
 Geblasene Folie, 25 µm stark
 Spritzgußteil

Tabelle 2:

Mec	Mechanische Eigenscha	tten (23° C	Eigenschaften (23° C und 55 % rel. Luftfeuchtigkeit)	. Luftfeucht	gkeit)	
	Streckgrenze bei Zug	Dehnung bei der Streckgrenze	Bruchbelastung bei Zug	Bruchdehnung bei Zug	Bruchenergie bei Zug	E-Modul bei Zug
Anmerkungen	-	-	-	-	1	1
Prüfmethode	ASTM D638	ASTM D638	ASTM D638	ASTM D638	ASTM D638	ASTM D638
Einheit	MPa	%	МРа	%	kJ/m²	МРа
Probe 1a	20	10	19	160	1180	1100
Probe 1b	28	6	22	105	1200	1500
Probe 2	7	17	16	009	3700	240
Probe 3a	24	2,5	20	80	620	1300
Probe 3b	15	12	16	205	1280	800
Probe4	24	6	22	210	2200	1300
Anmerkungen	2	2	2	2	2	2
Prüfmethode	ASTM D882	ASTM D882	ASTM D882	ASTM D882	ASTM D882	ASTM D882
Einheit	МРа	%	МРа	%	kJ/m²	МРа
Folie Probe 2	9	16	19	410	2400	100

Anmerkungen

1) Spritzgegossene Dumbbell-Probe. Methode nach ASTM 2146 2) Geblasene Folie. Stärke 30 $\mu \mathrm{m}$

	•	ı	
~	7	۱	
٠.	_	١	
0	U	Ì	
	Ξ	l	
d	٥	ı	
Č	5	ı	
6	Ä	ĺ	
ď	_	l	

	Mechan	Mechanische Eigenschaft	enschaften (23° C und 55 % rel. Luftfeuchtigkeit)	d 55 % rel.	Luftfeuchtig	jkeit)	
	Stelligkeit	Schlagzähigkeit nach	Schlagzähigkeit	Zeitstand-	Zeistand -	Rockwell-Härte	Knickfestigkeit
		IZOD bei 3,2 mm		Versuch bei	Versuch bei	Skala R	•
		Kerben		Biegung	Biegung		
Anmerkungen	1	2	တ	2-4	2-4		
Prüfmethode	ASTM	ASTM	n. Charpy	1min.	10min	ASTM	
	D 1043	D 256		2MPa	2MPa	D 758	
Einheit	MPa	kJ/m²		M	MPa		
Probe 1a		15	35	150	100	55	
Probe 1b		4.3	10	440	300	85	
Probe 2		1	i		t		
Probe 3a		9.9	83	200	140	72	
Probe 3b		•		ı	1		
Probe 4		11	0	330	260	29	
Anmerkungen		Dart				Einreißen	Einreißen
		Test				S	
Prüfmethode		ASTM				ASTM	ASTM
		D 1709				D 1938	D 1004
Einheit						N/mm	N/mm
Folie	ı		Į	1	ı	4/9	56
Probe 2							

Anmerkungen

- 1) Spritzgegossene Dumbell-Probe. ASTM-Methode 2146 2) Spritzgegossene Probe 150x12,7x3,2 mm
 - Bruchprozenzsatz bezogen auf 20 Proben Spritzgegossene Probe 150x12,7x3,2 mm Eingespannte Plätchen Ø = 5,8 cm Prallmasse =10,4 kg Masse Stempelspitze Ø = 12,7 mm Fallhöhe = 60 cm (3,43 m/s) Aufprallenergie = 61 J

4) Dynamisch-mechanische Methode mit einer Biegebelastung von etwa Der erste Wert bezieht sich auf die Einreißfestigkeit, der zweite auf die 2

Weiterreißfestigkeit (tearing resistance)

• •1
4
O
둤
8
a
Li

	Rheologische Eigenschaften	che Eige	nschafte	_				
	Melt Flow	Melt Flow	Melt Flow	Spirale 150	Spirale 160	Spirale 170	Viskosität	Viskosität
	150°C	ر د د	ומופ ו 2 ס		ĵ	; ;	160 °C 100 s	170°C 100s
			5 kg		1500 bar			
	5 kg	5kg						
Anmerkungen				1	1	1	2	2
Prüfmethode	ASTM	ASTM	ASTM	lnnen	Innen	lnnen	Innen	lunen
	D 1238	D 1238	D 1238		:			
Einheit	gr./10 min gr/10 min	gr/10 min	gr/10 min	mm	mm	mm	Pa x sec	Paxsec
Probe 1a	9'0	1,5	3	362	394	4 79	1479	1258
Probe 1b		6,0	8'0	1	315	340	2398	1659
Probe 2	2,8	4,6	6	513	534	664	226	ı
Probe 3	< 0,2	-	2,5	I	384	430	1584	1174
Probe 4a	ı	1	4,5	1	1	575		1
Probe 4b		0,75	1,4	1	355	430	1862	1584

Anmerkungen

Spirale mit kreisförmiger Sektion Durchmesser 3,2 mm Rheologische Kurven nach dem Haake HB 90 - 8

Tabelle 5:

	Thermis	Thermische Eigenschaften	ıften		
	Spezifische Wärme bei 20°C	Wärmeleitfähigkeit bei 20°C	Mittlerer linearer Dehnungs- koeffizient 0°C-70°C	Verformungs- temperatur HDT 1,85 N/mm ²	Obere Verbrennungs- wärme
Anmerkungen	1-2-3	4	5		9
Prüfmethode					
Einheit	kJ/kg.°C	kCal/m x	1/C	၁,	kCal/kg
		x °C x sec			
Probe 1a	1,68	-	1,1×10 ⁻¹	39	5658
Probe 1b	1,71		1,1x10 ⁻¹	42	6001
Probe 2	1,97	1	1,3x10 ⁻¹	1	5437
Probe 3	1,67	.	1,1×10 ⁻¹	42	5676
Probe 4a	-	1	1	1	ŀ
Probe 4b	1,78		1,1×10 ⁻¹	42	5631

Anmerkungen

Probe konditioniert bei 23°C und 55% rel. Lufffeuchtigkeit

Differentialabtastungskalorimeter Probe in Granulatform

€0640

Spritzgegossene Proben, 3 mm stark Die Messung erfolgt an thermisch vorbehandelten Proben, um die Erwärmungsphase auszuschalten. Methode Mahler 6

Tabelle 6:

Thermische Eigenschaften

	Schmelz- temperatur (Tm)	Schmelz- enthalpie (∆ Hm)	Kristallisations- temperatur der Schmelze (Tc)	Kristallisations- enthalpie der Schmelze (Δ Hc)	Alpha Transitions- temperatur
Anmerkungen	1-2-4	3-4	3-4	1-2	
Prüfmethode	Differential- kaloriemeter	Differential- kaloriemeter	Differential- kaloriemeter	Differential- kaloriemeter	Differential- kaloriemeter
Einheit	၁့	g/L	၁့	J/g	၁့
Probe 1a	146	21	110	21	90
Probe 1b	147	23	109	24	89
Probe 2	136	20	101	20	53
Probe 3	150	23	114	23	55
Probe 4a	1	ı	1	1	•
Probe 4b	141	23	106	23	64

Anmerkungen

Probe konditioniert bei 23°C und 55% relativer Luftfeuchtigkeit
 Thermische Abtastung bei 20°C/min
 Thermische Abtastung bei 10°C/min
 Probe in Granulatform

Tabelle 7:

Eigen	schaften des	Eigenschaften des Werkstoffs nach Beispiel 8	Beispiel 8	
	Einheit	Lustran QE 1045 A	Werkstoff nach Beispiel 8	ISO-Norm
Streckspannung	MPa	50	45	527
Reißspannung	MPa	40	35	527
Dehnung bei Streckspannung				
	%	a	ო	527
Dehnung bei Reißspannung	%	20	20	527
Grenzeigenspannung	MPa	78	75	178
E-Modul aus dem Biegeversuch				
Schlagzähigkeit n. Charpy, gekerbt,				
gekerbt, bei 23°C	kJ/m²	9	12	179
ungekerbt, bei 23°C	kJ/m ²	ı	ı	179
bei 40°C	kJ/m ²	55	20	179
Kerbschlagzähigkeit	·			
bei 23°C	kJ/m ²	11	12	180
Thermische Erweichungstemp. 5kg				
	၁	101	108	306
Fließverhalten				
Schmelzindex				
220°C, 10kg	g/10min	7	20	1133
andere Eigenschaften				
Dichte	g/cm ³	1.07	1.04	1183
Wasseraufnahme	%	0.3	0.3	62

2 Ansprüche 1. Zusammensetzung für einen Werkstoff, insbesondere für eine Spritzgußmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens ein Naturharz und wenigstens ein Stärke und/oder Eiweiß 10 enthaltendes Naturprodukt enthält. 11 12 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, 14 daß das Naturprodukt aus gemahlenen oder geschroteten Samenkörnern 15 besteht. 16 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, 18 dadurch gekennzeichnet, 19 daß Popcorn enthalten ist. 20 4. Zusammensetzung nach Anspruch 1,2 oder 3 22 dadurch gekennzeichnet, 23 daß Kartoffelmehl enthalten ist. 24 5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, 26 dadurch gekennzeichnet, 27 daß Holzmehl enthalten ist. 29 6. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, 30 dadurch gekennzeichnet, 31 daß als Naturharz Kopal und/oder Dammar enthalten ist. 32 33 7. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, 35 daß als Naturharz enthaltender Bestandteil Gilsonit enthalten ist. 36

```
8. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,
                                         dadurch gekennzeichnet,
     daß getrocknete und zerkleinerte Zuckerrüben, Zuckerrohr und/oder Zucker
     enthalten sind.
   9. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8,
                                         dadurch gekennzeichnet,
     daß Naturlatex enthalten ist.
10
   10. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorgenannten Ansprü-
     che
13
                                         dadurch gekennzeichnet,
     daß Stärke und/oder Dextrin sowie pflanzliches und/oder tierisches Eiweiß
     enthalten sind.
16
   11. Zusammensetzung nach Anspruch 10,
18
                                         dadurch gekennzeichnet,
     daß als Eiweiß enthaltende Bestandteile Milchpulver, Sojaeiweiß, Rhizi-
     nuseiweiß und/oder Serumalbumin und zusätzlich Labferment enthalten sind.
21
   12. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11,
23
                                         dadurch gekennzeichnet,
     daß natürliche bzw. biologisch abbaubare Faserstoffe enthalten sind.
25
   13. Zusammensetzung nach Anspruch 12,
27
                                         dadurch gekennzeichnet.
     daß die Fasern aus Chinagras gewonnen sind.
29
   14. Zusammensetzung nach Anspruch 12,
31
                                         dadurch gekennzeichnet,
32
     daß die Fasern aus den Kapselfrüchten des Kapok-Baumes gewonnen sind.
33
34
```

```
15. Zusammensetzung nach Anspruch 12,
                                         dadurch gekennzeichnet,
     daß die Fasern Holzfasern sind.
   16. Zusammensetzung nach Anspruch 12,
                                         dadurch gekennzeichnet,
     daß die Fasern aus Altkleidern stammen.
   17. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16,
                                         dadurch gekennzeichnet,
     daß als Weichmacher Alkohole, Öle und/oder Paraffine enthalten sind.
11
   18. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17,
13
                                         dadurch gekennzeichnet,
     daß als Füllstoff Zellulosepulver enthalten ist.
15
   19. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18,
17
                                         dadurch gekennzeichnet,
     daß ein Hartharz enthalten ist.
19
   20. Zusammensetzung nach Anspruch 19,
21
                                         dadurch gekennzeichnet,
     daß das Hartharz ein Zink- oder Calciumresinat ist.
23
   21. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20,
25
                                         dadurch gekennzeichnet,
     daß ein wasserbindendes Mittel enthalten ist.
27
   22. Zusammensetzung nach Anspruch 21,
                                         dadurch gekennzeichnet,
30
     daß das wasserentziehende Mittel Kochsalz ist.
31
   23. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorgenannten Ansprü-
33
     che.
34
                                         dadurch gekennzeichnet,
35
     daß ein Gesteinsmehl, insbesondere Schieferpulver enthalten ist.
```

```
24. Werkstoff nach einem oder mehreren der vorgenannten Ansprüche,
                                       gekennzeichnet durch
     folgende, aus Naturstoffen und natürlichen Harzen bestehende Grundzu-
     sammensetzung (Gew.%):
                                            10% - 50%
       Naturharze:
                                            50 % - 90 %
        Naturstoffe:
     wobei unter Naturstoffe Stärke und/oder Eiweiß enthaltende Naturprodukte,
10
     isolierte Stärke und Eiweiße und Faserstoffe zu verstehen sind und wobei
11
     dieser Grundmasse weitere in den vorgenannten Ansprüchen angegebene
12
     Stoffe hinzufügbar sind.
13
  25. Werkstoff nach einem oder mehreren der vorgenannten Ansprüche,
15
                                       gekennzeichnet durch
16
     folgende Zusammensetzung (Gew.%):
17
     Kaurikopal-Granulat:
                                            15% - 40%
    Weizen:
                                            10% - 50%
20
                                             8 % - 30 %
    Hafer:
21
    Mais:
                                             5% - 20%
                                             5% - 20%
    Soja:
23
                                             5% - 20%
     Chinagras:
    Zellulose-Pulver:
                                             0,5 % - 8 %
25
    Zink-Resinat:
                                             0,5 % - 10 %
                                             0.2 % - 20 %
    Hexylenglykol:
27
```

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/DE 93/01224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 CO8L3/00 CO8L93/00 C08L89/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L B29C IPC 5 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages 1-25 GB,A,252 656 (DR. ALPHONS POLLER) 7 April X see page 1, line 51 - line 69; claims 1,3,9 1-25 FR,A,837 617 (M.R. ISAACS) 15 February X 1939 see page 1, line 32 - line 45 see page 2, line 93 - line 101 -/--Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. X X * Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to "E" earlier document but published on or after the international filing date involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled other means in the art. document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 06 05.94. 27 April 1994 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Lensen, H Fax: (+31-70) 340-3016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/DE 93/01224

C (Continue	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	PC1/DE 93/01224
Category *		Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 8943, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 312865	1-25
	& JP,A,1 230 672 (YAMAOKA) 14 September 1989 see abstract & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 556 (C-664)11 December 1989 see abstract	
Χ .	GB,A,N14125 (AUGUSTE CHANARD) 18 August 1914 see page 2, line 11 - line 24	1-25
A	CA,A,1 106 555 (L. W. POLLARD) 11 August 1981	
Р,Х	WO,A,93 20140 (PARKE-DAVIS & COMPANY) 14 October 1993 see page 9, line 26 - line 32	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No. PCT/DE 93/01224

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-252656		NONE	
FR-A-837617		NONE	
GB-A-N14125		NONE	
CA-A-1106555	11-08-81	NONE	
WO-A-9320140	14-10-93	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 93/01224

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 5 C08L3/00 C08L93/00 C08 C08L89/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C08L B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB,A,252 656 (DR. ALPHONS POLLER) 7. April 1927 siehe Seite 1, Zeile 51 - Zeile 69; Ansprüche 1,3,9	1-25
X	FR,A,837 617 (M.R. ISAACS) 15. Februar 1939 siehe Seite 1, Zeile 32 - Zeile 45 siehe Seite 2, Zeile 93 - Zeile 101/	1-25

X	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entrehmen

Siehe Anhang Patentfamilie X

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzuschen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
- veröffentlichung, die sich auf eine minimiteite Oliendatung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Masnahmen bezieht
 Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
 Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentsamilie ist dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindun kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. April 1994

0 6. 05. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lensen, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 93/01224

		PUI/DE 93	701221
C.(Fortsetzu	mg) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kom	menden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 8943, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 312865 & JP,A,1 230 672 (YAMAOKA) 14. September 1989 siehe Zusammenfassung & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 556 (C-664)11. Dezember 1989 siehe Zusammenfassung		1-25
X	GB,A,N14125 (AUGUSTE CHANARD) 18. August 1914 siehe Seite 2, Zeile 11 - Zeile 24 		1-25
A	CA,A,1 106 555 (L. W. POLLARD) 11. August 1981		
P,X	WO,A,93 20140 (PARKE-DAVIS & COMPANY) 14. Oktober 1993 siehe Seite 9, Zeile 26 - Zeile 32		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 93/01224

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-252656		KEINE	ac = = = = = = = = = = = = = = = = = = =
FR-A-837617		KEINE	
GB-A-N14125		KEINE	- w
CA-A-1106555	11-08-81	KEINE	
WO-A-9320140	14-10-93	KEINE	