



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 410 212 B**

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 1340/2000
(22) Anmeldetag: 01.08.2000
(42) Beginn der Patentdauer: 15.07.2002
(45) Ausgabetag: 25.03.2003

(51) Int. Cl.⁷: **C08L 93/00**
//(C08L 93/00, 89:00, 93:04)

(56) Entgegenhaltungen:
WO 9504111A1 WO 9414886A1

(73) Patentinhaber:
EIBL MARKUS DIPL.ING. DR.
A-3462 UTZENLAA, NIEDERÖSTERREICH (AT).
MUNDIGLER NORBERT DIPL.ING. DR.
A-3423 ST. ANDRÄ/WÖRDERN,
NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) THERMOPLASTISCHE MASSE AUF NATURHARZBASIS

AT 410 212 B

(57) Eine biologisch abbaubare thermoplastische Masse, welche eine gute Entformbarkeit aufweist, enthält ein Protein und ein chemisch modifiziertes Naturharz. Aus dieser rezyklierbaren thermoplastischen Masse lassen sich insbesondere mittels Spritzguß Formkörper für zahlreiche Anwendungsbereiche erzeugen.

Die Erfindung betrifft eine thermoplastische Masse enthaltend ein Harz und ein Protein sowie daraus erhältliche Formkörper.

Es ist eine große Anzahl von synthetischen, teilweise Naturstoffe enthaltenden Werkstoffen für die verschiedensten Zwecke, insbesondere für Zubehörteile, Möbelemente jeglicher Art, und für die verschiedensten Branchen und Gewerbebereiche bekannt, die jedoch den Nachteil aufweisen, daß sie wenig umweltfreundlich entsorgbar und zumindest zu wesentlichen Teilen nicht biologisch abbaubar sind.

In letzter Zeit werden daher verstärkt Anstrengungen unternommen, Werkstoffe zur Verfügung zu stellen, die vollständig oder wenigstens zum größten Teil aus Naturstoffen bestehen und eine ebenso gute Formbarkeit sowie vergleichbare Eigenschaften wie die bekannten Werkstoffe aufweisen. Ein weiteres Kriterium bei der Entwicklung solcher Stoffe ist die Verarbeitbarkeit dieser neuen formbaren Stoffe mit herkömmlichen Verfahren und in bereits bestehenden Anlagen.

Eine thermoplastische Werkstoffmasse der eingangs genannten Art ist aus der EP-B - 0 675 920 und der FR-B - 837.617 bekannt.

Gemäß EP-B - 0 675 920 enthält die als Werkstoff für den Spritzguß verwendbare Zusammensetzung mindestens ein Naturharz und ein oder mehrere Stärke und/oder Eiweiß enthaltende Naturprodukte. Als Naturharz finden hierbei Kopale und Dammarharze sowie Gilsonit Verwendung.

Die Zusammensetzung gemäß FR-B - 837.617 umfaßt eine aus der Gruppe der Proteine, Stärken und ihrer Derivate ausgewählte und in Wasser kolloidal lösliche Substanz, ein harziges Material, wie ein Natur- oder Kunstharz, ein Lösungsmittel für das harzige Material, ein Alkali und ein organisches Aluminiumsalz.

Unter Naturharzen sind hierbei Harze pflanzlicher oder tierischer Herkunft zu verstehen, wobei pflanzliche natürliche Harze auf Ausscheidungen (Exsudaten) von speziellen Pflanzen, meist Bäumen, basieren, die nach natürlichen oder künstlich herbeigeführten Verletzungen als meist klebrige Massen ausfließen und an der Luft infolge der Verdunstung flüchtiger Komponenten sowie von Polymerisations- und Oxidationsreaktionen erstarren. Fossile natürliche Harze, wie z.B. Kopale, Kaurikopale oder Bernstein, werden weltweit als Ablagerungen gefunden. Frisch gewonnene Naturharze sind zum Beispiel unter den Bezeichnungen Acaroid- oder Acroid-Harze, Canadabalsam, Japanlack, Dammarharz, Drachenblut, Myrrhe, Venezianischer Terpentin, Kolophonium etc. bekannt.

Zu den unvorteilhaften Eigenschaften der Naturharze zählen eine geringe Temperatur- und Alterungsbeständigkeit, insbesondere eine geringe Beständigkeit gegenüber Sauerstoff, welche zu unansehnlichen Produkten führt, sowie mangelnde Lichtbeständigkeit. Ein weiteres Problem bei der Verwendung von Naturharzen ist in deren hoher Kristallisationsneigung zu sehen, welche bereits nach kurzer Lagerzeit der Produkte zu einer starken Versprödung führt.

Die Erfindung bezweckt die Vermeidung dieser Nachteile und Schwierigkeiten und stellt sich die Aufgabe, eine thermoplastische Masse bereitzustellen, die im wesentlichen biologisch abbaubare Stoffe enthält, aber trotzdem in ihren Eigenschaften, z.B. Wasserresistenz, Steifigkeit etc., bekannten Formmassen synthetischer Natur vergleichbar ist bzw. bestimmten Anforderungen angepaßt werden kann. Insbesondere sollen die Probleme, die bei der Verwendung von Naturharzen auftreten, vermieden werden. Weiters soll die thermoplastische Masse leicht mit bekannten Mitteln verarbeitbar sein und eine gute Entformbarkeit bzw. Formtrennung aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein chemisch modifiziertes Naturharz verwendet wird. Die erfindungsgemäße thermoplastische Masse enthält somit ein Harz und ein Protein, wobei das Harz ein chemisch modifiziertes Naturharz ist.

Unter dem Begriff "chemische Modifizierung" ist im Sinne der Erfindung eine Änderung der kovalenten (Elektronenpaar-) Bindungen des Naturharzes zu verstehen, welche durch ein Brechen bestehender oder durch ein Ausbilden neuer kovalenter Bindungen bewirkt wird. Von diesem Begriff ist jedoch nicht die Bildung von Salzen, z.B. Ca- oder Zn-Resinaten, umfaßt, da es sich hierbei um Bindungen ionischen Charakters handelt.

Chemisch modifizierte Harze wurden bislang nur bei der Herstellung von Anstrichmitteln, für Druckfarben und insbesondere für Klebstoffe ("Klebharze") als sogenannte Tackifier verwendet. Darunter sind klebrigmachende Stoffe zu verstehen, mit deren Hilfe aus geeigneten Rückgratpolymeren Klebstoffe formulierbar werden, d.h. die Klebharze verleihen den Rückgratpolymeren u.a. adhäsive, benetzende, klebrig-machende Eigenschaften.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß beim Mischen der an sich klebrigen Substanzen Protein und Naturharz nicht klebrige Mischungen mit guter Entformbarkeit erhalten werden können. Die Modifikation der Naturharze ermöglicht weiters ein breiteres Anwendungsspektrum und einen erweiterten Temperaturbereich.

Während das Protein eine an sich nicht thermoplastische Substanz ist, sondern in Verbindung mit Flüssigkeiten nur einen stark klebrigen Teig ergibt, wird es beim Mischen mit dem Harz zu einer thermoplastischen Masse, die immer wieder durch Erhitzen flüssig bis pastös wird und beim Erkalten erstarrt. Die Proteine verleihen der thermoplastischen Masse weiters eine gute Formbeständigkeit, so daß sich gefertigte Teile nicht verziehen und nicht schrumpfen.

Der Harzbestandteil der thermoplastischen Masse bringt vorteilhaft eine Erhöhung der Wasserresistenz mit sich.

Aus der EP-B - 0 712 428 ist ein thermoplastischer Formkörper bekannt, der auf einer Formmasse aus Partikeln eines pflanzlichen Fasermaterials, welche in einer bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in einen gelschmelzeartigen Zustand überführten Matrix aus einem Biopolymer eingebettet sind, sowie auf weiteren Zusätzen basiert, wobei die Fasern von einer Harzsäurekomponente durchtränkt sind. Als Harzsäurekomponente werden Harzsäuren, wie sie bei der Aufarbeitung von natürlichen Harzen anfallen, Harzsäurederivate und modifizierte, z.B. mit Polymeren veresterte Harzsäuren, verwendet.

Abgesehen davon, daß bei dieser Formmasse zwingend pflanzliche Fasern vorgesehen sind, werden als weitere Komponente Harzsäuren, die als Produkte aus natürlichen Harzen gewonnen werden, oder modifizierte Harzsäuren eingesetzt. Die erfindungsgemäße thermoplastische Masse enthält jedoch ein chemisch modifiziertes Naturharz, so daß eine Gewinnung von Harzsäuren aus den Naturharzen nicht nötig ist.

Vorzugsweise ist die chemische Modifizierung eine Veresterung mit einem Alkohol, eine Dimerisierung oder eine Diels-Alder-Reaktion.

In einer bevorzugten Ausgestaltung ist das Harz ein disproportioniertes, hydriertes oder polymerisiertes Kolophonium oder ein Kolophoniumderivat. Hierzu zählen auch Harzester und Harzalkohole.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß das Naturharz ein Polyterpen ist. Unter Polyterpenen sind Polymerisate, auf Basis natürlich vorkommender cycloaliphatischer Verbindungen, z.B. alpha-Pinen oder beta-Pinen, die aus (C₁₀)-Einheiten bestehen, zu verstehen.

Als Protein werden vorteilhaft sowohl pflanzliche Proteine, vorzugsweise ein Konzentrat mit mindestens 50 % Proteingehalt (N x 6,25) oder ein Isolat mit mindestens 70 % Proteingehalt, beispielsweise Proteine, die als Nebenprodukte in der Stärkeindustrie anfallen, wie z.B. Weizengluten, Maisprotein, Kartoffelprotein, oder Proteine aus der Ölindustrie, wie z.B. Rapsextraktionsschrot oder Leguminosenproteine wie Sojaprotein, als auch tierische Proteine eingesetzt, unter welchen Abfälle aus der Leder-erzeugenden Industrie, wie Falzspäne und Leimleder, Haare oder Nebenprodukte aus der Milch-, Blut- und Fleischverarbeitung, wie Kollagene, Gelatine und Keratine, zu verstehen sind.

Bevorzugt enthält die thermoplastische Masse einen Füllstoff. Dieser kann aus der bekannten Gruppe der anorganischen Füllstoffe sein, die auch in Kunststoffen oder in der Papierindustrie Verwendung finden. Als anorganische Füllstoffe eignen sich beispielsweise Glimmer, Kaolin, Titandioxid, Talkum etc. Diese sind vor allem bei der Erzeugung sehr steifer Produkte von Vorteil und bewirken auch einen zusätzlichen positiven Effekt in der Formtrennung. Es können jedoch auch Fasern auf Basis zellulosehaltiger Materialien, wie Holz, Chemiefasern, Flachs, Hanf, Kokos etc., als Füllstoffe Anwendung finden, insbesondere wenn ein geringes Produktgewicht und ein geringerer Aschegehalt im Fall einer thermischen Verwertung erreicht werden sollen.

Kautschuke, welche in Pulver- oder Granulatform vorliegen, sind ebenfalls als Zusatzstoff möglich. Kautschuk-Latices sind als Zusatzstoffe bzw. Füllmittel nicht so gut geeignet, da sie wenig alterungsbeständig sind und außerdem aufgrund ihres emulgierten oder dispergierten Charakters zu viel Flüssigkeit in die Gesamtmischung einbringen. Bei Wassergehalten ab 5 % in der Gesamtmasse kommt es bereits zu Expansionen durch Aufschäumen an der Extruderdüse und man erhält keine dichten Granulate.

Vorteilhaft enthält die thermoplastische Masse zusätzlich einen modifizierten Kautschuk. Durch

die Zugabe von modifiziertem Fest-Kautschuk sind hohe Elastizitäten und Dehnungswerte zu erreichen. Als zusätzlicher Effekt tritt eine Erhöhung der Wasserresistenz auf.

Zweckmäßig wird ein halbtrocknendes oder trocknendes Öl, wie z.B. Leinöl, gegebenenfalls mit einem Sikkativ, oder ein modifiziertes Pflanzenöl, z.B. epoxidiertes Leinöl bei der Herstellung der thermoplastischen Masse zugesetzt. Durch diese Maßnahme läßt sich ebenfalls sehr gut die Wasserresistenz verbessern. Über die Reaktivgruppe der Öle kommt es zu einer Anbindung an die Proteine, welche die Hydrophobizität erhöht und ein Ausschwitzen des Öls verhindert.

Als weitere Zusatzstoffe kann die thermoplastische Masse auch Weichmacher, beispielsweise Polyole wie Glycerin oder Sorbitol, enthalten. Diese verringern die Expansionsneigung und führen zu weniger biegefesten Produkten.

Farbstoffe können ebenfalls vorteilhaft in der thermoplastischen Masse enthalten sein.

Zur Erzeugung geschäumter, leichter Teile aus der thermoplastischen Masse muß der Wassergehalt entsprechend angehoben werden. Die Gleichgewichtsfeuchte bei 50 % rel. F. und 23 °C liegt in Abhängigkeit von der Rezeptur etwa bei 2-5 % Wasser.

Vorzugsweise ist das Masseverhältnis von Harz zu Protein zwischen 1,0 : 1,5 und 1,0 : 4,0.

Als bevorzugte Ausgestaltung wird eine thermoplastische Masse mit der Maßgabe beansprucht, daß kein pflanzliches Fasermaterial enthalten ist.

Die Erfindung betrifft auch Formkörper, die durch thermisches Verformen einer erfindungsgemäßen thermoplastischen Masse erhältlich sind. Bevorzugte Formkörper werden durch Spritzgießen einer erfindungsgemäßen thermoplastischen Masse erhalten.

Weitere bevorzugte Formkörper liegen in geschäumtem Zustand vor.

Die Herstellung der thermoplastischen Masse kann beispielsweise dadurch erfolgen, daß die Mischung der Einzelsubstanzen, chemisch modifiziertes Naturharz, Protein sowie gegebenenfalls Füllstoff bzw. Zusatzstoffe, in einem beheizbaren Knetter oder einem Extruder vereinigt, aufgeschlossen bzw. geschmolzen und gegebenenfalls zu einem Granulat geformt werden. Während der Bearbeitung kann auch Flüssigkeit, z.B. Weichmacher oder Pflanzenöl, zudosiert werden. Die Bearbeitung erfolgt zweckmäßig in einem Temperaturbereich von 50 bis 160 °C, vorzugsweise zwischen 80 und 130 °C.

Die thermoplastische Masse kann in vielen Anwendungsgebieten Verwendung finden. Mittels Spritzguß können zum Beispiel Spielzeuge, Teile für den Gartenbereich und die Automobilindustrie, Uhrenarmbänder, Befestigungsbänder oder Klammern im Obst- und Weinbau sowie Schraubverschlüsse erzeugt werden. Durch Extrusion können Folien oder Platten für die weitere thermische Verarbeitung im Tiefzieh- oder Preßverfahren, Platten als Dämm- oder Trittschalplatten, Stanzunterlagen, Abdeckfolien, flexible Profile, Dichtungslippen und vieles mehr hergestellt werden.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert, wobei in den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen der Unterschied zwischen der erfindungsgemäßen thermoplastischen Masse und dem Stand der Technik sowie die Vorteile der Erfindung veranschaulicht werden.

Technische Daten zu den Beispielen:

Extrusion - Herstellung von Granulaten:

Es wurden gegenläufige Doppelschneckenextruder der Firmen Collin und Cincinnati und ein gleichläufiger Extruder der Firma Werner Pfleiderer verwendet. Die Zylindertemperaturen lagen zwischen 30 und 150°C. Wenn in den Beispielen nicht explizit beschrieben, wurden die extrudierten Stränge in einem Wasserbad gekühlt, mit einem Gebläse getrocknet und mit einem Stranggranulator geschnitten.

Spritzguß

Die in den folgenden Beispielen beschriebenen Spritzgußmuster wurden auf konventionellen Spritzgußmaschinen der Firma Engel und Battenfeld hergestellt. Die Zylindertemperatur betrug 80 - 150°C, der Einspritzdruck ca. 1000 bar, und es wurde ein der Mischung angepaßter Nachdruck verwendet. Die Werkzeugtemperatur betrug 20°C. Wenn in den Beispielen nicht explizit beschrieben, war sowohl der Einzug der Granulate wie auch die Entformung der gespritzten Teile problemlos.

Physikalische Messungen

Die Messungen wurden an einer Universalprüfmaschine der Fa. Frank durchgeführt. Der

Durchstoßversuch wird mit einem konischen Stempel mit einer kugelförmigen Spitze (Durchmesser 10 mm) und einem kreisförmigen Auflager (Durchmesser 40 mm) gemessen. Aus der Maximalkraft und dem Weg bei Bruch wird die Durchstoßarbeit errechnet. Die Zugprüfung wird an Schulterstäben gemessen. Die spezifische Zugarbeit ergibt sich aus der Maximalkraft, dem Weg bei Bruch und der Querschnittsfläche.

In den Beispielen bzw. Vergleichsbeispielen 1 und 2 werden naturbelassenes Kolophonium bzw. das Calciumsalz des Kolophoniums (Calciumresinat) chemisch modifizierten unpolaren Naturharzen gegenübergestellt. Als Vertreter für die chemisch modifizierten Harze dienen ein verestertes Kolophoniumharz und ein Polyterpen (hergestellt aus α und β Pinen).

Beispiel 1

Eine Mischung aus 172,5 verestertes Kolophoniumharz, Erweichungspunkt 85°C, (Dertoline SG2) 250 g granulatförmiger Naturkautschuk (Heyplast NC 90 der Fa. Tiefenbacher), 300 g Glimmer und 327,5 g Weizengluten wird in einem gegenläufigen Doppelschneckenextruder bei Temperaturen zwischen 50 und 130°C verarbeitet. Die Massetemperatur liegt bei 125°C, der Massedruck bei 80 bar. Die dabei erhaltenen Stränge sind regelmäßig und von hoher Festigkeit. Die Stränge werden anschließend granuliert. Das Granulat wird in einer Spritzgießmaschine zu Prüfstäben verarbeitet. Die Eigenschaften der dabei erhaltenen Formkörper sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Vergleichsbeispiel 1

Wie Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß anstelle von Dertoline SG2 172,5 g Balsamharz (naturbelassenes Kolophonium, Erweichungspunkt 85°C) eingesetzt werden. Die dabei erhaltenen Stränge sind unregelmäßig und von geringer Festigkeit. Die Stränge können nicht durch das Wasserbad gezogen und anschließend granuliert werden. Für die Weiterverarbeitung an der Spritzgießmaschine werden die Strangbruchstücke manuell zerkleinert. Die Strangbruchstücke werden in einer Spritzgießmaschine zu Prüfstäben verarbeitet. Das Einziehverhalten ist problematisch. Die Eigenschaften der dabei erhaltenen Formkörper sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 2

Wie Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß anstelle von Dertoline SG2 172,5 g eines Polyterpens (Dertolyte M115 der Fa. DRT, Erweichungspunkt 115°C) eingesetzt werden. Die dabei erhaltenen Stränge sind regelmäßig und von hoher Festigkeit. Die Stränge werden anschließend granuliert. Das Granulat wird in einer Spritzgießmaschine zu Prüfstäben verarbeitet. Die Eigenschaften der dabei erhaltenen Formkörper sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Vergleichsbeispiel 2

Wie Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß anstelle von Dertoline SG2 172,5 g Calciumresinat (Erkazit 110 der Fa. Kraemer, Erweichungspunkt 110°C) eingesetzt werden. Die dabei erhaltenen Stränge sind spröde und brechen leicht. Die Strangbruchstücke werden anschließend manuell zerkleinert. Die Strangbruchstücke werden in einer Spritzgießmaschine zu Prüfstäben verarbeitet. Die Eigenschaften der dabei erhaltenen Formkörper sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

	Schwindung %	1. Biegeversuch F-max	2. Biegeversuch F-max	Zugarbeit kJ/m ²
Beispiel 1	1,5	2.463 N	2,184 N	44,3
Vergleichsbeispiel 1	<0,1	5,981 N	nicht möglich	2,5
Beispiel 2	4	1,940 N	1,778 N	63,9
Vergleichsbeispiel 2	0,1	8,233 N	nicht möglich	6,42

Die in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 beschriebenen Mischungen ergeben bei der Extrusion äußerst brüchige Stränge geringer Festigkeit und können daher nicht durch das Wasserbad gezogen und anschließend granuliert werden. Die daraus hergestellten Spritzgußteile haben eine geringe Festigkeit und sind nicht elastisch.

Die in den Beispielen 1 und 2 beschriebenen Mischungen hingegen ergeben Spritzgußteile hoher Festigkeit und Elastizität. Als Maß für die Festigkeit wird die spezifische Zugarbeit herangezogen. Das elastische Verhalten wird mittels wiederholter Biegebelastung beschrieben.

In den Beispielen bzw. Vergleichsbeispielen 3 - 5 wird der Einfluß des Proteins auf die Klebrigkeit der Extrudate und der Schwindung der Spritzgußteile beschrieben.

Beispiel 3

Eine Mischung aus 100 g Polyterpen (Dertolyte M115 der Fa. DRT), 100 g pulverförmiger Naturkautschuk (PC 10 der Fa. Weber und Schaer), 300 g Glimmer und 200 g Weizengluten wird in einem gegenläufigen Doppelschneckenextruder bei Temperaturen zwischen 50 und 130 °C verarbeitet. Die Massetemperatur liegt bei 125 °C, der Massedruck bei 85 bar. Die dabei erhaltenen Stränge sind regelmäßig und von hoher Festigkeit. Die Stränge werden anschließend granuliert. Das Granulat wird in einer Spritzgießmaschine zu Prüfstäben verarbeitet. Die Eigenschaften der dabei erhaltenen Formkörper sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Vergleichsbeispiel 3

Wie Beispiel 3 mit der Ausnahme, daß die doppelte Menge an Kautschuk und kein Protein eingesetzt werden. Der Massedruck liegt bei 60 bar. Die erhaltenen Stränge sind regelmäßig, von hoher Elastizität, jedoch klebrig. Die Stränge können nur unter massivem Einsatz von Talkum als Trennmittel granuliert werden. Bei Lagerung verklumpen die Granulate trotz Trennmittel relativ schnell. Das Granulat wird in einer Spritzgießmaschine zu Prüfstäben verarbeitet. Das Einziehverhalten ist aufgrund der Klebrigkeit der Granulate problematisch. Die Eigenschaften der dabei erhaltenen Formkörper sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Beispiel 4

Eine Mischung aus 100 g Polyterpen (Dertolyte M115 der Fa. DRT), 130 g Glimmer und 200 g Weizengluten wird in einem gegenläufigen Doppelschneckenextruder bei Temperaturen zwischen 50 und 130°C verarbeitet. Die Massetemperatur liegt bei 125°C, der Massedruck bei 90 bar. Die dabei erhaltenen Stränge sind regelmäßig und relativ spröde, jedoch von hoher Festigkeit. Die Stränge werden anschließend granuliert. Das Granulat wird in einer Spritzgießmaschine zu Prüfstäben verarbeitet. Die Eigenschaften der dabei erhaltenen Formkörper sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Vergleichsbeispiel 5

Wie Vergleichsbeispiel 3 mit der Ausnahme, daß die doppelte Menge an Naturharz eingesetzt wird. Der Massedruck liegt bei 36 bar. Die erhaltenen Stränge sind regelmäßig und klebrig. Die Stränge können auch bei Einsatz von Trennmittel nicht granuliert und weiterverarbeitet werden.

Tabelle 2

	Schwindung	Klebrigkeit
Beispiel 3	0,1	nicht klebrig
Vergleichsbeispiel 3	13	klebrig
Beispiel 4	0,1	nicht klebrig
Vergleichsbeispiel 5	nicht möglich	extrem klebrig

In den Beispielen 6-8 werden typische Mischungen für die Herstellung von proteinhaltigen thermoplastischen Werkstoffen beschrieben. Es können Proteine tierischer wie auch pflanzlicher Herkunft verwendet werden. Die Mischung aus Beispiel 7 beinhaltet einen anorganischen Füllstoff,

die Mischung in Beispiel 8 einen organischen Füllstoff.

In der Tabelle 3 sind die Werte für die Durchstoßarbeit von konditionierten Proben (Lagerung bei 50 % r.F und 23°C) und nassen Proben (Lagerung in Wasser für zwei Stunden) angegeben. Daraus erkennt man die hervorragende Wasserbeständigkeit dieser Muster.

Beispiel 6

Eine Mischung aus 325 g Polyterpenharz (Dertolyte M115 der Fa. DRT), 500 g pulverförmiger Naturkautschuk (PC 10 der Fa. Weber & Schaer), 600 g Falzlederspäne (12 % Feuchte) und 6 g Calciumstearat wird in einem gegenläufigen Doppelschneckenextruder bei Temperaturen zwischen 50 und 130°C verarbeitet. Die Massetemperatur liegt bei 130°C, der Massedruck bei 130 bar. Die dabei erhaltenen Stränge werden anschließend granuliert. Man erhält ein für die weitere Verarbeitung in Spritzgußmaschinen, Pressen, Extrudern etc. geeignetes Granulat. Das Granulat wird in einer Spritzgießmaschine mit 14 x 14 cm großem und 3 mm dickem Plattenwerkzeug verarbeitet. Die Eigenschaften der dabei erhaltenen Formkörper sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Beispiel 7

Eine Mischung aus 260 g verestertes Kolophoniumharz (Dertoline SG2 der Fa. DRT), 400 g pulverförmiger Naturkautschuk (PC 10 der Fa. Weber & Schaer), 600 g Glimmer, 800 g Weizengluten und 20 g Titandioxid wird in einem gegenläufigen Doppelschneckenextruder bei Temperaturen zwischen 50 und 130°C verarbeitet. Die Massetemperatur liegt bei 125°C, der Massedruck bei 40 bar. Die dabei erhaltenen Stränge werden anschließend granuliert. Man erhält ein für die weitere Verarbeitung in Spritzgußmaschinen, Pressen, Extrudern etc. geeignetes Granulat. Das Granulat wird in einer Spritzgießmaschine mit 14 x 14 cm großem und 3 mm dickem Plattenwerkzeug verarbeitet. Die Eigenschaften der dabei erhaltenen Formkörper sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Beispiel 8

Wie Beispiel 7, mit der Ausnahme, daß anstelle von Glimmer Holzspäne eingesetzt werden. Die Eigenschaften der dabei erhaltenen Formkörper sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

	Oberfläche	Ausformung	Schwindung	Durchstoßarbeit		Zugfestigkeit	Dehnung
Beispiel 6	nicht klebrig	eben	2,7 %	4,55 J	3,78 J	1,20 N/mm ²	16
Beispiel 7	nicht klebrig	eben	1,0%	3,84 J	3,85 J	1,24 N/mm ²	33,3 %
Beispiel 8	nicht klebrig	eben	0,8 %	1,05 J	1,08 J	1,0 N/mm ²	14,2 %

Die folgenden Beispiele 9-12 veranschaulichen die Herstellung bevorzugter Ausführungsformen von erfindungsgemäßen thermoplastischen Massen, die besonders gute Eigenschaften hinsichtlich Formbarkeit, Wasserresistenz, Expandierbarkeit und Färbung aufweisen.

Beispiel 9

Eine Mischung aus 800 g Polyterpen (Dertolyte M115 der Fa. DRT), 500 g epoxidiertem Leinöl und 1500 g Lederspänen wird in einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder bei Temperaturen zwischen 50 und 130°C verarbeitet. Die Massetemperatur liegt bei 125°C, der Massedruck bei 14 bar. Die dabei erhaltenen Stränge sind regelmäßig und werden anschließend granuliert.

Beispiel 10

Eine Mischung von 6550 g Weizengluten, 3450 g Polyterpen (Dertolyte M115), 5000 g granu-

lierter Naturkautschuk (Heyplast NC 90), 6000 g Kaolin, 100 g Calciumstearat und 200 g Titandioxid wird in einem gegenläufigen Doppelschneckenextruder bei Temperaturen zwischen 50 und 140°C mit einem Durchsatz von 20 kg/h extrudiert. In der zweiten Zone des Extruders wird mittels einer Flüssigkeitsdosierung 1,13 kg/h einer Mischung Glycerin/Wasser (99:1 Gewichtsanteile) zugepumpt. Die Masstemperatur beträgt 130°C, der Massedruck 85 bar. Man erhält dichte, nicht expandierte Stränge mit hoher Elastizität. Die Stränge werden granuliert und können entsprechend weiterverarbeitet werden.

Beispiel 11

Eine Mischung von 6550 g Weizengluten, 3450 g Polyterpen (Dertolyte M115), 5000 g granulatförmiger Naturkautschuk (Heyplast NC 90), 6000 g Kaolin, 100 g Calciumstearat und 200 g Titanoxid wird in einem gegenläufigen Doppelschneckenextruder bei Temperaturen zwischen 50 und 140°C mit einem Durchsatz von 20 kg/h durch eine Breitschlitzdüse mit einer Lippenweite von 2 mm extrudiert. In der zweiten Zone des Extruders werden mittels einer Flüssigkeitsdosierung 1,13 kg/h Wasser zugepumpt, entsprechend einem Wassergehalt von 8,2 Gew.-%. Die Masstemperatur beträgt 130°C, der Massedruck 85 bar. Man erhält geschäumte Bänder mit einer Dicke von 4 mm und mit guter Festigkeit.

Beispiel 12

Eine Mischung aus 260 g verestertes Kolophoniumharz (Dertoline SG 2 der Fa. DRT), 400 g pulverförmiger Naturkautschuk (PC 10 der Fa. Weber & Schaefer), 600 g Glimmer, 800 g Sojaproteinisolat und 45 g Solar Scharlach 2G (Direktfarbstoff der Fa. Clariant) wird in einem gegenläufigen Doppelschneckenextruder bei Temperaturen zwischen 50 und 130°C verarbeitet. Die Masstemperatur liegt bei 125°C, der Massedruck bei 40 bar. Die dabei erhaltenen Stränge werden anschließend granuliert. Man erhält ein für die weitere Verarbeitung in Spritzgußmaschinen, Pressen, Extrudern etc. geeignetes rotes Granulat.

Die Beispiele 13 bis 20 veranschaulichen die hervorragende Eignung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Masse zur Herstellung verschiedenster Formkörper sowie deren Rezyklierbarkeit.

Beispiel 13

Das Granulat aus Beispiel 6 wird in einem gegenläufigen Doppelschneckenextruder aufgeschmolzen und durch eine Schlitzdüse (60 mm) einem Kalandr zugeführt. Man erhält Folienbänder mit 300 µm Dicke und guter Festigkeit.

Beispiel 14

Das Granulat aus Beispiel 8 wird in einem gegenläufigen Doppelschneckenextruder aufgeschmolzen und durch eine Breitschlitzdüse (300 mm) extrudiert und auf einem Förderband abgelegt. Man erhält 3 mm starke flexible Platten.

Beispiel 15

Entsprechend Beispiel 6 wird das Granulat in einer Spritzgußmaschine mit einem 14 x 14 cm und 3 mm starken Plattenwerkzeug verarbeitet. In die dem Anguß gegenüberliegende Seite des Werkzeugs wird ein 14 x 14 cm großes, 1 mm dickes Buchenholz Furnier eingelegt. Das Furnier wird somit hinterspritzt. Die Haftung der thermoplastischen Masse an dem Furnier ist ausgezeichnet. In weiteren Versuchen werden statt dem Furnier Lederflecken, Kunststofffolien, Lyocellvliese und Polyesterwebestücke eingelegt. Die Haftung an diesen Materialien ist sehr gut.

Beispiel 16

In einem Doppel-Z-Knetter mit Austragsschnecke wird eine Mischung von 2,5 kg Polyterpen (Dertolyte S 135 der Fa. DRT) und 4,2 kg granulatförmiger Naturkautschuk Heyplast NC50 bei 145°C Manteltemperatur zu einer homogenen Masse geknetet. Die Manteltemperatur wird auf 135°C gesenkt, und es werden 5,5 kg Falzlederspäne (Feuchte 12%) zugegeben. Nach kurzer Zeit entsteht eine homogene thermoplastische Masse, der 1,2 kg Lyocellfasern (15 dtex Kurzschnitt 6 mm) zugegeben werden. Die Fasern verteilen sich in kurzer Zeit in der Masse. Anschließend

wird durch die Austragsschnecke durch eine Lochdüse ausgepreßt. Diese Stränge werden durch einen beheizten Kalandrier gefahren, und man erhält ein Folienband mit 1 mm Stärke.

Beispiel 17

- 5 In einem Doppel-Z-Knetter mit Austragsschnecke werden 3000 g Polyterpen (Dertolyte M115 der Fa. DRT) bei 130°C Manteltemperatur aufgeschmolzen. Anschließend werden 6000 g Weizen-
- 10 gluten (Feuchte 12%) und 60 g Natriumsulfit zugegeben. Nach kurzer Zeit entsteht eine homogene thermoplastische Masse. Anschließend wird durch die Austragsschnecke durch eine Lochdüse ausgepreßt. Die Stränge werden zerkleinert und anschließend in einer Plattenpresse zu durch-
- scheinenden dünnen Folien gepreßt.

Beispiel 18

Die Folienbänder aus Beispiel 16 werden in einer Tiefziehmaschine zu Schalen verarbeitet.

Beispiel 19

- 15 Zwei 20 x 20 cm große Platten aus Beispiel 14 werden an jeweils einer Oberfläche mit einem IR-Strahler erwärmt. Anschließend werden diese Flächen aufeinander gelegt und in einer Collin-
- Plattenpresse mit 10 bar Hydraulikdruck verpreßt. Der entstehende Laminat hat einen ausgezeich-
- 20 neten Verbund.

Beispiel 20

- Die Angüsse aus Beispiel 15 werden geschreddert und dem Granulat aus Beispiel 1 beim Spritzguß zugesetzt. Es ist eine vollständige Wiederverwertung möglich.

25

PATENTANSPRÜCHE:

1. Thermoplastische Masse enthaltend ein Harz und ein Protein, dadurch gekennzeichnet,
- 30 daß das Harz ein chemisch modifiziertes Naturharz ist.
2. Thermoplastische Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Modifizierung eine Veresterung mit einem Alkohol, eine Dimerisierung oder eine Diels-
3. Thermoplastische Masse nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
- 35 daß das Harz ein disproportioniertes, hydriertes oder polymerisiertes Kolophonium oder ein Kolophoniumderivat ist.
4. Thermoplastische Masse nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
- daß das Harz ein Polyterpen ist.
5. Thermoplastische Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
- daß sie zusätzlich modifizierten Kautschuk enthält.
- 40 6. Thermoplastische Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
- daß sie einen Füllstoff enthält.
7. Thermoplastische Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
- daß das Masseverhältnis von Harz zu Protein zwischen 1,0 : 1,5 und 1,0 : 4,0 ist.
- 45 8. Thermoplastische Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 7, mit der Maßgabe, daß kein pflanzliches Fasermaterial enthalten ist.
9. Formkörper, erhältlich durch thermisches Verformen einer thermoplastischen Masse ge-
- mäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Formkörper nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß er in geschäumtem Zustand
- 50 vorliegt.

55

KEINE ZEICHNUNG

55