

FRAUNHOFER UMSICHT



Biobasierte Weichmacher:

aktueller Entwicklungsstand + deren Einsatzmöglichkeiten

1. Bioökonomie-Kongress
Stuttgart, 29/30. Oktober 2014

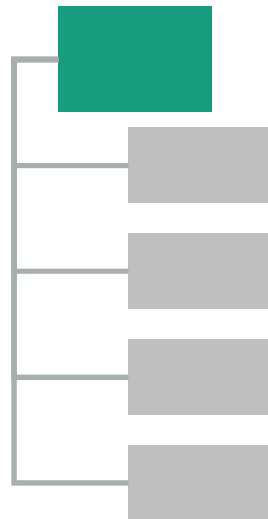
Rodion Kopitzky

Fraunhofer UMSICHT
Abteilung »Biobasierte Kunststoffe«



© Copyright Fraunhofer UMSICHT

Gliederung



- Definition / Historisches / Klassifizierung / Anforderungen
- Markt
- Stand der Technik biobasiert (< 2011)
- Stand der Forschung
- Ausblick

Weichmacher Definition aus: G. Wypych (Ed.) Handbook of Plasticizers 2nd Ed. Toronto 2012

- Ein Material mit **niedrigem Molekulargewicht**, welches zu polymeren Materialien wie Farben, Plastik und Klebstoffen zur Verbesserung der Flexibilität zugegeben wird.
- Weichmacher verringern den **Glaspunkt** und machen Materialien mehr flexibel.
- Weichmacher wechselwirken mit Polymerketten auf molekularer Ebene, um eine Beschleunigung der **viskoelastischen Eigenschaften** zu erreichen.
-
- Polymere Weichmacher haben ein **hohes Molekulargewicht** (gewöhnlich >2.000 Da). Die Erhöhung des Molekulargewicht verbessert die Permanenz und senkt den **Dampfdruck** und die **Diffusion**.
- Biologisch abbaubare Weichmacher sind **primäre oder sekundäre** Weichmacher, die aus **nachwachsenden Rohstoffen** gewonnen werden.

IUPAC: A substance or material incorporated in a material (usually a plastic or elastomer) to increase its flexibility, workability, or distensibility

(Beweglichkeit, Verarbeitbarkeit, Dehnbarkeit)

Historisches

- ab 24.000 v. Chr. **Wasser** und Tone / keramische Massen
- ab 30.000 v. Chr. Bindemittel/Dispersionsmittel für Malerei (Höhle von Lascaux)

Fette, Urin, Blut, Eier, Casein

- ca. 2.500 v. Chr. Ägypten, Freskenmalerei Pigmente in Bindemittel:

Gummi Arabicum mit **Honig** weichgemacht (Pflanzensaft von Verek- und Seyalakazien; verzweigtes Polysaccharid aus verschiedenen Zuckern, enthält weiterhin Glucoproteine)



- ca. ? v. Chr. Ägypten: Zedern-Öl, Wachse, Natron, Gummi als Bestandteile der Formulierung für den Mumifizierungsprozess der Haut (trockene Haut wird brüchig)
- 1846/1868: Zellulosenitrat mit **Campher** (ein oxidiertes Diterpen)
- 1924 1. US Patent Phenolharze mit hochsiedendem Aldehyd
- 1930 Patente für Zein, Gelatine, Celluloseacetat, **Vinylchloride**, Vinylacetate:

Phthalate, Phosphate

1930-1940 Goldenes Zeitalter der Weichmachersynthese und Anwendung

2000-.... Goldenes Zeitalter der Ersatzstoffsuche

Klassifizierung der Weichmacher

- **Externe Weichmacher** $\longleftrightarrow$ **Interne Weichmacher** : Theorie der Weichmachung (Wechselwirkungen, freies Volumen, Beweglichkeit) **physikalische Einmischung** vs. molekulare Anbindung (Bsp. Polymethyl/ethyl/propyl/butyl-Acrylate)
- **Primäre Weichmacher** $\longleftrightarrow$ **sekundäre Weichmacher** (Extender; das erwünschte Eigenschaftsprofil kann nicht erreicht werden, sie sind aber billig und verringern die Migration (Chlorparaffine, ESBO)
- **General Purpose** $\longleftrightarrow$ **Performance** $\longleftrightarrow$ **Speciality** (PVC)
- Weichmacher werden gewöhnlich hinsichtlich ihrer **chemischen Komposition klassifiziert**, da für den Fachmann das Verständnis des Einflusses der chemischen Konstitution des Weichmacher auf den Werkstoff besser ableitbar ist (z.B. homologe Reihen von Weichmachern, die sich nur durch den Alkoholanteil unterscheiden, Polaritäten, Verträglich- und Mischbarkeiten).

aus: G. Wypych: Handbook of Plasticizers

Abietate, Adipate, Alkyl Sulfonate, Amine und Amide, Azelate, Benzoate, Bioplasticizer, Chlorierte Paraffine, Citrate, Epoxide, C₁₈ (C₁₂-C₃₀) Di-Ester, Glutarate, CH-Öle, Isobutyrate, Maleate, Oleates, Pentaerythritderivate, Phosphate, Phthalate*, polymere Weichmacher, Ricinoleate, Sebacate, Sulfonamide, Superplasticiser (Zement) Tri- und Pyrommellitate

* Phthalatfrei ist ein Marketingbegriff

Klassifizierung chem. Konstitution

Ester

Abietate,
Acetate,
Azelate,
Benzoate,
Citrate,
C₁₈ (C₁₂-C₃₀) Di-Ester,
Epoxide,
Glutarate,
Glycerinderivate
Isobutyrate,
Maleate,
Oleate,
Pentaerythritderivate,
Phthalate*,
Ricinoleate,
Sebacate
Tri- und Pyromellitate

polymere Weichmacher

anorganisch-organische Hybridester

Phosphate
Alkyl-Sulfonate

Stickstoffhaltige Amine und Amide

Amine und Amide,
Sulfonamide

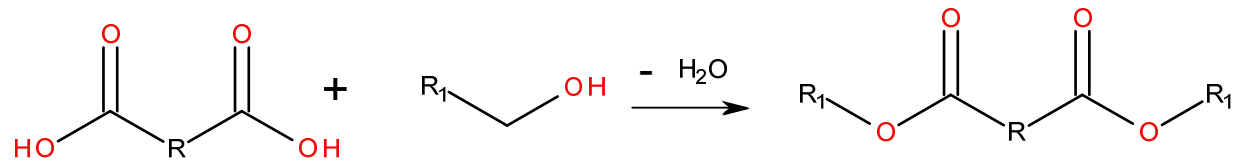
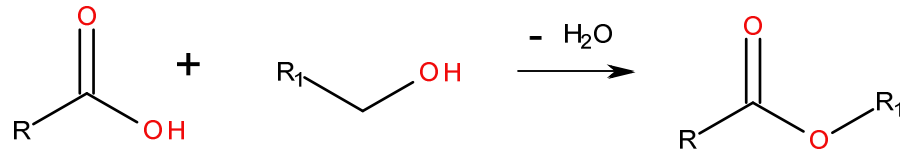
Kohlenwasserstoffderivate

Chlorierte Paraffine,
Kohlenwasserstoff-Öle

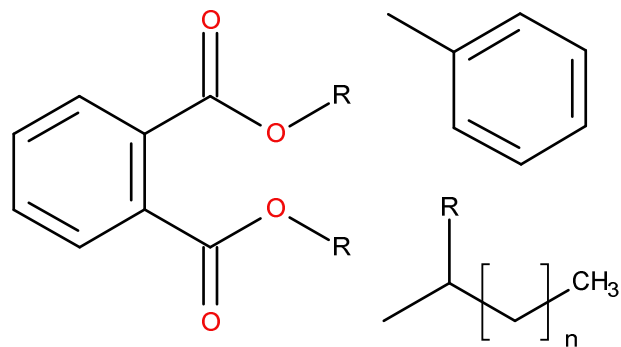
Eigenschaften

Biodegradable Plasticizers
Bioplasticizer (carbon Content)
Superplasticiser (Dispergierung)

Ester



Phthalate



z.B. Isononanol,
Marl 340kT,
DINP, DINCH
Oxoalkohole: Hydro-
formulierung 10^7 T,
50% Butanal $\rightarrow$
2-Ethylhexanol

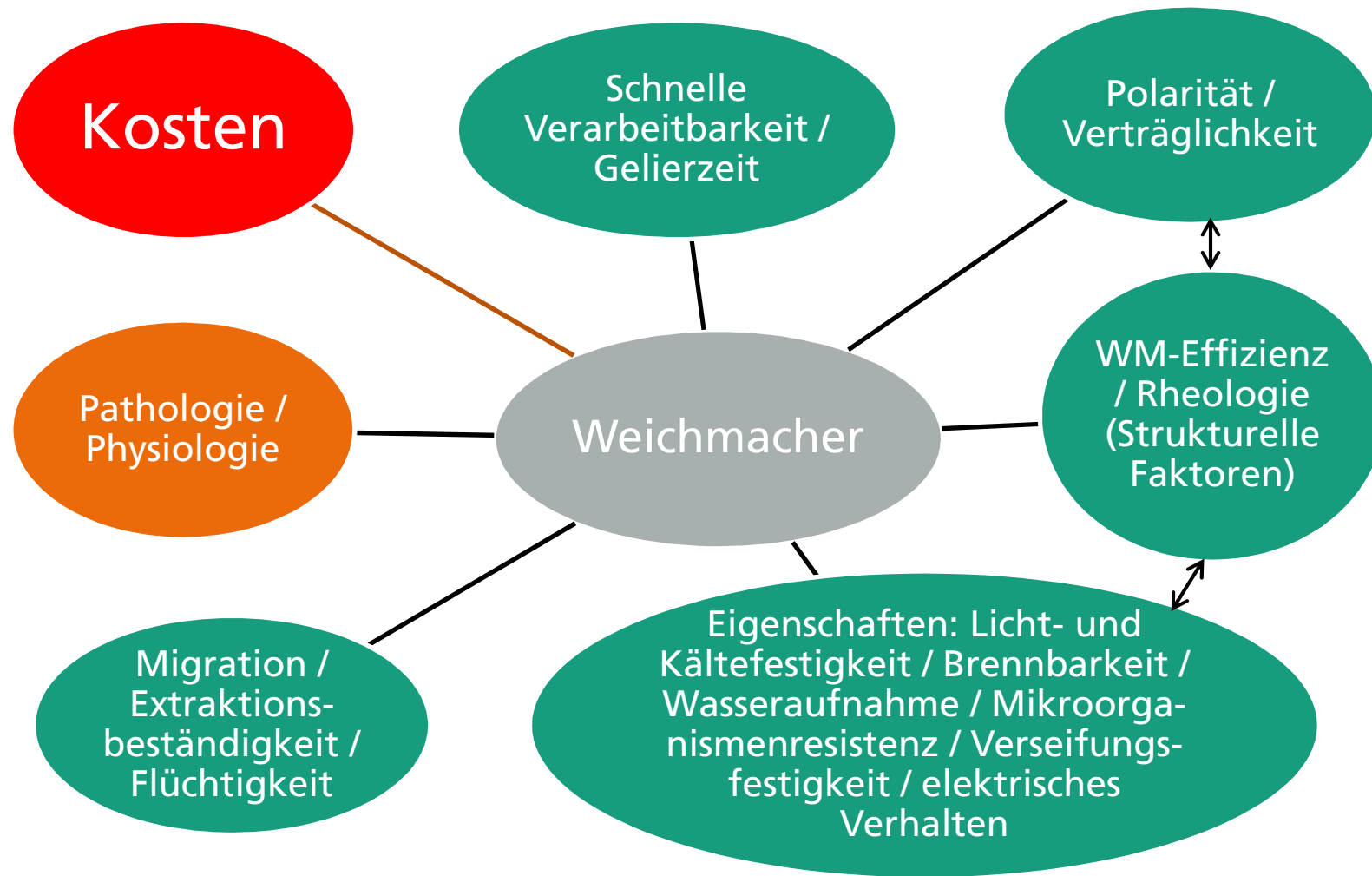
Ester

Abietate,
Acetate,
Azelate,
Benzoate,
Citrate,
 C_{18} (C_{12} - C_{30}) Di-Ester,
Epoxide,
Glutarate,
Glycerinderivate
Isobutyrate,
Maleate,
Oleate,
Pentaerythritderivate,
Phthalate,
Ricinoleate,
Sebacate
Tri- und Pyromellitate

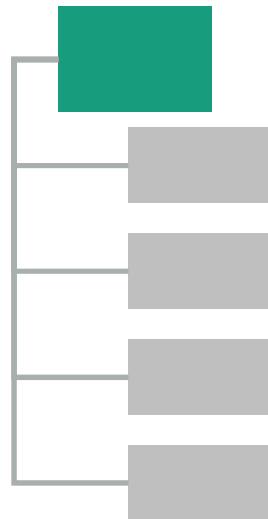
polymere Weichmacher

Wichtige Anforderungen an Weichmacher

Werden in höheren Mengen eingesetzt als alle anderen Kunststoffadditive



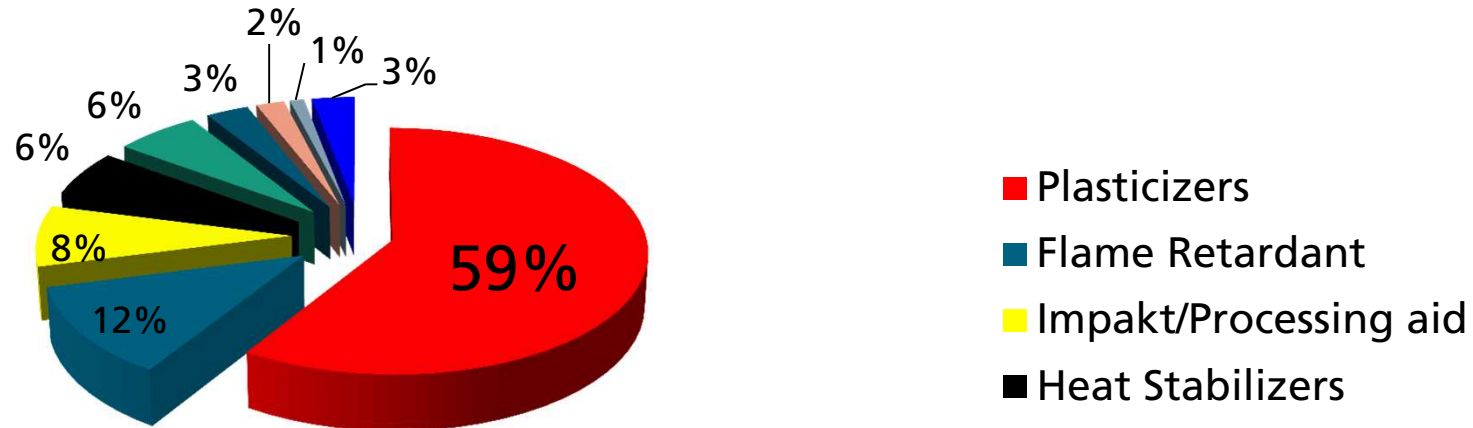
Gliederung



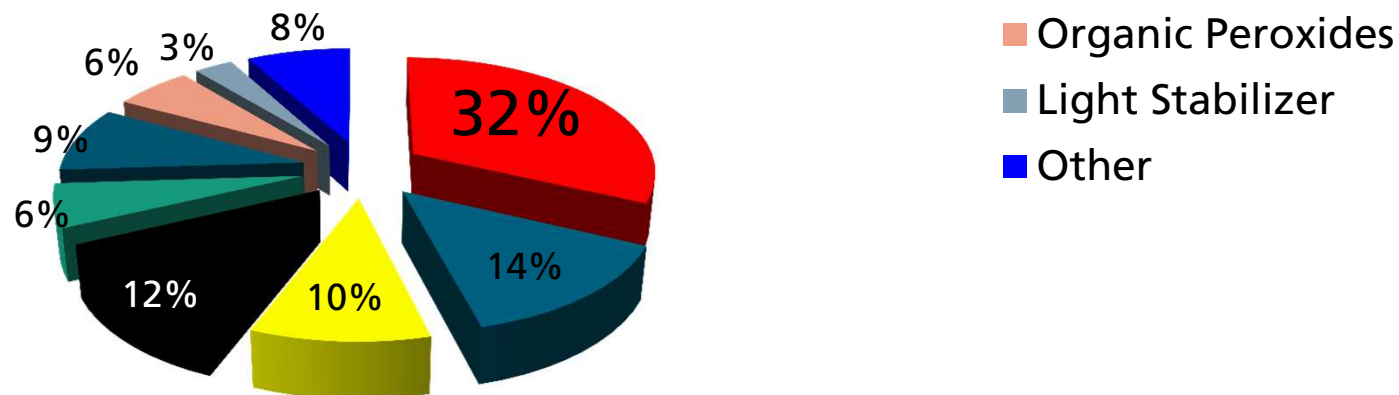
- Definition / Historisches / Klassifizierung / Anforderungen
- **Markt**
- Stand der Technik biobasiert (< 2011)
- Stand der Forschung
- Ausblick

Markt: Weichmacher vs. Additive

Plastic Additives: consumption by **Volume**



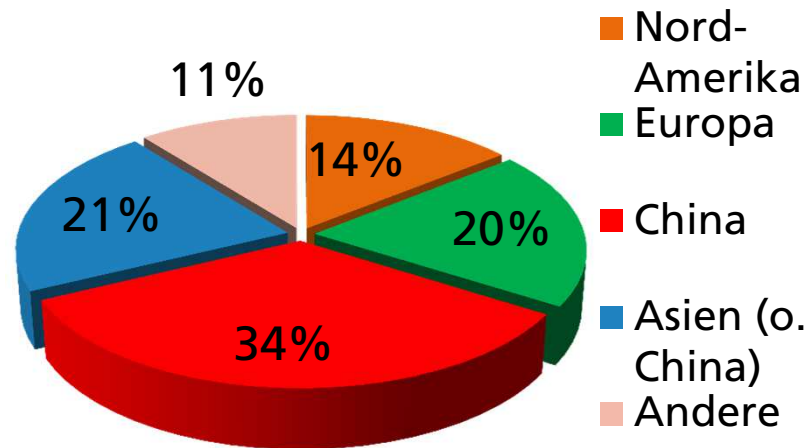
Plastic Additives: consumption by **Value**



Quelle: G. Wypych Handbook of Plasticizers 2012, Zahlen von 2000

Markt

Quelle: G Wypych (Ed.) Handbook of Plasticizers 2nd Ed. Toronto 2012



Weichmacher Verbrauch 2008

5.600.000 Tonnen

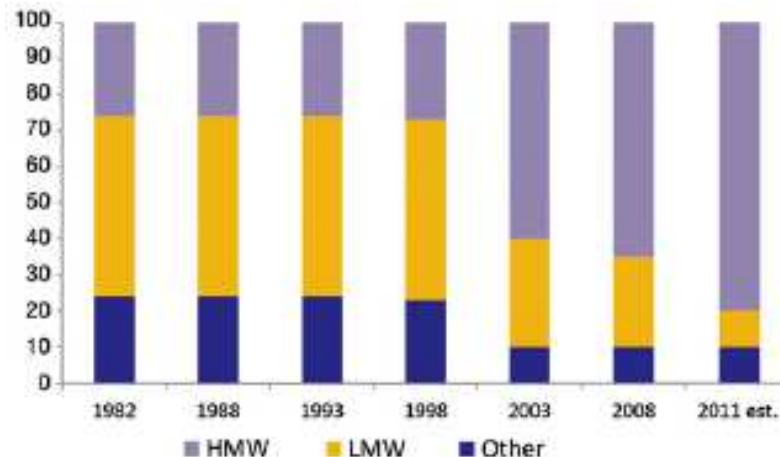
Weichmacher 2018: ~**7.600.00 Tonnen**

(C. Schirloh, Nachrichten aus der Chemie, 2011, 59, 603)

Europa	-1999	80 %	PVC
Europa	-1999	92%	Phthalate
Welt	2008	88%	Phthalate
EU 1,3x10 ⁶ T Rus 0,3x10 ⁶ T			
DEHP	51 %	65%	
Phthalate	92 %	98%	

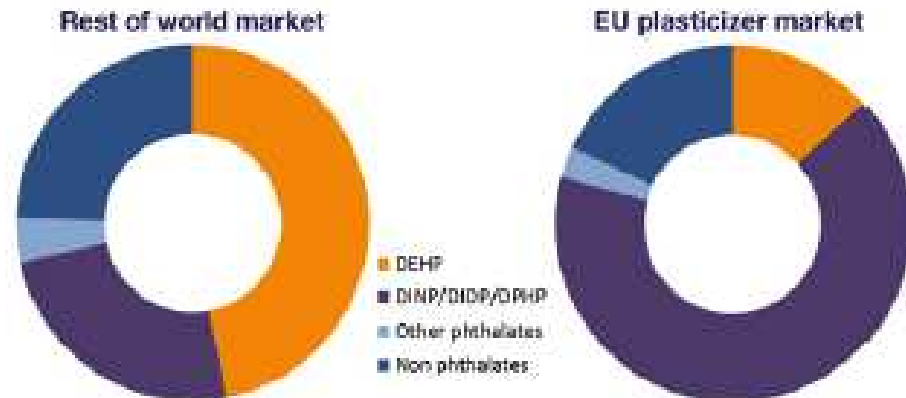
Phthalate	1990s EU	Welt 2008
Diethylhexyl-	51 %	28,8 %
Didecyl-	21 %	15,3 %
Dinonyl-	11 %	24,3 %
Dibutyl-	2 %	
Other	15 %	

European Council for Plasticizer (ECPI)



Zunahme der längerkettigen Phthalate (High Molecular Weight, HMW) in Westeuropa ab 1998

- Phthalate : 87 % Anteil weltweit
- Anteil HMW-Phthalate auf dem europäischen Phthalatmarkt 85 %
- Anteil LMW-Phthalate liegt in Europa unter 11 %, ist fallend



In Europa (und US) dominieren die HMW DEHP gering, weltweit dominieren LMW, insbesondere DEHP

- 96 % der Weichmacher werden für die Herstellung von Weich-PVC für Dauergüter eingesetzt (Kabel, Bodenbeläge, Folien, Dachbedeck.)
- 4 % werden in sensiblen Anwendungen eingesetzt (Medizin, Nahrungsmittel, Spielzeug)

Quelle: http://www.plasticisers.org/uploads/Factsheets/DE_ECPI_Factsheet_2013_SCO.pdf;
www.Compoundingworld.com (Heft 08/2014)

Markt

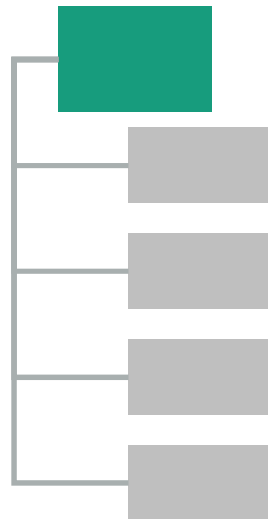
- ~ 300 Weichmacher, 50-100 kommerziell genutzt; **EU: Phthalate Production: ~ 10%**
- Reach (2007-): ~ **100 registrierte Weichmacher**: o-Phthalate ; -Terephthalate, Adipate, Benzoate, **Citrate, Azelate** ; (S. Content, European Council for Plasticizer, in: Compounding World 08/2014)
- Weichmacher Umsatz 2020: ~**19,5 Milliarden \$** (Ceresana Research Weichmacher, 2013)
- Wachstum:
 - ca. **3-4 %** wg. **PVC Wachstum 4-(5%)** (PVC Formulation 2014 : 1991-2008 4,0% 2010-2013 5,8%)
 - BRICS-Statten > 4% , EU/ USA/Kanada < 4% (C. Schirloh, Nachrichten aus der Chemie, 2011, 59, 603)

Rapra Market Report Additives 2005: **85 %** der Weichmacher gehen in **PVC**, weil

- **Verträglichkeit** (PVC : Polarität / Dipolmoment, verträgt hohe Mengen ohne kritischen Eigenschaftsabbau)
- **Geringe Kristallinität** (viel amorphe Phase)
- **Polyolefine brauchen häufig keinen Weichmacher** (PE, PE-LD, PP)

PVC (Verarbeitbarkeit, Elastomereinstellung), CA (hoher Glaspunkt), PVB (Autoscheibenfolien), PS (Schäume), PC (Folien)

Gliederung



- Definition / Historisches / Klassifizierung / Anforderungen
- Markt
- Stand der Technik biobasiert (< 2011)
- Stand der Forschung
- Ausblick

Klassifizierung chem. Konstitution

Ester

Abietate,
Acetate,
Azelate,
Benzoate,
Citrate,
C₁₈ (C₁₂-C₃₀) Di-Ester,
Epoxide,
Glutarate,
Glycerinderivate
Isobutyrate,
Maleate,
Oleate,
Pentaerythritderivate,
Phthalate*,
Ricinoleate,
Sebacate
Tri- und Pyromellitate

polymere Weichmacher

anorganisch-organische Hybridester

Phosphate
Alkyl-Sulfonate

Stickstoffhaltige Amine und Amide

Amine und Amide,
Sulfonamide

Kohlenwasserstoffderivate

Chlorierte Paraffine,
Kohlenwasserstoff-Öle

Eigenschaften

Biodegradable Plasticizers
Bioplasticizer (carbon Content)
Superplasticiser (Dispergierung)

Klassifizierung biobasiert

**Abietate, Azelate,
Citrate,
C₁₈ (C₁₂-C₃₀) Di-Ester,
Epoxide,
Isosorbide,
Oleate,
Ricinoleate,
Sebacate**

**Glycerin u.
Derivate
Allg. Fettderivate
(Übergang zu
Schmierstoffen)**

**Pentaerythritderivate,
Biodegradable
Plasticizers
Acetate**

**Alkyl-Sulfonate,
Amine und Amide,
Benzoate,
Chlorierte Paraffine,
Glutarate,
Kohlenwasserstoff-Öle,
Isobutyrate,
Maleate,
Phosphate,
Phthalate*,
polymere Weichmacher,
Sulfonamide,
Superplasticiser
(Zement) Tri- und
Pyromellitate**

Steigende fossile Anteile

Bio-basierte Alkohole

Aus der Hydrierung von Fettsäuren längerkettige „fatty alcohols“

- Iso-Caprylalkohol (2-Octanol, C8, Spaltprodukt Castor-Öl)
- Caprinalkohol (1-Decanol, C10)
- Laurylalkohol (1-Dodecanol, C12)
- Myristylalkohol (1-Tetradecanol, C14)
- Cetylalkohol (1-Hexadecanol, C16)
- Stearylalkohol (1-Octadecanol, C18)
- Abfallprodukt Glycerin

langkettig

Aus fermentativen und chemischen Stoffumwandlungen und Zuckern:

- 1-Ethanol, 1,2-Ethandiol
- 1,3-Propandiol, 1,2-Propandiol
- 1-Butanol, 1,4-Butandiol (2,3-Butandiol)
- Isosorbide

kurzkettig

Aus thermochemischen Prozessen

- Holzgeist, Pentaerythrit

Bio-basierte Säuren

Aus der Spaltung und Oxidation von Fettsäuren „fatty acids“

- Azelainsäure (Nonandisäure C9), Spaltprodukt Castor-Öl, Ricinolsäure)
- Sebazinsäure (Decandisäure, C10)
- Laurylsäure (Dodecansäure, C12)
- Myristinsäure (Tetradecansäure, C14)
- Cetylsäure (Hexadecansäure, C16)
- Stearylsäure (Octadecansäure, C18)
- Ölsäure (9-Octadecensäure, C18-1)
- Rizinolsäure (12-Hydroxy-9-Octadecen säure)

langkettig

Aus fermentativen Stoffumwandlungen:

- Essigsäure (teuer)
- Zitronensäure
- Bernsteinsäure

Öle als Quelle für biogene Rohstoffe

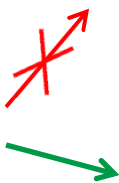
Composition of natural fats and oils

Saturated Acids																					
		Caproic		Caprylic		Capric		Lauric		Myristic		Palmitic		Stearic		Arachidic		Behenic		Lignoceric	
		C6		C8		C10		C12		C14		C16		C18		C20		C22		C24	
		min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
Coconut oil		0	1	5	9	5	10	44	53	13	19	8	11	1	3	T	T				
Palmkernel oil		0	0.5	2	5	2	4	45	56	13	18	6	12	1	3	0	1				
Palm oil										0.5	2	43	48	4	6		1				
Cottonseed oil										0.5	2	20	23	1	3	0					
Olive oil										0	1	7	16	1	3						
Groundnut oil										0	1	6	12	3	6	2		1	3	1	2
Rapeseed oil	low erucic									T	T	3	6	1	3	0		T	T	T	T
	high erucic									T	T	0	5	1	3	0		0	2	T	T
Corn oil										0.5	1.5	8	12	2	5						
Soybean oil												7	11	2	7	0					
Sunflower oil												3	6	2	5	0.5		0.5	1		
Grapeseed oil								0	0.5	0	1.5	6	8	3	4						
Safflower oil												6	8	3	4						
Linseed oil												4	7	2	5	0					
Castor oil												1	2	1	2						
Tall oil (2)																0	3				
Tallow										1	6	20	30	12	19	T	T				
Lard										1	4	25	30	10	18	T	T				
Fish oil										4	10	10	15	1	3						

Acids: **Saturated**
Unsaturated
Poly Unsaturated
Technical Parameters

T=Traces
 (1) Up to 7 unsaturations, average 3
 (2) Tall oil contains approximately 45% fatty acids, 42% rosin acids and 13% terpenes.
 The average molecular weight is given for the fatty acids only.

Quelle : <http://www.oleon.com/rawmaterials.html>

Langkettige Säuren + langkettige Alkohole  Ester-Weichmachern
 Prozessadditiven/Schmierstoffe

Solvin

Brighton 13th April, 2011

Evaluation of properties of Bio-based Plasticisers in P-PVC applications.



Luc Matthysen.

TMD Flexible and Rigid Foils-Solvin SA / Vinyls R&T

Daniel Ortiz Martinz

TMD Paste PVC- Solvin SA / Vinyls R&T

Bio-based plasticisers for PVC-S



The purpose of this work is to assess 9 different bio-based plasticisers as potential replaces for the current plasticisers.

Plasticiser	Manufacturer	Feedstock	Bio-Based content	Chemical Name	MW (g/mol)
DEHP	Arkema	crude	0%	Di (2-ethylhexyl) phthalate	390
DINP	BASF	crude	0%	Di-isononyl phthalate	418
DIDP	Exxon	crude	0%	Di-isodecyl phthalate	446
DINCH*	BASF	crude	0%	1,2 Cyclohexane dicarboxylic acid	425
Soft-N-Safe®	Danisco	castor oil	80%	Acetylated castor oil	505
Polysorb® ID 37	Roquette Frères	Starch/vegetal oils	100%	Dieters from isosorbide and fatty acids	414
Kalflex® 14A	Varterco	soybean	98%	ESBO (+ DEHA)	974
Nexo EO1	Nexoleum	soybean	95%	Methyl epoxy soyate	327
Resiflex® K 50	Resypar	soybean	100%	Amyl epoxy soyate	365
Resiflex® K 60	Resypar	soybean	100%	Hexyl epoxy soyate	382**
PLS Green® 8	Petrom	soybean	68%	Octyl epoxy soyate	407
DCS	Jayant-Agro-Organics	castor oil	100%	Di-caprylsebacate	426
TEC	Indo-Nippon Chemicals	citric acid		Triethyl Citrate	276

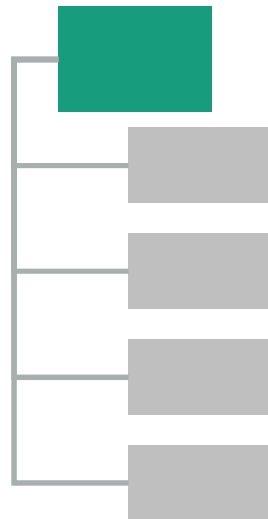
(** calculated MW)

(* non-phthalate plasticiser)

SOLVAY



Gliederung



- Definition / Historisches / Klassifizierung / Anforderungen
- Markt
- Stand der Technik biobasiert (< 2011)
- Stand der Technik / Forschung (>2011)
- Ausblick

„Bio“-Portfolioänderung der Produzenten / Händler



PolyOne Launches 99% BioBased reFlex™ 300 Bioplasticizer for Healthcare Applications & More

SpecialChem - Nov 9, 2012



BERLIN, Germany -- At the recently held European Bioplastics Conference, PolyOne Corporation [NYSE:POL] introduced **reFlex™ 300 bioplasticizer**, the latest addition to the Company's industry-leading family of

N-CPN/I

Products in this comparison:

BASF
The Chemical Company

Product name	Chemical composition
reFlex™ 100	Epoxidized Fatty Acid Monoester

Palati

Palati

Keine wirklichen Neuerungen: Marketing

Quelle: [http://www.polyone.com/en-us/docs/Documents/Thermoplastic_reFlex\(TM\)_100_Evaluation.pdf](http://www.polyone.com/en-us/docs/Documents/Thermoplastic_reFlex(TM)_100_Evaluation.pdf)

Reflex™ 100

Supplier: PolyOne

Product performance:

Bio-derived, non-phthalate plasticizer. Possesses fast fusion, fast gel and high solvating properties. Used in carpet backing, flooring, consumer applications, foam, sporting goods and fabric coatings. It is USDA BioPreferred® certified (94% biobased).

Applications / Recommended for:

- Compoundings
- Buildings & constructions >> Flooring
- Fibers/ Textiles/ Carpets >> Carpet backing
- Fibers/ Textiles/ Carpets >> Coated fabrics
- Households products/ Consumer Goods >> Sports & Leisure

Acid number	1.0	mgKOH/g
Color	50	
Molecular weight-Theoretical, approximate	316	
Oxirane content	6.9	wt%
Water content	0.2	wt%
Hydroxyl value	20	mgKOH/g

Reflex™ 300

Supplier: PolyOne

Product performance:

Bio-derived, non-phthalate plasticizer. It is a clear/transparent liquid. Used in carpet backing, flooring, compounding, foam, sporting goods, consumer applications, hose, toys, fabric coatings. It is USDA BioPreferred® certified (99% biobased).

Applications / Recommended for:

- Compoundings
- Calendering
- Buildings & constructions >> Flooring
- Fibers/ Textiles/ Carpets >> Carpet backing
- Fibers/ Textiles/ Carpets >> Coated fabrics

Specific gravity@25/25°C, ASTM D4052	0.978 - 0.984	g/cm³
Acid number, ASTM D1045	0.50	mgKOH/g
Color, Pt-Co Scale, ASTM D1209	50	
Oxirane content, ASTM D1652	6.8	wt%
Water content, ASTM E1064	0.12	wt%
Hydroxyl value, AOCs Tx 1a-66	15	mgKOH/g

Quelle: http://www.specialchem4polymers.com/product-directory/plasticizers_0_10183/index.aspx?did=0

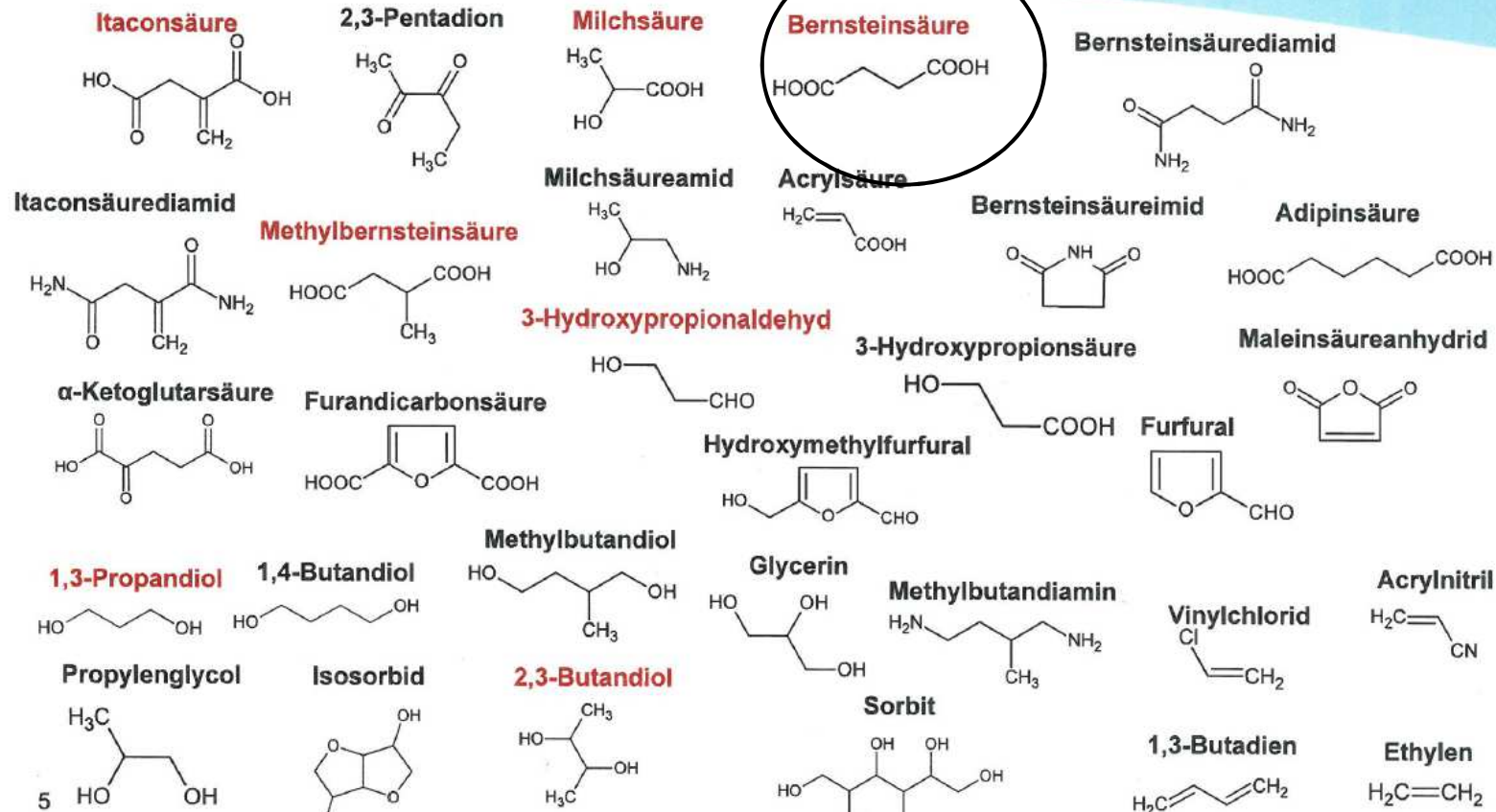
Neue Bausteine

Biobasierte Monomere

Carbonyle, Alkohole, Amine, Alkylene



Institut für Agrartechnologie
und Biosystemtechnik



Lanxess / Oxea /Myriant Bernsteinsäure / Oxoalkohole

Lanxess hat Joint Venture mit Bio Amber (produziert Bernsteinsäure auf Lanxessstandort)

Weichmacher Uniplex TP LXS 51086 -51089

51086	Octyl/Decyl succinatmischung	Low temperature
51087	Benzyl-(2-Ethylhexyl) succinat	Good gelling
51088	Di-isononyl succinates	Low temperature
51089	Di-(2-ethylhexyl) succinate	Low temperature

(19)  Europäischer Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)  EP 2 631 267 A1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag: 28.08.2013 Patentblatt 2013/35 (51) Int CL: C08K 5/11 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: 12156808.3

(22) Anmeldetag: 24.02.2012

(84) Benannte Vertragsstaaten: AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR Benannte Erstreckungsstaaten: BA ME	(71) Anmelder: Lanxess Deutschland GmbH 51369 Leverkusen (DE) (72) Erfinder: FACKLAM, Thomas 51375 Leverkusen (DE)
---	---

(54) **Bernsteinsäurealkylester-Mischungen als Weichmacher**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft neue Bernsteinsäurealkylester Mischungen und deren Verwendung als Weichmacher für Kunststoffe. Die erfindungsgemäßen Mischungen zeichnen sich durch gute weich-

machende Wirksamkeit aus und führen bei den daraus hergestellten Produkten zu verbesserten Gebrauchseigenschaften.

Alkohole

C1-C12,

besonders bevorzugt: C8-C12

Ganz besonders bevorzugt: C8-C10;

Diverse Mischungsverhältnisse
angegeben

Lanxess / Oxea / Myriant

Bernsteinsäure / Oxoalkohole

**Bezeichnung des Stoffes oder
der Zubereitung**

OXBLUE DOSX

chemische Bezeichnung

Bis(2-ethylhexyl) succinat

CAS-Nr

2915-57-3

EINECS-Nr

220-836-1

**Verwendung des Stoffs / der
Zubereitung**

Weichmacher.

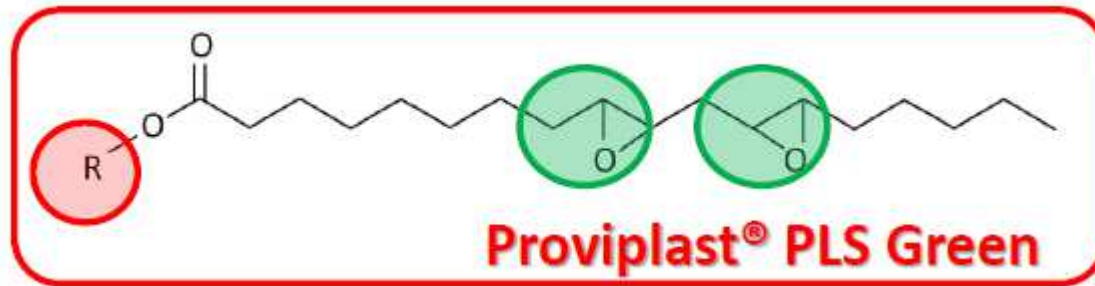
Firmenbezeichnung

OXEA GmbH
Otto-Roelen-Str. 3
D-46147 Oberhausen
Deutschland

DOSX/DOP Head-to Head

- DOSX is most comparable to aliphatic esters like DOA
- Can get properties close to those with DOP in a flexible PVC
 - Except for low temperature flex (better)
 - Volatility (worse)
- DOSX at 40 phr gives properties close to DOP at 50 phr
- May be suitable for applications that do not require high temperature performance as a direct phthalate replacement

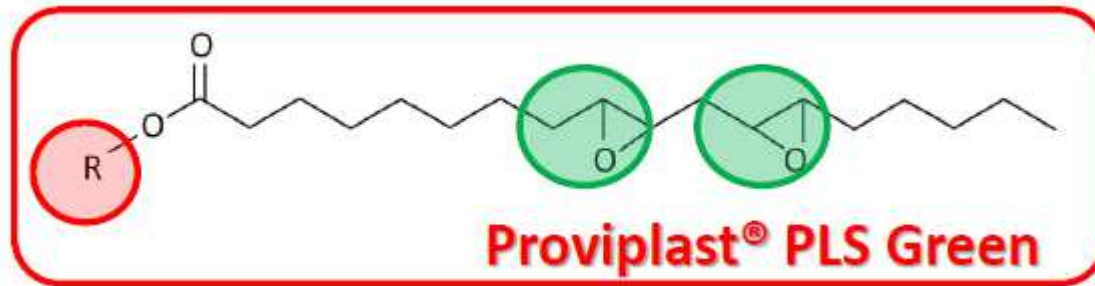
Proviron



R= Isopentyl, 100% biobased

Fettsäurederivate : auch Galata, Danisco ...

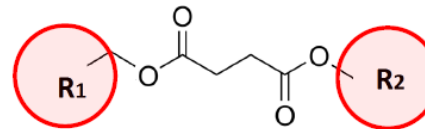
Proviron



R= Isopentyl, 100% biobased

Succinic acid based plasticizers:

- ✓ "Asymmetric" succinate ester approach →
- ✓ Wide choice of alcohols
- ✓ Combine properties by selection of different alcohols:



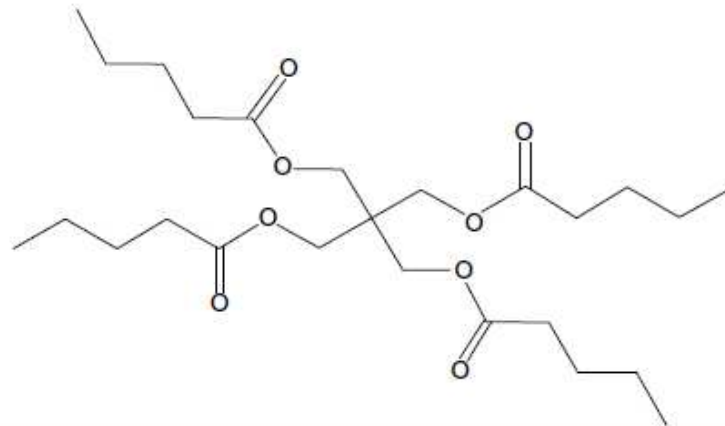
Proviplast 25109 u. 25110 für Q3/2014 angekündigt; in 2015 drei weitere

Perstorp

Future

Pevalen™ is already partly renewable and the bio based part will grow when competitive sourcing is available. The polyolester technology also lends itself to further development being easy to adapt to specific market needs.

Pevalen™



Hallstar



[\[Ask a Technical Question\]](#)
[\[Request a Sample for this Product\]](#)
[\[Additional Tech Docs on this Product\]](#)
[\[Print/Save as English PDF\]](#)

Right Chemistry...Positive Solutions

PRODUCT INFORMATION SHEET

WWW.HALLSTAR.COM • 877.427.4255 • 120 SOUTH RIVERSIDE PLAZA • SUITE 1620 • CHICAGO, IL 60606

Product Name: HALLGREEN® R-9010

RENEWABLE ESTER

Description:
 HALLGREEN esters are designed for use in a variety of products anywhere a manufacturer wants to eliminate or reduce the use of hazardous raw materials. HALLGREEN R-9010 is compatible in many new biopolymers, such as PLA, PHB, Thermoplastic Starch and environmentally friendly polyesters.

HALLGREEN® R-9010 is a 100% USDA Bio certified monomeric ester, imparts excellent flexibility properties for shorter term end uses. HallGreen R-9010 is completely biodegradable under ASTM D6400 Standard Specification for Compostable Plastics, EN13432 Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation and ISO 17088 Specification for compostable plastics.

Suggested Uses:
 Commercial graphic film, Containers, Decorative / Protective sheet, General-purpose film, Hose and tubing, and Process aids

Compatibility:

- PHA
- PLA
- Starch

Typical Properties:

Appearance	clear
Acid Value, mg KOH / g	0.8
Color, APHA	100
Moisture, %	0.05
Refractive Index, 25°C	1.461
Specific Gravity, 25°C	1.022
Biodegradability (OECD301B)	100%

Performance Properties:

In PLA	
Additive level, phr	30.0
Melt Viscosity, 31.5 RPM, 210°C	---
Maximum Torque, mg	2000
Melt Temperature, °C	182
Melt Torque, mg	224
Tensile Strength, MPa	23.2
Tensile Strength, psi	3365
Elongation at Break, %	200
Shore A Hardness	93
Shore D Hardness	46
Tg, °C	27.4
Gardner Impact, in lbf	too flex

Packaging:

Container	Weight
5 gallon pail	40 lbs
55 gallon drum	450 lbs

WO 2011/100101

-29-

PCT/US2011/022191

What is claimed is:

1. A polymer blend comprising
 - (i) a biopolymer and
 - (ii) an aliphatic polyester comprising repeating units derivable from a substituted or unsubstituted C₂ to C₂₀ aliphatic diacid, repeating units derivable from a substituted or unsubstituted C₂ to C₂₀ aliphatic diol, and one or two terminator units derivable from a substituted or unsubstituted C₁ to C₂₀ aliphatic alcohol.
2. The polymer blend of claim 1, wherein the diacid is a C₂ to C₁₀ aliphatic diacid and the diol is a C₂ to C₁₀ aliphatic diol.
3. The polymer blend of any of the preceding claims, wherein the diacid is selected from the group consisting of succinic acid, glutaric acid, adipic acid, and sebacic acid.

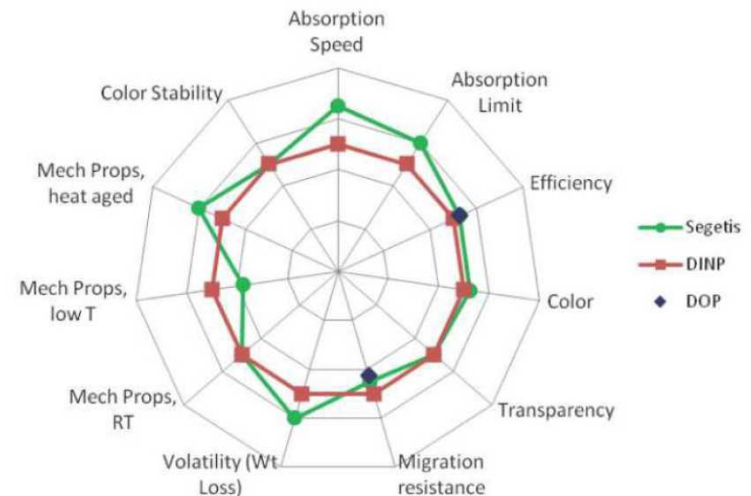
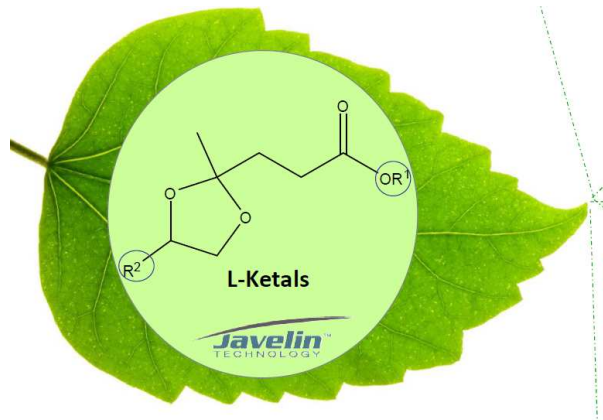
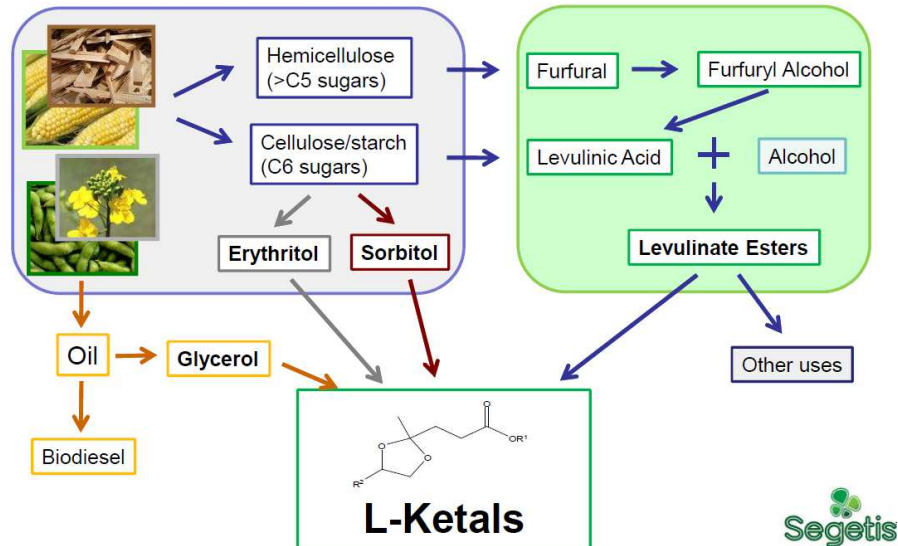
Hallgreen R-8010: polymeric succinate (Materials, Additives for Polymers 08/2012, 5)

Folie 31

1. Bioökonomiekongress, Stuttgart, 29/30. Oktober 2014
 © Fraunhofer UMSICHT

Segetis: Lävulinsäure aus Zuckern, Ketalisierung

Levulinic Ketal Raw Materials



Normalized data

Segetis™ SGP9100D plasticizer

Missing Link Ester: biobasierte Alkohole mittlerer Kettenlänge

Bioethanol 2.0 - Synthese biobasierter Weichmacher

1. Nutzung preiswerter kurzkettiger biobasierter Alkohole: Ethanol (Fermentation) und Methanol (Biomasse, Holzvergasung)



2. Katalytische Kondensation zu höherwertigen Alkoholen C5-C10
 - Lineare Alkohole (gerade und ungerade)
 - Verzweigte Alkohole
 - Alkoholgemische
3. Veresterung der Alkohole mit verschiedenen Carbonsäuren (z.B. Zitronensäure, Bernsteinsäure, usw.)
 - polare biobasierte Ester-Weichmacher
 - Verzweigte biobasierte Weichmacher

Anlagenbild



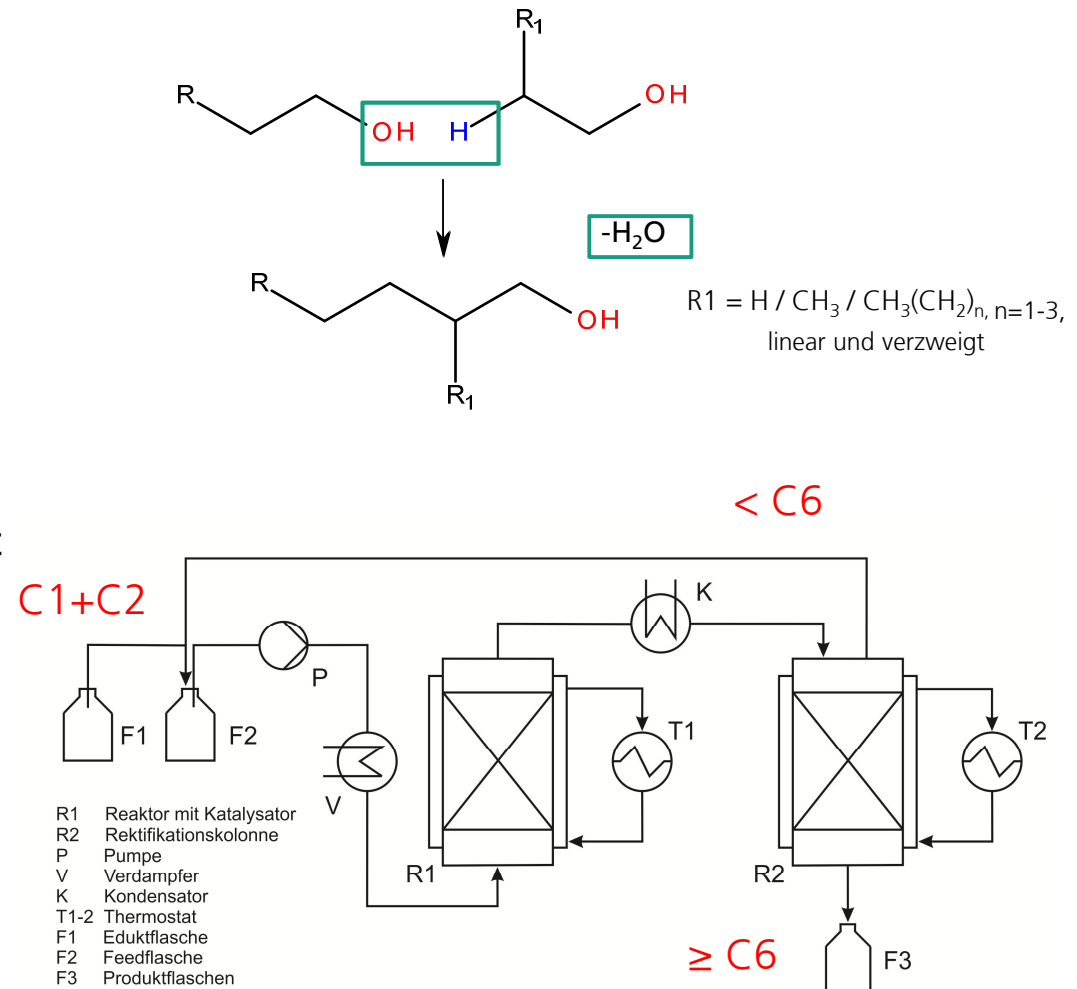
2-Ethylhexylalkohol und
andere ggf. auch biobasiert
verfügbar

Patent Fraunhofer UMSICHT:

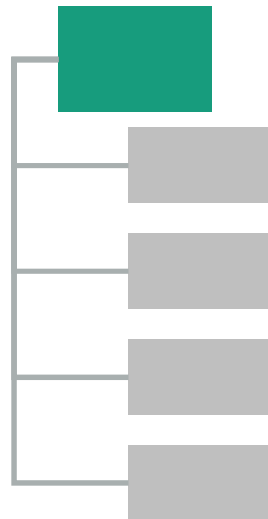
A. Menne, A. Kraft: Katalytische Konversion von Alkoholen und Aldehyden,
Patentanmeldung 102010024099.0, eingereicht Juni 2010.

Bioethanol 2.0 - Synthese biobasierter Weichmacher

- Kondensation primärer Alkohole zu höherwertigen linearen oder verzweigten Alkoholen
 - Nebenprodukte entstehen: Aldehyde, Wasser, Wasserstoff und weitere Kohlenwasserstoffe
- Einfacher Durchlauf ergibt C3, C4 und C6 - Moleküle
- Die Rückführung führt zu Folgekondensationen und somit Molekülen $\geq C6$
- Die Temperatur von R2 bestimmt den Grad der Rückführung



Gliederung



- Definition / Historisches / Klassifizierung / Anforderungen
- Markt
- Stand der Technik biobasiert (< 2011)
- Stand der Technik / Forschung (>2011)
- **Ausblick**

Ausblick

Rohstoffwende / Bioraffinerie / Fermentation:

Arbeiten zu Bernsteinsäure frühzeitig seitens der Industrie angenommen

Entwicklung neuer biobasierter Bausteine

- biobasierte Adipinsäure (Treiber PA66), **Drop-In Lösung** für Adipate / Polyadipate
- Bsp. Furandicarbonsäure , L -Ketals u.a .: **Reach: Toxikologische Prüfungen (DINCH: 7.000.000€)**
- Nutzen von Terpenderivaten (begrenzt. Anwendbarkeit / Lubricant) (Allergenrisiko)
- Oligomere Weichmacher auf Milchsäure / Bernsteinsäure / Polyhydroxylkanoatbasis (Lapol, Metabolix PHA-Flexibilizers) (**Polymer Blends!!**, **Verarbeitungszeit**)
- **Weitere R+D zu Fettsäurederivaten** (Strukturelle Faktoren; Danisco's Grindsted Soft-N-Safe: acetyliertes Diacetyl-monoricinolglycerat)
- Cardanol based plasticizer (EU Projekt 01/2014-8/2016) (~ Cashew Nuss, **300.000 T** , Acetylation, Epoxidation) (Reach: ECHA Database: ~toxilological impact of cashew nut shell liquid is of the same level of concern as epoxidized soy bean oil, Allergen??) (**Anwendungskonkurrenz zu Phenolharz und Klebstoffen: Kosten??**)
- Biobasierte Alkohole eröffnen neue Möglichkeiten an oligomeren Weichmachern (Oligoestern) und an Sebazat-, Azelat-, Adipat-, Succinat- sowie Citratester

FRAUNHOFER UMSICHT

Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit!

Für Fragen stehe ich gerne
zur Verfügung.



Bild: photocase.de

Kontakt: Dr. Rodion Kopitzky

Fraunhofer UMSICHT
Osterfelder Str. 3
46047 Oberhausen

Tel: +49 (0) 208 / 8598-1267

Fax: +49 (0) 208 / 8598-1289

rodion.kopitzky@umsicht.fraunhofer.de

www.umsicht.fraunhofer.de

Urheberrechtshinweis

Die Inhalte dieser Präsentation (u.a. Texte, Grafiken, Fotos, Logos etc.) und die Präsentation selbst sind urheberrechtlich geschützt. Sie wurden durch Fraunhofer UMSICHT selbständig erstellt. Eine Weitergabe von Präsentation und/oder Inhalten ist nur mit schriftlicher Genehmigung von Fraunhofer UMSICHT zulässig.

Ohne schriftliche Genehmigung von Fraunhofer UMSICHT dürfen dieses Dokument und/oder Teile daraus nicht weitergegeben, modifiziert, veröffentlicht, übersetzt oder reproduziert werden, weder durch Fotokopien, Mikroverfilmung, noch durch andere – insbesondere elektronische - Verfahren. Der Vorbehalt erstreckt sich auch auf die Aufnahme in oder die Auswertung durch Datenbanken. Zuwiderhandlungen werden gerichtlich verfolgt.

© Copyright Fraunhofer UMSICHT, 2014

Bei Fragen wenden Sie sich bitte an:

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und
Energietechnik UMSICHT
Thomas Wodke
Osterfelder Straße 3
46047 Oberhausen
Tel.: 0208-8598-1263
E-Mail: thomas.wodke@umsicht.fraunhofer.de

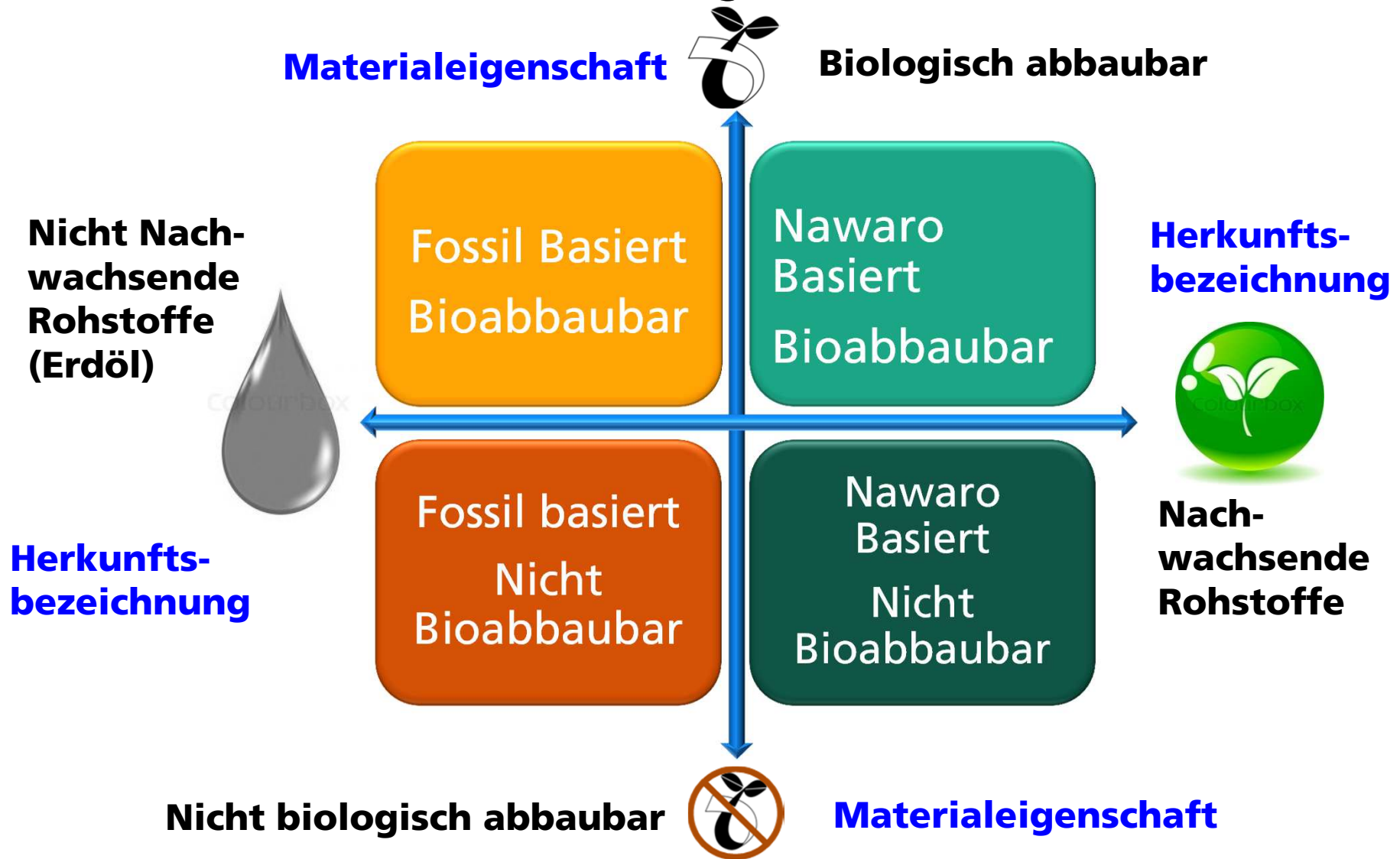
Definition Biokunststoffe

Eine allgemeine Definition des Begriffs Biokunststoffe existiert nicht. Zwei (drei) unterscheidbare Klassen werden darunter verstanden:

- Kunststoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe (Nawaro) „**Herkunft**“
- Biologisch abbaubare Kunststoffe „**Materialeigenschaft**“
- **Biokompatible** Kunststoffe (im biolog. Gewebe) „**Materialeigenschaft**“



Kunststoffe : Herkunft und Eigenschaften...



REACH

12 Phthalat Weichmacher auf der SVHC Liste, 4 auf der Authorisation List, von diesen nur für 2 insgesamt 7 Anwendungen beantragt, so dass ab 21.02.2015 DIBP und BBP in EU verboten sind

Dihexyl-

Diisohexyl-

Dipentyl

N-Pentyl-isopentyl

Diisopentyl-

Bis 2-methoxyethyl-

Diisobutyl-

Dibutyl

Benzyl-butyl-

Di-ethylhexyl-

Diisoheptyl- (C6-C8, C7 rich)

Diisoalkyl- (C7-C11)

Erkannte Gefahren und ihre Beherrschung

- Die europäischen Behörden haben die am häufigsten verwendeten hochmolekularen Phthalate (DINP, DIDP) ausführlich bewertet, mit dem Ergebnis, dass keine Klassifizierung erforderlich ist - weder hinsichtlich gesundheitlicher noch umweltschädigender Auswirkungen. Zusätzliche Maßnahmen sind daher nicht notwendig. Es wird jedoch darauf verwiesen, dass hochmolekulare Phthalate (DINP, DIDP) nicht für Materialien verwendet werden dürfen, aus denen Spielzeuge oder Artikel für Säuglinge hergestellt werden, die in den Mund genommen werden können.
- Die Risikobeurteilungen der europäischen Behörden haben zu einer Klassifizierung von niedermolekularen Phthalaten als fortpflanzungsgefährdend der Kategorie 1B geführt. Aus diesem Grund und auf Grundlage des Vorsorgeprinzips, dürfen sie nicht in Spielzeug, Babyartikeln¹ und kosmetischen² Anwendungen verwendet werden. In Lebensmittelverpackungen³, in der Lebensmittelverarbeitung, sowie in Kunststoffverpackungen ist ihr Einsatz ebenfalls stark eingeschränkt. Unter der REACH-Verordnung sind niedermolekulare Phthalate autorisierungspflichtig. Dies bedeutet, dass sie nach dem 21. Februar 2015 nur dann produziert und vermarktet werden dürfen, wenn eine entsprechende Zulassung für diese Anwendung und/oder die Verwendung in der Wertschöpfungskette erteilt wurde.

http://www.plasticisers.org/uploads/Factsheets/DE_ECPI_Factsheet_2013_SCO.pdf