

Schlussbericht als Veröffentlichung

zu IGF-Vorhaben Nr. 21788 BG

Thema

Herstellung biobasierter Schmelzklebstoffe auf Basis von Polysacchariden und deren Anwendung in Papier- und Kartonverpackungen – BioGlyk



Berichtszeitraum

01.09.2021 - 31.03.2024

Forschungsvereinigung

Papiertechnische Stiftung (PTS), Heidenau

Forschungseinrichtung(en)

Forschungseinrichtung 1: PTS-Institut für Fasern und Papier gGmbH
Projektleitung: Birgit Kießler/ Dr. Alexander Feldner

Forschungseinrichtung 2: Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF)
Projektleiterin: Dr. Simona Schwarz
Projektbearbeiterin: Rahma Boughanmi

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Inhalt

1	Zusammenfassung	5
2	Abkürzungsverzeichnis	7
	2.1 Chemische Formeln/ Abkürzungen	7
	2.2 Sonstige Begriffe	8
3	Schmelzklebstoffe für Kartonverpackungen	9
4	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	9
5	Zielstellung und Lösungsweg	11
6	Methoden	12
	6.1 Charakterisierung der Ausgangs- und Verstärkerfüllstoffe	12
	6.1.1 Partikelgrößenverteilung	12
	6.1.2 REM-Aufnahmen	12
	6.1.3 Strömungspotenzial	12
	6.1.4 Ladungsdichte	12
	6.1.5 Feuchtegehalt	12
	6.1.6 TGA	13
	6.1.7 IR-Spektroskopie	13
	6.2 Charakterisierung der Basispolymere	13
	6.2.1 Reinigung und Trocknung der Extrudate	13
	6.2.2 Soxhlet-Extraktion	13
	6.2.3 IR-Spektroskopie	14
	6.2.4 DSC und μ TGA	14
	6.2.5 Molmassenbestimmung der Stärkederivate	15
	6.2.6 Rheologie	15
	6.2.7 Versuche an der Kolbenspinanlage	15
	6.3 Charakterisierung der Schmelzklebstoffformulierungen	16
	6.3.1 Mischungsversuche am Doppelschneckenextruder	16
	6.3.2 Klebkraftprüfung durch Bruchspannungsmessungen	16
	6.3.3 Klebkraftprüfung an der WKM	16
	6.3.4 Rezyklierbarkeit	17
	6.3.5 Migrationsuntersuchungen	18
7	Ausgewählte Ergebnisse	20
	7.1 AP1: Auswahl und Charakterisierung der Ausgangsstoffe	20
	7.1.1 Stärken	20
	7.1.2 Pektine	22

7.1.3 Chitosane	23
7.2 AP2: Basispolymer - Stärkeester mittels Reaktivextrusion	24
7.3 AP3: Verstärkerfüllstoff durch Nano-Stärkepartikel.....	29
7.3.1 Verstärkerfüllstoffe Teil 1: Synthese der Nanostärkepartikel (NPS)	29
7.3.2 Charakterisierung der Nanostärkepartikel (NSP)	30
7.3.3 Herstellung von Chitosan-Nano-Stärke-Beads	33
7.3.4 Charakterisierung von Chitosan-Nano-Stärke-Beads	33
7.3.5 Verstärkerfüllstoffe Teil 2: Biopolymer-Kaolin-Füllstoffe.....	35
7.3.6 Herstellung von Biopolymer-Kaolin Füllstoffen	36
7.4 AP 4 Analytik der Polymere.....	39
7.4.1 Durchschnittlicher Substitutionsgrad der Basispolymere	39
7.4.2 Thermoplastisches Verhalten der Basispolymere	40
7.4.3 Beurteilung der Rheologie und Molmasse der Basispolymere	41
7.4.4 Thermostabilität der Basiskomponenten.....	43
7.5 AP.5 Schmelzklebstoffentwicklung	44
7.5.1 Schmelzklebstoff-Herstellung im Batch-Reaktor	44
7.5.2 Batch-Versuche mit Stärkebutyrat BIGL-no-066	45
7.5.3 Batch-Versuche mit Stärkemischester BIGL-no-092.....	45
7.5.4 Batch-Versuche mit Stärkemischester BIGL-no-118.....	46
7.5.5 Batch-Versuche mit Stärkebutyrat BIGL-no-119-extract-1	47
7.5.6 Batch-Versuche mit PBAT-basiertem Polymer	48
7.5.7 Batch-Versuche mit PBAT-basiertem Polymer und BIGL-no-119-1-extract	49
7.5.8 Schmelzklebstoffentwicklung mittels Kolbenspinnanlage.....	50
7.5.9 Schmelzklebstoffentwicklung im Extruder.....	51
7.5.10 Extruderversuche mit Mischungen aus PBAT-basiertem Polymer, Kolophonium und Wachs.....	55
7.6 AP6 Analytik bei Verarbeitungstemperatur	55
7.6.1 Beurteilung der Thermostabilität über Langzeit-TGA-Messungen.....	55
7.6.2 Beurteilung der Thermostabilität über rheologische Messungen.....	56
7.7 AP7 Analytik im erkalteten Zustand.....	59
7.7.1 Beurteilung der Klebkraft ausgewählter Schmelzklebstoffe	59
7.7.2 Untersuchung des Migrationsverhaltens von Schmelzklebstoffen gegenüber Lebensmittelkontakt	63
7.7.3 Untersuchung der Rezyklierbarkeit ausgewählter Schmelzklebstoffe	65
7.8 AP8 Scale-up	66
7.9 AP9 Anwendungstechnische Prüfung	68
7.10 AP10 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	69
7.10.1 Synthese der stärkebasierten Basiskomponenten.....	69

	7.10.2 Herstellung der Schmelzklebstoffe mittels Extrusionstechnologie	70
8	Projektbegleitender Ausschuss	72
9	Literatur	73

1 Zusammenfassung

Das Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens bestand darin, die für die industrielle Anwendbarkeit von stärkebasierten Schmelzklebstoffen notwendige Thermostabilität sicherzustellen. Hierzu war vorgesehen, eine neuartige Rezeptierung zu untersuchen, welche Stärkederivate als Basispolymere und nanoskalige Stärkepartikel als zusätzliche Verstärkungskomponente enthalten. Ergänzt wird der Ansatz um eine effiziente Form der Prozesstechnik durch Extrusion. Durch den Ersatz der petrochemischen Basiskomponente durch biobasierte Stärkederivate wird der Anspruch erhoben, den biobasierten Anteil der Schmelzklebstoff-Rezeptur deutlich zu erhöhen. Die mit biobasiertem Schmelzklebstoff verschlossenen Verpackungen sollen vollständig recyclebar und für die Verpackung von Lebensmitteln geeignet sein.

Der Fokus der Arbeiten an der PTS lag auf der Erzeugung thermoplastischer Stärkeester durch Reaktivextrusion im Laborextruder, die als biobasierte Basiskomponente für Schmelzklebstoffe zum Einsatz kamen. Es wurden zwei Reaktionsrouten (mit Anhydriden, mit Vinylestern) unter heterogenen Synthesebedingungen getestet. Ziel war es, Stärkeester mittels Reaktivextrusion zu synthetisieren, die aufgrund hoher Substitutionsgrade thermoplastisches Verhalten zeigen. Mit dem klassischen Ansatz der Stärkeveresterung konnten im Extruder erfolgreich Stärkeacetate, -propionate, -butyrate bzw. -acetopropionate und -acetobutyrate hergestellt werden, die umfangreich charakterisiert wurden.

Ein weiteres Augenmerk der PTS lag in der maßstäblichen Übertragung der entwickelten Schmelzklebstoffrezepturen in einen kontinuierlich laufendenden Mischprozess im Extruder. Alle Vorzugsvarianten ließen sich kontinuierlich und reproduzierbar im Extruder herstellen. Die Schmelzklebstoffrezeptur BioGlyk 130-140, bestehend aus Stärkebutyrat, PBAT-basiertem Polymer und Kolophoniumderivat wurde auf diese Weise für anwendungstechnische Tests bei einem Klebstoffsystemhersteller im kg-Maßstab produziert. Die praxisnahen Untersuchungen haben bestätigt, dass die Applikation des entwickelten Bio-Schmelzklebstoffes mit aktuellem Equipment für klebstoffschonende Verarbeitung generell möglich ist und die dafür benötigten Systemparameter in den empfohlenen Betriebsbereichen der jeweiligen Systemkomponenten liegen. Allerdings zeigten alle Entwicklungsrezepturen nicht die erhoffte Thermostabilität über einen längeren Zeitraum bei Verarbeitungstemperatur. Es sind weitere Optimierungen, wie z.B. der Einsatz von geeigneten Stabilisatoren, notwendig.

Ausgewählte Schmelzklebstoffrezepturen wurden hinsichtlich Rezyklierbarkeit der damit verschlossenen Verpackungen und bezüglich Lebensmittelkonformität im Vergleich zu herkömmlichen Schmelzklebstoffen getestet. Alle geprüften Schmelzklebstoffvarianten zeigten keine negativ auffallenden Effekte beim Rezyklieren. Das Migrationsverhalten in verschiedene Lebensmittelsimulanzen (z.B. Isooctan und Tenax®) für ausgewählte Schmelzklebstoffentwicklungen wurde mittels non-target-GC/MS-Screening-Analyse untersucht. Es wurde bei allen geprüften Schmelzklebstoffen kein Übergang bedenklicher Substanzen in kritischen Mengen auf das Simulanz Tenax® festgestellt. In den Chromatogrammen der Schmelzklebstoffformulierungen mit Anteilen an Stärkeester bzw. Stärkemischester wurden noch geringe Mengen an Buttersäure gefunden. Diese kann zu starker sensorischer Beeinträchtigung des Endproduktes führen. Für einige in den Schmelzklebstoffen gefundene Substanzen ist eine Prüfung der Migration auf verpackte Lebensmittel empfehlenswert.

Weiterer Projektgegenstand war die gesamtheitliche Wirtschaftlichkeitsbetrachtung von Schmelzklebstoffvorzugsvarianten. Es wurden Kosten für Personal, Material, und Energie für alle Prozesse, die zur Herstellung eines stärkebasierten Schmelzklebstoffes notwendig werden können, wie Extrusion (Reaktiv- und Mischextrusion) und nachfolgende Prozesse zur Aufreinigung, kalkuliert. Aus dieser Betrachtung ging hervor, dass die Materialkosten die Gesamtproduktionskosten dominieren. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die Energiekosten

seitens Extrusionstechnologie vergleichsweise gering sind und dieses Verfahren prinzipiell für eine kontinuierliche und zeitlich effektive Herstellung von Schmelzklebstoffen geeignet ist.

Der Fokus der Arbeiten am IPF lag in der Herstellung kolloidaler Verstärkerfüllstoffe und in der Schmelzklebstoffentwicklung. Ziel der Zugabe von Verstärkerfüllstoff zur Schmelzklebstoffformulierung sollte sein, den Abbindemechanismus durch Kristallisationskeimbildung zu beschleunigen und die Festigkeit des Schmelzklebstoffes durch Bildung eines kohäsiven Netzwerkes zu erhöhen. Weiterhin werden Synergieeffekte zwischen Füllstoff und Biopolymer erwartet, die u.a. zu einer Erhöhung der thermischen Stabilität führen können. Zur Erzeugung von Verstärkerfüllstoffen wurden zunächst Nanostärkepartikel aus Kartoffel-, Mais- und Weizenstärke hergestellt, indem deren aufgekochte Lösungen bzw. Dispersionen durch tropfenweise Zugabe von Ethanol ausgefällt und getrocknet wurden. Bei der Synthese zu Nanostärkepartikel wurden mit der Weizenstärke die kleinsten Partikel mit Partikelgrößen von 17-30nm gewonnen. Es kamen mehrere Verfahren zur anschließenden Herstellung von Verstärkerfüllstoffen zum Einsatz. Die aus Weizenstärke erzeugten Nanostärkepartikel wurden mit Chitosan ummantelt. Eine weitere Gruppe an Verstärkerfüllstoffen wurde mit Mischungen aus Kaolin/ Weizenstärke, Kaolin/ Pektin und Kaolin/ Chitosan erhalten und ihr Einsatz in Schmelzklebstoffen anhand von Zugschertests bewertet. Der Schmelzklebstoff mit Verstärkerfüllstoff, bestehend aus 50% Kaolin mit in Wasser dispergiertem Chitosan, zeigte höhere Bruchspannungswerte als ohne Füllstoff.

Wesentliche Schmelzklebstoffversuche wurden im kleinteiligen Maßstab im Batch-Reaktor durchgeführt. Dabei kamen hochsubstituierte Stärkeester bzw. -mischester aus den Entwicklungen der PTS, PBAT-basiertes Polymer und thermoplastisches Stärkeblend als Basiskomponenten zum Einsatz. Weitere Abmischungen mit Kolophonium, Kolophoniumderivaten, Wachsen, Ölen und Weichmachern wurden getestet und charakterisiert. Es erfolgten Vorversuche zum Schmelzverhalten an einer Kolbenspinnanlage, bevor ausgewählte Schmelzklebstoffvarianten im Extruder erzeugt wurden. Verglichen mit Standard-Schmelzklebstoffen zeigte das PBAT-basierte Polymer als alleinige Basiskomponente bzw. in Kombination mit den Entwicklungsprodukten Stärkeester bzw. -mischester und dem Zusatz von Kolophoniumderivat die besten Klebkraftergebnisse.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

Das Forschungsvorhaben IGF 21788 BR der Forschungsvereinigung PTS wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) gefördert. Hierfür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Unser Dank gilt außerdem dem projektbegleitenden Ausschuss aus der Industrie für die Unterstützung der Arbeiten.

2 Abkürzungsverzeichnis

2.1 Chemische Formeln/ Abkürzungen

Ac	Acetyl-
Ac ₂ O, AcA	Essigsäureanhydrid
Al	Aluminium
(Al ₄ [(OH) ₈ /Si ₄ O ₁₀])	Kaolin
ATBC	Tributyl-O-acetylcitrate
Bt	Butyryl-
Bt ₂ O, BtA	Buttersäureanhydrid
C	Kohlenstoff
cat	Katalysator
Ch	Chitosan
Ch-Kwasser	Chitosan-Kaolin-Wassermischung
CH	Methingruppe
CH ₂	Methylengruppe
(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Stärke
COO	Carboxygruppe
DBU	Diazabicycloundecen
DCM	Dichlormethan
EVA	Ethylen-Vinylacetat-Copolymer
ex	Extrakt
H	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
H ₂ SO ₄ , SA	Schwefelsäure
HCl	Salzsäure
HW	Hartwachs
K, KP	Kolophonium (Pulver)
KE	Kolophoniumester
KEg	Kolophoniumesterglycerol
KeF	Methylester-Kolophonium-Flüssigharz
KeP, KPKP	Kolophonium-Pentaharzester
KS	Klebstoff
PBAT	Polybutylene adipate terephthalate
MB	PBAT-basiertes Polymer
NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat
NaOH	Natriumhydroxid
NH	Aminogruppe
O	Sauerstoff
OH	Hydroxygruppe
PBAT	Polybutyrat-Adipate-Terephthalat
PDADMAC	Polydiallyldimethylammoniumchlorid
PEG	Polyethylenglycol
PES-Na	Polyethersulfon-Natrium
PMMA	Polymethylmethacrylat
Pr ₂ O	Propionsäureanhydrid
R	Türkisch Rotöl
St	Stärke
StAcBt	Stärkeacetobutytrat
StBt	Stärkebutyrat
THF	Tetrahydrofuran
TPS	Thermoplastische Stärke

TPSB	Thermoplastischer Stärkeblend
W	Wachs
WS	Weizenstärke
X20K	Wachs
X50G	Wachs

2.2 Sonstige Begriffe

A	Ausbeute
ATR-FTIR	Abgeschwächte Totalreflexion-Infrarotspektroskopie
AC	Visuelle Prüfung
AF	Visuelle Verunreinigung
BET	Analyseverfahren zur Größenbestimmung der Oberfläche
BIGL	Reihe der Stärkeester bzw. -mischeester
BioGlyk	Schmelzklebstoffentwicklungen
CEPI	Coalition for Epidemic Preparedness Innovations
CR	Grobrejekt
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DCS	Gelöste und Kolloidale Stoffe
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DRM	Drehmoment
DRZ	Drehzahl
DS	Substitutionsgrad
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
ECH	European Chemicals Agency
FR	Feinrejekt
FNR	Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V.
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GPC	Gaspermeationschromatographie
HM	Hotmelt
IEP	Isoelektrischer Punkt
IGF	Industrielle Gemeinschaftsforschung
IPF	Leibniz Institut für Polymerforschung
IR	Infrarotspektroskopie
KMU	Klein- und Mittelständige Unternehmen
LV	Linear Viscoelastic Region
m	Masse
MSA	Makrosticky-Fläche
NIST	Spektrendatenbank
PbA	Projekt begleitender Ausschuss
PTS	Papiertechnische Stiftung
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SEI	spezifischer Energieeintrag
T	Temperatur
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA, μ TGA	Thermogravimetrische Analyse
TIC	Berechnungsmodus
V	Volumen
WKM	Wellpappenklebstoffmaschine
WSA	Nassfestmittel

3 Schmelzklebstoffe für Kartonverpackungen

Schmelzklebstoffe sind nach DIN EN 9231 definiert als thermisch aufschmelzbare Klebstoffsysteme, die durch Abkühlung Kohäsion (innere Festigkeit) entwickeln. Sie sind zu 100% Feststoff und frei von Lösungsmitteln. Man unterscheidet zwischen nicht reaktiven Schmelzklebstoffen, die durch ihre thermoplastische Eigenschaft physikalisch abbinden und reaktiven Schmelzklebstoffen, die während oder nach der Abkühlung chemischen Vernetzungsreaktionen unterworfen sind. Dieses Forschungsvorhaben fokussierte sich auf thermoplastische (d.h. nicht reaktive) Schmelzklebstoffe. Für die Entfaltung von Klebkraft zwischen den Fügeteilen ist sowohl eine gute Benetzung der Fügeteiloberflächen (Adhäsion) als auch die Ausbildung der inneren Festigkeit des Klebstoffes beim Erstarren (Kohäsion) wichtig. Um diese Kräfte realisieren zu können, besteht ein Schmelzklebstoff aus einem Verbund von mehreren Komponenten. Schmelzklebstoffe werden aus drei Grundkomponenten, dem Basispolymer, Harzen und Wachsen formuliert. [1], [2], [3] Zusätzlich sorgen angepasste Stabilisatoren dafür, dass der Schmelzklebstoff bei hohen Temperaturen nicht vercrackt, d.h. sich nicht zersetzt. Weitere Zusätze, die ebenfalls dem jeweiligen Mehrkomponentensystem angepasst werden müssen, sind Füllstoffe und Nukleierungsmittel. Füllstoffe sind nicht nur preiswert und verantwortlich für die Farbgebung, sie können auch maßgeblich die Rheologie und Struktur der Klebstoffe beeinflussen und festigkeitssteigernd wirken. Nukleierungsmittel sind unlösliche anorganische Komponenten, wie Metalloxide, Metallsalze, Silikate oder Bornitrid mit Teilchengrößen von ca. 3 µm. Durch Zugabe zum Polymer verkürzen sie den Abbindeprozess, indem sie als Keimbildner den Kristallisationsvorgang des Klebstoffes beschleunigen. [1, 2] Biobasierte Alternativen für die beiden Grundkomponenten Harz und Wachs sind mit Baumharzen bzw. Baumharzderivaten und pflanzlichen Wachsen, wie z. B. aus Zuckerrohr, vorhanden. Mit einer Abmischung dieser biobasierten Grundkomponenten mit dem synthetischen Copolymer Ethylvinylacetat (EVA) könnte man einen biogenen Anteil von 50 % erreichen. Bei Verwendung weiterer biobasierter Zusätze kann man den biobasierten Anteil bei physikalisch abbindenden Schmelzklebstoffen auf maximal 80 % erhöhen. Hierbei bleibt das Basispolymer jedoch synthetisch. [4]

4 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

In Deutschland werden jährlich 1,5 Mio. t Kleb-, Dicht- und zementäre Bauklebstoffe produziert und damit 3,7 Mrd. € Umsatz generiert. Ein wichtiges Segment in der überwiegend mittelständisch aufgestellten Klebstoffindustrie nehmen dabei Schmelzklebstoffe, oder auch Hotmelts genannt, ein. Ihr Produktionswachstum im Jahr 2018 betrug gegenüber 2010 22 %. [5] Schmelzklebstoffe haben aufgrund ihrer Vielseitigkeit und guten Verarbeitbarkeit ein breites Anwendungsspektrum. Jede dieser Anwendungen besitzt ein spezielles Anforderungsprofil, so dass bei Schmelzklebstoffen in keinem Fall von universellen Rohstoffen oder Rezepturen ausgegangen werden kann. Schmelzklebstoffe im Bereich der Kartonverpackungen nehmen dabei den größten Anteil ein. Aufgrund der sehr guten Eigenschaften und des konkurrenzlosen Preis-Leistungsverhältnisses werden konventionelle Schmelzklebstoffe derzeit nahezu ausschließlich aus petrochemischen Grundkomponenten hergestellt. Der Klimawandel macht ein Umdenken sowohl in der Industrie und in der Politik als auch beim Verbraucher unumgänglich. Dies ist in der „nationalen Bioökonomiestrategie“ der Bundesregierung manifestiert. Die chemische Industrie ist bei der Produktion organischer Verbindungen auf kohlenstoffhaltige Rohstoffquellen angewiesen. Nachwachsende Rohstoffe bilden die einzige erneuerbare Kohlenstoffquelle und sind damit Schlüsselfeedstock. Sie können durch Substitution fossiler Rohstoffe zur Minderung von CO₂-Emissionen beitragen sowie die Effizienz von Recyclingkreisläufen verbessern (Renewable Carbon Konzept). [6] Weiterhin haben ein verändertes Verbraucherverhalten mit durch steigendem Umweltbewusstsein und der Ruf nach nachhaltig erzeugten Produkten dazu geführt, dass nachwachsende Rohstoffe stärker in den

Fokus der Verbraucher gerückt sind. [7, 8, 9] Jüngere Forschungsarbeiten aus dem FNR-Förderschwerpunkt „Klebstoffe und Bindemittel“ konnten zeigen, dass durch Nutzung und Modifizierung von nachwachsenden Hauptkomponenten physikalisch abbindende Schmelzklebstoffe entwickelt werden können, die in fast allen wichtigen Parametern konkurrenzfähig zum konventionellen synthetischen Schmelzklebern sind. [10, 11] Gegenüber Schmelzklebstoffen auf Basis von Biopolyestern (z.B. Jowatherm GROW, Patent DE102013004909) zeichnen sich besonders polysaccharidbasierte Klebstoffe durch eine kostengünstige Rohstoffbasis, ihren noch höheren biobasierten Anteil und eine vergleichbare Rezyklierbarkeit aus. [11] Ein Hinderungsgrund für eine schnelle Markteinführung ist jedoch noch immer die über mehrere Stunden bei Verarbeitungstemperatur unzureichende Thermostabilität des Schmelzklebstoffes. Ein Schmelzklebstoff gilt als thermostabil, wenn sich dessen Viskosität bei einer Lagerungsdauer bis zu 12h und bei Verarbeitungstemperaturen von 140 °C-170 °C nicht über 35 % zum Ausgangszustand verändert. [12] Durch unzureichende Thermostabilität wird die Performance reduziert, andererseits aber die Prozesssteuerung deutlich erschwert. Begleitend tritt meist eine zunehmende Braunfärbung ein. Die Ursachen dafür werden bei Verwendung von thermoplastischen Stärkeblends als Basispolymer hauptsächlich im molekularen Abbau und in der unzureichenden Homogenisierung der thermoplastischen Stärke (TPS) im Klebstoffverbund gesehen. Besonders für Betriebe, die den Schmelzklebstoff über viele Stunden täglich in einfachen Tanksystemen konstant heizen müssen, stellt dies ein entscheidendes Problem dar.

Eine weitere biologische wichtige Hauptkomponente in jüngeren Entwicklungsrezepturen ist Kolophonium. Handelsübliches Kolophonium wird als Destillationsrückstand von natürlichen Harzen gewonnen und ist als Klebrigmacher im Klebstoffverbund verantwortlich für die Klebrigkeit und den Aufbau von Adhäsion. Es dient der Erniedrigung der Viskosität des Klebstoffverbundes. Hier konnte Kolophonium in jüngeren Entwicklungsrezepturen gute Eigenschaften erzielen. Kolophonium kann bei längerer Exposition allerdings allergische Reaktionen auslösen und erzeugt bei Erhitzung Zersetzungsprodukte mit Verdacht auf krebserzeugende Wirkung, wie Formaldehyd und Acetaldehyd. Die Verwendung eines Kolophonium basierten Schmelzklebstoffes bedingt somit in jedem Fall gesonderte Gesundheits- und Arbeitsschutzmaßnahmen sowie Absaugsysteme, die besonders für KMU spürbare Investitionskosten verursachen.

Ein weiterer Aspekt, der bei der Verklebung von Lebensmittelbedarfsgegenständen eine wichtige Rolle spielt, ist die Vermeidung unerwünschter Inhaltsstoffe in Lebensmittelverpackungen. Neben den eingesetzten Roh- und Hilfsstoffen der Papierfabrikation können auch durch die Verklebung Substanzen in das finale Verpackungsprodukt eingebracht werden, die zur Migration in das Lebensmittel neigen. Diese Tatsache sollte unbedingt schon bei der Rezepturentwicklung eines biobasierten Schmelzklebers Berücksichtigung finden.

Aus den dargestellten Problemstellungen ergibt sich also die Notwendigkeit, einen thermostabilen Schmelzklebstoff auf der Basis nachwachsender Rohstoffe für Papier- und Kartonverpackungen für den Lebensmittelbereich zu entwickeln. Dabei muss die funktionierende Rezeptur gleichzeitig so gestaltet sein, dass Arbeitssicherheitsanforderungen, Produktsicherheit und Umweltverträglichkeit kosteneffizient erfüllt werden können.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde das Projekt von einem entlang der Prozesskette besetzten projektbegleitenden Ausschuss, beginnend von den Rohstofflieferanten über die Klebstoff- und Klebesystemhersteller bis hin zum Endanwender unterstützt.

5 Zielstellung und Lösungsweg

Das Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens bestand darin, die für die industrielle Anwendbarkeit von stärkebasierten Schmelzklebstoffen notwendige Thermostabilität sicherzustellen. Hierzu war vorgesehen, eine neuartige Rezeptierung zu untersuchen, welche Stärkederivate als Basispolymere und nanoskalige Stärkepartikel als zusätzliche Verstärkungskomponente enthalten. Ergänzt wird der Ansatz um eine effiziente Form der Prozesstechnik durch Extrusion. Durch den Ersatz der petrochemischen Basis Komponente durch biobasierte Stärkederivate wird der Anspruch erhoben, den biobasierten Anteil der Schmelzklebstoff-Rezeptur deutlich zu erhöhen. Die mit biobasiertem Schmelzklebstoff verschlossenen Verpackungen sollen vollständig recyclebar und für die Verpackung von Lebensmitteln geeignet sein.

Das Forschungsvorhaben umfasste insgesamt 11 Arbeitspakete, die durch die beiden Forschungsinstitute IPF und PTS in enger Zusammenarbeit durchgeführt wurden. (Abbildung 1)

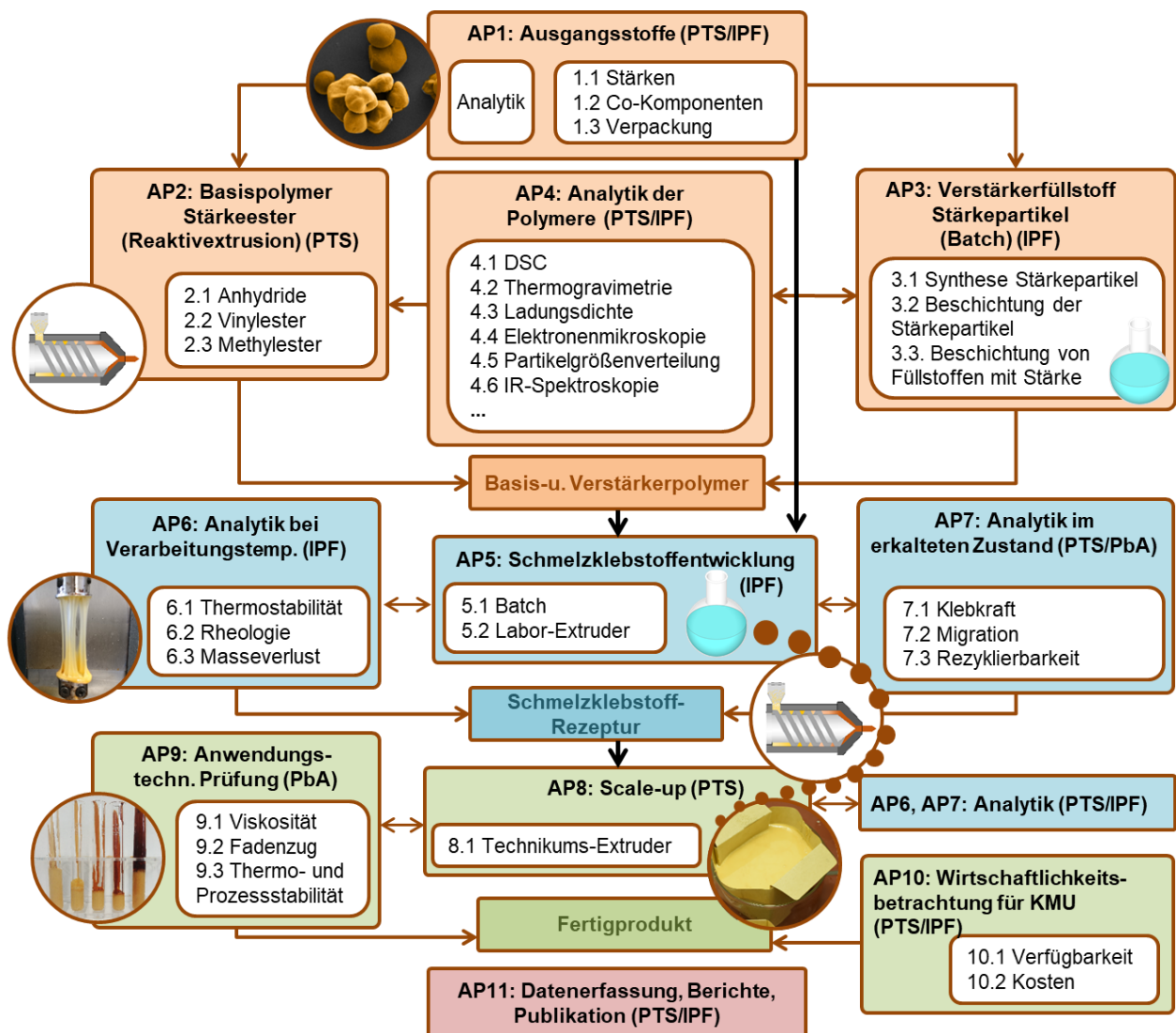


Abbildung 1: Schema der Projektarbeitspakete

6 Methoden

6.1 Charakterisierung der Ausgangs- und Verstärkerfüllstoffe

6.1.1 Partikelgrößenverteilung

Dynamische Licht Streuung

Um die Partikelgrößenverteilung der Proben zu bestimmen, wurde ein Zetasizer ZS-Gerät der Malvern Panalytical GmbH (Kassel, Deutschland) verwendet. Etwa 1 mL der verschiedenen Überstände der PEC-Suspensionen wurde in eine DLS-Küvette gefüllt und gemessen.

Bildanalyse

Um die Partikelgröße im μm Bereich zu bestimmen wurde ein „High Energy“-Verfahren verwendet, wo der SDU auf eine Glasplatte des Morphologie G3-ID Geräts Malvern Panalytical GmbH (Kassel, Deutschland) gesprüht wurde. Zur Sicherstellung der Reproduzierbarkeit wurden die Messungen mindestens zweimal durchgeführt.

6.1.2 REM-Aufnahmen

Die Morphologie der Proben wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop Ultra plus (REM) der Carl Zeiss Microscopy GmbH (Oberkochen, Deutschland) untersucht. Die Proben wurden mit einem doppelseitig klebenden Kohlenstoffband auf eine Aluminium-Stiftprobenschale geklebt. Anschließend wurde Stickstoff (N_2) eingeleitet, um nur eine dünne Schicht von Partikeln zu erhalten. Die Proben wurden mit einem von Leica Microsystems (Wetzlar, Deutschland) erworbenen Sputter Coater SCD050 mit 3 nm Platin beschichtet. Dann wurden die Experimente mit einer Beschleunigungsspannung von 3 keV durchgeführt.

6.1.3 Strömungspotenzial

Um die Oberflächenladung der Biopolymere in Abhängigkeit vom pH-Wert zu bestimmen, wurden Strömungspotenzialkurven gegen den pH-Wert gemessen. Zusätzlich wurden die Nanostärkeproben analysiert. Die Proben wurden mithilfe des Partikelladungsdetektors MÜTEK PCD-04 der Firma BTG Instruments GmbH charakterisiert, indem sie durch Titration vom Ausgangs-pH auf pH 3 und 9 eingestellt wurden. Es wurden 0,1 g des Biopolymers (Stärke, Pektin, Chitosan) in 15 mL ultrapures Wasser suspendiert. Die Titration der Proben erfolgte mit einer 0,1 mol/L NaOH- oder 0,1 mol/L HCl-Lösung, je nach gewünschtem pH-Bereich.

6.1.4 Ladungsdichte

Der Partikelladungsdetektor MÜTEK PCD-04 von BTG Instruments GmbH (Wessling, Deutschland) wurde zur Bestimmung der Ladungsdichte verwendet. Dazu wurden 10 mL ultrapures Wasser mit 0,1 g der Füllstoffe gemischt. Anschließend wurden die Proben mit einer 0,001 mol/L Lösung von Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC) oder Polyethylensulfonat (PES-Na) bis zum Punkt der Null-Ladung titriert.

6.1.5 Feuchtegehalt

Ein Halogen-Feuchtigkeitsmessgerät HX204 von Mettler Toledo (Gießen, Deutschland) kam zum Einsatz, um den Feuchtigkeitsgehalt der Biopolymere bei 110 °C zu bestimmen. Die gewonnenen Daten wurden bei der Planung der Herstellung von Klebstoffen im Extruder berücksichtigt.

6.1.6 TGA

Die Messungen am IPF wurden mit einem Mettler Toledo 1 Star System aus Gießen in Deutschland durchgeführt (TGA). Etwa 3 mg bis 9 mg jeder Probe wurden in einen Platintiegel gegeben und in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 1000 °C analysiert. Die Messungen wurden mit Durchflussraten von 40 mL/min und Heizraten von 10 °C/min in Luft- und N₂-Atmosphäre durchgeführt.

6.1.7 IR-Spektroskopie

Zur Bestimmung der funktionellen Gruppen der reinen sowie der modifizierten Biopolymere wurde am IPF ATR-FTIR mit einem Tensor 27, ausgestattet mit einem Platinum-ATR-Modul der Bruker Corporation (Billerica, MA, USA), verwendet. Die Analyse der Proben wurde im trockenen Zustand mit einer Auflösung von 2 cm⁻¹ und 100 Scans durchgeführt.

6.2 Charakterisierung der Basispolymere

6.2.1 Reinigung und Trocknung der Extrudate

Beim Verlassen des Extruders wurden die Rohextrudate sofort in einer 2,5 gew.-%igen Natriumbicarbonatlösung gequenchet. Dadurch wurde sichergestellt, dass alle Säuren und Anhydride in ihre jeweiligen Natriumsalze umgewandelt und die Veresterungsreaktionen sofort gestoppt wurden. Die gequenchten Rohextrudate wurden schrittweise mit deionisiertem Wasser gewaschen, um Nebenprodukte und Salze zu entfernen. Durch schonende Trocknung der Stärkeester bei 45 °C im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz und anschließender Konditionierung unter Normklima-Bedingungen wurden Stärkeester mit bestimmten Feuchtegehalten gewonnen. Die Trockenmassegehalte aller Stärkeester wurden nach der internationalen Norm ISO 638:2008(E) bestimmt.

6.2.2 Soxhlet-Extraktion

Zur Extraktion löslicher Inhaltsstoffe (hoch substituierte Stärkederivate) von unlöslichen Inhaltsstoffen (niedrig substituierte Stärkederivate) wurde das Soxhlet-Verfahren angewendet. Die gereinigten Extrudatproben (BIGL) wurden mit dem Lösungsmittel Dichlormethan (DCM) versetzt und über einen Soxhlet-Aufsatz jeweils 6h bei 70 °C extrahiert (siehe *Abbildung 2*). Aus der Soxhlet-Extraktion konnten Rückschlüsse zum Substitutionsgrad und zur Effektivität der Reaktivextrusion getroffen werden.

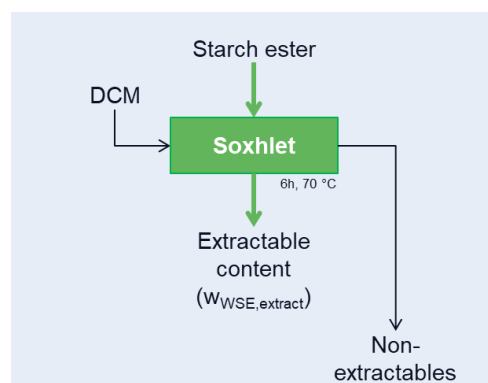


Abbildung 2: Verfahrensfliessbild der Soxhlet-Extraktion der gereinigten Stärkeester

6.2.3 IR-Spektroskopie

Zur semi-quantitativen Bestimmung des Substitutionsgrades der Stärkeester an der PTS wurden FT-IR-spektroskopische Messungen als Dreifachbestimmungen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein Tensor 27 FT-IR-Spektrometer (Bruker Optik, Ettlingen, Deutschland) verwendet, das als abgeschwächte Totalreflexionsmessung (ATR-FT-IR) mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ arbeitet. Die aufgenommenen Spektren wurden mit der OPUS-Software (Bruker) nach einem vordefinierten Algorithmus ausgewertet. Zunächst wurde eine Basislinienkorrektur nach der konkaven Gummibandmethode durchgeführt (64 Punkte, 10 Iterationen). Anschließend wurde eine Min-Max-Normalisierung auf die IR-Banden der Stärkerückgratschwingungen bei 1025 cm⁻¹ im Spektralbereich von 4000 bis 600 cm⁻¹ durchgeführt. Nach der Bearbeitung der Spektren wurden die entsprechenden arithmetischen Mittelwerte berechnet. Die Auswertung der Spektren (siehe *Abbildung 3*) erfolgte anhand der IR-Signale der Rückgrat-Strukturschwingungen (I_{backbone}) und der Carbonyl-Streckschwingung der Estergruppe ($I_{\text{C=O}}$) bei 1730 cm⁻¹, aus denen mit Hilfe der *Gleichung 1* die spezifischen Intensitätsverhältnisse bestimmt wurden.

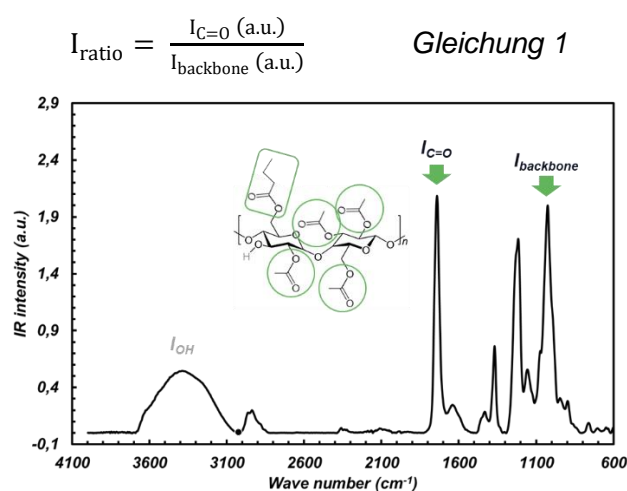


Abbildung 3: IR-Spektrum eines Stärkeesters

6.2.4 DSC und μ TGA

Zur Beurteilung des Schmelzverhaltens und der Thermostabilität wurden in der PTS die Stärkeesterproben mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Thermogravimetrischer Analyse (μ TGA) charakterisiert. Dazu standen die Geräte DSC1 STAR System und TGA/DSC3+ STAR System von Mettler Toledo zur Verfügung.

Die DSC-Messungen wurden unter oxidativen Bedingungen an Umgebungsluft durchgeführt. Es wurde ein definiertes Temperaturprogramm verwendet, das aus mehreren Heiz- und Kühlzyklen bestand. Die Anfangstemperatur wurde auf $T = -50 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt und mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Anschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von -10 K/min wieder auf $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ gesenkt. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt, wobei nur die DSC-Kurven des zweiten und dritten Zyklus für die Auswertungen verwendet wurden.

Zur Beurteilung des Masseverlusts der einzelnen Stärkeester- bzw. Schmelzklebstoffproben wurde ein definierter Temperatur-Zyklus benutzt. Das Temperaturprofil begann bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und stieg kontinuierlich mit einer Rate von 10 K/min an, bis eine bestimmte Verarbeitungstemperatur erreicht war (z.B. $180 \text{ }^\circ\text{C}$). Diese Temperatur wurde für 8h gehalten. Danach wurde mit gleicher Heizrate die Temperatur auf $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Die Experimente wurden unter oxidativen Bedingungen durchgeführt. Zur Auswertung der TGA-Kurven wurde der Masseverlust berechnet, der sich während der 8h bei Verarbeitungstemperatur einstellte.

6.2.5 Molmassenbestimmung der Stärkederivate

Die Molmassenbestimmung ausgewählter Stärkeester wurde durch einen Stärkehersteller aus dem projektbegleitenden Ausschuss durchgeführt. Die Molmassenverteilungen der unterschiedlichen Stärkeester bzw. -mischeester (BIGL) wurden mittels GPC in Tetrahydrofuran (THF) bestimmt. Folgende Parameter wurden für die Messung verwendet:

- Eluent: THF, Fluss 0,7 ml/min
- Säulensystem: PSS SDV Säulen
- Kalibration: Polymethylmethacrylat (PMMA), 2160- 988000 g/mol, Fit: Polynom 5. Grades

Die Kalibration ist beispielhaft für alle Messungen in der folgenden *Abbildung 4* dargestellt.

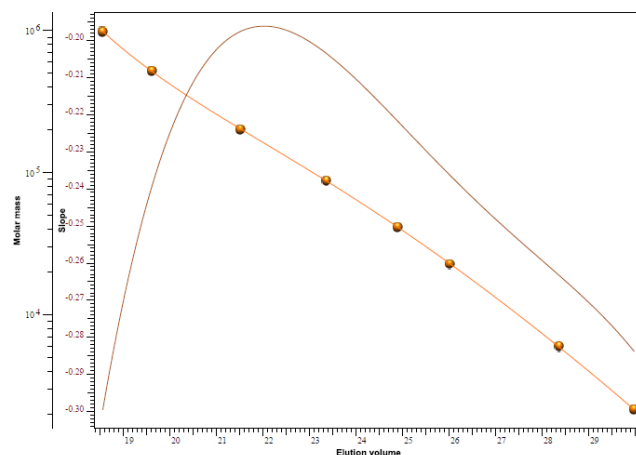


Abbildung 4: Kalibrationskurve Polymethylmethacrylat-Standard

6.2.6 Rheologie

Zur Charakterisierung der entwickelten Basispolymere und verschiedener Schmelzklebstoffformulierungen wurde das Rheometer MCR 302 von Anton Paar mit Platte-Platte-System verwendet. Die Platte hat einen Durchmesser von 25 mm. Der jeweils eingestellte Mess-Spalt betrug 0,5 mm. Vor den eigentlichen Messungen wurde für jede Probe der Amplitudensweep in Abhängigkeit von der Scherdeformation bestimmt, um sicher zu gehen, dass sich das Material während der Messungen im LVR-Bereich (Linear Viscoelastic Region) befindet. Es wurden Oszillations- und Rotationsmessungen durchgeführt.

6.2.7 Versuche an der Kolbenspinnanlage

Die Kolbenschmelzspinnanlage, eine Eigenkonstruktion des Leibniz-Instituts für Polymerforschung e.V. (Dresden, Deutschland), wurde zur Prüfung der Thermoplastizität von Proben in kleinen Mengen vor Beginn der Extruderversuche verwendet. Das Gerät verfügt über einen Zylinder mit einem Durchmesser von 10 mm und eignet sich für Proben von etwa 10 g. Die Probe wurde in den auf eine spezifische, der Schmelztemperatur der Probe entsprechende Temperatur vorgeheizten Zylinder gefüllt und geschmolzen. Durch den Vortrieb des Kolbens wird die Schmelze aus einer Düsenöffnung (Durchmesser von 1,5 mm) gefördert. Dabei entsteht ein Druck von ca. 4 MPa. Nachdem die Schmelze abgekühlt und erstarrt ist, wird das entstandene Filament mit variierenden Geschwindigkeiten aufgewickelt.

6.3 Charakterisierung der Schmelzklebstoffformulierungen

6.3.1 Mischungsversuche am Doppelschneckenextruder

Für die Herstellung der Klebstoffrezepturen wurde ein Doppelschneckenextruder mit einem Schneckendesign, das vier Knetzonen und ein Rückführelement umfasst, verwendet. Der Massedurchsatz der Spinnpumpe wurde konstant bei 120 g/h gehalten, mit einer Drehzahl von ca. 100 rpm. Für die verschiedenen Heizzonen im Extruder wurde eine Temperatur von 60 °C bis 160 °C, je nach verwendetem Material, eingestellt. Der Massedruck lag bei 0 MPa. Das Filament wurde durch eine Düse mit einem Durchmesser von 1,5 mm gezogen.

6.3.2 Klebkraftprüfung durch Bruchspannungsmessungen

Die Verpackungskartons wurden mit doppelseitigem Klebeband auf Aluminiumplatten geklebt, um zu verhindern, dass die Kartons zerreißen. Die Zug- und Scherprüfungen wurden mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min mit dem Gerät ZWICK UPM (Ulm, Deutschland) durchgeführt. Jeweils fünf Proben wurden gemäß DIN EN 1465 für diesen Test vorbereitet.

6.3.3 Klebkraftprüfung an der WKM

In der *Abbildung 5* ist das für die Klebkraftprüfung von Klebstoffen verwendete WKM-Gerät fotografisch dargestellt. Das zu verklebende Substrat wurde in Streifen zugeschnitten und für mindestens 24 h im Exsikkator konditioniert. Anschließend wurde das Leergewicht der Teststreifen ermittelt. Der Klebstoff wurde mittels Heizplatte in einer Aluminiumschale bei Temperaturen von 225 °C-270 °C aufgeschmolzen und händisch auf den unteren der beiden in der WKM fixierten Teststreifen gegeben. Es erfolgt unmittelbar danach die Verpressung der beiden Teststreifen. Nach einer definierten Anpresszeit bei definiertem Anpressdruck wurden die beiden Teststreifen voneinander getrennt. Die dafür notwendige Abreißkraft [N] wurde gemessen. Die Rückwaage der verklebten Teststreifen erfolgte ebenfalls nach 24 h-iger Konditionierung im Exsikkator. Es wurden Schmelzverhalten und erzeugtes Rissbild visuell bewertet. Folgende Messparameter wurden am WKM-Gerät eingestellt:

Backtemperatur: 25 °C
Anpresskraft: 300 N
Anpresszeit: 3000 ms
Abreißlänge Soll: 8 mm
Abreißgeschw.: 5 mm/s

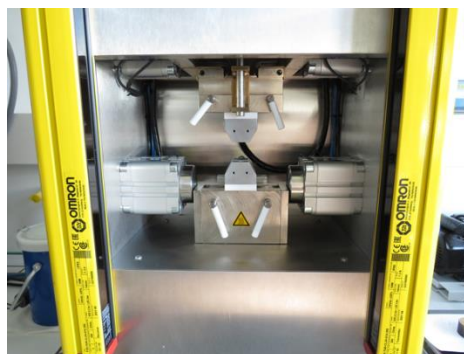


Abbildung 5: WKM-Messgerät zur Ermittlung der Klebkraft von Schmelzklebstoffen

6.3.4 Rezyklierbarkeit

Die Rezyklierbarkeit von Materialien oder Produkten, die überwiegend aus Papier und Pappe bestehen, wird mit Hilfe von Laborverfahren bestimmt, die die wichtigsten industriellen Phasen in Standard-Recyclingfabriken für Papier und Pappe nachbilden, die für das Recycling von Papier und Pappe bestimmt sind. Diese Methode definiert insbesondere die Parameter, die für die Überprüfung der Rezyklierbarkeit von Interesse sind, wie folgt:

- Leichtigkeit, mit der die Fasern mit dem Standardverfahren und der Standardausrüstung getrennt werden können.
- Die Möglichkeit, aus den zurückgewonnenen Fasern ohne nennenswerte Störung Blätter zu formen.
- Das visuelle Erscheinungsbild, wenn die Fasern zu Platten geformt sind.
- Der Anteil an grobem und feinem Ausschuss.
- Der Grad der Fragmentierung von störenden Materialien (Klebstoffe, Metalle, Kunststofffolien).

Das folgende Fließbild (*Abbildung 6*) verdeutlicht die Vorgehensweise der CEPI-Rezyklierbarkeits-Testmethode, Beta-Version 2 für Standard-Papierfabriken. Optional können noch folgende Untersuchungen zur Beurteilung der Rezyklierbarkeit herangezogen werden: Künstliche Alterung nach INGEDE-Methode 11 (3 d, 60 °C) für Probenalter < 15 d oder Proben mit Nassfestmittel (WSA) < 30 d; Makrosticky-Analyse nach ISO 15260-2; CSB-Analyse als Teil der Filtratanalyse; 20 min Zerfaserungszeit.

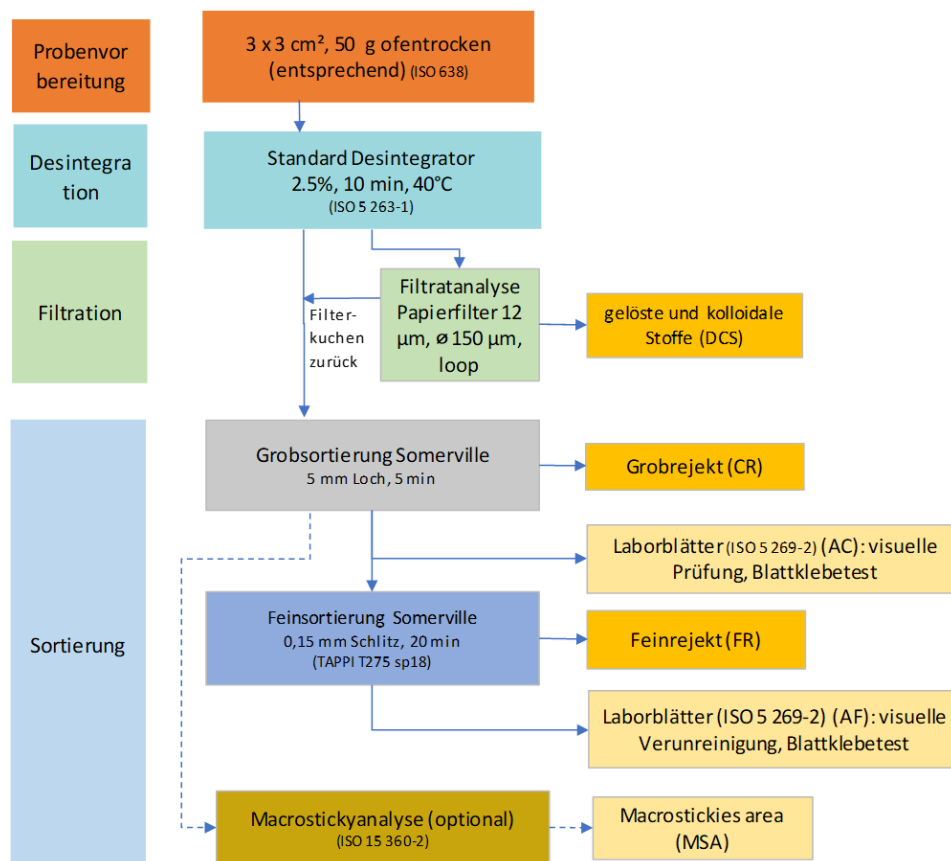


Abbildung 6: Fließbild zur Vorgehensweise der CEPI-Rezyklierbarkeitstestmethode Beta-Version 2 für Standard-Papierfabriken

Die Auswertung erfolgt anhand von vergebenen Punkten für den prozentualen Rückstand bei der Grob- und Feinsortierung, für die optisch sichtbaren Verunreinigungen im Laborblatt (Level 1-4) und für den Blattklebetest (Level 1-3). Eine Probe gilt als nicht recycelbar, wenn im Ergebnis eine Punktzahl <0 resultiert. In der *Abbildung 7* sind die einzelnen Beurteilungsschritte näher erläutert.

Total score	Standard Mill Recyclability	Score component breakdown										
		Yield		Visual Impurities			Sheet adhesion					
		Score	Description	Level	Score	Description	Level	Score	Description			
/100	0 – 100 Suitable for Standard Mill recycling	composed of	90 - 100	The method indicates that the packaging is expected not to pose any repulpability issues in the standard mill and is therefore considered Best in Class .	and	Level 1	0	Poses no visual quality issues.	and	Level 1	0	Poses no adhesion issues.
			70 - 89	The method indicates that the packaging has minor repulpability issues that could have limited impact on the recyclability in the standard mill.		Level 2	-5	Poses minor visual quality issues that can be acceptable in the mix.		Level 2	0	Poses minor adhesion issues that can be acceptable in the mix.
	50 – 69		The method indicates that the packaging has some repulpability issues that affect the process in the standard mill and should therefore not be abundant.	Level 3		-15	Poses some visual quality issues that can be acceptable in the mix for certain types of production.	Level 3		KO	Poses significant adhesion issues that can have a significant impact on the process in the standard mill	
	0 – 49		The method indicates that the packaging has significant repulpability issues that have a significant impact on the process in the standard mill and should therefore be avoided when possible.	Level 4		-30	Poses significant visual quality issues that can be problematic in the mix. Sample is at risk of receiving a KO in future revisions of the Evaluation Protocol*					
	< 0		The method indicates that the packaging has major repulpability issues which could stop the process at a standard mill and therefore are not suitable for this mill. It is recommended to evaluate this product with either Part II or III.									
	< 0 Not suitable for Standard Mill recycling. Potentially recyclable in other mill types.											

Abbildung 7: Schema zur Beurteilung der Rezyklierbarkeit

6.3.5 Migrationsuntersuchungen

Probenvorbereitung

Um die Migration von Substanzen aus dem Klebstoff im Kontakt mit trockenen Lebensmitteln zu bestimmen, wurde ein Prüfmuster direkt in die Migrationszelle gegeben. Die Migration in das Lebensmittelsimulanz Tenax® wird in Anlehnung an DIN EN 14338* mithilfe von Migrationszellen bestimmt. Folgende Migrationsbedingungen wurden vereinbart:

- Migrationsdauer: 10 d
- Migrationstemperatur: 40 °C

Die gewählten Migrationsbedingungen simulieren den Kontakt mit trockenen Lebensmitteln bei Raumtemperatur für Lagerungszeiträume von bis zu 12 Monaten.

GC/MS-Screening nach Tenax-Migration

Die Bestimmung wurde nach einer PTS-internen Methode durchgeführt. Nach Durchführung der Migration wurde das Simulanz Tenax entnommen, mit internem Standard (Tridecan) versetzt und mit 15 ml Hexan für 2 h bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Schütteln extrahiert. Der interne Standard Tridecan (C13) zur semiquantitativen Auswertung wurde zu Beginn der Extraktionszeit zugegeben. Nach quantitativer Überführung des Lösungsmittels in einen Spitzkolben und ca. fünf-zehnfacher Aufkonzentrierung am Rotationsverdampfer unter Vakuumführung erfolgte die Messung mittels GC-MS. Der aufkonzentrierte Extrakt wurde am GC-MS im TIC-Modus mit einer Screening-Methode gemessen. Die gefundenen Signale wurden anhand der NIST-Spektrendatenbank ausgewertet und den angegebenen Substanzen zugeordnet. Das gleiche Verfahren wurde zur Bestimmung des Blindwertes mit einem Probengefäß ohne Probe angewendet. Im Prozessleerwert konnten keine signifikanten extrahierbaren Substanzen quantifiziert werden. Durch den Vergleich der Peakflächen der extrahierten Substanzen mit denen des internen Standards kann über die bekannte Konzentration des internen Standards in der Extraktlösung für die anderen Signale eine Konzentrationsschätzung vorgenommen werden. Im Anhang I ist das erhaltene Chromatogramm sowie die tabellarische Peakzuordnung zu finden.

Headspace GC/MS Screening

Die Bestimmung wurde nach der PTS-eigenen Methode mit dem leistungsstarken HS20-GC/MS-System durchgeführt. Es wurden jeweils 1g der Probe in ein gasdichtes Fläschchen für die Headspace-Analyse eingewogen. Dabei wurde gezielt versucht, Probenstückchen mit viel Klebstoff einzuwiegen. Unter Verwendung des Inkubators des Auto-Samplers des GC-MS-Geräts wurde die Probe für eine definierte Zeit von 15 Minuten unter leichtem Schütteln auf 110 °C erhitzt. Die im Gasraum des HS-Fläschchens gebildeten flüchtigen Substanzen wurden mittels einer Probenschleife entnommen und mittels GC-MS mit einer Screening-Methode im TIC-Modus gemessen. Die Signale wurden den Substanzen durch Abgleich der Massenspektren mit der NIST-Spektraldatenbank zugeordnet. Zur besseren Vergleichbarkeit der Signale wurde die Peakfläche durch die Probeneinwaage geteilt. Der Blindwert der Methode wurde an einem leeren Vial bestimmt. Blindwertsignale wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

7 Ausgewählte Ergebnisse

Die im Bericht dargestellten Ergebnisse wurden in numerischer Reihenfolge der Arbeitspakete beschrieben. Da die Arbeitspakete nicht losgelöst voneinander bearbeitet wurden und sich größtenteils untereinander bedingen, entspricht die Ergebnisdarstellung nicht immer dem zeitlichen Projektablauf.

7.1 AP1: Auswahl und Charakterisierung der Ausgangsstoffe

Als Biopolymere wurden verschiedene Stärken, Pektine und Chitosane ausgewählt und charakterisiert.

7.1.1 Stärken

Stärke ist ein Polysaccharid mit der Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$, das aus α -D-Glucose-Einheiten besteht. Das Makromolekül zählt zu den Kohlenhydraten. Stärke ist einer der wichtigsten Inhaltsbestandteile pflanzlicher Zellen. Kartoffelstärke besteht zu etwa 82 % und Maisstärke zu etwa 71 % Stärke. Die Anteile von Amylopektin und Amylose in der Stärke variieren je nach Art und Sorte der Stärkepflanze. Markerbensenstärke gehört zur Familie der Hülsenfrüchtler. Sie enthält neben Stärke viel Protein. Für das Projekt wurden native Kartoffel-, Mais-, Wachsmais- und Weizenstärke sowie oxidierte Kartoffel- und Maisstärke und Markerbensenstärke ausgewählt und charakterisiert.

REM-Aufnahmen

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurden die Stärkeproben hinsichtlich Morphologie und makroskopischen Oberflächeneigenschaften untersucht. Die REM-Aufnahmen der Proben sind in der *Abbildung 8 und 9* dargestellt. Die native Maisstärke, native Wachsmaisstärke und die oxidierte Maisstärke zeigen eine mehr polyedrische Form, während die native Kartoffelstärke, die native Weizenstärke und die oxidierte Kartoffelstärke kugelige und ovale Formen aufweisen.

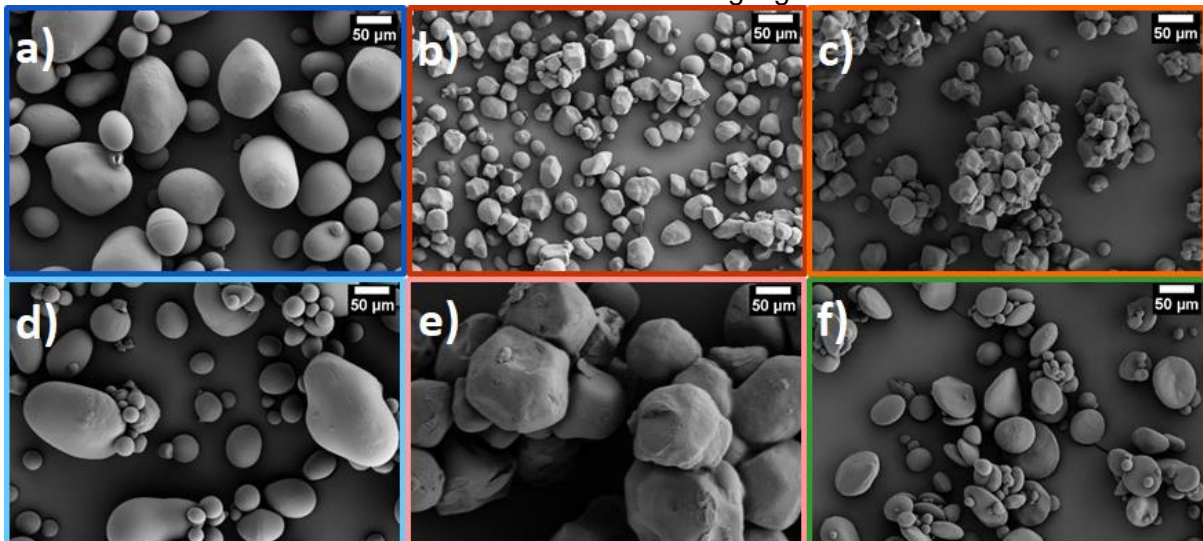


Abbildung 8: REM-Aufnahmen von a) nativer Kartoffelstärke (dunkelblau), b) nativer Maisstärke (rot), c) nativer Wachsmaisstärke (orange), d) oxidierte Kartoffelstärke (hellblau), e) oxidierte Maisstärke (rosa), f) nativer Weizenstärke (grün).

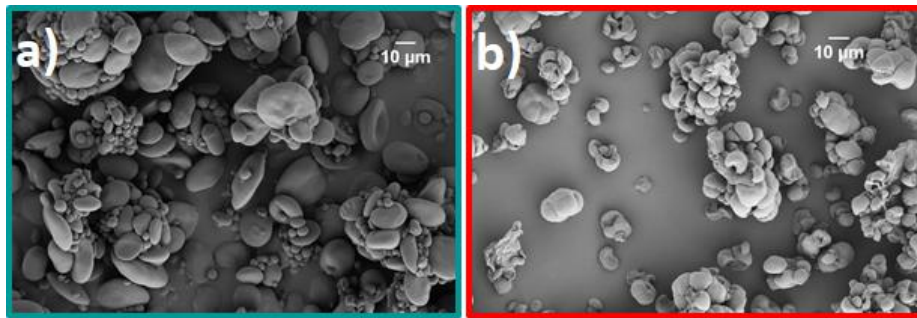


Abbildung 9: REM-Aufnahmen von a) nativer Weizenstärke (grün), b) nativer Markerbsestärke (rot).

Partikelgrößenverteilung

Mittels Laserdiffraktometrie am Mastersizer wurde die Partikelgrößenverteilung der verschiedenen Biopolymere in wässriger Dispersion gemessen.

Die Partikelgrößenverteilungskurven haben einen bimodalen Verlauf, der auf die Existenz von zwei Arten von Partikelgrößen hinweist: kleine Partikel mit einem Durchmesser zwischen 0,1 µm und 5 µm und größere zwischen 30 µm und 100 µm. Native Maisstärke und native Weizenstärke zeigen einen sehr scharfen Peak bei etwa 17 µm bzw. 22 µm. Native Wachsmaisstärke weist ebenfalls einen sehr scharfen Peak bei 11 µm auf. Native Kartoffelstärke und oxidierte Kartoffelstärke zeigen beide einen Peak bei 48 µm. Im Gegensatz dazu hat oxidierte Maisstärke eine viel breitere Teilchengrößenverteilung mit einem Maximum bei etwa 65 µm. Der bimodale Verlauf der Partikelgrößenverteilungskurven von Markerbsestärke und einer zusätzlichen nativen Weizenstärke ergibt kleine Partikel mit einem Durchmesser zwischen 2 µm und 10 µm und größere zwischen 25 µm und 200 µm. Während die native Weizenstärke einen sehr scharfen Peak bei etwa 25 µm zeigt, weist die Markerbsestärke eine viel breitere Teilchengrößenverteilung bei etwa 17 µm auf.

Strömungspotential und Ladungsdichte

Die Ladung und das Zetapotential in Abhängigkeit vom pH-Wert für die verschiedenen Stärkeproben wurde gemessen. Native Mais-, Wachsmais- und Weizenstärke sind bei pH 3 positiv geladen und zeigen einen isoelektrischen Punkt (IEP) bei pH 4,5, 4,2 bzw. 5,0. Die oxidierte Mais- und Kartoffelstärke haben keinen IEP. Der untersuchte pH-Bereich von 3 bis 9 weist eine negative Ladung auf. Ein Grund kann die erhöhte Anzahl von Carboxyl- und Hydroxylgruppen auf der oxidierten Stärke sein. Die native Kartoffelstärke weist ebenfalls eine negative Ladung im Bereich von pH 3 bis pH 9 auf. Bei einem pH-Wert von 5 weisen die oxidierten Stärkeproben eine signifikante negative Ladungsdichte von -8,51 µeq/g bzw. -27,69 µeq/g für Kartoffel- und Maisstärke auf. Während die nativen Stärken nur eine niedrige Ladung zwischen -0,29 und -0,28 µeq/g aufwiesen. Bei pH-Werten von 9 weisen alle Stärkeproben eine negative Ladung auf, wobei insbesondere die oxidierte Maisstärke und die oxidierte Kartoffelstärke die höchsten negativen Ladungsdichten zeigen. Die Strömungspotential-pH-Kurven der nativen Weizenstärke zeigt einen isoelektrischen Punkt (IEP) bei pH 5,0. Bei pH 3 ergibt sich eine positive Ladung. Die Markerbsestärke hat einen IEP bei pH 3,5. Ab pH 3,5 bis 9 weist sie eine negative Ladung auf.

Feuchtegehalt

Die Kartoffelstärke hat den höchsten Feuchtegehalt im Vergleich zu den anderen Stärken. Die native Maisstärke, Wachsmaisstärke und Weizenstärke zeigen fast gleiche Feuchtegehalte im

Bereich von 10 – 15 %. Die Markerbsenstärke hat den höheren Feuchtegehalt verglichen mit der nativen Weizenstärke.

TGA (thermogravimetrische Analyse)

Die thermogravimetrische Analyse der Stärkeproben unter Luft- und Stickstoffatmosphäre zeigt bis zu 150 °C eine physikalische Austrocknung des adsorbierten Wassers. Um 300 °C beginnt die chemische Dehydratisierung und oberhalb 500 °C finden Karbonisierungsreaktionen mit Übergang zu aromatischen Strukturen und später zu amorphem Kohlenstoff statt. Die native Weizenstärke zersetzt sich vollständig unter Luftatmosphäre bei 500 °C während die Markerbsenstärke nicht vollständig verbrannt wurde.

ATR-FTIR-Spektroskopie

Alle Stärken zeigen aufgrund unterschiedlicher Restwassermengen geringfügige Abweichungen in der Intensität des OH-bezogenen Peaks bei 3000-3680 cm⁻¹ und des Peaks bei 1643 cm⁻¹. Darüber hinaus weist die Variation des Peaks bei 930 cm⁻¹ bezogen auf die glykosidische α -1,4-Bindung auf unterschiedliche Verzweigungsgrade hin, da Peaks von glykosidischen α -1,6-Bindungen typischerweise zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Die oxidierten Stärken zeigen ähnliche Variationen in den zuvor erwähnten Peaks. Zusätzlich ist ein Peak bei 1614 cm⁻¹ sichtbar, der dem Valenz-C=O-Modus zugeschrieben wird.

7.1.2 Pektine

Am IPF wurden verschiedene Pektinproben untersucht, vgl. *Tab. 1*.

Tabelle 1: Übersicht zu den untersuchten Pektinen.

Pektin	Veresterungs- grad in %	Amidierungs- grad in %	Galakturon- säuregehalt in %	pH- Wert
P1	55	-	65	2,9
P2	7,6	-	82	4,5
P3	27	-	77	3,8
P4	36	-	79	3,0
P5	59	-	82	2,9
P6	60	-	87	3,1
P7	28	20	84	4,2
P8	36	6,9	86	3,8
P9	26	24	92	4,2
P10	33	6,8	88	3,7

Pektine werden aus den Rohstoffen Apfel und Citrus hergestellt. Amid Pektine werden hergestellt, indem das trockene Pektin in Alkohol suspendiert und mit Ammoniak behandelt wird. Eine definierte Anzahl von Methylestergruppen wird in Amidgruppen umgewandelt.

REM-Aufnahmen

Auf den REM-Bildern in der *Abbildung 10* sehen die Pektine faserig aus. Sie zeigen unregelmäßige Formen und keine glatte Oberfläche. Auf dem REM-Bild (f) zeigt das P1 zwei verschiedene Partikelgrößen: kleine Partikel und größere Partikel. Das wurde durch Laserdiffraktometriemessungen am Mastersizer bestätigt.

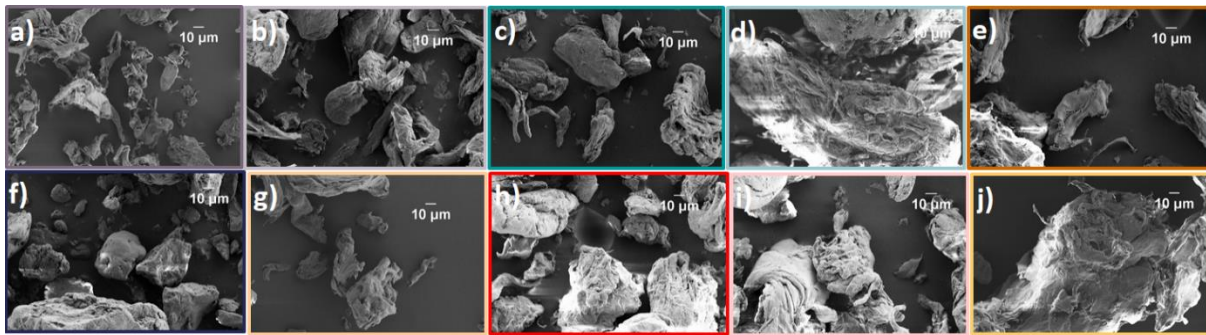


Abbildung 10: REM -Aufnahmen von a) P2, b) 3, c) P4, d) P5, e) P6, f) P1, g) P7, h) P8, i) P9, j) P10.

Partikelgrößenverteilung

P1 zeigt zwei Peaks: einen kleinen breiten Peak bei 1 µm und einen bei 100 µm. Die P2-P6 haben sehr breite Peaks bei etwa 80 µm im Vergleich zu P7-P10, die scharfe Peaks bei 200 µm zeigen.

Strömungspotential und Ladungsdichte

Alle Pektinproben zeigen gleiche negative Verläufe im Bereich von pH 3 bis 10 aufgrund des Vorhandenseins von Carboxylgruppen.

TGA (thermogravimetrische Analyse)

Alle Proben zersetzten sich vollständig unter Luftatmosphäre bei 600 °C außer P2 und P3. Somit könnten diese Proben nicht rein organisch sein.

7.1.3 Chitosane

Chitosan ist ein natürliches Produkt, das in den Schalen von Krustentieren vorkommt. Chemisch ist es ein Biopolymer, das durch die alkalische Deacetylierung von natürlichem Chitin gewonnen wird. Folgende in *Tabelle 2* dargestellten Chitosane wurden ausgewählt und charakterisiert.

Tabelle 2: Übersicht zu den untersuchten Chitosanmustern.

Chitosan	Deacetylierungsgrad in %	Viskosität in mPa
Ch P1	90	200
ChF1	90	200
ChP2	85	400
ChP3	85	4000
ChP4	85	40
ChP5	85	8000
ChP6	90	60

REM-Aufnahmen

Chitosane werden als große flache Partikel abgebildet. Wie erwartet, zeigt Chitosan größere Strukturen über 1000 µm, die auch mittels Laserdiffraktometrie am Mastersizer bestätigt wurden. Die Partikelgrößen überschritten die Messgrenzwerte des Gerätes.

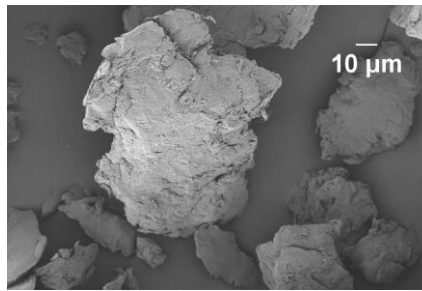


Abbildung 11: REM -Aufnahme von ChP1.

Partikelgrößenverteilung

Wie erwartet zeigt Chitosan größere Strukturen über 1000 µm, die auch mittels Laserdiffraktometrie am Mastersizer bestätigt wurden. Die Partikelgrößen überschritten die Messgrenzwerte des Gerätes.

Strömungspotential und Ladungsdichte

Aufgrund des Vorhandenseins von Aminogruppen ist Chitosan positiv geladen im Bereich von pH 3 bis 7. Ab pH 7,5 fällt Chitosan aus.

7.2 AP2: Basispolymer - Stärkeester mittels Reaktivextrusion

Ziel des Arbeitspaketes war es, mittels Reaktivextrusion hochsubstituierte Stärkeester zu synthetisieren, die herkömmliche petrol chemisch-basierte Schmelzklebstoff-Basiskomponenten möglicherweise substituieren könnten. Dieses Verfahren ermöglicht es, Synthesen im Hochkonsistenzbereich bei geringen bzw. keinen Lösemittelmengen durchzuführen. Durch die intensiven Mischwirkungen verbunden mit hohen Scherwirkungen im Extruder wird die Reaktionskinetik erhöht, was zu einer signifikanten Reduzierung der Reaktionszeit führt. Die Extrusionstechnologie vereint zahlreiche Vorteile bei der Synthese von Stärkeestern. Es ist ein kontinuierlicher Produktionsprozess realisierbar, der mit einer deutlichen Einsparung von Chemikalien (insbesondere Lösemittel) sowie effizienteren/schnelleren Reaktionsführung einhergeht.

Im Projekt erfolgten unter definierten Bedingungen die *in-situ* Synthesen der Stärkeester im gleichläufigen Doppelschneckenextruder *Process 11* (Thermo Fisher Scientific Inc.). Die Weizenstärke WS wurden mittels des gravimetrischen Mini Twin Feeders MT (Kubota Brabender Technologie GmbH) gemäß *Abbildung 12* in den Port/Block 1 gefördert. Die Zudosierung aller notwendigen (flüssigen) Reaktanten gelang mittels peristaltischer Pumpen *L/S 07522-20* (Masterflex). Nach Durchlaufen des Extruders wurden die Extrudate in Quench-Lösungen gefördert, was ein unmittelbares Stoppen der jeweiligen Reaktionen zur Folge hatte. Durch schrittweises Waschen mit destilliertem Wasser gelang die Reinigung der Produkte. Daran anschließend erfolgte die schonende Trocknung (und ggf. Aufmahlung) der modifizierten Stärken.

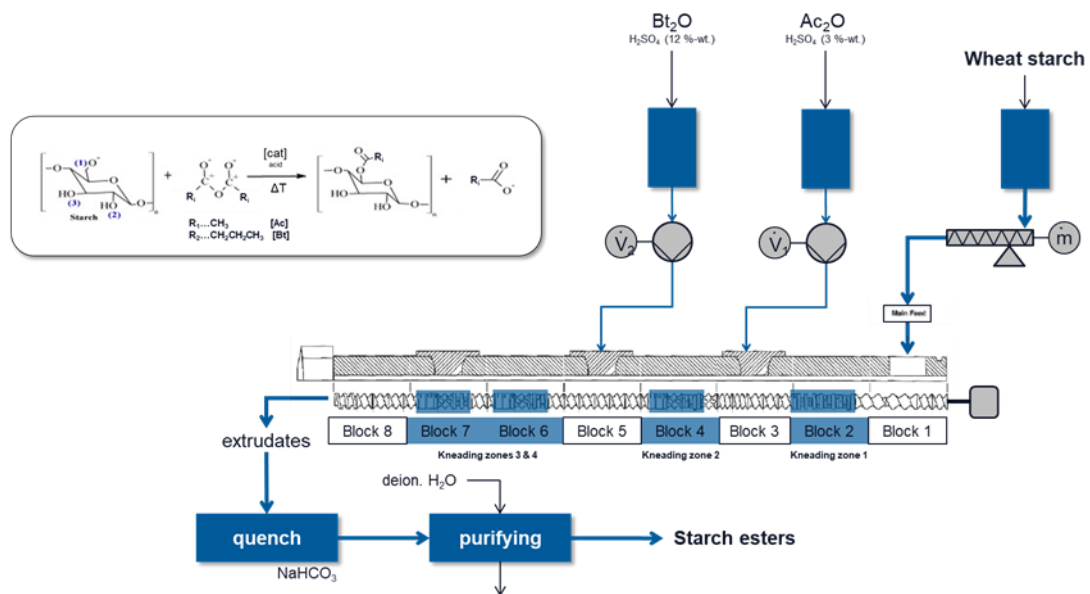


Abbildung 12: Verfahrensschema der in-situ Modifizierung von Weizenstärke WS mit Buttersäure- und Essigsäureanhydrid (Bt_2O , Ac_2O) und katalytischen Mengen an Schwefelsäure (H_2SO_4)

In Vorversuchen wurden zunächst zwei unterschiedliche Routen zur Erzeugung von hochsubstituierten Stärkeacetaten durchgeführt – die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid (Ac_2O) und katalytischen Mengen an Schwefelsäure (H_2SO_4) sowie die Umesterung mit Vinylacetat in Gegenwart von Natriumhydroxid ($NaOH$) oder Diazabicycloundecen (DBU). Im Ergebnis dieser Voruntersuchungen stellte sich heraus, dass die (klassische) Veresterung mit Ac_2O zu höchstsubstituierten Stärkeacetaten führte. Im Gegensatz dazu gelang die vollständige Umsetzung von Vinylacetat sowohl mit $NaOH$ als auch mit DBU nicht und lediglich niedrig bis mittelstark substituierte Stärkeacetate konnten gewonnen werden.

Aus diesem Grund lag der Projektfokus auf der Veresterung von kurzkettigen Carbonsäureanhydriden in Gegenwart katalytischer H_2SO_4 -Mengen. Im Projekt gelang es weiterführend hochsubstituierte Stärkepropionate und -butyrate im Doppelschneckenextruder zu synthetisieren. Darauf aufbauend wurden umfangreiche Optimierungsschritte unternommen, um einen Stärkemischester bestehend aus Acetyl- und Butyrylgruppen (vgl. *Abbildung 12*) herzustellen.

Schlussendlich kristallisierten sich zwei Weizenstärkeester heraus, die in größeren Ansätzen im Process11 produziert wurden (vgl. *Abbildung 13*), um diese dem IPF für weiterführende Untersuchungen zur Verfügung zu stellen. Bei den Produkten handelte es sich zum einen um ein hochsubstituiertes (nicht-optimiertes) Weizenstärkebutyrat ($BIGL_no_119$, 120), welches niedrigschmelzend war und eine bräunliche Farbgebung hatte. Als weiteres Produkt wurde ein Weizenstärkemischester (Stärkeacetobutyrate, $BIGL_no_118$) hergestellt, das pulverförmig war und einen Schmelzbereich vergleichbar eines herkömmlichen EVA-Basispolymers aufwies.



Abbildung 13: Mittels in-situ Reaktion im Process 11 hergestelltes Weizenstärkeacetobutyrate $BIGL_no_118$ (links) und Weizenstärkebutyrat $BIGL_no_120$ (rechts)

Die spezifischen Materialparameter der Reaktivextrusion für die in *Abbildung 13* abgebildeten Stärkeester sind in *Tabelle 3* aufgeführt. Mit den in *Anhang V* aufgeführten Formeln 1 bis 5 lassen sich die spezifischen Äquivalentverhältnisse für die Veresterungsreaktionen berechnen, die einen quantitativen Überschuss der Anhydridmengen (> 3) aufzeigen. Damit wurde sichergestellt, dass möglichst hochsubstituierte (Tri-)ester synthetisierbar waren. Aus den Äquivalenzmengenverhältnissen sind die (theoretischen) Molmassen der Weizenstärkeester gemäß Formel 6 und 7 zu 293,9 bzw. 372 g/mol für den Stärkemischester und das Stärkebutyrat ermittelbar. Unter Verwendung der Formeln 8 und 9 können mithilfe der Extrusionszeit $t_{\text{Extrusion}}$ die spezifischen (theoretischen) Weizenstärkeestermengen $m_{\text{BIGL,th}}$ errechnet werden, die konkrete Werte von 1466,0 und 5484,5 g für BIGL_no_118 bzw. 119 annehmen.

Tabelle 3: Materialparameter der Reaktivextraktion

Materialparameter	Weizenstärke- acetobutyrat (StAcBt) BIGL_no_118	Weizenstärke- butyrat (StBt) BIGL_no_119
Massenstrom m/t WS ¹ [g/min]	2,0	3,0
Volumenstrom V/t Ac ₂ O ² [ml/min]	2,97	-
Volumenstrom V/t Bt ₂ O [ml/min]	0,76 ³	11,4 ⁴
Äquivalente eq WS : Ac ₂ O : Bt ₂ O : H ₂ SO ₄	1 : 2,79 : 0,42 : 0,08	1 : 0 : 4,03 : 0,40
theoretische Molmasse M_{BIGL} [g/mol]	293,9	372,0
Extrusionszeit $t_{\text{Extrusion}}$ [min]	456	900
Theoretische Masse $m_{\text{BIGL,th}}$ [g]	1466,0	5484,5

Nach Durchlaufen des Extruders wurden die beiden Weizenstärkeester in einer Quenchflüssigkeit (3 %ige NaHCO₃-Lösung) aufgefangen, um die Veresterungsreaktionen zu stoppen. Zur Aufreinigung der Extrudate, d.h. Trennung der Stärkeester von den Beiprodukten, erfolgten anschließend stufenweise Waschgänge mit deionisiertem Wasser. Die entsprechenden Waschwassergesamtvolumina sind in *Tabelle 4* aufgeführt. Die aufgereinigten Produkte wurden schonend bei Raumtemperatur getrocknet und die synthetisierten Produktmengen $m_{\text{BIGL,th}}$ (absolut-trocken) bestimmt. Aus dem Quotienten der realen und der theoretischen Weizenstärkeestermassen sind schließlich Ausbeuten von $A_1 = 71,6$ bzw. 60,8 % bestimmbar. Die vergleichsweise geringen Ausbeutewerte können in zu sehr abgebauten Stärkefraktionen begründet liegen, die aufgrund der Extrusionsbedingungen (chemo-mechanische und thermische Beanspruchung während der Reaktivextrusion) auftraten.

Tabelle 4: Materialparameter des Aufreinigungsschrittes

Materialparameter	Weizenstärke- acetobutyrat (StAcBt) BIGL_no_118	Weizenstärke- butyrat (StBt) BIGL_no_119
Kumulatives Waschvolumen $V_{\text{Aufreinigung}}$ [L]	28	145
Reale Masse $m_{\text{BIGL,real}}$ (absolut-trocken) [g]	1049,7	3334,2

Ausbeute A_1 [%]	71,6	60,8
--------------------------------------	-------------	-------------

¹ Trockengehalt TG = 88,6 %; Molmasse M = 162 g/mol

² H₂SO₄: w = 2,8 %, M = 98,1 g/mol; Ac₂O: w = 95,2 %, M = 102,1 g/mol; Dichte = 1,10 g/ml

³ Bt₂O: w = 98 %, M = 158,2 g/mol; Dichte = 0,97 g/ml

⁴ H₂SO₄: w = 5,7 %, M = 98,1 g/mol; Bt₂O: w = 92,3 %, M = 158,2 g/mol; Dichte = 1,02 g/ml

Zur Berechnung der spezifischen Energieeinträge SEI sind die Parameter der Heiz- und Motorleistung des Extruders notwendig, die sich in Abhängigkeit der Stoffdurchsätze (vgl. *Tabelle 3*), Schneckendrehzahlen sowie Temperaturgradienten einstellen. Die entsprechenden Werte sind in *Tabelle 5* aufgeführt. Aus der Verknüpfung der Heiz- und Motorleistung mit der Extrusionszeit sowie der real-synthetisierten Stärkeestermenge ist SEI₁ gemäß Gleichung 10 (Anhang V) bestimmbar. Im Ergebnis liegt der SEI₁-Wert des Weizenstärkebutyrats knapp 50 % über dem des Mischesters. Zurückzuführen ist dies vor allem auf die erhöhten Blocktemperaturen, die notwendig waren, um die Reaktion des (im Vergleich zum Essigsäureanhydrid) reaktionsträgeren Buttersäureanhydrids im Extruder zu gewährleisten.

Tabelle 5: Extruderparameter der Reaktivextraktion

Extruderparameter	Weizenstärkeacetobutyrat (StAcBt) BIGL_no_118	Weizenstärkebutyrat (StBt) BIGL_no_119
Schneckendrehzahl n [1/min]	200	792
Temperaturgradient; Blocktemperaturen T _{Block} 2 / 3 / 4 / 5 / 6 / 7 / 8 [°C]	50 / 90 / 135 / 135 / 135 / 135 / 135	45 / 90 / 175 / 175 / 175 / 175 / 175
Heizleistung P _{Heiz} [W]	148,9	300,5
Motorleistung P _{Motor} [W]	10,6	60,1
spez. Energieeintrag SEI₁ [Wh/kg]	1154,9	1622,6

Die heterogene Reaktionsführung im Doppelschneckenextruder (Weizenmehl als Feststoff, Anhydride und Katalysator als Flüssigkeiten) kann inhomogene Reaktionsbedingungen insofern hervorrufen als dass Blockreaktionen am Weizenstärkemolekül auftreten können. Damit kann es zur Synthese hochsubstituierter Stärkeester kommen bei gleichzeitiger Erzeugung nur niedrig veresterter Stärkeanteile. Um die Fraktion der Hochsubstitute von der der Niedrigsubstitute zu trennen, erfolgten Soxhlet-Extraktionen mit Dichlormethan DCM (vgl. *Kapitel 6.2*). Gemäß *Tabelle 6* lag der Extraktanteil des Stärkemischesters mit knapp 90 % deutlich über dem des Stärkebutyrates (~ 60 %). Mit den w_{Extrakt}-Werten sind mittels Gleichungen 11 und 12 (*Anhang V*) die Ausbeuten A₂ und spezifischen Energieeintrag SEI₂ speziell für die Fraktionen der hochsubstituierten Stärkeester ermittelbar, die weiterführend für die Herstellung von Hotmelt-Formulierungen verwendet wurden.

Tabelle 6: Materialparameter der Soxhlet-Extraktion

	DCM-extrahiertes Weizenstärkeacetobutyrat (StAcBt ex) BIGL_no_118 ex	DCM-extrahiertes Weizenstärkebutyrat (StBt ex) BIGL_no_119 ex
Extraktanteil w _{Extrakt} [%]	89,7	58,9
Ausbeute A₂ [%]	64,2	35,8
spez. Energieeintrag SEI₂ [Wh/kg]	1287,7	2755,3

Durch die Optimierungsschritte konnten signifikant bessere Ausbeutewerte A₁, A₂ sowie spezifische Energieeinträge SEI₁, SEI₂ für den Stärkemischester erzielt werden als dies bei der nicht-optimierten Synthese des Stärkebutyrates der Fall war.

Der Wert von $A_2 = 64,2\%$ zeigt auf, dass knapp $\frac{2}{3}$ der eingesetzten Weizenstärke erfolgreich zu einem hochsubstituierten Mischester bestehend aus Acetyl- und Butyrylgruppen mittels Reaktivextrusionsverfahren hergestellt werden konnten. Aufgrund der Synthesebedingungen (acide Reaktionsbedingungen, Temperaturen, mechanische Scherbeanspruchung) treten jedoch auch bei optimierten Extrusionsbedingungen prozessbedingt Stärkeabbauerscheinungen (wie etwa Kettenspaltungen der 1,4- und/oder 1,6- α -Verknüpfungen) verbunden mit abgebauten Molmassen, (vgl. *Kapitel 7.4.3*) auf. Dies führt vermutlich zu einer erhöhten Wasserlöslichkeit, sodass rund $\frac{1}{3}$ des Ausgangsmaterials Weizenstärke in Lösung gehen. Weiterhin zeigt der Extraktionsanteil von rund 90 % an, dass rund 10 % der Weizenstärke nicht vollständig verestert wurden, was in erster Linie an der heterogenen Prozessführung liegt. Der spezifische Energieeintrag des Extrusionsprozesses von $SEI_2 \sim 1,3$ kWh/kg rangiert für das Produkt StAcBt ex im eher moderaten Bereich.

Im Gegensatz zum Mischester sind die erhöhten Prozesstemperaturen (vgl. *Tabelle 5*) sowie der vergleichsweise hohe Schwefelsäureanteil von 0,40 eq (vgl. *Tabelle 3*) maßgeblich für einen vermehrten Kettenabbau (vgl. *Kapitel 7.4.3*) des Stärkegerüsts verantwortlich, was sich in einer niedrigen Ausbeute $A_1 = 60,4\%$ und damit hohen Löslichkeiten (ca. $\frac{2}{3}$ der eingesetzten Weizenstärke) im Waschwasser niederschlägt. Gleichwohl die Reaktionstemperatur und Katalysatormenge erhöht wurden, deutet der Extraktgehalt von nur knapp 60 % auf eine nur unzureichend verlaufende Veresterungsreaktion hin. Dies kann seine Begründung in der zunehmenden sterischen Behinderung der Synthese durch die erhöhte Alkankette der Butyrylgruppe haben. Aufgrund des insgesamt sehr niedrigen Gesamtausbeutewertes von $A_2 = 35,8\%$ ist für die Synthese des hochsubstituierten Stärkebutyrates StAcBt ex mit $SEI_2 \sim 2,8$ kWh/kg ein vergleichsweise hoher Gesamtenergieeintrag notwendig.

Zur besseren Veranschaulichung des Syntheseweges der Stärkeester sind in den nachfolgenden Verfahrensfliessbildern alle Produktionsschritte in vereinfachter Form abgebildet.

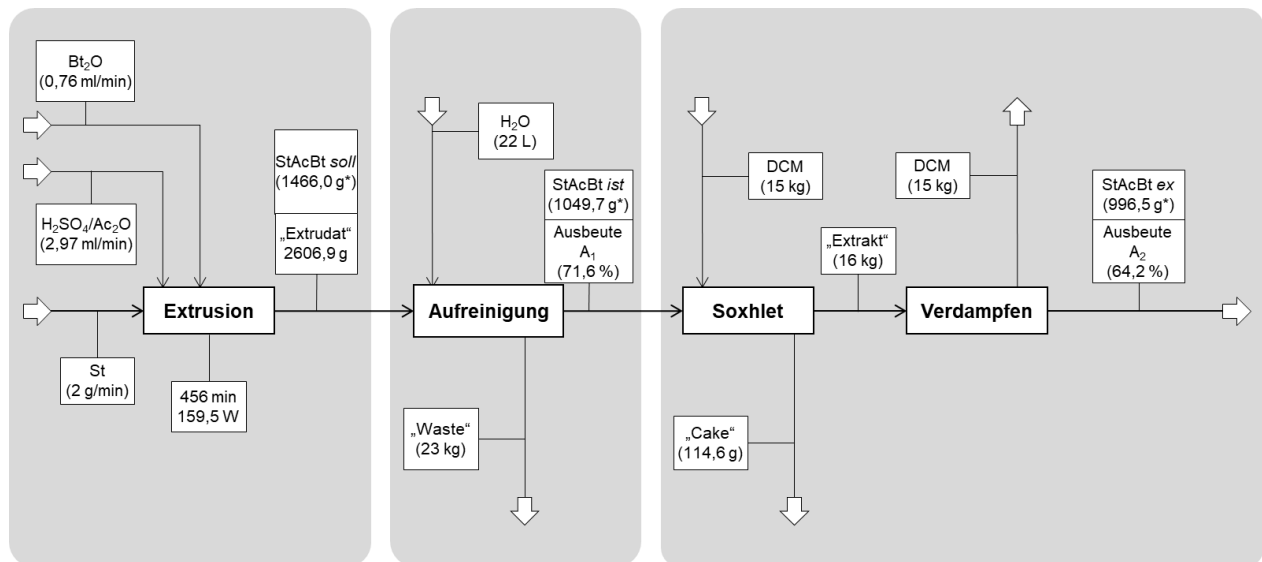


Abbildung 14: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der Synthese des hochsubstituierten Weizenstärkemischesters StAcBt ex (BIGL_no_118 ex) mit den Verfahrensschritten der Extrusion, Aufreinigung und Soxhlet-Extraktion inklusive aller Stoff- und Energieströme

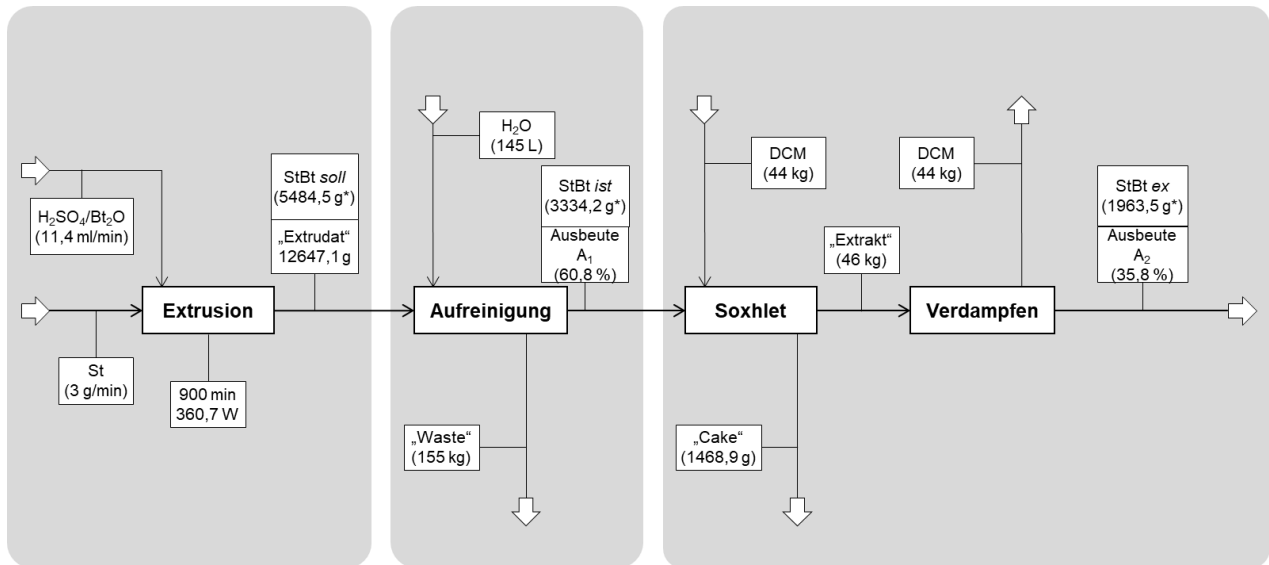


Abbildung 15: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der Synthese des hochsubstituierten Weizenstärkebutyrates StBt ex (BIGL_no_119 ex) mit den Verfahrensschritten der Extrusion, Aufreinigung und Soxhlet-Extraktion inklusive aller Stoff- und Energieströme

7.3 AP3: Verstärkerfüllstoff durch Nano-Stärkepartikel

Zwei Eigenschaften sind generell bei Klebstoffen wichtig: die Adhäsion und die Kohäsion. Adhäsionskräfte sind die Eigenfestigkeitskräfte zwischen dem Klebstoff und der Grenzfläche des Materials, und die Kohäsionskräfte sind die Kräfte der Festigkeit des Klebstoffes selbst. Durch das Einbringen von Nanopartikeln in die Schmelzklebstoffrezeptur können Eigenfestigkeit und schnelles Abbindeverhalten verbessert werden. Aus diesem Grund wurden Nanostärken zur Verwendung als Füllstoff bzw. als Nukleierungsmittel hergestellt. Da Nanopartikel eine große Oberfläche haben, interagieren sie effektiver und können daher in das Polymer inkorporieren, was zu einer Verstärkung der Polymerstruktur führt. [13] Die Herstellung der Nanostärke erfolgte auf Basis von Untersuchungen von Y. Qin et. al. [14]

7.3.1 Verstärkerfüllstoffe Teil 1: Synthese der Nanostärkepartikel (NPS)

Die Synthese der Nanostärkepartikel ist in *Abbildung 16* schematisch und die dazugehörigen Ansätze tabellarisch (*Tabelle 7*) dargestellt. Die Stärke wurde in Reinstwasser dispergiert und auf 100°C über ein Ölbad erhitzt. Nach einer Stunde Kochung wurde tropfenweise Ethanol zu der Stärkedispersion zugegeben, damit die verkleisterten Stärke-Nanopartikel ausfallen. [15] Das Stärke-Ethanol-Gemisch wurde 20 min bei 4700 rpm zentrifugiert. Der Überstand wurde dekantiert und der Niederschlag im Trockenschrank bei 50 °C über Nacht getrocknet. (Diese Methode wurde bei allen Stärken angewendet).

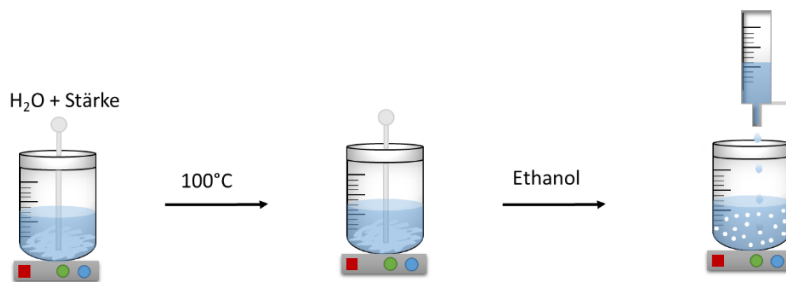


Abbildung 16: Synthese von Nanostärkepartikeln bei 100 °C.

Tabelle 7: Syntheseansätze zur NSP-Herstellung.

Ansatz	Einwaage Stärke (g)	Volumen Reinstwasser (ml)	Volumen Ethanol (ml)
1-Kleiner Ansatz	1	100	1000
2-Großansatz	6	1000	600
3-Mikrowellenversuch	5	500	500

7.3.2 Charakterisierung der Nanostärkepartikel (NSP)

Partikelgröße

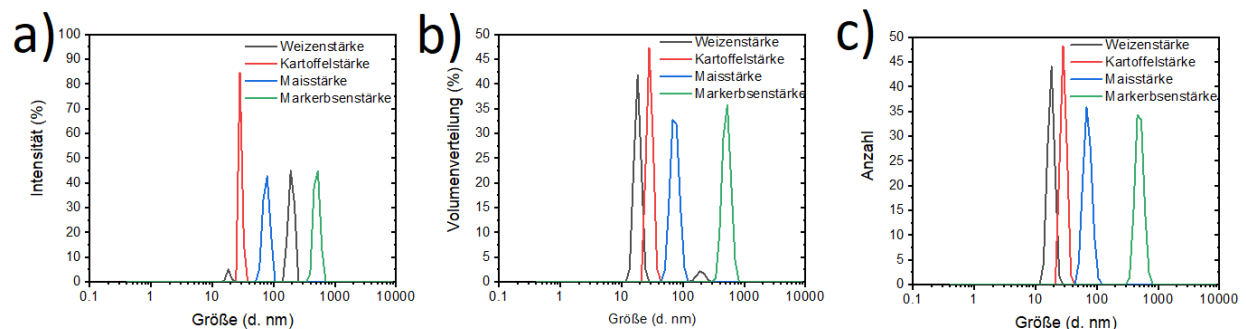


Abbildung 17: Messungen der einzelnen Nanostärken über Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Auswertung der NSP erfolgte über die Bestimmung der Partikelgröße durch Dynamische Lichtstreuung (DLS). Die DLS-Messung, dargestellt in *Abbildung 17*, zeigt, dass Weizen- und Kartoffelstärke die kleinsten NSP mit einer Größe von 18 bis 20 nm bilden. Danach folgt die Maisstärke mit rund 100 nm Größe. Die Markerbsenstärke bildet dabei die größten NSP im Bereich von 600 bis 700 nm. Durch den Vergleich der Bildanalysen werden die Ergebnisse der besten Stärkearten nochmals verdeutlicht. Weizen- und Kartoffelstärke bilden den größten Anteil an NSP im gesamten Partikelsystem mit 47 % bzw. 63 %. Der Anteil an NSP, hergestellt mit Markerbsen- und Maisstärke, ist mit 9 % bzw. 27 % gering. Die Ergebnisse der DLS und Bildanalyse in *Abbildung 18* zeigen, dass Weizenstärke am besten geeignet ist, um in großem Maßstab NSP herzustellen. Auch die Verwendung von Kartoffelstärke ist möglich, allerdings ist die Anzahlverteilung an NSP bei großen Ansätzen schlechter als bei Weizenstärke. Mais- und Markerbsenstärke werden für die Verwendung in Chitosan-NSP-Beads nicht als lohnenswert erachtet, da sie noch große Partikel erhalten.

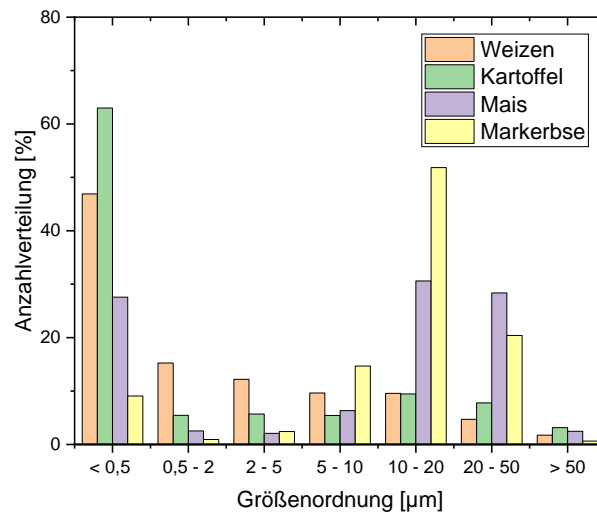


Abbildung 18: Bildanalyse der einzelnen Nanostärken.

REM-Aufnahmen

Die Mais- und Markerbsestärke zeigen nach der NSP-Synthese nur geringe Veränderungen im Vergleich zu den nativen Stärken. Die ursprünglich eher kristalline Struktur dieser Stärken bleibt weitgehend erhalten. Im Gegensatz dazu ist die ursprünglich körnige Struktur der Kartoffel- und Weizenstärke nach der NSP-Synthese kaum noch erkennbar. Stattdessen haben sich großflächige Agglomerate gebildet, auf denen fein verteilte NSP sichtbar sind, wie in *Abbildung 19* und *Abbildung 20* dargestellt. Diese fein verteilten NSP sind bei gleicher Vergrößerung in den REM-Aufnahmen der Mais- und Markerbsestärke nicht erkennbar. Die großflächigen Agglomerate, die sich bei der Kartoffel- und Weizenstärke gebildet haben, wurden durch die Behandlung mit einer Ultraschallsonotrode zerstört, wodurch die kleinen Partikel mittels DLS vermessen werden konnten. Ein ähnlicher Effekt tritt bei der Bildanalyse auf, bei der die NSP mit hoher Energie auf eine Glasplatte gesprüht werden, wodurch sie sich von den großflächigen Agglomeraten trennen können. Die Ergebnisse der REM-Bilder unterstreichen weiterhin die Eignung von Weizen- oder Kartoffelstärke als Füllstoff.

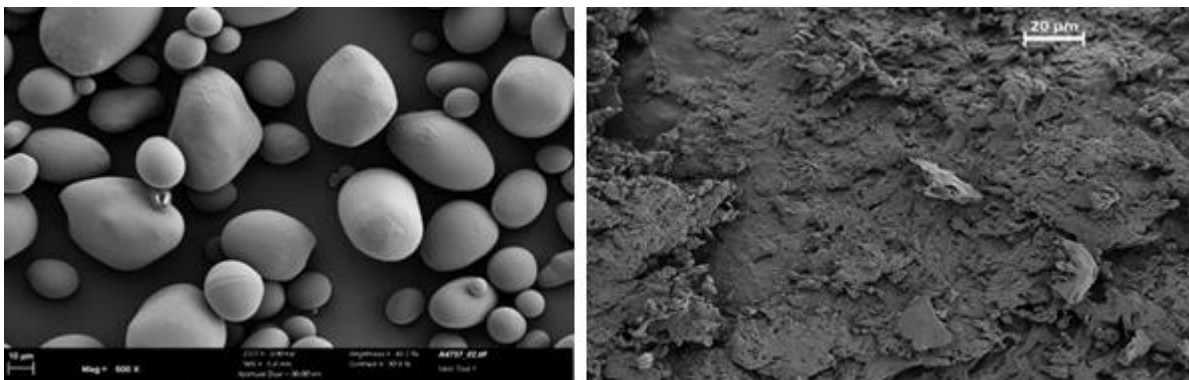


Abbildung 19: REM-Aufnahmen von nativer Kartoffel- und Nano-Kartoffelstärke.

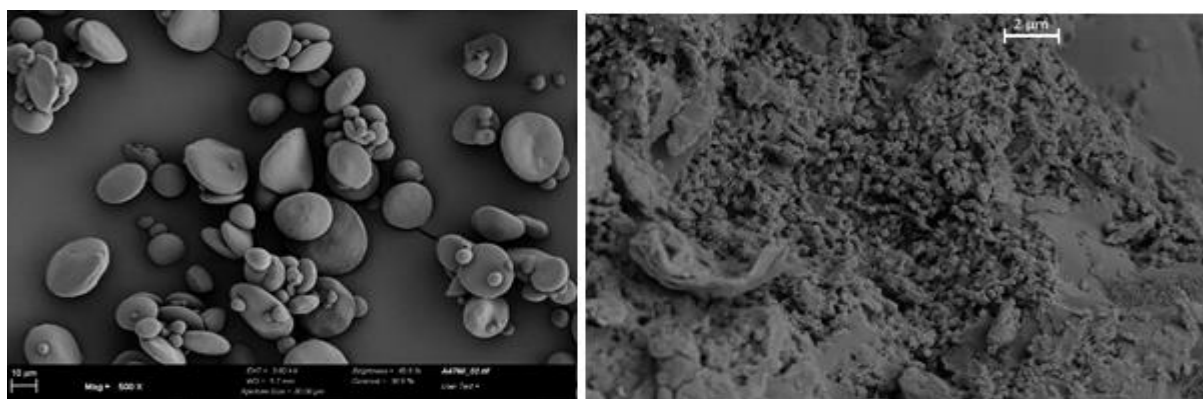


Abbildung 20: REM-Aufnahmen von nativer Weizen- und Nano-Weizenstärke.

TGA-Messung

Die Thermostabilität der NSP wurde mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) unter Luft- und Stickstoffatmosphäre für alle NSP-Proben untersucht. Bis zu einer Temperatur von 100 °C zeigen alle Stärkearten einen Masseverlust von etwa 9 %, was auf den Wassergehalt in den NSP zurückzuführen ist. Dieses Wasser verdunstet vollständig bis zu einer Temperatur von 120 °C und wird aus den Proben entfernt. Danach erreicht die Masse ein Plateau, bei dem jede Nanostärkeart thermisch stabil ist. Ab einer Temperatur von etwa 275 °C beginnen die Massen rapide abzunehmen, was darauf hinweist, dass die NSP ab dieser Temperatur nicht mehr thermisch stabil sind und degradieren bzw. verbrennen. Der Massenverlust beträgt dabei je nach Stärkeart zwischen 50 % und 65 %. Bei weiterer Erhitzung über 300 °C verbrennen die restlichen Bestandteile der NSP bis zu einer Temperatur von 650 °C vollständig. Durch die TGA-Messungen konnte die Thermostabilität der NSP bis zu einer Temperatur von 275 °C nachgewiesen werden. Dies zeigt, dass sich jede dieser NSP als Füllstoff in einem Schmelzklebstoffverbund eignen würde, ohne zu vercracken oder zu verbrennen.

Ladungsdichte

Die Strömungspotentiale der Weizen-NSP zeigen im Vergleich zur nativen Weizenstärke in den titrierten pH-Bereichen von 3 – 9 nahezu identisches Verhalten. Der isoelektrische Punkt (IEP) beider Stärken liegt bei 4,97. Die Veränderung der Oberflächen- und chemischen Struktur der Weizenstärke führt zu keinen Änderungen des chemischen Verhaltens. Oberhalb des IEP verhalten sich die Weizen-NSP kationisch und unterhalb anionisch. Ein ähnliches Verhalten wird bei den Kartoffel-NSP beobachtet. Sie weisen vor und nach der Herstellung der NSP keinen IEP auf und verhalten sich in allen untersuchten pH-Bereichen durchgehend anionisch. Ein Unterschied besteht jedoch darin, dass die Kartoffel-NSP ab einem pH-Wert von etwa 5,25 eine geringere Oberflächenladung als die native Stärke aufweisen. Das Messsignal sinkt dabei nicht von -400 mV auf -1500 mV, sondern nur auf -500 mV. Dies ist auf die Zerstörung der Oberflächenstruktur und stärkeren Wechselwirkungen der Amylopektin- bzw. Amylosemoleküle durch freiwerdende OH-Gruppen zurückzuführen. Bei den Mais-NSP verschiebt sich der IEP der nativen Stärke von 4,5 auf 5,12. Die positive Ladung wird dabei in einen höheren pH-Bereich verschoben, obwohl REM-Bilder und ATR-FTIR-Messungen keinen Unterschied im strukturellen Aufbau der Stärke zeigen. Die Überführung der nativen Stärke in Nanostärke erhöht die Oberflächenladung, wodurch sich der IEP in einen höheren pH-Bereich verschiebt. Ähnlich verhält es sich bei der Herstellung der Markerbsen-NSP. Der IEP verschiebt sich von 3,62 auf 4,72, was zu einer positiven Ladung in einem größeren pH-Bereich führt. Dies wird durch eine stärkere Oberflächenladung sowie verstärkte Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Molekülen verursacht.

7.3.3 Herstellung von Chitosan-Nano-Stärke-Beads

Experimenteller Teil

Da Weizenstärke, laut DLS und Bildanalyse, den höchsten Anteil an Nanopartikeln zeigt, wurde sie für die Herstellung von Chitosan-NSP-Beads als Füllmaterial verwendet. Zwei Lösungen wurden vorbereitet, über Nacht gerührt und anschließend vermischt. Für die NSP-Lösung wurden 2 g NPS in 100 ml destilliertem Wasser dispergiert und eine Stunde lang bei 105°C in einem Ölbad unter Rückfluss erhitzt und gerührt. Für die Chitosanlösung wurden 2 g Chitosan in ein 200 ml Becherglas, mit 99 ml destilliertem Wasser und 1 ml Essigsäure versetzt. Die Lösung wurde aufgrund ihrer hohen Viskosität über 48 Stunden gerührt. Nach dem Mischen beider Lösungen wurde das Gemisch weitere 24 Stunden gerührt, woraus eine sehr dicke, gelartige Lösung resultierte. Aus diesem Gel wurden Beads hergestellt, indem sie in ein NaOH-Bad (2M) getropft wurden, wie in der *Abbildung 21(a)* dargestellt, wo die entstandenen Beads ihre Form beibehalten. Anschließend wurden sie mit einem Sieb aus dem NaOH-Bad entnommen und in einem Eimer mit Wasser gelagert, wobei das Wasser alle 24 Stunden gewechselt wurde, bis sich ein neutraler pH-Wert einstellte. Danach können die Beads entweder in Vinyl-Flaschen mit ultrareinem Wasser bis zu zwei Jahre lang gelagert werden oder sie werden gefriergetrocknet. Sie weisen eine weiße, elliptische Form auf. Nachdem sie zu Pulver gemörsert wurden, fanden sie als verstärkende Füllstoffe in biobasierten Schmelzklebstoffen Verwendung. Sowohl Strömungspotentialmessungen, als auch thermogravimetrische Analysen (TGA) und ATR-FTIR sowie die Morphologie mit Rasterelektronenmikroskop (REM) für die produzierten Beads, die in *Abbildung 21 (b)* zu sehen sind, wurden untersucht.

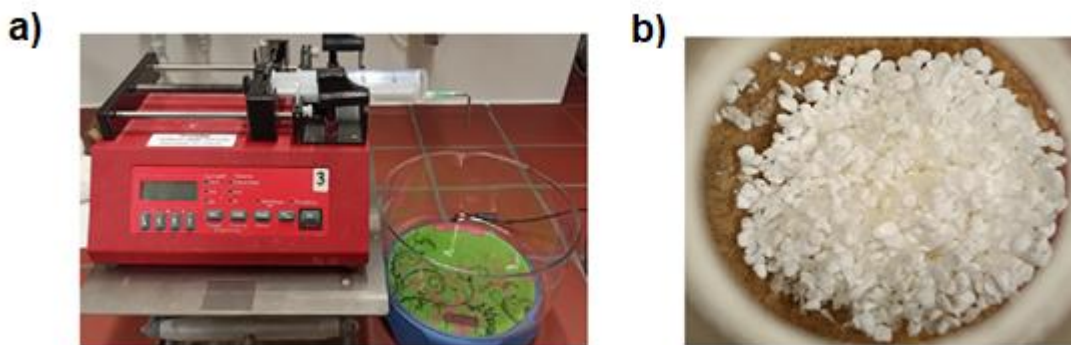


Abbildung 21: a) Versuchsaufbau für Chitosan-Nano-Stärke Beads, Herstellung im NaOH Bad, b) gefriergetrocknete Chitosan-Nano-Stärke-Beads

7.3.4 Charakterisierung von Chitosan-Nano-Stärke-Beads

TGA-Messung

In *Abbildung 22* wird das thermische Verhalten der Beads, ermittelt durch thermogravimetrische Analyse (TGA), dargestellt. Bis zu einer Temperatur von 250 °C zeigen die Beads keine Unterschiede im Vergleich zu den verwendeten Weizen-NSP. Bis 120 °C wird zudem restliches Wasser aus der Probe entfernt, und die Beads bleiben bis zu einer Temperatur von 250 °C thermisch stabil. Über 250 °C hinaus kommt es zu einem sprunghaften Massenverlust; die Beads beginnen zu cracken bzw. verbrennen bei weiterer Temperaturerhöhung. Die reduzierte Thermostabilität wird durch das verwendete Chitosan verursacht, das normalerweise nur bis zu einer Temperatur von 120 °C beständig ist. Durch die Kombination und den Einschluss durch NSP wird die thermische Stabilität jedoch verdoppelt, was die Verwendung der Beads in der Synthese von Schmelzklebern bei Temperaturen über 120 °C ermöglicht, ohne dass das Chitosan karamellisiert und den Verbund des Schmelzklebstoffes beschädigt.

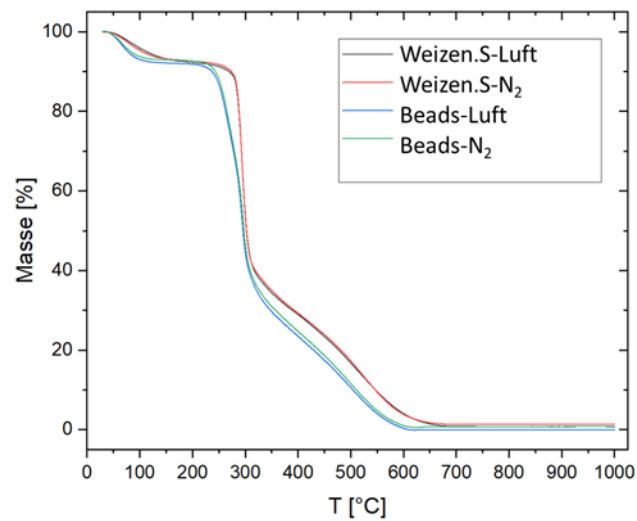
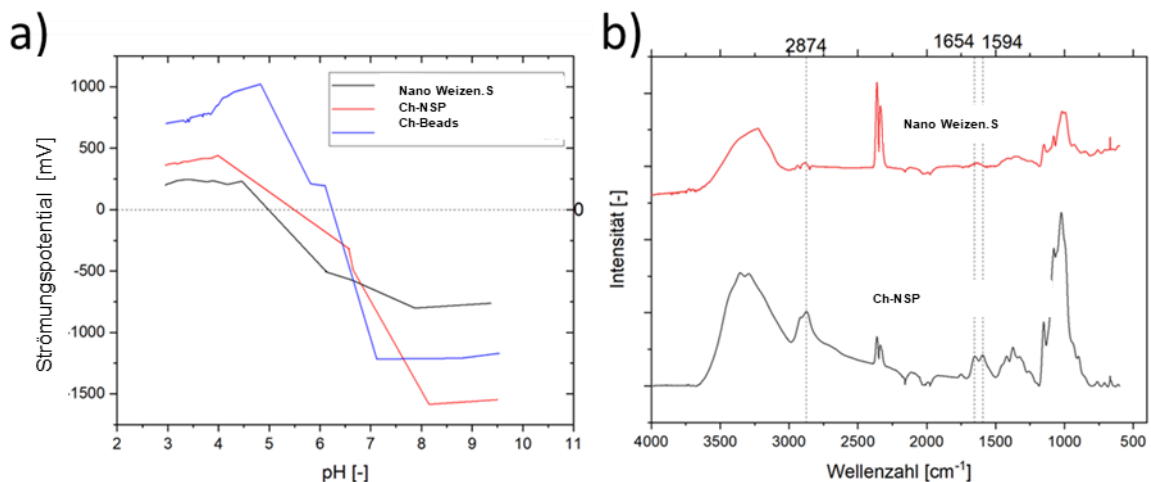


Abbildung 22: TGA-Messungen der Chitosan-Nano-Weizenstärke-Beads.

REM-Aufnahmen

In Abbildung 23



werden die REM-Aufnahmen der aus Chitosan und Nano-Weizenstärke hergestellten Beads bei zwei unterschiedlichen Vergrößerungen präsentiert. Das linke Bild zeigt eine gleichmäßige Oberfläche, die durch das gefällte Chitosan gebildet wird. Bei einer 2000-fachen Vergrößerung wird eine deutlich poröse Oberflächenstruktur sichtbar. Um die Größe der Poren zu bestimmen, wäre eine BET-Messung erforderlich. Trotz des porös erscheinenden Aussehens der Oberfläche ergab eine durchgeführte BET-Messung mittels Stickstoffsorption jedoch keine Anzeichen von Porosität.

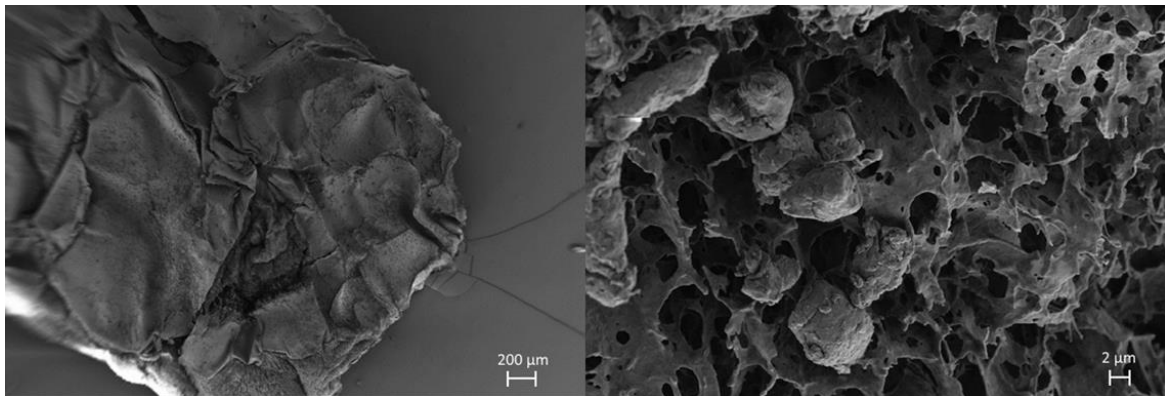


Abbildung 23: REM-Bilder der Chitosan-Nano-Weizenstärke-Beads.

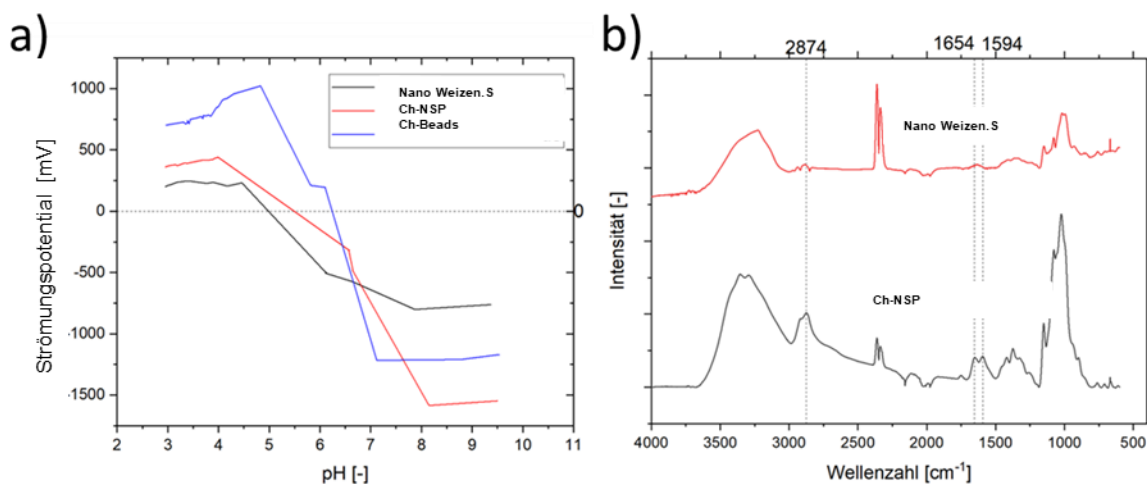


Abbildung 24: Strömungspotential- und ATR-FTIR-Messung der Nano-Weizenstärke-Beads.

Das Strömungspotential, dargestellt in *Abbildung 24(a)*, wurde untersucht, um den Verlauf der Ladung, ähnlich wie bei allen vorherigen Proben, zu bestimmen. Dabei wurden die Chitosan-NSP-Beads mit den reinen Chitosan-Beads und den Weizen-NSP verglichen. Diese Analyse ermöglicht es, das Ladungsverhalten der verschiedenen Proben zu verstehen und zu vergleichen. Die ATR-FTIR-Spektren sind in *Abbildung 24(b)* dargestellt. Sie offenbaren neben den ursprünglichen Banden der Weizen-NSP das Auftreten zusätzlicher Banden bei 2874, 1654 und 1594 cm^{-1} . Die Bande bei 1654 cm^{-1} deutet in der Struktur auf die Präsenz von Amiden hin, da sie eine typische C=O-Streckschwingung von Amiden repräsentiert. Die Bande bei 2874 cm^{-1} wird den asymmetrischen oder symmetrischen Streckschwingungen der C-H-Bindungen zugeschrieben. Zudem weist die Bande bei 1594 cm^{-1} auf die N-H-Bindung eines primären Amins hin. Diese spezifischen Banden, die sowohl Merkmale des Chitosans als auch der Weizen-NSP umfassen, bestätigen die erfolgreiche Vermischung und das Einschließen der NSP durch das Chitosan. Daraus ergibt sich, dass diese Kombination erfolgreich als Füllstoff eingesetzt werden kann, was auf eine effektive Interaktion zwischen den beiden Komponenten hinweist und die funktionellen Eigenschaften der entstandenen Materialien verbessert.

7.3.5 Verstärkerfüllstoffe Teil 2: Biopolymer-Kaolin-Füllstoffe

In diesem Teil wird die Modifizierung von Kaolin mit Stärke, Pektin und Chitosan beschrieben. Das so hergestellte Material wurde als Verstärkerfüllstoff in Schmelzklebstoffformulierungen getestet.

Kaolin

Kaolin ($\text{Al}_4[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$) ist ein weit verbreitetes Tonmineral, das bei der Verwitterung Feldspat-reicher Gesteine wie Granit entsteht. Strukturell ist es aus Schichten von Al-O-Oktaedern und Si-O-Tetraedern aufgebaut, welche über Sauerstoff-Atome verknüpft sind. [16] [17] In Klebstoffen auf Sojabohnenbasis beispielsweise kann Kaolin in bestimmten Mengen sowohl die Wasserresistenz erhöhen als auch die Viskosität und Strukturviskosität senken. Diese Eigenschaften sind besonders wichtig für Anwendungen, die eine hohe Feuchtigkeitsbeständigkeit und eine einfache Verarbeitbarkeit erfordern. [18] In Styrol-Acryl-Klebstoffen führt die Zugabe von Kaolin zu einer verstärkten Kohäsion und Adhäsion, was die Klebkraft des Endprodukts erheblich verbessert. Diese Verbesserung der mechanischen Eigenschaften macht solche Klebstoffe für anspruchsvollere Anwendungen attraktiv, bei denen eine hohe Festigkeit und Dauerhaftigkeit der Klebeverbindung gefragt ist. [19]



Abbildung 25: Tonmineral Kaolin

7.3.6 Herstellung von Biopolymer-Kaolin-Füllstoffen

Für die Untersuchung der Interaktion zwischen Kaolin und verschiedenen Biopolymeren, wie Stärke, Pektin und Chitosan wurden Feststoffmischungen mit jeweils 2g Gesamtgewicht hergestellt. Die Mischungen variierten im Masseverhältnis von Kaolin zu Biopolymer und umfassten Konzentrationen von 0,5 %, 2,5 %, 5 %, 12,5 %, 25 % und 50 %. Zusätzlich wurden für Vergleichszwecke Blindproben mit jeweils 2g reinen Materials von Kaolin, Stärke, Pektin und Chitosan vorbereitet. Mit Ausnahme der chitosanhaltigen Mischungen, wurden alle Feststoffe in 100 ml Wasser suspendiert. Die Chitosanlösung wurde aus 99 ml Wasser und 1 ml konzentrierter Essigsäure hergestellt. Als besonderer Vergleichspunkt wurde eine Probe mit einer 50 %-Kaolin-Chitosan-Mischung ausschließlich in reinem Wasser suspendiert, um die Auswirkungen der Essigsäure auf die Suspensionseigenschaften zu untersuchen. Ohne Zusatz der Essigsäure ist Chitosan nicht gelöst. Nach der Herstellung der Suspensionen wurden diese über Nacht auf Rührplatten bei einer Geschwindigkeit von 400 Umdrehungen pro Minute (rpm) gerührt. Anschließend erfolgte eine Erhitzung der Suspensionen für eine Stunde bei etwa 100 °C, um eventuell vorhandene Mikroorganismen abzutöten und die Mischungen erneut zu homogenisieren.

Ladungsdichte

In *Abbildung 26(a)* wird die Ladungsdichte von Stärke-Kaolin Füllstoffen, reinem Kaolin sowie reiner Stärke dargestellt. Generell weist Stärke eine relativ geringe Ladungsdichte auf, da ihre Hydroxylgruppen in Lösungen selten deprotoniert werden. Fügt man allerdings Kaolin hinzu, nimmt die Ladungsdichte negativere Werte an. Dies resultiert aus der negativen Oberflächenladung der Kaolinpartikel, die mit steigendem Kaolingehalt einen zunehmend stärkeren Einfluss auf die Gesamtladungsdichte hat.

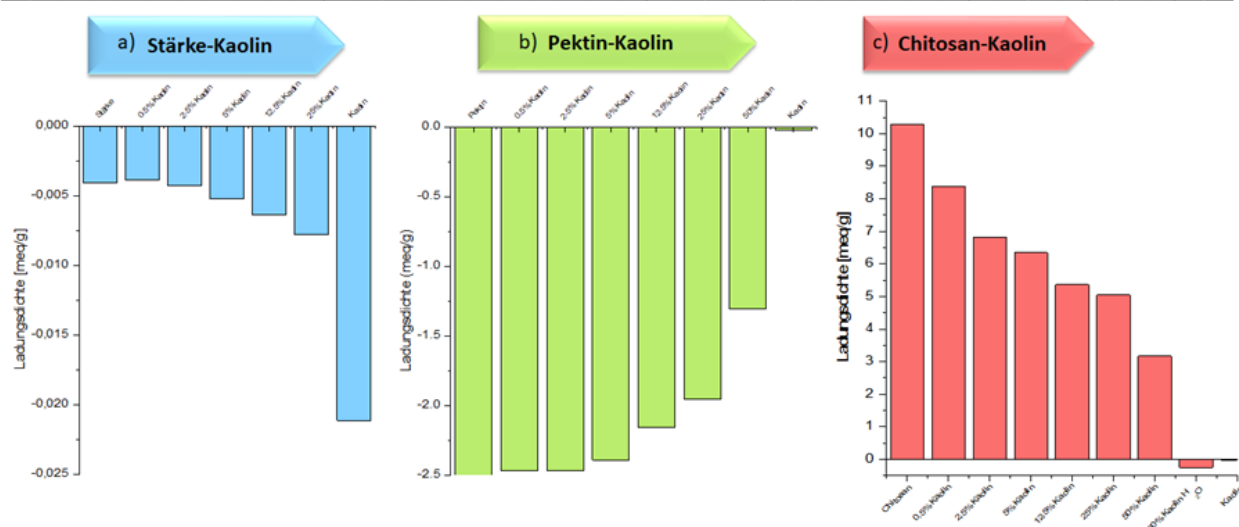


Abbildung 26: Ladungsdichte (in meq/g) der Biopolymer-Kaolin-Füllstoffe, (a) Stärke-Kaolin-Füllstoffe, (b) Pektin-Kaolin-Füllstoffe und (c) Chitosan-Kaolin-Füllstoffe, sowie der reinen Biopolymere und Kaolin.

Im Vergleich dazu zeigen die Ladungsdichten der Pektin-Kaolin-Füllstoffe deutlich negativere Werte, was in der großen Anzahl an deprotonierten Carboxylgruppen im Biopolymer begründet ist, vgl. *Abbildung 26(b)*. Da Kaolin eine niedrigere Ladungsdichte aufweist, führt ein höherer Kaolinanteil zu einer Abnahme der gesamten Ladungsdichte. Bei den Chitosan-Kaolin-Füllstoffen hingegen beobachtet man bei nahezu allen Proben eine sehr hohe positive Ladungsdichte, die durch die protonierten Aminogruppen des Chitosans in saurer Lösung bedingt ist, vgl. *Abbildung 26(c)*. Eine Erhöhung des Kaolingehalts reduziert die Ladungsdichte, was auf einen Ladungsausgleich durch das negativ geladene Kaolin zurückzuführen ist. Besonders bemerkenswert ist das Verhalten der Probe mit 50 % Kaolin, die in reinem Wasser suspendiert wurde und eine negative Ladungsdichte aufweist, die sogar jene von Kaolin übertrifft. Dies könnte darauf hindeuten, dass Chitosan im Gegensatz zu Kaolin in reinem Wasser eine geringe Löslichkeit aufweist und daher die Ladungsdichte nur minimal beeinflusst. Alternativ könnte Chitosan in Wasser eine negative Ladung annehmen, was die im Vergleich zu Kaolin negativere Ladungsdichte erklären würde.

Partikelgrößen

Bei reiner Weizenstärke lässt sich eine ziemlich klare Verteilung der Partikelgröße bei 8-40 μm erkennen, welche nur eine geringfügige Abweichung in niedrigere Partikelgrößen aufweist. Das Pektin selbst hat eine sehr große Variation in seinen Partikelgrößen, welche von 0,2 bis 300 μm reichen. Diese recht zufällige Verteilung setzt sich dann auch in den Kaolinhaltigen Proben fort und kann vermutlich auf das Gelieren von Pektin in Wasser zurückgeführt werden. Erst ab 12,5 % Kaolin können wieder Kaolin-Partikel ermittelt werden, wobei selbst bei 50 % noch Pektin zu erkennen ist. Wie bei den Stärke-Proben liegen auch hier beide Substanzen parallel in der Suspension vor. Da reines Chitosan in Essigsäure-Lösung nicht erfasst werden konnte, wurden bei der Messung dafür die ursprünglichen Chitosan-Feststoff-Flocken verwendet. Aus diesem Grund ist die daraus resultierende Verteilung mit den meisten anderen Proben nicht zu vergleichen bzw. bietet keinen realen Standard für Chitosan in der Suspension. Allerdings zeigt sich bei den Kaolinhaltigen Proben auch, dass die Verteilung kaum über die des Kaolins hinausgeht. Dies kann dadurch erklärt werden, dass sich das Chitosan in der essigsauren Lösung nahezu komplett gelöst hat und damit keine Chitosan-Partikel von signifikanter Größe erfasst werden können. Die meisten Proben zeigen allerdings leichte Abweichungen der Verteilung zu höheren Partikelgrößen, was auf Agglomeration von Kaolin durch Chitosan

aufgrund der entgegengesetzten Ladung hinweist. Eine Ausnahme dieser allgemeinen Erscheinung bildet die Probe von 50 % Kaolin und Chitosan in Wasser. Diese spiegelt sehr deutlich die Verteilung des Chitosan-Feststoffes wieder, da Chitosan als Feststoff, d.h. ungelöst vorliegt. Allgemein geben die Mastersizer-Messungen einen guten Hinweis auf die Auswirkungen, welche die Wechselwirkungen von Kaolin mit den Biopolymeren und das Lösungsverhalten der einzelnen Substanzen auf die erhaltenen Partikelgrößen besitzen.

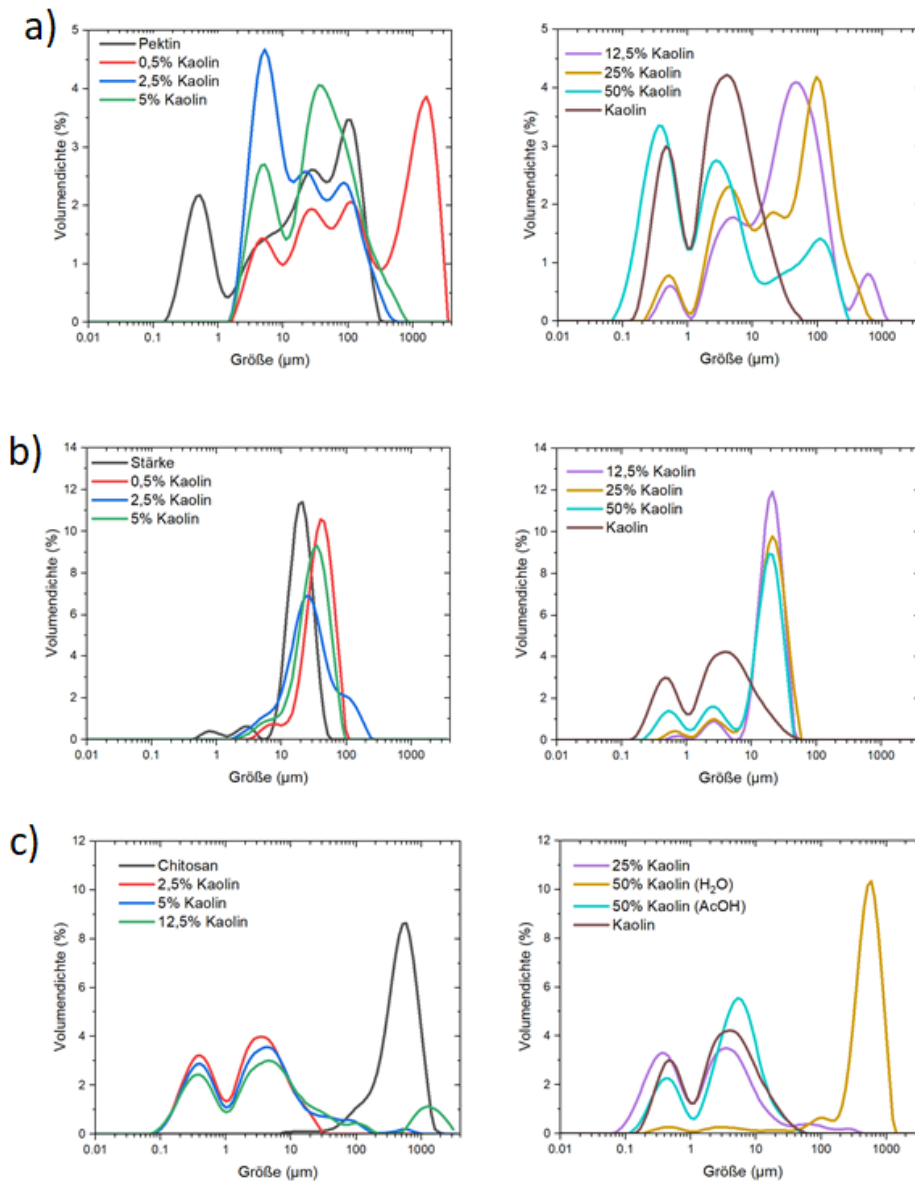


Abbildung 27: Partikelgrößenverteilung der (a) Stärke-Proben, (b) Pektin-Proben, (c) Chitosan-Proben sowie von reiner Stärke und reinem Kaolin.

ATR-FTIR-Spektroskopie

Bei 3700 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} liegen die OH Streckschwingungen des Kaolins, während es bei $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ die der Biopolymere sind. Die Banden bei 2900 cm^{-1} geben die CH-Streckschwingung der Biopolymere an, während die Banden bei 1600 cm^{-1} und 1350 cm^{-1} für jedes von ihnen individuell sind. So gibt das Signal bei 1600 cm^{-1} für Stärke die OH-Schwingungen von gebundenem Wasser an, bei Pektin die Streckschwingung der COO-Gruppe und bei Chitosan die C-NH Deformationsschwingung. Im Fall von 1350 cm^{-1} steht sie bei allen Biopolymeren für die Deformationsschwingung der CH- und CH₂-Gruppen. Im Bereich von 900 cm^{-1} bis 1200 cm^{-1} überlagern sich die Banden der Biopolymere und Kaolin. Die Biopolymere zeigen hier verschiedene Schwingungen der C-O-C- und C-OH-Gruppen, während es bei Kaolin Al-O- und Si-O-Schwingungen sind [20], [21], [22], [23].

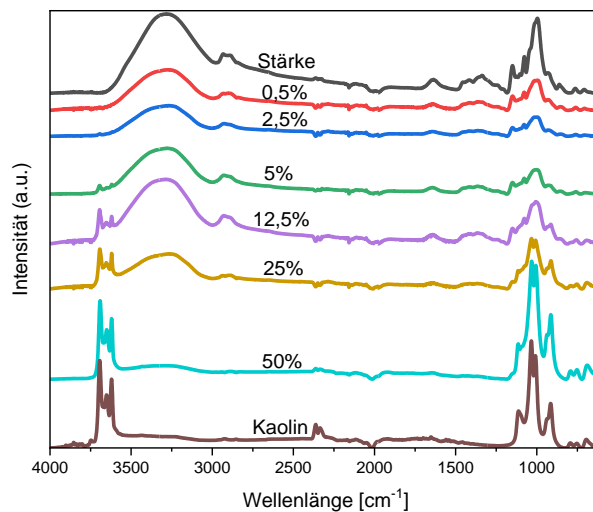


Abbildung
Kaolin-Füllstoffe sowie von reiner Stärke und reinem Kaolin.

28: ATR-FTIR-Spektren der Stärke-

Die ATR-FTIR Spektren der Pektin-Kaolin Füllstoffe ergeben ein ähnliches Bild. Ab 25 % Kaolin können keine Signale des Pektins mehr ermittelt werden. Dasselbe Phänomen lässt sich auch bei ATR-FTIR Spektren der Chitosan-Kaolin Füllstoffe beobachten, wo bereits ab 12,5 % das Biopolymer nicht mehr sichtbar ist. Ein unerwartetes Ergebnis zeigt das Spektrum von 50 % Kaolin und Chitosan in Wasser. Auch hier können nur Kaolin-Banden beobachtet werden, das Chitosan fehlt vollkommen. Nach den Vermutungen aus der Ladungstiteration und den Mastersizer-Messungen sollte jedoch das Chitosan größtenteils ungelöst vorgelegen haben und damit theoretisch in hohen Mengen im Füllstoff-Pulver enthalten sein.

7.4 AP 4 Analytik der Polymere

7.4.1 Durchschnittlicher Substitutionsgrad der Basispolymere

Anhand der in *Abbildung 29* dargestellten FTIR-Spektren lassen sich Aussagen bezüglich des durchschnittlichen Substitutionsgrades treffen. Im Originalspektrum der Weizenstärke sind im Bereich der C=O-Streckmoden ($\sim 1710\text{ cm}^{-1}$) keine IR-Signale detektierbar. Im Gegensatz dazu zeigt der im Wellenzahlbereich $3600 - 3100\text{ m}^{-1}$ vorhandene breite Peak erwartungsgemäß auf eine Vielzahl von OH-Gruppen im Stärkemolekül an, die von den primären (C₆-Position) und sekundären (C₂- und C₃-Position) Alkoholgruppen stammen.

Durch die Reaktionen mit Anhydriden werden diese Gruppen in Abhängigkeit des DS zunehmend verestert, was in einer Reduktion dieser Signale für die Stärkeester (2) und (3) resultiert. Speziell

für das Produkt StAcBt (3) liegen nahezu keine IR-Signale vor, was auf einen höchstsubstituierten Stärkeester (DS > 2,8) schließen lässt. Für die Probe BIGL_no_119 ist ein kleiner (breiter) Signalhaufen erkennbar, der auf ein nicht-vollständig verestertes Endprodukt hindeutet.

Für beide Weizenstärkeester sind signifikant hohe Signalintensitäten im Bereich der C=O-Schwingungen messbar. Dies ist ein deutliches Indiz für das Vorhandensein von Carboxylgruppen in den Produkten, sodass im Ergebnis hoch- und höchstsubstituierte Ester BIGL_no_119 bzw. BIGL_no_118 vorliegen.

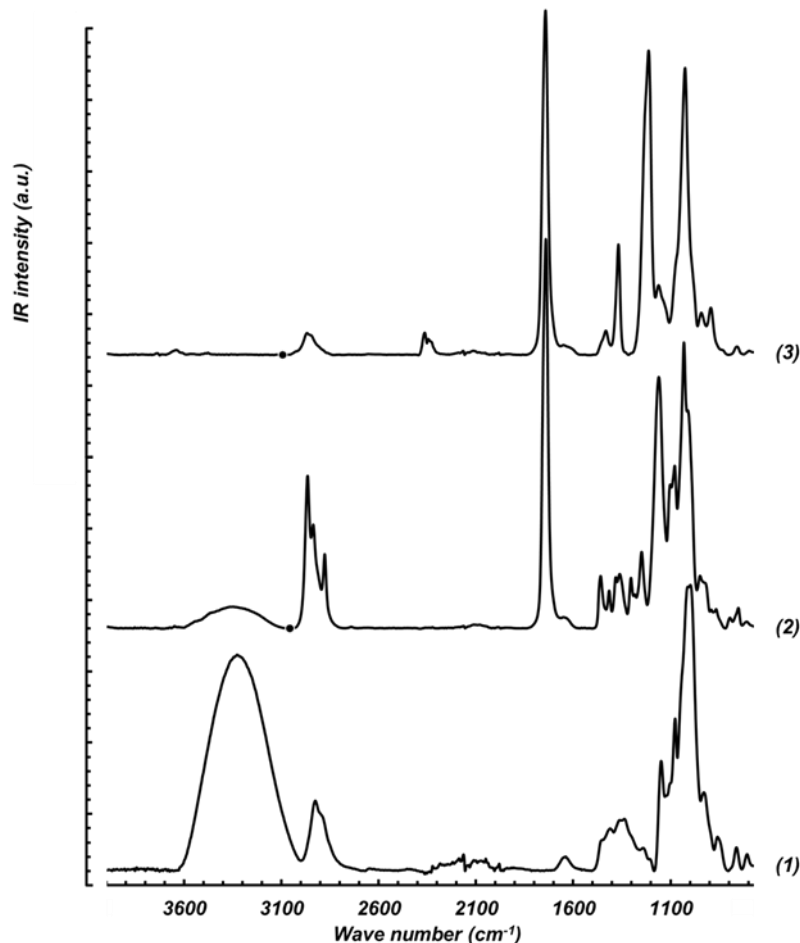


Abbildung 29: FTIR-Spektren (grundlinienkorrigiert, normiert) der originalen Weizenstärke (1), des Weizenstärkebutyrats StBt - BIGL_no_119 (2) sowie des Weizenstärkeacetobutyrate StAcBt - BIGL_no_118 (3)

7.4.2 Thermoplastisches Verhalten der Basispolymere

Mithilfe von DSC-Messungen konnten die in *Abbildung 30* dargestellten DSC-Kurven aufgenommen werden. In beiden Kurvenverläufen sind weder Schmelz- noch Rekristallisationspeaks in den Aufwärm- bzw. Abkühlungskurven detektiert. Dieses Verhalten ist typisch für amorphe Thermoplasten. In Voruntersuchungen sowie in den rheologischen Analysen (vgl. *Kapitel 7.4.3*) wurde gezeigt, dass beide Stärkeester bei ausreichender Temperatur als Schmelzen vorlagen. Die in *Abbildung 30* vorliegenden Glasübergangsbereiche bei $T_G \sim 100$ °C (StAcBt ex) bzw. $T_G \sim 35$ °C (StBt ex) stellen demnach keine klassischen Glasübergänge dar, sondern vielmehr den Beginn des Flüssigwerdens der Stärkeester. Da bei beiden Estern der zweite und dritte Zyklus nahezu deckungsgleiche Kurvenverläufe aufzeigte, kann ferner davon

ausgegangen werden, dass im untersuchten Temperaturbereich $-50 \dots + 200 \text{ }^\circ\text{C}$ keine Degradationserscheinungen der Biopolymere eintraten. Die aufgenommenen Messartefakte, welche für beide Stärkederivate nach den T_G -Bereichen in der Abkühlkurve auftraten, sind verfahrensbedingt und beruhen auf sogenannten „Tiegelsprung-Effekten“.

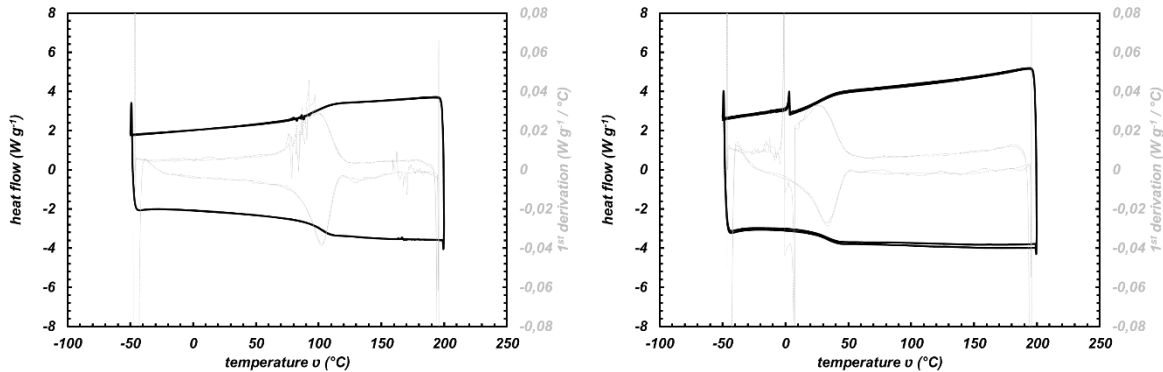


Abbildung 30: Zweiter und dritter DSC-Zyklus des DCM-extrahierten Stärkemischesters StAcBt ex – BIGL_no_118 ex (links) und Stärkebutyrats StBt ex – BIGL_no_119 ex (rechts)

7.4.3 Beurteilung der Rheologie und Molmasse der Basispolymere

Das rheologische Verhalten der im Extruder reaktiv erzeugten Basispolymere wurde mittels Rheometer von Anton Paar untersucht. (siehe auch Kapitel 6.2) Vor den Rotations- und Oszillationsmessungen wurde jeweils der LVR-Bereich (Linear Viscoelastic Region) mittels Amplitudensweep in Abhängigkeit von der Scherdeformation ermittelt. Die Abbildung 31 zeigt das Viskositätsverhalten von hochsubstituierten Stärkemischestern (BIGL) aus verschiedenen Optimierungsschritten in Abhängigkeit von der Temperatur. Das Stärkeacetopropionat (StAcPr) BIGL_no_070 zeigt im Vergleich zu den beiden anderen Stärkemischestern einen deutlich niedrigeren Viskositätsverlauf. Gründe dafür sind der relativ hohe Katalysatoreinsatz, die hohe Molrate und das relativ hohe Temperaturregime im Extruder. Diese Fahrweise führt zum starken molekularen Abbau des Stärkederivates mit mittleren Molmassen von unter 5000 Da. Durch schrittweise Optimierung des Reaktionsprozesses im Extruder, insbesondere durch Verringerung des Katalysatoreinsatzes, konnten Stärkeacetobutyrate (StAcBt) erzeugt werden, die eine relativ hohe Ausbeute um 65% und einen geringeren molekularen Abbau aufwiesen. Der höhere Viskositätsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur ist ein Indiz dafür.

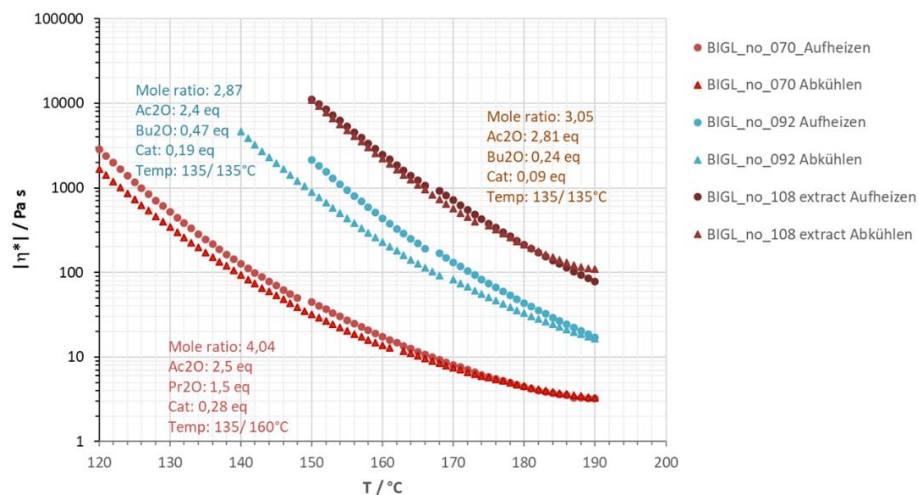


Abbildung 31: Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedener Stärkeacetobutyrate bzw. -propionate

In der *Abbildung 32* ist das Schmelzverhalten verschiedener Basispolymere bei Temperaturerhöhung dargestellt. Das entwickelte Stärkeacetobutyrat BIGL_no_118 sowie das Stärkebutyrat BIGL_no_119 liegen in Pulverform vor. Als Vergleich wurde als Basispolymer ein herkömmlich erhältliches EVA gewählt, welches in Pastillenform vorlag. Das Stärkebutyrat BIGL_no_119 ist bereits bei 120°C in einen flüssigen Zustand übergegangen während BIGL_no_118 erst bei einer Temperatur von 160°C diesen Zustand erreichte. Das EVA war bei 160°C noch nicht vollständig geschmolzen.

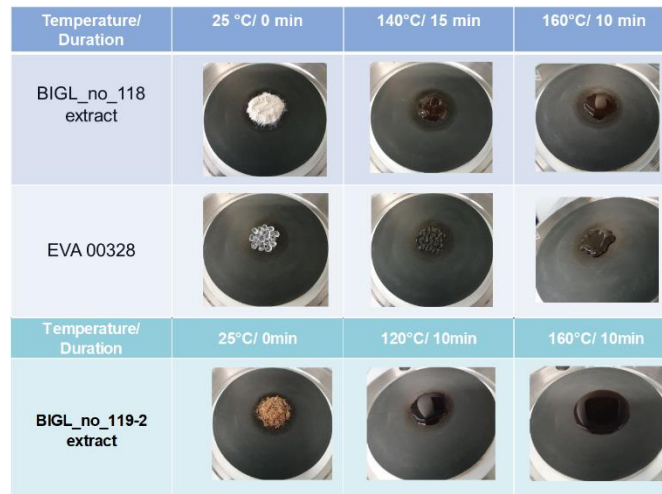


Abbildung 32: Schmelzverhalten der Basispolymere bei unterschiedlichen Temperaturen, auf der Heizplatte vom Rheometer aufgenommen

In der *Abbildung 33* sind die Viskositäten der Basispolymere, die für die finalen Schmelzklebstoffformulierungen verwendet wurden, im Vergleich zum EVA in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Das PBAT-basierte Polymer und EVA zeigen annähernd gleiche Viskositätsverläufe. Mit steigender Temperatur sinkt die Viskosität relativ geringfügig ab. Die beiden entwickelten Basispolymere BIGL_no_118 und 119 zeigen eine steilere Abnahme der Viskosität bei Temperaturerhöhung. Das molekular stärker abgebaute Stärkebutyrat BIGL_no_119 liegt zwei Zehnerpotenzen unterhalb des Viskositätsverlaufs vom Stärkeacetobutyrats BIGL_no_118. Generell liegen die beiden Entwicklungsprodukte unterhalb der Viskositäts-Temperatur-Kurven der Basiskomponenten PBAT-basiertes Polymer und EVA. Eine Mischung aus Stärkeester und PBAT-basiertem Polymer lässt eine Viskositätserhöhung im Vergleich zum alleinigen Stärkeester vermuten.

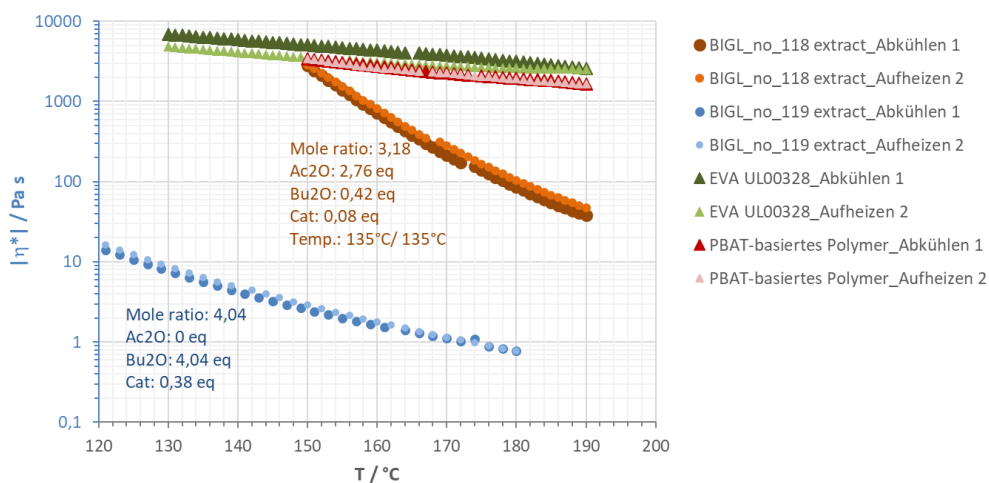
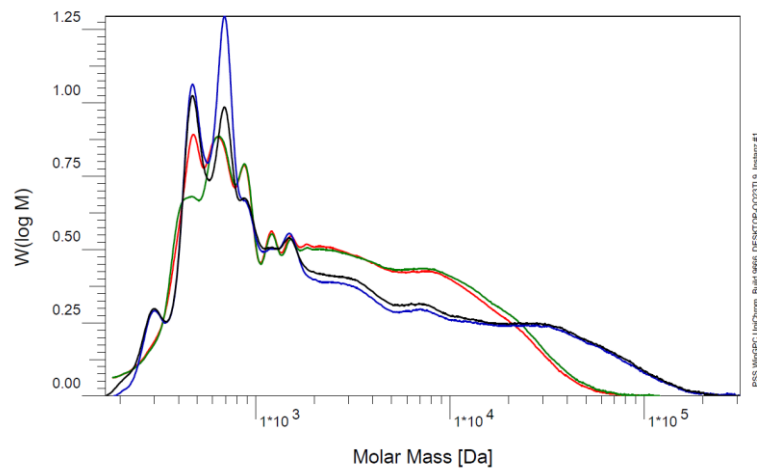


Abbildung 33: Viskosität verschiedener Basispolymere in Abhängigkeit von der Temperatur

Die *Abbildung 34* zeigt die Molmassenverteilungskurven der beiden Basispolymere BIGL_no_118 und 119. Beide Stärkeester zeigen einen deutlichen molekularen Abbau. Anhand der mittleren Molmasse M_w lässt sich schlussfolgern, dass die Optimierung der Reaktivextrusion durch Acetylierung zur Erzeugung von Stärkeestern erfolgreich war. Die mittlere Molmasse des optimierten Stärkeacetobutyrates BIGL_no_118 ist mit 10.141 Da deutlich höher als die mittlere Molmasse des BIGL_no_119 mit 5.229 Da. BIGL_no_118 zeigt eine breitere Molmassenverteilung (D) als BIGL_no_119.



Bezeichnung	Stärkeester	Farbe	M_w [g/mol]	D
BIGL_no_118	StAcBt	schwarz/blau	10.141	9,4
BIGL_no_119	StBt	rot/grün	5.229	4,7

Abbildung 34: Molmassenverteilungskurven des Stärkeacetobutyrates BIGL_no_118 und des Stärkebutyrates BIGL_no_119

7.4.4 Thermostabilität der Basiskomponenten

Ein Schmelzklebstoff gilt als thermostabil, wenn sich dessen Viskosität bei einer Lagerungsdauer bis zu 12h und bei Verarbeitungstemperaturen von 140°C-170°C nicht über 35% zum Ausgangszustand verändert. In der *Abbildung 35* sind Viskosität und Phasenwinkel in Abhängigkeit von der Zeit von ausgewählten Basiskomponenten dargestellt. Um sicher zu gehen, dass eventuell beginnende Austrocknungs- bzw. Verdampfungserscheinungen das rheologische Verhalten der Probe nicht verfälschen, wurde ein Zeitrahmen von 3,2h gewählt. In der *Abbildung 35* wird deutlich, dass alle untersuchten Basiskomponenten über einen längeren Zeitraum ihre Viskosität verändern. Die Entwicklungsprodukte BIGL_no_118 und 119 zeigen einen annähernd gleichen Viskositätsverlauf. Aufgrund unterschiedlichen Molmassenabbaus liegen die Kurvenverläufe auf unterschiedlichen Niveaus. In den 3,2h nimmt die Viskosität von BIGL_no_118 um 25% und BIGL_no_119 um 15% ab. Die Viskosität vom PBAT-basierten Polymer steigt anfänglich, um nach Erreichen eines Maximums kontinuierlich zu fallen. Es wurde eine Viskositätsänderung von 24% berechnet. Auch die synthetische Basiskomponente EVA zeigt eine deutliche Viskositätsänderung über der Zeit. Innerhalb 3,2h stieg sie um 38% an. Der Phasenwinkel von EVA sank deutlich. Er ging vom vorrangig viskosen Bereich in den elastischen Bereich über. Die Entwicklungsprodukte zeigten konstant viskoses Verhalten mit Phasenwinkeln zwischen 80°-90°. Das Rheologieverhalten der Einzelkomponenten lässt noch keine Schlüsse hinsichtlich Thermostabilität des Gesamtschmelzklebstoffes zu.

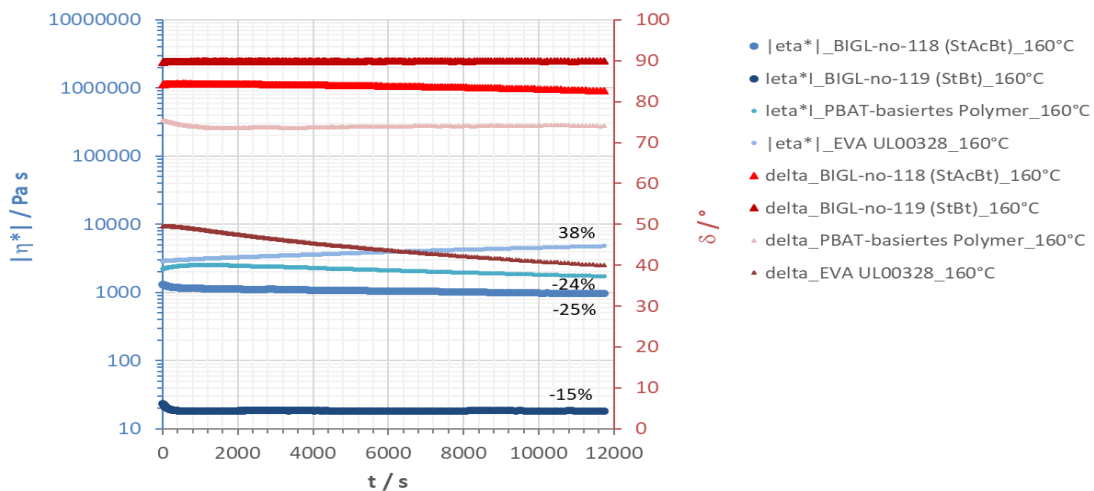


Abbildung 35: Viskosität verschiedener Basispolymere in Abhängigkeit von der Zeit bei einer Verarbeitungstemperatur von 160°C

7.5 AP.5 Schmelzklebstoffentwicklung

7.5.1 Schmelzklebstoff-Herstellung im Batch-Reaktor

Bevor die Schmelzklebstoffrezepturen im Extruder hergestellt wurden, erfolgte eine umfangreiche Vorbereitung durch zahlreiche Batch-Versuche im Labor, um die optimalen Rezepturen zu ermitteln. Für die Vorbereitung der Schmelzklebstoffrezepturen wurden stets Ansätze von insgesamt 50 bis 60 g hergestellt. Als Hauptbestandteile dienten die von PTS entwickelten Stärkeester bzw. Stärkemischester (BIGL), stärkebasierte PBAT (Polybutyrat-Adipat-Terephthalat) - Polymere und thermoplastische Stärke-Blends (TPSB) – ergänzt durch verschiedene Anteile an Klebrigmachern, wie Kolophonium und Kolophoniumderivate sowie an Wachsen. Weiterhin wurde die Wirkung der Zugabe von Weichmachern und der entwickelten Füllstoffe (FS) auf die Schmelzklebstoffformulierung untersucht. Die Zutaten wurden in einem Kolben zusammengeführt und manuell mit einem Glasrührer gemischt. Die Mischung wurde abhängig von der Schmelztemperatur der Komponenten in einem Ölbad auf 80°C oder 160°C erhitzt für 180 min eine zähflüssige Probe erhalten wurde. In Folgenden werden nur ausgewählte Versuche dargestellt.


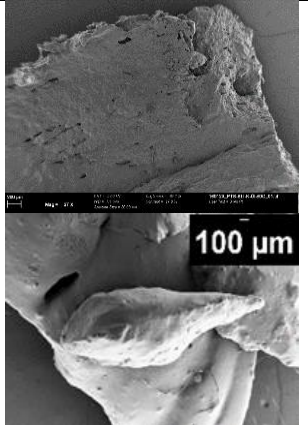



Abbildung 36: Mischung aus Stärkemischester, Kolophonium und Öl bei $t = 0$ min und $T = \text{RT}$.

7.5.2 Batch-Versuche mit Stärkebutyrat BIGL-no-066

BIGL_no_066, Kolophonimpulver und Türkisch-Rotöl wurden in einem Kolben zusammengegeben und zunächst locker mit einem Glasrührer von Hand vermischt. Die Mischung wurde anschließend in einem Ölbad auf 70 °C erhitzt. Nach einer Zeitspanne von 2 Stunden betrug die Messung der Temperatur in der Schmelze 62 °C. Daraufhin wurde die Temperatur des Ölbad auf 80 °C erhöht, woraufhin die Schmelztemperatur auf 73 °C stieg. 60 Minuten nach der Temperaturerhöhung wurde der Flügelrührer eingeschaltet und auf 100 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Nach weiteren 3 Stunden Rührzeit wurde die Probe aufgrund ihrer zähen Beschaffenheit mittels eines Löffels aus dem Kolben entnommen. Pro Ansatz ergaben sich etwa 30 g Probe; es war nicht möglich, die gesamte Masse aufgrund ihrer zähflüssigen und klebrigen Natur aus dem Kolben zu entfernen. Die Reinigung der Geräte erfolgte mit vergälltem Ethanol. Die hohe Viskosität der Probe begründet die längere Rührdauer. Am Ende sind sowohl Probe V1 als auch V2 homogen, vollständig geschmolzen und spröde, zeigten aber nur unzureichende Ergebnisse beim Klebetest.

Tabelle 8: Batch Versuche mit BIGL-no-066.




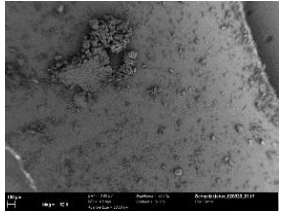
V	Versuch	BIGL in (g)	K in (g)	Öl in (ml)	FS in (g)	Abbildung	REM
V1	BIGL_no_066-I-trocken67-K22R1	25	8,3	4,1	0		
V2	BIGL_no_066-I-trocken67-K22R11B1	25	8,3	4,1	0,5		

Beide Proben mit Stärkebutyrat zeigen in den TGA-Messungen fast keinen Wasserdampf-Verlust von 0 °C bis 150 °C. Das weist darauf hin, dass Stärkebutyrat sehr hydrophob ist. Ab 260 °C nimmt die Kurve schnell ab, was auf die Zersetzung der Probe zurückzuführen ist. Durch die Modifizierung erhöht sich der DS (Degree of substitution). Die Hydroxylgruppen der Anhydroglucoseeinheiten werden in Estergruppen umgewandelt. Da die thermische Zersetzung von Stärke hauptsächlich auf inter- und/oder intramolekularen Dehydratisierungsreaktionen mit Wasser als Hauptprodukt beruht, wurden die Dehydratisierungsreaktionen mit modifizierter Stärke schwieriger und langsamer. [24] Alle Proben zersetzten sich vollständig unter Luftatmosphäre bei 500 °C.

7.5.3 Batch-Versuche mit Stärkemischester BIGL-no-092

V3 und V4 zeigen, dass beide Proben spröde und nicht klebrig sind. Sie härteten sehr schnell aus.

Tabelle 9: Batch-Versuche mit Stärkemischester BIGL-no-092.


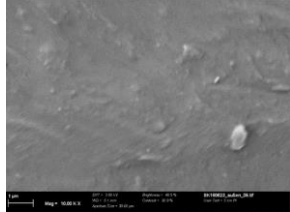

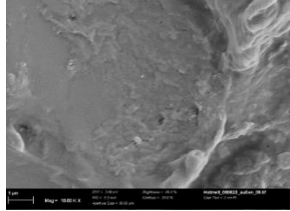
V	Versuch	BIGL in (g)	K in (g)	Öl in (ml)	FS in (g)	Abbildung	REM
V3	BIGL_no_092-trocken67-K22R11B1	25,2	8,3	24,2	1		
V4	BIGL_no_092-trocken67-K22R11	25,2	8,3	24,2	0		

Der Massenverlust in Abhängigkeit von der Zeit wurde untersucht. Es wurde festgestellt, dass alle Proben annähernd 10 % ihrer Masse verloren haben. Besonders bemerkenswert ist, dass die Probe mit Füllstoffen den geringsten Masseverlust von nur 9,2 % aufwies. Dies deutet darauf hin, dass die Beimischung von Füllstoffen die Stabilität der Rezepturen erhöht.

7.5.4 Batch-Versuche mit Stärkemischester BIGL-no-118

Die Ergebnisse des Stärkemischesters BIGL-no-118 wurden in *Tabelle 10* dargestellt. Leider waren die Proben sehr brüchig und wiesen keine Klebkraft auf. Sie trockneten sehr schnell aus, weshalb die Durchführung der Klebkrafttests leider nicht möglich war.

Tabelle 10. Batch-Versuche mit Stärkemischester BIGL-no-118.


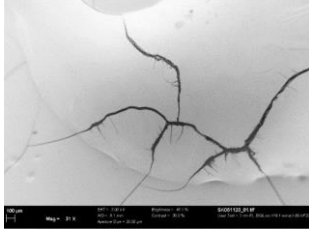

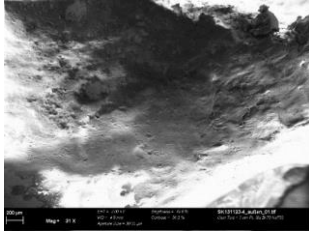

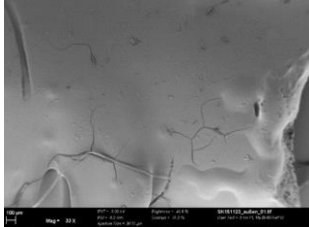
V	Versuch	BIGL in (g)	Keg in (g)	Wachs in (g)	FS in (g)	Abbildung	REM
V63	BIGL_no_118-33-Keg33 W33	16,7	16,7	16,7	0		
V64	BIGL_no_118-86-Keg14	50,33	8,05	-	0		

7.5.5 Batch-Versuche mit Stärkebutyrat BIGL-no-119-extract-1

Aufgrund schlechter Ergebnisse mit Stärkemischestern im Vergleich zu Stärkebutyrat als Basiskomponente wurde eine neue Charge aus Stärkebutyrat von der PTS produziert, die mit verschiedenen Kolophoniumderivaten versetzt wurden. Die *Tabelle 11* präsentiert einige Ergebnisse. Bei einer Zusammensetzung aus 80 % BIGL-119 und 20 % Methylster-Kolophonium als Flüssigharz V5 wurden Risse auf den REM-Aufnahmen beobachtet. Dennoch verfügte die Probe über Klebkraft. Auffallend war, dass die Probe nie vollständig austrocknete und ständig eine klebrige, honigähnliche Konsistenz aufwies. Bei einem Verhältnis von 80 % BIGL-119 zu 20 % verestertem Kolophonium V6 zeigte die Oberfläche eine signifikante elektrostatische Aufladung, und die Klebeverbindung schien optisch erfolgreich. Eine ähnliche Rezeptur mit 80 % BIGL-119 und 20 % V7 Kolophoniumpulver zeigte eine ähnliche Beschaffenheit wie die mit flüssigen Kolophonium, trocknete jedoch deutlich schneller.

Ein weiterer Versuch in Kombination mit PBAT-basiertem Polymer, der bei 140 °C durchgeführt wurde, offenbarte eine ausgezeichnete Haftfähigkeit.

Tabelle 11: Batch-Versuche mit Stärkebutyrat BIGL-no-119.

V	Versuch	BIGL in (g)	K in (g)	Öl in (ml)	FS in (g)	Abbildung	REM
V5	BIGL-no-119- 1-extract-80- KeF20	32	8	0	0		
V6	BIGL-no-119- 1-extract-80- Keg 20	32	9	0	0		
V7	BIGL-no-119- 1-extract-80- K20	32	8	0	0		

Thermostabilität

Die Thermostabilität der Proben wurde durch TGA-Analysen bei 160 °C über einen festgelegten Zeitrahmen hinweg bewertet. Hierbei wurde ermittelt, dass beide Proben mit Kolophoniumderivaten nahezu 5 % ihrer Masse verloren haben. Die Probe mit reinem Kolophonium zeigt den maximalen Masseverlust von 9,33 %.

Rheologie

Die Rheologie wurde ebenfalls in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Probe mit Kolophoniummethylester eine höhere Viskosität aufweist als die mit reinem Kolophonium und Kolophoniumesterglycerol. Ab einer Temperatur von 80 °C wird die Probe flüssig.

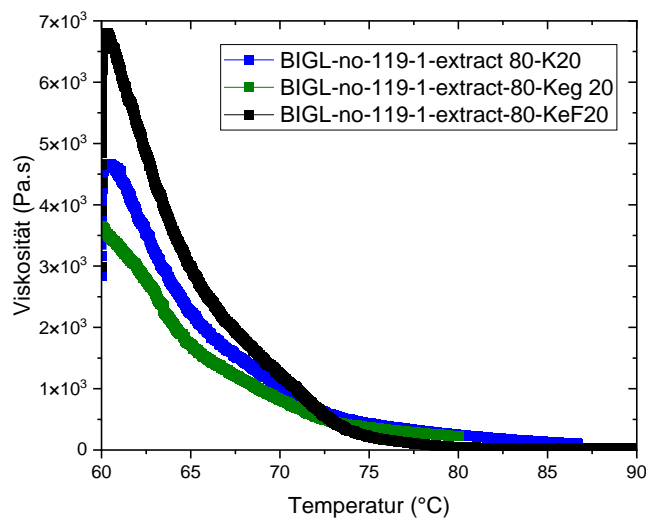


Abbildung 37: Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur von Stärkebutyrat BGL-no-119-1-extract.


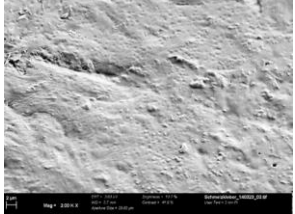

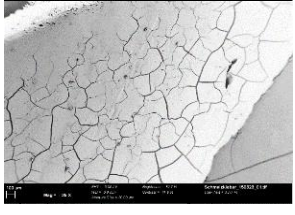

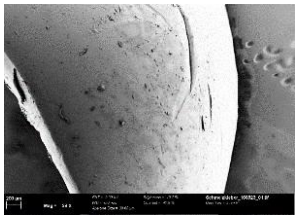
7.5.6 Batch-Versuche mit PBAT-basiertem Polymer

Zunächst wurden Batch-Versuche durchgeführt, in denen PBAT-basiertes Polymer mit verschiedenen anderen Materialien kombiniert wurde, um die optimalen Mischungen für die vorgesehene Anwendung zu identifizieren. Diese vorbereitenden Versuche spielten eine entscheidende Rolle bei der Ermittlung für die ideale Rezeptur und die Verarbeitungsbedingungen für den Extrusionsprozess.

In den Batch-Versuchen wurden unterschiedliche Mischungen hergestellt, dargestellt in *Tabelle 12*. V8 präsentiert eine homogene Mischung aus PBAT-basiertem Polymer, Kolophoniumpulver und Wachs X20K, die vollständig geschmolzen und flexibel ist. Diese Rezeptur weist eine hellbraune Farbe auf, härtet aus und demonstriert eine gute Klebkraft.

Es wurden auch zwei andere Mischungen vorbereitet: einmal ohne Öl und einmal mit Öl. Die erste Mischung V9, bestehend aus 50,4 g PBAT-basiertem Polymer (85 %) und 8,3 g Kolophoniumester von Jowat (15 %), wies eine gute Klebkraft auf. Im Gegensatz dazu enthielt die zehnte Mischung V10 50,4 g PBAT-basiertem Polymer (83 %), 8,3 g Kolophoniumester (14 %) und 2,1 g Türkisch-Rotöl (3 %) und zeigte eine geringere Klebkraft. Es wird vermutet, dass die Beimischung von Türkisch-Rotöl in der zweiten Mischung die chemischen Interaktionen zwischen den Hauptkomponenten (PBAT-basiertes Polymer und Kolophoniumester) beeinträchtigte, was zu einer verringerten Klebkraft führte. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Mischung erzielt, die lediglich 7 % Kolophonium enthielt und frei von Öl war.


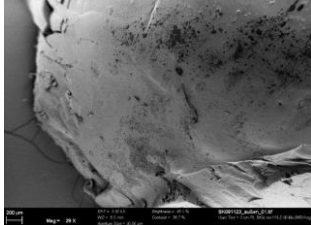
Tabelle 12: Batch-Versuche mit PBAT-basiertem Polymer.

V	Versuch	PBAT in (g)	K in (g)	W in (ml)	Abbildung	REM
V8	MBK7W4	50,4	4,1	2,1		
V9	MBKE14	50,4	8,3	0		
V10	MBKE12W3	50,4	8,3	2,1		

7.5.7 Batch-Versuche mit PBAT-basiertem Polymer und BIGL-no-119-1-extract

Da PBAT-basiertes Polymer eine sehr hohe Klebkraft zeigt, wurde mit Stärkebutyrat gemischt um die Klebkraft von BIGL-no-119-1-extract zu erhöhen. Mit Zugabe von PBAT-basiertem Polymer erhöht sich die Klebkraft bei V11 sowie bei V12 und die Farbe ändert sich von dunkelbraun zu hellbraun.

Tabelle 13: Batch-Versuche mit BIGL-no-119 und PBAT-basiertem Polymer.

V	Versuch	BIGL+PBAT in (g)	K in (g)	W in (ml)	Abbildung	REM
V11	BIGL-no-119-2-30-MB-50-K20	15	25	10		

V12	BIGL-no- 119-2-30- MB-50- Keg20	15	25	10
-----	--	----	----	----



7.5.8 Schmelzklebstoffentwicklung mittels Kolbenspinnanlage

Vor dem Start der Extrusionsversuche empfohlen Extruderexperten Vorversuche in einer Kolbenspinnanlage durchzuführen. Dieses Gerät ermöglicht es, die Thermoplastizität des Materials in kleinen Mengen bis zu 10 g zu prüfen und zudem die optimale Schmelztemperatur zu ermitteln. Anhand des Austrittsverhaltens als Strang aus der Düse kann das thermoplastische Verhalten beobachtet werden. Die Versuche mit der Kolbenspinnanlage beschränkten sich auf Proben, bei denen entweder die Schmelztemperatur nicht genau definiert war oder die Thermoplastizität noch nicht getestet wurde. Als erstes wurde reines Stärkebutyrat untersucht, welches sich bei 70 °C verflüssigte. Es zeigte sich ein dünner, jedoch leicht spröder Strang, der gut verdrehbar war (Abbildung 38).

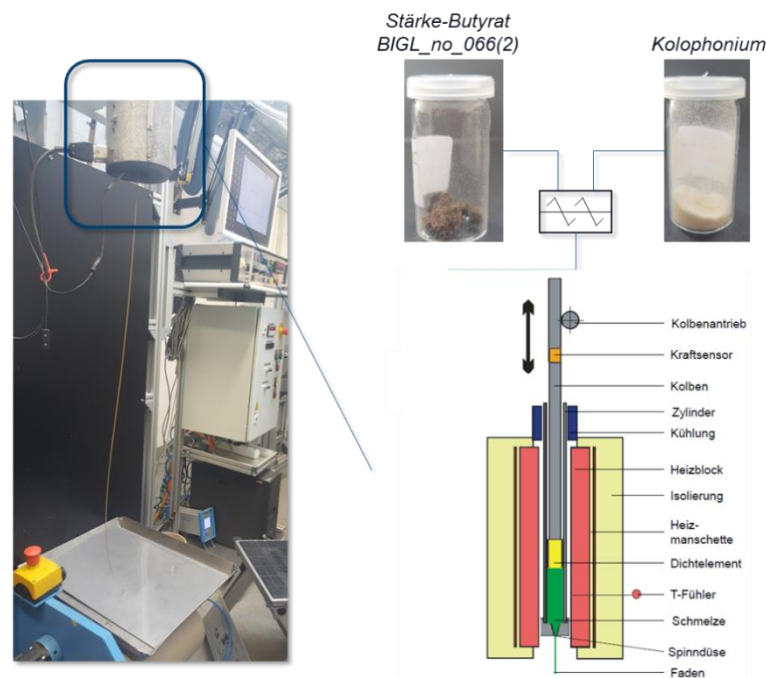


Abbildung 38: Aufbau einer Kolbenspinnanlage, Erweichungstests synthetisierter Stärkeester und deren Mischungen mit unterschiedlichen Anteilen an Kolophonium in einer Kolbenspinnanlage.

Um die Thermoplastizität weiter zu untersuchen, erfolgte die Positionierung des Aluminiumblechs in unterschiedlichen Abständen (10 cm, 40 cm und 80 cm) von der Düse. Mit zunehmendem Abstand verringerte sich die Thermoplastizität des reinen Stärkebutyrats merklich, da es schnell abkühlte und erstarrte. Weiterhin wurde eine Mischung aus Stärkebutyrat und 10 % Kolophonimpulver getestet. Bei einer Temperatur von 70 °C konnte die Probe nicht durch die Düse gepresst werden, weshalb die Temperatur auf 90 °C angehoben wurde. Der Einfluss des

Abstands des Austritts auf das Aluminiumblech auf diese Mischung wurde ebenfalls geprüft. Es zeigte sich, dass die Zugabe von Kolophonium die Viskosität reduzierte und eine Erhöhung des Abstands dazu führte, dass die Probe schneller trocknete und spröder wurde.

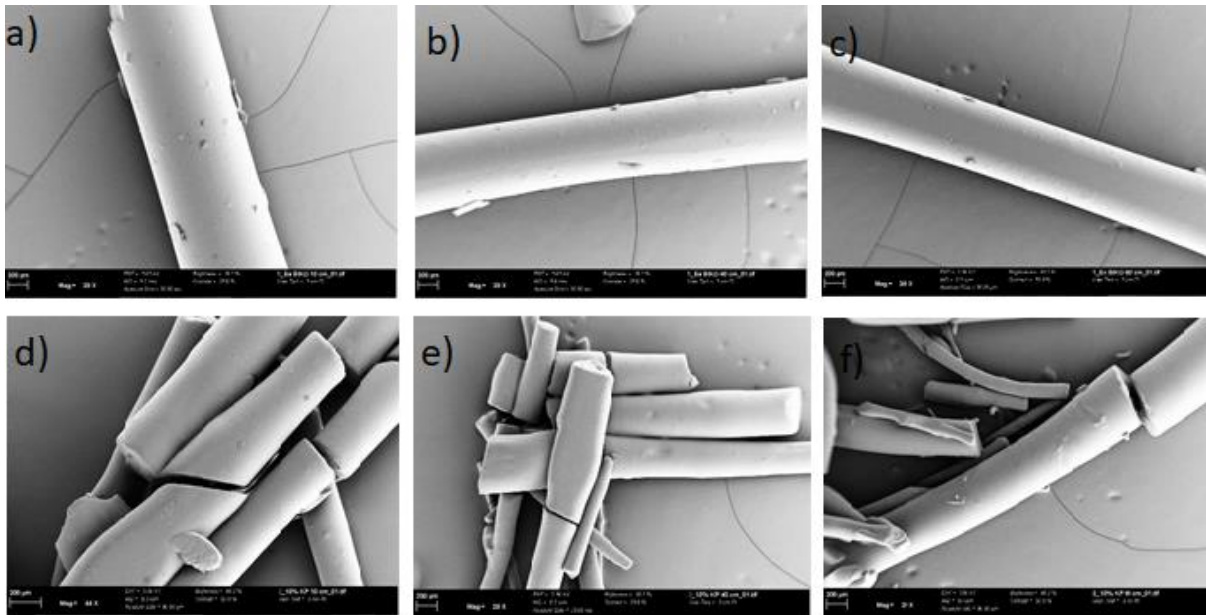


Abbildung 39: (a) BIGNO-119-2-extract-10 cm, (b) BIGNO-119-2-extract-40 cm, (c) BIGNO-119-2-extract-80 cm, (d) BIGNO-119-2-extract-10 % K-10 cm, (e) BIGNO-119-2-extract-10 % K-40 cm, (f) BIGNO-119-2-extract-10 % K-80 cm.

7.5.9 Schmelzklebstoffentwicklung im Extruder

Ziel des Projekts ist, die Entwicklung von Schmelzklebstoffen auf Basis von Biopolymeren. Aufgrund hoher Verbrauchsmengen an Produkt, die für kontinuierliche Extruderversuche notwendig sind, wurde herkömmlich erhältliche TBSB als Basispolymer für Optimierungsversuche der Extruderparameter und der Schneckenkonfiguration verwendet.

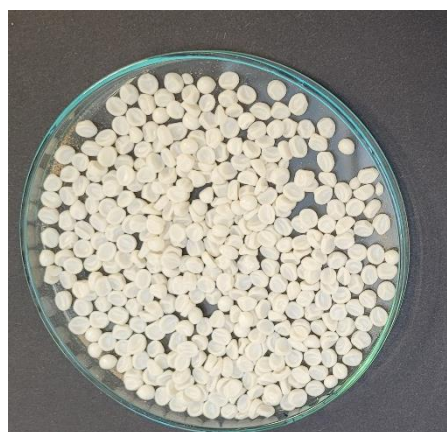


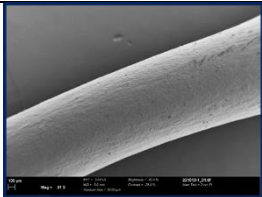
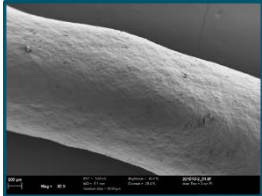
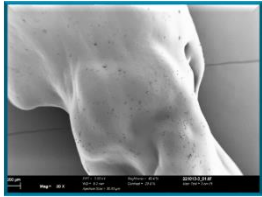
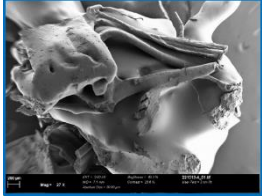
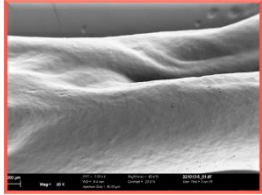
Abbildung 40: Thermoplastisches Stärkeblend (TPSB)

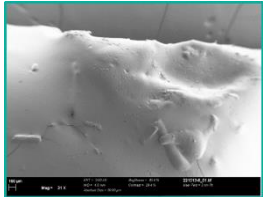
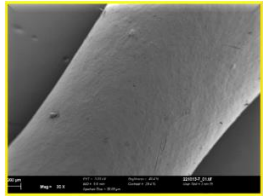
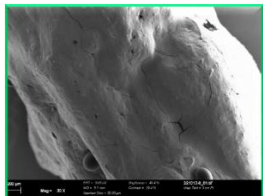
TPSB, die aus Kartoffelschalenabfällen produziert wird, stellt ein biologisch abbaubares und umweltfreundliches Produkt dar. Es weist thermoplastische Eigenschaften auf und kann bei einer Verarbeitungstemperatur von 160 °C verwendet werden. In ihrer reinen Form besitzt TPSB keine

Klebeeigenschaften. Um diese zu erzielen, ist eine Mischung mit einem Klebrigmacher, beispielsweise Kolophonium, notwendig.

In diesen Extruderversuchen wurden zwei verschiedene Schneckenkonfigurationen verwendet. Die *Tabelle 14* stellt die Ergebnisse von den Mischungen dar. Die Stärke V13 reines TPSB zeigt thermoplastische Eigenschaften und schmilzt bei 160 °C, aber sie war nicht klebrig, deswegen wurde Kolophonium in V14, V15 und V16 zugegeben. Durch die Kolophoniumzugabe ist der Strang inhomogen geworden. V16 zeigt einerseits die beste Klebrigkeit, andererseits die schlechteste Mischung, deshalb wurde Kolophonium sowie die Ölmenge in V17, V18, V19 und V20 reduziert. Dadurch hat die Klebrigkeit jedoch abgenommen.

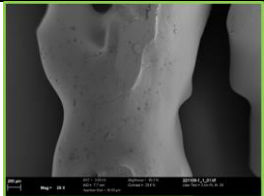
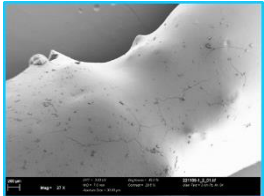
Tabelle 14: Herstellungsversuche (221013) des Schmelzklebstoffes im Extruder unter Variation von verschiedenen Anteilen an TPSB, K (Kolophonium) und Öl (Türkisch-Rotöl) unter Variation der DRZ (Drehzahl) und DRM (Drehmoment).

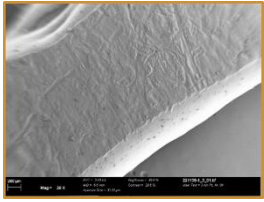
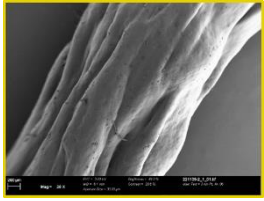
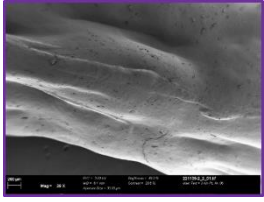
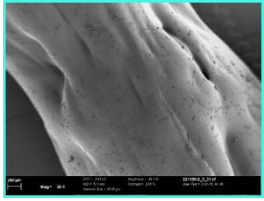
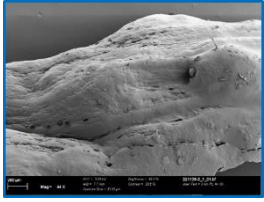
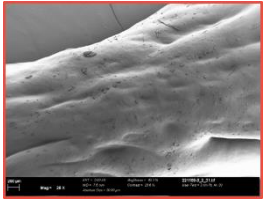
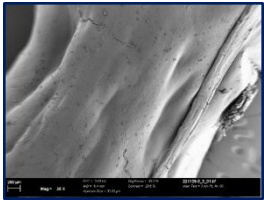
V	Substanzen			Parameter			Bemerkung	REM
	m _{TPSB} (g)	m _K (g)	V _{Öl} (ml)	DRZ	DRM (Nm)	T (°C)		
V13	180	0	0	70	60	160	klebrig grauer homogener Strang	
V14	180	120	0	70	25	160	sehr leicht klebrig gelber inhomogener Strang schlechte Mischung	
V15	180	180	0	90	25	160	gelblicher inhomogener Strang schlechte Mischung, leicht klebrig	
V16	180	120	42	80	-	160	sehr inhomogenes Extrudat mit geringer Viskosität beste Klebkraft klebrig	
V17	180	60	0	80	-	160	recht homogener leicht gelblicher Strang keine Klebkraft klebrig	

V18	180	60	30	80	-	160	inhomogener Strang durch Öl Klebkraft gering sehr klebrig	
V19	180	60	36	80	-	160	noch inhomogener Strang (durch mehr Öl) Gesamtviskosität geringer Klebkraft gering	
V20	180	60	24	80		160	fast homogener Strang kaum Klebkraft klebrig	

Die Mischungen mit der alten Schneckenkonfiguration haben generell eine schlechte Homogenität gezeigt. Deswegen wurde V16 mit einer neuen Schneckenkonfiguration wiederholt. Es zeigte sich, dass die Versuche mit der Schneckenkonfiguration mit zusätzlichen Knet- und Rückführelementen in *Tabelle 15* zu nahezu homogenen Klebstoffmischungen führt. Eine Erhöhung der Drehzahl bei V21-1, V21-2, V22-1, V22-2, V23-1, und V23-2 führt erwartungsgemäß zu geringeren Drehmomenten, da mehr Reibung und damit mehr innerer Wärme entsteht.

Tabelle 15: Herstellungsversuche (221109) von Schmelzklebstoff im Extruder unter Variation von verschiedenen Anteilen an TPSB, K (Kolophonium) und Öl (Türkisch-Rotöl) unter Variation der DRZ (Drehzahl) und DRM (Drehmoment).

V	Substanzen			Parameter			Bemerkung	REM
	m _{TPSB} (g)	m _K (g)	V _{Öl} (ml)	DRZ	DRM (Nm)	T (°C)		
V21	180	120	42	80	30	160	inhomogener Strang sehr klebrig	
V21_1	180	120	42	150	20	160	inhomogener Strang mehr Dampfbildung sehr klebrig	

V21_2	180	120	42	220	20	160	leicht inhomogener Strang viel Gas und Dampf sehr klebrig	
V22	180	60	30	80	38	160	fast homogener Strang beste Mischung sehr klebrig	
V22-1	180	60	30	150	28	160	fast homogener Strang gute Mischung Gasbildung, sehr klebrig	
V22-2	180	60	30	220	24-28	160	fast homogener Strang gute Mischung Gasbildung sehr klebrig	
V23	180	60	42	80	25-26	160	inhomogener Strang mehr weiße Partikel als vorher schlechte Mischung klebrig	
V23-1	180	60	42	150	22-24	160	inhomogener Strang mehr Dampf und Gas klebrig	
V23-2	180	60	42	220	21-24	160	inhomogener Strang Gas-und Dampf klebrig	

7.5.10 Extruderversuche mit Mischungen aus PBAT-basiertem Polymer, Kolophonium und Wachs

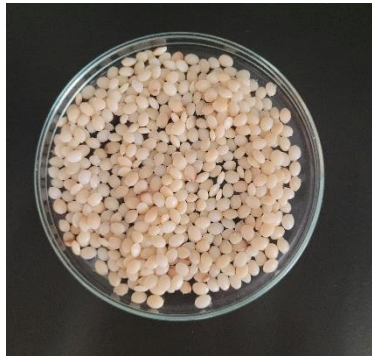


Abbildung 41: PBAT-basiertes Polymer

Die Polymerbasis ist Poly(butylendipat-co-terephthalat) (PBAT). Es zeichnet sich durch gute mechanische Festigkeit und Flexibilität sowie durch eine hohe Feuchtigkeitsresistenz aus. Dieses wasserlösliche Material eignet sich besonders für die Produktion von dünnen Folien, Beuteln und anderen Verpackungsarten. Im Vergleich zu TPSB ergibt es einen homogeneren Strang und lässt sich effektiv mit Kolophonium und Öl mischen.

In den durchgeführten Versuchen wurde TPSB durch PBAT-basiertes Polymer ersetzt. Es stellte sich heraus, dass die Beimischung von Öl die Homogenität des produzierten Schmelzklebstoffes reduzierte. Diverse Mischungen wurden mit unterschiedlichen Anteilen von Kolophonium erstellt, wobei Konzentrationen von 12,5 %, bis 25 % Kolophonium untersucht wurden. Diese Ergebnisse sind in einer Publikation zusammengefasst.

7.6 AP6 Analytik bei Verarbeitungstemperatur

7.6.1 Beurteilung der Thermostabilität über Langzeit-TGA-Messungen

Die Thermostabilität entwickelter Schmelzklebstoffrezepturen wurde u.a. über Bestimmungen des Masseverlustes während 8-stündiger Lagerung bei Verarbeitungstemperatur beurteilt. Diese Masseverlustmessungen erfolgten mittels μ TGA. (siehe auch *Kapitel 7.4.4*) Es wurde der Masseverlust des Schmelzklebstoffes bei den jeweiligen Verarbeitungstemperaturen 140 °C, 160 °C, 180 °C und 200 °C gemessen. In der *Abbildung 42* sind beispielhaft die Masseverluste in Abhängigkeit von den Verarbeitungstemperaturen für eine Rezeptur dargestellt. Generell sind der *Abbildung 42* und *Abbildung 43* zu entnehmen, dass mit steigender Verarbeitungstemperatur sich der 8-stündige Masseverlust erhöht. Dabei unterscheiden sich die Entwicklungsrezepturen BioGlyk 130 (BIGL_no_130-30-MB50-KEg20), BioGlyk 160v1 (BIGL_no_118-26-MB56-KEg18) und BioGlyk 154 (MB80-KEg20) nur unwesentlich vom Standard-Hotmelt. Zwischen Verarbeitungstemperaturen von 140 °C-200 °C traten nach 8-stündiger Lagerung Masseverluste von 2,3 % bis 8,4 % auf. Die untersuchten Entwicklungsrezepturen sind bezüglich Masseverlust als thermostabil einzuschätzen.

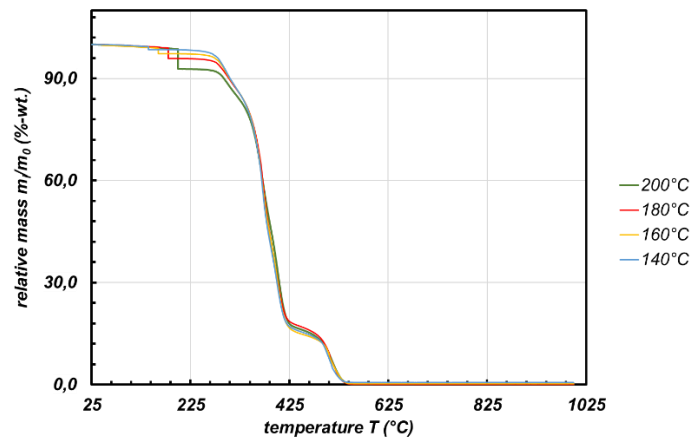
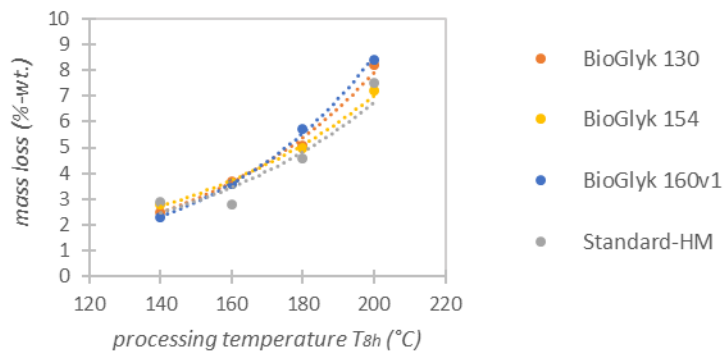


Abbildung 42: Relative Masse in Abhängigkeit von der Verarbeitungstemperatur, die für 8 h gehalten wurde, für eine Schmelzklebstoffrezeptur



Verarbeitungs- temperatur [°C]	Masseverlust (%)			
	BioGlyk 130	BioGlyk 154	BioGlyk 160 v1	Standard-HM
140	2,5	2,8	2,3	2,9
160	3,7	3,6	3,6	2,8
180	5,1	5,0	5,7	4,6
200	8,2	7,2	8,4	7,5

Abbildung 43: Masseverlust in Abhängigkeit von der Verarbeitungstemperatur, die für 8 h gehalten wurde, für verschiedene Schmelzklebstoffe

7.6.2 Beurteilung der Thermostabilität über rheologische Messungen

Analog den rheologischen Messungen der Basiskomponenten wurden ausgewählte Schmelzklebstoffrezepturen auf ihre rheologischen Eigenschaften mittels Rheometer untersucht. (siehe auch Kapitel 7.4.3) In der *Abbildung 44* ist das Schmelzverhalten verschiedener Entwicklungsrezepturen bei steigenden Temperaturen fotografisch dargestellt. Die Bilder sind jeweils nach Ablauf der oberhalb aufgeführten Minuten entstanden. Die Schmelzklebstoffrezeptur BioGlyk 154 zeigt bereits bei einer Temperatur von 140 °C ein gutes Schmelzverhalten. Eine weitere Temperaturerhöhung führt zur leichten Gasblasenentwicklung. Der Schmelzklebstoff BioGlyk 160v1 lässt sich homogen aufschmelzen, benötigt aber zum Erweichen höhere Temperaturen als 170 °C. Die u.a. anwendungstechnisch geprüfte Rezeptur BioGlyk 130 schmilzt bei einer Temperatur von ca. 160 °C auf. Bei dieser Temperatur ist eine leichte Phasenseparation zu beobachten, die sich bei weiterer Temperaturerhöhung deutlich verstärkt.











Muster/ Rezeptur	25°C	140°C	170°C	
BioGlyk 154 MB80-KEg20	0min	15min	10min	
				
			Leichte Gasentwicklung	
BioGlyk 160 v1 StAcBt- BIGL_no_118-26- MB56-KEg18	0min	10min	10min	
				
			Klebstoff erweicht	
Muster/ Rezeptur	25°C	140°C	160°C	170°C
BioGlyk 130 StBt- BIGL_no_130-30- MB50-KEg20	0min	10min	10min	20min
				
			Leicht phasensepariert	Deutliche Entmischung

Abbildung 44: Schmelzverhalten einiger Entwicklungsrezepturen in Abhängigkeit von der Temperatur, aufgenommen auf der Heizplatte des Rheometers

Um Aussagen zur Thermostabilität zu erhalten, wurden oszillierende Messungen mit Schmelzklebstoffen bei Verarbeitungstemperaturen von 160 °C und 170 °C aufgenommen und die Veränderung der komplexen Viskosität (Primärachse) und des Phasenwinkels (Sekundärachse) für einen Zeitraum von 3,2 h bewertet. In der *Abbildung 45* ist das rheologische Verhalten in Abhängigkeit von der Zeit von verschiedenen Entwicklungsrezepturen dargestellt. Es sind deutliche Unterschiede im rheologischen Verhalten zwischen den Rezepturen BioGlyk 154 (MB80-KEg20) und BioGlyk 160 v1 und v2 (StAcBt26-MB56-KEg18) erkennbar. Während BioGlyk 154 über die Zeit eine permanente Viskositätsabnahme bis zu 61 % zeigt, nimmt die Viskosität der Entwicklungsrezepturen BioGlyk 160 v1, v2 bei Verarbeitungstemperatur von 160°C über die Zeit stetig zu. Sie ist am Messzeitende um 91 % höher als zum Messzeitbeginn. Als Grund für die Viskositätszunahme werden innerhalb der Messzeit von 3,2 h stattfindende Vernetzungsreaktionen vermutet. Der viskose Phasenwinkel-Verlauf der Rezeptur BioGlyk 154 ändert sich nur geringfügig und liegt zwischen 90°-80°. BioGlyk 160 v1, v2 zeigen eine deutliche Abnahme des Phasenwinkels, d.h. im Laufe der Zeit erhöhen sich die elastischen Anteile der Schmelzklebstoffrezepturen.

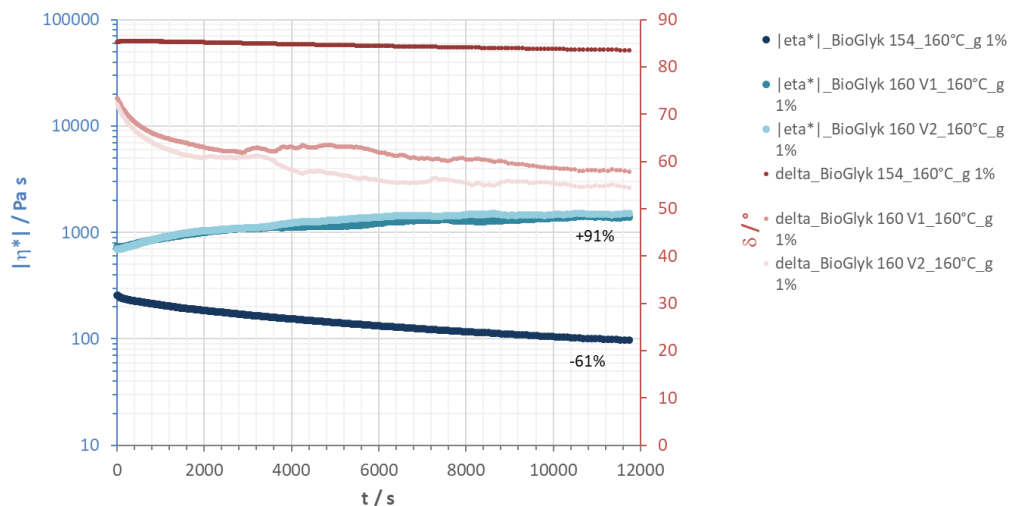


Abbildung 45: Rheologisches Verhalten verschiedener Entwicklungsrezepturen in Abhängigkeit von der Zeit bei einer Verarbeitungstemperatur von 160°C

Die *Abbildung 46* zeigt das rheologische Verhalten einiger Chargen aus der Entwicklungsrezeptur BioGlyk 130-140 (StBt30-MB50-KEg20). Alle Kurven zeigen nahezu gleichen Viskositäts- und Phasenwinkelverlauf. Zu Beginn der Messungen kommt es zu einem leichten Abfall der Viskosität bis zu einem Minimum, um danach wieder anzusteigen und nach dem Erreichen eines Maximums, welches über dem Ausgangswert (1. Messpunkt) liegt, über die Zeit wieder leicht abzunehmen. Wobei die Endviskositäten im Vergleich zum Messbeginn höher liegen. Eine Berechnung der Viskositätsänderung ist in diesen Fällen nicht sinnvoll. Ursache für das anfängliche Absinken der Viskosität könnte die bereits beim Beurteilen des Schmelzverhaltens beobachtete Phasenseparation der flüssigeren Phase sein. Es wird vermutet, dass dadurch der viskosere PBAT-Anteil der Klebstoffmischung im Messspalt zunimmt und den weiteren Kurvenverlauf dominiert. Selbiger Viskositätsverlauf wurde bei der Einzelkomponente „PBAT-basiertes Polymer“ gemessen. Alle Phasenwinkel-Kurven zeigen eine deutliche Abnahme über die Zeit, d. h. über die Zeit steigt der elastische Anteil der Proben.

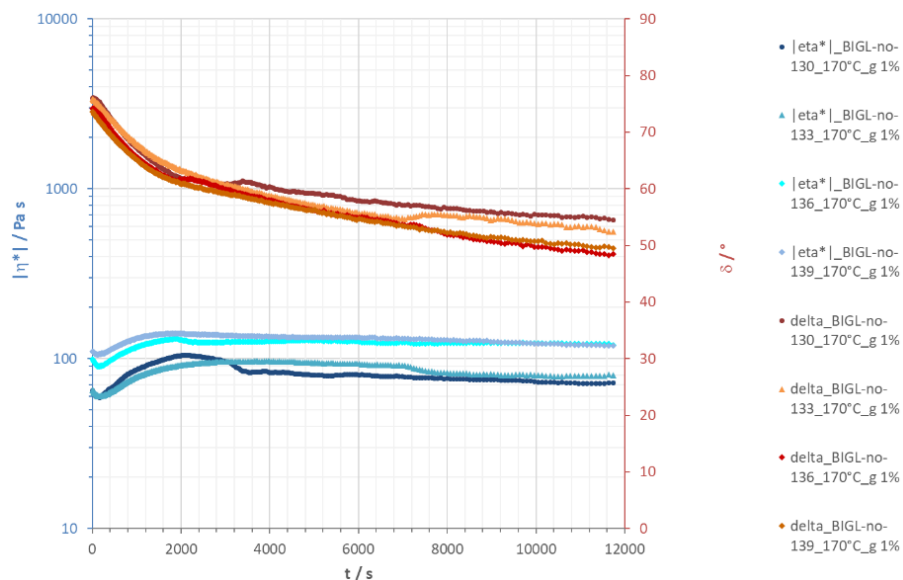


Abbildung 46: Rheologisches Verhalten verschiedener Entwicklungsrezepturen in Abhängigkeit von der Zeit bei einer Verarbeitungstemperatur von 170 °C

In der *Abbildung 47* sind die rheologischen Kurvenverläufe verschiedener Standard-Hotmelts in Abhängigkeit von der Zeit bei einer Verarbeitungstemperatur von 160 °C dargestellt. Die Viskositätsverläufe der gemessenen Standard-Hotmelts liegen deutlich unter denen der Entwicklungsrezepturen. Die bis ca. 400 s leichte Viskositätserniedrigung könnte mit der anfänglichen Ausrichtung der Polymerketten begründet werden. Im Gegensatz zu den Entwicklungsrezepturen zeigen alle untersuchten Standard-Hotmelts über eine Zeit von 3,2 h konstantes Viskositätsverhalten. Die Phasenwinkel liegen zwischen 87°- 90° und besitzen damit nahezu 100 % viskoses Verhalten.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen, dass die Rheologie zum Nachweis der Thermostabilität von Schmelzklebstoffen sehr gut geeignet ist. Weiterhin muss festgestellt werden, dass die entwickelten hochsubstituierten Stärkederivate und Verstärkerfüllstoffe als biobasierte Basiskomponenten noch nicht ausreichend sind, um eine sichere Thermostabilität gewährleisten zu können. Eine Optimierung mit geeigneten Stabilisatoren könnte eine Lösung sein.

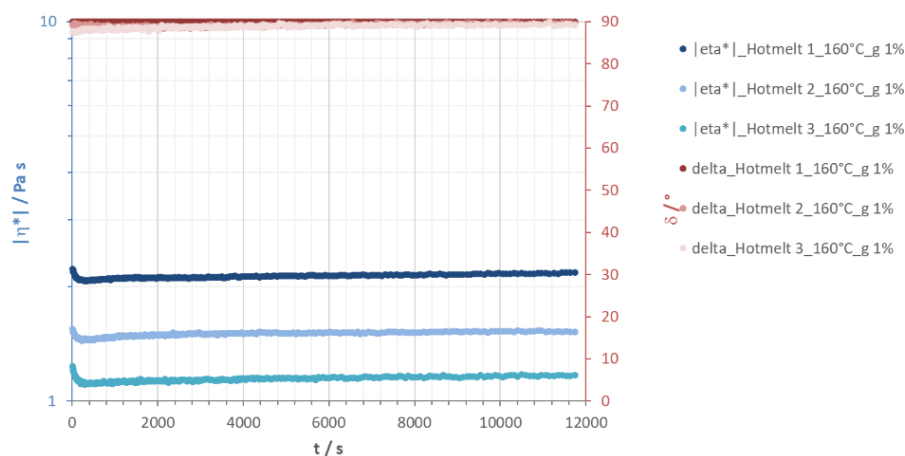


Abbildung 47: Rheologisches Verhalten verschiedener Standard-Hotmelts in Abhängigkeit von der Zeit bei einer Verarbeitungstemperatur von 160 °C

7.7 AP7 Analytik im erkalteten Zustand

7.7.1 Beurteilung der Klebkraft ausgewählter Schmelzklebstoffe

Klebkraft-Test ausgewählter Schmelzklebstoffe mit Verstärkerfüllstoff

Klebkrafttests wurden durchgeführt, um die Haftfestigkeit der verschiedenen entwickelten Bioschmelzklebstoff-Formulierungen mit den entwickelten Füllstoffen zu testen. Die Ergebnisse der Klebkrafttests sind in *Abbildung 48* dargestellt. Eine Rezeptur, die aus 84 % PBAT-basiertem Polymer, 14 % Kolophonium und 2 % Füllstoff besteht, wurde hergestellt. Als Füllstoffe kamen Stärke- und Pektin-Füllstoffe mit Kaolin-Anteilen von 0,5 %, 25 % und 50 % sowie Chitosan-Füllstoffe mit Anteilen von 25 %, 50 % und 50 %, die in reinem Wasser suspendiert waren, zum Einsatz. Die Klebstoffformulierung wurde in einen Kolben gegeben und anschließend für 3 Stunden in einem Ölbad bei 160 °C erhitzt. Ein Teil des zähflüssigen Produkts wurde sofort für fünf Zugschertest-Proben verwendet. Zum größten Teil trat der Bruch aufgrund des Versagens der Adhäsionskräfte zwischen dem Klebstoff und dem Papier auf, seltener aufgrund eines Materialversagens des Papiers selbst. Wie in der *Abbildung 48(a)* ersichtlich, führten die Klebstoffe mit Stärke-Kaolin-Füllstoff generell zu einer Reduzierung der Bruchspannung im Vergleich zum Klebstoff ohne Füllstoff. Unter diesen erreichte die Probe mit 25 % Kaolinanteil

den höchsten Bruchspannungswert, während die beiden anderen ähnliche Werte aufwiesen. Ein sehr ähnliches Diagramm ergab sich für die Klebstoffproben mit Pektin-Kaolin-Füllstoff in *Abbildung 48(b)*, wobei auch hier der höchste Bruchspannungswert bei einem Kaolinanteil von 25 % beobachtet wurde. Der Klebstoff, der mit dem Füllstoff aus 50 % Kaolin und Chitosan in Wasser kombiniert wurde (siehe *Abbildung 48(c)*), zeigte eine höhere Bruchspannung als der Klebstoff ohne Füllstoff, womit er sich deutlich von den anderen chitosanhaltigen Füllstoffen sowie jenen mit Stärke und Pektin abhob. Als Ursache hierfür könnte der hohe Anteil an nicht gelöstem Chitosan vermutet werden, welches zusammen mit Kaolin in großer Menge im Füllstoff vorhanden ist.

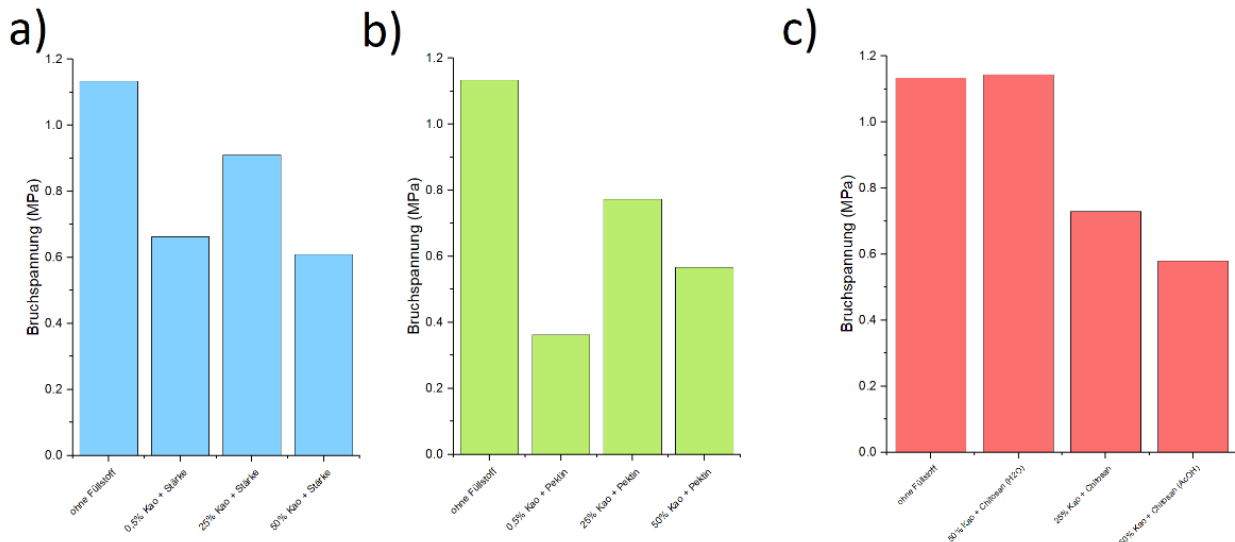


Abbildung 48: Zugschertest für biobasierte Schmelzklebstoffe mit verschiedenen Füllstoffen im Vergleich zu einer Klebstoff-Rezeptur ohne Füllstoffe, dabei sind (a) Klebstoffe mit Stärke-Kaolin-Füllstoff, (b) Klebstoffe mit Pektin-Kaolin-Füllstoff und (c) Klebstoffe mit Chitosan-Kaolin-Füllstoff.

Klebkraft-Tests ausgewählter Schmelzklebstoffe an der WKM

Für die Eignungsprüfung entwickelter Schmelzklebstoffrezepturen wurde an der PTS eine Wellpappenverklebungsmaschine (WKM) verwendet. Die Vorgehensweise in der Probenvorbereitung und die Funktionsweise und eingestellte Parameter der WKM sind im *Kapitel 6.3* näher erläutert. Vor der Verklebung wurden Aufschmelzverhalten und Verarbeitbarkeit des jeweiligen Schmelzklebstoffes beurteilt. Der Auftrag auf den Probekarton wurde händisch durchgeführt. Das sich jeweils ergebende Auftragsgewicht wurde gravimetrisch ermittelt. Mittels WKM erfolgte die jeweilige Doppelbestimmung der Abreißkraft. Das entstandene Rissbild wurde per Ampelsystem beurteilt. Weiterhin wurde pro Probe eine Verklebung durch die WKM erzeugt und erst nach mindestens 24 h Lagerung händisch aufgerissen und das Rissbild beurteilt (siehe in den folgenden Tabellen BioGlyk Nr.-3). Die *Tabelle 16 - Tabelle 19* zeigen die Ergebnisse der Klebkraftprüfung von ausgewählten Schmelzklebstoffentwicklungen.

In der *Tabelle 16* sind die Klebkraftergebnisse von Rezepturstreihen des IPF mit dem optimierten Basispolymer, dem Stärkeacetobutyrat BIGL_no_118, dargestellt. Die homogenen Schmelzklebstoffmischungen hatten bei Verarbeitungstemperatur von 200 °C relativ niedrige Viskositäten und ließen sich gut auf das zu verbindende Substrat auftragen. Allerdings zeigten alle getesteten Klebstoffmischungen mit dem Stärkeacetobutyrat BIGL_no_118 keine oder nur marginale Klebkraft bzw. ließen sich aufgrund zu schnellen Abbindens nicht verkleben. Das Zumischen von Klebrigmacher und Wachs zum Basispolymer brachte keine Verbesserung des Klebkraftverhaltens. Im Gegensatz dazu zeigte die Schmelzklebstoffmischung aus synthetischem

Sachbericht „BioGlyk“

EVA und Kolophonium eine deutliche Klebkraftwirkung, die beim Wiederaufreißen der Klebeverbindung zu Faserausrissen führte. Allerdings ließ sich die EVA-Rezeptur aufgrund der sehr hohen Viskosität, selbst bei 300 °C Aufschmelztemperatur, nur schwer verarbeiten. Ähnliches Verhalten war bei der Mischung aus PBAT-basiertem Basispolymer und Kolophonium zu beobachten, nur, dass es beim Auseinanderreißen der Klebeverbindung zum kohäsiven Bruch innerhalb des Klebstoffes kam. Weiterhin wurde eine frühere Schmelzklebstoffrezeptur mit dem Basispolymer Stärkebutyrat BIGL_no_066 auf Klebkraft getestet. Mit dieser Stärkeestermischung konnte Klebkraft erzeugt werden. Die verbundenen Substrate ließen sich aber leicht trennen, ohne einen Faserausriss zu verursachen. Aufgrund dieser in *Tabelle 16* beispielhaft dargestellten Ergebnisse wurde sich auf das Basispolymer Stärkebutyrat orientiert.

Tabelle 16: Ergebnisse I der Klebkraftprüfung ausgewählter Schmelzklebstoffrezepturen mit der WKM

Rezeptur/ Basispolymer	BioGlyk-Nr.	Abreißkraft N	Bemerkungen	Verklebung entstanden?	Faserausriss vorhanden?
BIGL_no_118-86-KEg14 Stärkeacetobutytrat	26-1	-	zu schnelle Klebstoffabbindung, nicht verarbeitbar, zieht Fäden, homogen	nein	nein
	26-2	-			
	26-3	-			
BIGL_no_118-20-KEg60-W20 Stärkeacetobutytrat	25-1	4,7	niedrige Viskosität, sehr schnelle Abbindung, nicht verarbeitbar, homogen	nein	nein
	25-2	4,6			
	25-3	-			
BIGL_no_118-60-KEg20-W20 Stärkeacetobutytrat	24-1	4,3	geringe Viskosität, zu schnelle Klebstoffabbindung, nicht verarbeitbar, nicht homogen	nein	nein
	24-2	5,6			
	24-3	-			
BIGL_no_118-20-KEg20-W60 Stärkeacetobutytrat	23-1	4,1	geringe Viskosität, zu schnelle Klebstoffabbindung, nicht verarbeitbar, nicht homogen	nein	nein
	23-2	3,2			
	23-3	-			
BIGL_no_118-33-KEg33-W33 Stärkeacetobutytrat	22-1	4,0	geringe Viskosität, zu schnelle Klebstoffabbindung, nicht verarbeitbar, nicht homogen	nein	nein
	22-2	3,9			
	22-3	-			
EVA_UL0328-86-K14 EVA	21-1	41,2	Aufschmelzen schwierig, bei 300 °C immer noch hochviskos, aber machbar, homogen	ja	ja
	21-2	29,6			
	21-3	-			
MB86-K14 PBAT-basiertes Polymer	13-1	20,3	Schmelze hochviskos, aber verarbeitbar, bindet langsam ab, homogen	ja	Kohäsionsbruch im KS
	13-2	15,8			
	13-3	-			
BIGL_no_066-67-K22-R11 Stärkebutyrat	5-1	14,1	Schmelze mittelviskos, aber machbar, bindet mittel schnell ab, homogen	ja	nein
	5-2	21,9			
	5-3	-			

K...Kolophonium, KEg...Glycerinester von Kolophonium, W...Wachs, R... Türkisch Rotöl, EVA...Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, MB...PBAT-basiertes Polymer

Die *Tabelle 17* zeigt Ergebnisse der WKM-Klebkraftprüfung mit Schmelzklebstoffrezepturen aus den Basispolymeren Stärkebutyrat BIGL_no_119 und PBAT-basiertem Polymer sowie der Einzelkomponente EVA und der Zumischung weiterer Komponenten, wie z.B. Kolophoniumderivate, Wachse und Füllstoffe. Anhand der Klebkraftprüfung kristallisierte sich eine Schmelzklebstoffrezeptur heraus. Sie besteht aus 30 % Stärkebutyrat BIGL_no_119, 50 % PBAT-basiertem Polymer und 20 % Glycerinester aus Kolophonium. Das Basispolymer EVA zeigte als Einzelkomponente schon Klebkraft, die beim Wiederaufreißen der verbundenen Substrate nur zu marginalen Faserausrissen führte. Aufgrund dieser erhaltenen Ergebnisse wurde eine größere Menge an Stärkebutyrat mittels Reaktivextrusion mit den Parameter-Einstellungen von BIGL_no_119 hergestellt und für die Maßstabsübertragung der Schmelzklebstoffrezeptur zur Verfügung gestellt. (siehe auch *Kapitel 7.8*)

Sachbericht „BioGlyk“

Tabelle 17: Ergebnisse II der Klebkraftprüfung ausgewählter Schmelzklebstoffrezepturen mit der WKM

Rezeptur/Basispolymer	BioGlyk-Nr.	Abreißkraft N	Auftrag trocken mg	Bemerkungen	Foto Schmelze	Verklebung entstanden?	Faserausris vorhanden?
BIGL_no_119-30-MB50-KEg20 Stärkebutyrat/ PBAT-basiertes Polymer	39-1	23,9	59,7	Schmelze hochviskos, aber verarbeitbar, bindet schnell ab, Schmelze homogen, beim Erhitzen starke Gasentwicklung		ja	ja
	39-2	25,3	61,7				
	39-3	-	56,0				
MB84-K14-FS-Ch-Kwasser2 PBAT-basiertes Polymer	40-1	18,0	53,2	Schmelze hochviskos, aber verarbeitbar, zieht Fäden, bindet schnell ab, Schmelze homogen, beim Erhitzen Gasentwicklung		ja	teilweise
	40-2	15,5	54,9				
	40-3	-	51,1				
BIGL_no_119-79-HW10-Kp10-FS1 Stärkebutyrat	41-1	3,1	47,1	Schmelze niedrigviskos, aber verarbeitbar, bindet schnell ab, homogen, beim Erhitzen starke Gasentwicklung		geringfügig	Kohäsionsbruch im KS
	41-2	5,2	45,1				
	41-3	-	43,4				
BIGL_no_119-80-HW10-PPK10 Stärkebutyrat	42-1	2,5	40,5	Schmelze niedrigviskos, aber verarbeitbar, bindet schnell ab, homogen, beim Erhitzen starke Gasentwicklung		geringfügig	Kohäsionsbruch im KS
	42-2	3,6	41,9				
	42-3	-	38,9				
EVA	EVA-1	12,2	45,1	Schmelze sehr hochviskos, schwer verarbeitbar, zieht Fäden, bindet schnell ab, Schmelze homogen		ja	teilweise
	EVA-2	15,2	63,3				
	EVA-3	-	43,3				

KP...Kolophonimpulver, KEg...Glycerinester von Kolophonium, PKP...Kolophonium Pentaharzester, HW...Hard Wachs, FS...
Füllstoff, FS-Ch-Kwasser...Füllstoff aus einer Chitosan-Kaolin-Mischung in Wasser, EVA...Ethylen-Vinylacetat-Copolymer,
MB...PBAT-basiertes Polymer

Im *Kapitel 7.8* wird die Herstellung der ausgewählten Schmelzklebstoffrezeptur im kg-Maßstab beschrieben. Die Herstellung erfolgte kontinuierlich im Extruder in 11 Ansätzen (BIGL_no_130-140). Die Klebkraftprüfungen einzelner Klebstoffchargen aus dieser Rezeptur dienten zum einen zur Bestätigung der Ausbildung an Klebkraft zum festen Verbinden der Substrate und zum anderen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit. In der *Tabelle 18* sind die Ergebnisse der Klebkraftprüfung dargestellt. Die Ergebnisse daraus bestätigen die reproduzierbare Herstellung der ausgewählten Klebstoffformulierung im Extruder. Etwa 4 kg dieser entwickelten Klebstoffrezeptur (BIGL_no_130-140) gingen an einen Klebstoffsystemhersteller aus dem PbA zur anwendungstechnischen Prüfung. (siehe Testbericht *Anhang 0*)

Tabelle 18: Ergebnisse III der Klebkraftprüfung ausgewählter Schmelzklebstoffrezepturen mit der WKM

Rezeptur/ Basispolymer	BioGlyk-Nr.	Abreißkraft N	Auftrag trocken mg	Bemerkungen	Verklebung entstanden?	Faserausris vorhanden?
BIGL_no_130-30-MB50-KEg20 Stärkebutyrat/ PBAT-basiertes Polymer	130-1	32,1	34,7	Schmelze hochviskos, aber verarbeitbar, bindet schnell ab, Schmelze homogen, beim Erhitzen leichte Gasentwicklung	ja	ja
	130-2	26,1	25,9			
	130-3	-	24,2			
BIGL_no_133-30-MB50-KEg20 Stärkebutyrat/ PBAT-basiertes Polymer	133-1	39,5	30,2	Schmelze sehr hochviskos, aber verarbeitbar, bindet schnell ab, Schmelze homogen, beim Erhitzen leichte Gasentwicklung	ja	ja
	133-2	35,6	30,6			
	133-3	-	32,3			
BIGL_no_136-30-MB50-KEg20 Stärkebutyrat/ PBAT-basiertes Polymer	136-1	37,5	36,9	Schmelze sehr hochviskos, aber verarbeitbar, bindet schnell ab, Schmelze homogen, beim Erhitzen leichte Gasentwicklung	ja	ja
	136-2	27,9	24,2			
	136-3	-	34,5			
BIGL_no_139-30-MB50-KEg20 Stärkebutyrat/ PBAT-basiertes Polymer	139-1	38,8	38,0	Schmelze sehr hochviskos, aber verarbeitbar, bindet schnell ab, Schmelze homogen, beim Erhitzen mittlere Gasentwicklung	ja	ja
	139-2	24,3	19,9			
	139-3	-	18,9			

KEg...Glycerinester von Kolophonium, MB...PBAT-basiertes Polymer

Um ein besseres Verständnis zur Klebkraftwirkung von PBAT-basiertem Polymer als Einzelkomponente und in Verbindung mit Glycerinester von Kolophonium sowie mit dem optimierten Stärkeacetobutytrat BIGL_no_118 zu erhalten, wurden an der PTS im kleineren Maßstab weitere Mischungsversuche im Extruder durchgeführt. In der *Tabelle 19* sind die Ergebnisse der Klebkraftprüfung aufgelistet. PBAT-basiertes Polymer als Einzelkomponente (BioGlyk 153) bewirkte eine Verklebung der Substrate, die sich nach 24 h Lagerung relativ leicht löste, ohne Faserrisse zu verursachen. Das PBAT-Basispolymer ließ sich aufgrund sehr hoher

Viskosität nur schwer verarbeiten. Eine Zumischung von 17-33 % Glycerinester von Kolophonium zum PBAT-Basispolymer (BioGlyk 154, 155) zeigte sehr gute Klebkrafteigenschaften bei hohen Verarbeitungsviskositäten. Eine weitere Erhöhung des Kolophoniumderivatanteils verschlechterte die Klebkraftwirkung wieder. Der erhöhte Kolophoniumderivatanteil bewirkte eine Absenkung der Viskosität bei Verarbeitungstemperatur. Die für die anwendungstechnische Prüfung ausgewählte Rezeptur wurde bezüglich prozentualer Anteile beibehalten und das Stärkebutyrat BIGL_no_130-140 durch das Stärkeacetobutytrat BIGL_no_118 ersetzt. Die Rezepturen mit dem Stärkeacetobutytrat (BioGlyk 160V1, V2) zeigten ebenfalls sehr gute Klebkrafteigenschaften bei ähnlich hohen Viskositäten wie bei den Zumischungen von 17-33 % Kolophoniumderivat zum PBAT-basierten Polymer. Aus diesen Versuchen lässt sich schlussfolgern, dass der maßgebliche Einfluss zur Klebkrafterzeugung vom PBAT-basierten Polymer stammt, der sich durch Zumischen von Kolophoniumderivat weiter verstärkt. Diese Erkenntnisse gehen u.a. in die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ein. (siehe *Kapitel 7.10*)

Tabelle 19: Ergebnisse IV der Klebkraftprüfung ausgewählter Schmelzklebstoffrezepturen mit der WKM

Rezeptur/Basispolymer	BioGlyk-Nr.	Abreißkraft N	Auftrag trocken mg	Bemerkungen	Foto Schmelze	Verklebung entstanden?	Faserausriß vorhanden?
MB100 PBAT-basiertes Polymer	153-1	11,0	24,4	Schmelze extrem hochviskos, aber verarbeitbar, bindet verzögert ab, Schmelze leicht inhomogen, Klebstoff schmilzt langsam		ja	ja
	153-2	18,0	35,2				
	153-3	-	33,7				
MB83-Keg17 PBAT-basiertes Polymer	154-1	26,8	32,3	Schmelze extrem hochviskos, aber verarbeitbar, bindet langsam ab, Schmelze homogen, Klebstoff schmilzt verzögert, leichte Gasentwicklung		ja	ja
	154-2	24,6	36,4				
	154-3	-	34,2				
MB67-Keg33 PBAT-basiertes Polymer	155-1	18,9	26,3	Schmelze hochviskos, aber verarbeitbar, bindet langsam ab, Schmelze homogen, Klebstoff schmilzt verzögert, Gasentwicklung		ja	ja
	155-2	22,8	34,1				
	155-3	-	32,7				
MB50-Keg50 PBAT-basiertes Polymer	156-1	17,1	27,0	Schmelze mittelviskos, aber verarbeitbar, bindet langsam ab, Schmelze leicht inhomogen, Klebstoff schmilzt verzögert, Gasentwicklung		ja	Kohäsionsbruch im KS Adhäsionsbruch
	156-2	18,0	44,8				
	156-3	-	47,3				
MB34-Keg66 PBAT-basiertes Polymer	157-1	7,6	23,9	Schmelze niederviskos, schwer verarbeitbar, bindet langsam ab, Schmelze inhomogen, Klebstoff schmilzt sehr schnell, Gasentwicklung		ja	Kohäsionsbruch im KS Adhäsionsbruch
	157-2	8,3	32,7				
	157-3	-	35,4				
MB20-Keg80 PBAT-basiertes Polymer	158-1	11,1	27,8	Schmelze niederviskos, mittel verarbeitbar, bindet langsam ab, Schmelze inhomogen, Klebstoff schmilzt sehr schnell, Gasentwicklung		ja	Kohäsionsbruch im KS Adhäsionsbruch
	158-2	11,0	37,3				
	158-3	-	38,6				
Keg-100	159-1	3,8	20,2	Schmelze sehr niederviskos, schlecht verarbeitbar, bindet verzögert ab, Schmelze homogen, Klebstoff schmilzt sehr schnell, Gasentwicklung		sehr schwach	Kohäsionsbruch im KS Adhäsionsbruch
	159-2	3,8	23,8				
	159-3	-	24,4				
BIGL_no_118-26-MB56-KEg18 Stärkeacetobutytrat/ PBAT-basiertes Polymer	160 V1-1	23,5	33,4	Schmelze extrem hochviskos, aber verarbeitbar, bindet langsam ab, Schmelze minimal inhomogen, Klebstoff schmilzt langsam, leichte Gasentwicklung		ja	ja
	160 V1-2	22,4	42,9				
	160 V1-3	-	35,9				
BIGL_no_118-30-MB50-KEg21 Stärkeacetobutytrat/ PBAT-basiertes Polymer	160 V2-1	23,9	47,0	Schmelze extrem hochviskos, aber verarbeitbar, bindet langsam ab, Schmelze minimal inhomogen, Klebstoff schmilzt langsam, leichte Gasentwicklung		ja	ja
	160 V2-2	26,8	44,6				
	160 V2-3	-	32,4				

KEg...Glycerinester von Kolophonium, MB...PBAT-basiertes Polymer

7.7.2 Untersuchung des Migrationsverhaltens von Schmelzklebstoffen gegenüber Lebensmittelkontakt

Der Einsatz von Schmelzklebstoffen für den Lebensmittelbereich setzt voraus, dass keine toxikologisch bedenklichen Schmelzklebstoffkomponenten nach dem Verkleben der Verpackung ins Lebensmittel migrieren. Ausgewählte Entwicklungsrezepturen wurden im Vergleich zur herkömmlichen Schmelzklebstoffformulierung mittels non-target-GC/MS-Screening-Analyse auf ihr Migrationsverhalten in verschiedene Lebensmittelsimulanzien (z.B. Isooctan und Tenax®) untersucht. Für die Migrationsuntersuchungen wurden 4 Klebstoffformulierungen ausgewählt, die in ihrer Zusammensetzung in *Tabelle 20* aufgelistet sind. Die Rezeptur, die in größeren Mengen hergestellt und von der Fa. Nordson anwendungstechnisch getestet wurde, ist fett markiert. Vor den Migrationsmessungen wurden die Schmelzklebstoffmuster (A-D) folgendermaßen

aufbereitet: Es wurden neutrale Rundfilterpapiere (Durchmesser 10 cm, Firma Labsolute, reine Cellulose) als migrationsoffenes Trägermaterial genutzt. Auf das Trägermaterial wurde eine definierte Menge (jeweils ~0,1 g) an aufgeschmolzenem Klebstoff aufgetragen und die Probe mit einem weiteren Rundfilter abgedeckt. Nach Aushärten der Probe wurden die Muster bis zur Analyse dicht in Alufolie verpackt.

Tabelle 20: Bezeichnung und Rezeptur der für die Migrationsuntersuchung ausgewählten Schmelzklebstoffe

Bezeichnung	Rezeptur
Muster A	Standard-Hotmelt
Muster B	BIGL_no_136-30-MB50-KEg20
Muster C	PBAT84-K14-FSchKwasser2
Muster D	BIGL_no_119-80-K20

K...Kolophonium, KEg...Glycerinester von Kolophonium, FSChKwasser...Füllstoff aus einer Chitosan-Kaolin-Mischung in Wasser, MB...PBAT-basiertes Polymer

GC-MS-Screening nach Tenax-Migration

Die Ergebnisse zum GC-MS-Screening nach Tenax-Migration finden sich im Detail im *Anhang II* (Chromatogramme mit Signal-Liste). Im Tenax-Migrat der Probe A waren neben einigen Naturstoffderivaten (Terpene, Sesquiterpene), Fettsäure-Estern und -aldehyden eine homologe Reihe von n-Alkanen identifizierbar. Es wurde kein Übergang bedenklicher Substanzen in kritischen Mengen auf das Simulanz Tenax festgestellt. Bei den Mustern B und C wurden keine Signale detektiert. Eine Fehlmessung kann nicht ausgeschlossen werden. Bei Muster D wurde ein Übergang geringer Mengen von Aldehyden sowie eine Vielzahl kleiner Peaks für geradkettige und verzweigte Alkane identifiziert. Das gefundene 2,5-Diphenyl-p-benzoquinone kann ein Abbauprodukt des verwendeten Migrationssimulanz Tenax sein. Es wurde kein Übergang bedenklicher Substanzen in kritischen Mengen auf das Simulanz Tenax festgestellt.

Headspace-GC-MS-Screening

Die Ergebnisse im Einzelnen sind in *Anhang II* (Chromatogramm mit Signalliste) zu finden. In den Chromatogrammen der Proben B und D wurden geringe Mengen Buttersäure gefunden. Diese kann zu starker sensorischer Beeinträchtigung des Endproduktes führen. Durch Einwirkung erhöhter Temperaturen im Produktionsprozess könnte diese jedoch verflüchtigt werden. Weiterhin wurde beim Muster B das natürlich vorkommende Aldehyd p-Isopropylbenzaldehyde identifiziert. Die Komponente 1,2-Propanediol dibutyrate kann auf vorhandenes Rest-Lösemittel hindeuten. Die Substanz besitzt ein geringes Gefährdungspotential und fällt in die Cramer-Klasse 1. Für die beiden Substanzen 2-(Isothiocyanatomethyl)tetrahydrofuran und (5-Formyl-2-furyl)methyl acetate kann keine Quelle identifiziert werden, jedoch sind beide Peaks nur knapp oberhalb des Signal-Rausch-Verhältnisses, eine Fehl-Zuordnung kann deshalb nicht ausgeschlossen werden. Beide Substanzen sind potentiell genotoxisch, die Migration ins Lebensmittel darf 0,0015 µg/kg nicht überschreiten. Bei Probe A konnten nur 2 Signale identifiziert werden, die sich kaum vom Rauschen abheben. Longifolen ist ein Naturstoffderivat aus der Gruppe der Terpene. Die Substanz 1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione könnte möglicherweise kritisch sein, da hier gemäß ECHA eine Karzinogenität, Mutagenität bzw. Reproduktionstoxizität vorliegen kann (Einordnung in Klasse 1A oder 1B). Für diese Substanz sollte der Endanwender eine Migration auf verpackte Lebensmittel prüfen. Die hier verwendete Methodik liefert keine quantitativen Hinweise zur Freisetzung oder gar zum Übergang auf Lebensmittel, die geringe Peakfläche lässt jedoch ein geringes Freisetzungspotential vermuten. Probe D setzt neben der bereits erwähnten Buttersäure auch die ebenfalls geruchsintensive 4-Hydroxybuttersäure frei. Neben einzelnen Naturstoffderivaten (Terpene, Aldehyde) konnte weiterhin die Freisetzung der Substanzen 1,2,3,6-Tetrahydrobenzylalcohol, -acetate sowie 1,2-

Propanediol dibutyrate beobachtet werden. Bei Probe C wurde ein Peak mit geringer Fläche für die Substanz Styrol identifiziert. Styrol ist in der Kunststoffverordnung VO 10/2011 mit einem spezifischen Migrationsgrenzwert von 0,05 mg/kg Lebensmittel versehen, zukünftig könnten entsprechende Einschränkungen jedoch deutlich strenger ausfallen. Die Prüfung des Überganges auf verpackte Lebensmittel am Endprodukt ist empfehlenswert.

7.7.3 Untersuchung der Rezyklierbarkeit ausgewählter Schmelzklebstoffe

Ziel dieses Arbeitspaketes war es, von ausgewählten Schmelzklebstoffentwicklungen im Vergleich zu einem Standard-Hotmelt das Rezyklierbarkeitsverhalten zu bewerten. Die Bewertung erfolgte über die CEPI Rezyklierbarkeitstestmethode – Standard-Papierfabrik, Version 2 in Verbindung mit dem 4Evergreen-Protokoll zur Bewertung der Wiederverwertbarkeit von Verpackungen auf Faserbasis, Beta-Version 2022. Die Vorgehensweise der Rezyklierbarkeitstestmethoden ist im *Kapitel 6.3* näher erläutert. Jeweils eine definierte Menge Schmelzklebstoff wurde erhitzt und auf den Basiskarton aufgetragen. Als Faserstoffgrundlage diente vom PbA Apogepha GmbH zur Verfügung gestellter Verpackungskarton für Arzneimittel aus gebleichtem Frischfaserzellstoff. Es wurden insgesamt 4 Schmelzklebstoffrezepturen, einschließlich der anwendungstechnisch geprüften Rezeptur (fett), auf Rezyklierbarkeit getestet. Die Rezepturen sind in der *Tabelle 21* veranschaulicht. Um den eventuellen Einfluss der Faserstoffgrundlage auf die Rezyklierbarkeit zu ermitteln, wurde der Basiskarton ohne Verklebungen ebenfalls bewertet.

Tabelle 21: Bezeichnung für die auf Rezyklierbarkeit getesteten Schmelzklebstoffe und Basiskarton

Bezeichnung	Rezeptur
Muster 1	Standard-Hotmelt
Muster 2	BIGL_no_136-30-MB50-KEg20
Muster 3	PBAT84-K14-FSChKwasser2
Muster 4	BIGL_no_119-80-K20
Muster 5	Basiskarton

K...Kolophonium, KEg...Glycerinester von Kolophonium, FSChKwasser...Füllstoff aus einer Chitosan-Kaolin-Mischung in Wasser, MB...PBAT-basiertes Polymer

Eine Zusammenfassung der pro Muster erhaltenen Ergebnisse der Rezyklierbarkeitsprüfung sind im *Anhang III* zu finden. Alle getesteten Schmelzklebstoffrezepturen wurden als recyclingfähig eingestuft. Zusätzlich erfolgte durch einen Klebstoffhersteller aus dem PbA eine Laboranalyse der Muster2-Rezeptur, u.a. die Bestimmung des Erweichungspunktes durch die „Ring und Kugel“-Methode nach DIN 52 011. Die Temperatur, bei der der Schmelzklebstoff anfängt zu erweichen, lässt erste Aussagen zur Rezyklierbarkeit zu. Liegt der Erweichungspunkt zwischen 95-125 °C kann davon ausgegangen werden, dass der Schmelzklebstoff keine Probleme bei der Wiederverwertung der damit verklebten Verpackungen verursacht. Dabei ist die Maximalerweichungstemperatur von 125 °C der Grenzwert für die Anwendbarkeit dieser Methode. Von der Muster2-Rezeptur wurde ein Erweichungspunkt von 127 °C bestimmt. Er liegt etwas außerhalb des Anwendungsbereiches. Durch die hohe Viskosität kam es nicht zu einem üblichen Fallen der Kugel sondern die Schmelzklebstoffschicht war an der Stelle der Kugel gerissen.

7.8 AP8 Scale-up

Ziel dieses Arbeitspaketes war es, die aus dem Arbeitspaket AP5 hervorgegangene Schmelzklebstoff-Vorzugsvariante im Extruder im kg-Maßstab nachzustellen, um zum einen eine kontinuierliche Produktion im Extruder nachzuweisen und zum anderen größere Mengen an Schmelzklebstoff für die anwendungstechnische Prüfung (siehe auch *Anhang 0*) zur Verfügung zu stellen. Das folgende Verfahrensfleißbild in *Abbildung 49* verdeutlicht die Vorgehensweise zur Herstellung der Klebstoffformulierung BIGL_no_120-30-MB50-KEg20 in den Chargen BioGlyk_no_130-140. Das PBAT-basierte Polymer wurde in Pastillenform im Port 1 gravimetrisch zugegeben. Das Stärkebutyrat wurde mit dem Glycerinester-Kolophonium in einem Verhältnis SB:KEg 150g:100g in 500ml leichtflüchtigem DCM (Dichlormethan) gelöst und im Port 4 volumetrisch über eine peristaltische Pumpe zudosiert. Mit dieser Verfahrensweise konnten die am IPF beschriebenen Dosierprobleme bei der Schmelzklebstoffentwicklung umgangen werden. Weitere Parametereinstellungen können der *Abbildung 49* entnommen werden. Die erzeugten Chargen BioGlyk 130-140 wurden umfangreich charakterisiert und zur anwendungstechnischen Prüfung dem PbA übergeben.

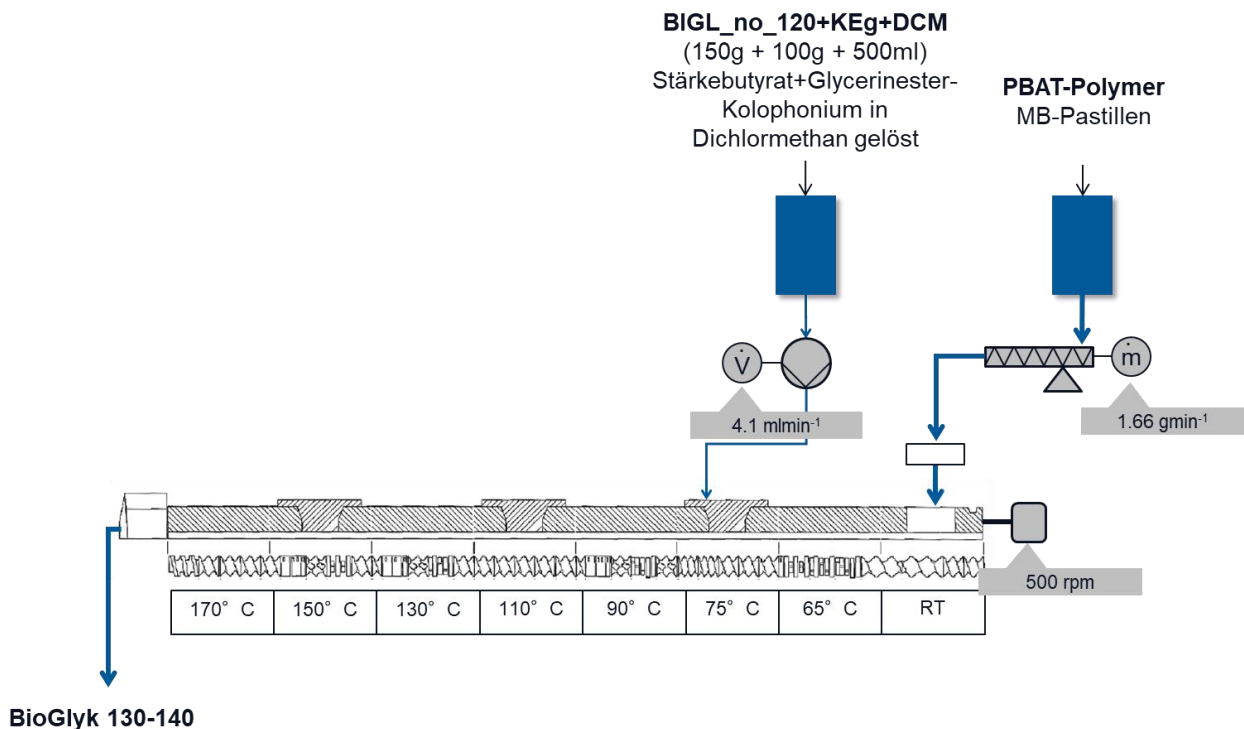


Abbildung 49: Verfahrensfleißbild mit Zugabestellen der einzelnen Klebstoffkomponenten im Extruder

Die Überführung aller Input- und Outputströme stoff- wie energieseitig führt zu dem in *Abbildung 50* dargestellten Prozessfleißbild. Unter der Maßgabe, dass das eingesetzte Lösemittel DCM kreisläufig wiederverwendbar ist (durch entsprechende Verdampfungs- und Kondensationsprozesse), wird dieses aus der Bilanzierung des Bioanteils des Hotmelt 1 (BioGlyk 130-140) herausgenommen. Als Inputgrößen fließen somit das Kolophoniumesterglycerol KEG, PBAT-basiertes Polymer MB und der Weizenstärkeester StBt ex in den Prozess ein. Hierbei wird angenommen, dass KEG zu 100 % biobasiert ist. Das hochsubstituierte Basispolymer StBt ex wird als Triester angenommen, dessen Massenanteil der petrochemischen Butyrylgruppen gemäß Formel 13 (*Anhang V*) bei 57,3 % liegt, was einem biobasierten Anteil von 42,7 % entspricht. PBAT-basiertes Polymer ist ein biologisch abbaubarer und kompostierbarer Biokunststoff, bestehend aus thermoplastischer Stärke TPS und dem biologisch abbaubaren und kompostierbaren Polyester aus der Familie der Poly(butylendipat-co-terephthalate) PBAT. Die

Sachbericht „BioGlyk“

Zusammensetzung wird zu 20 % TPS und 80 % PBAT angenommen, wobei PBAT aus den biobasierten Komponenten 1,4-Butandiol und Adipinsäure und der petrochemischen Komponente Phthalsäure besteht. Mit einem geschätzten Phthalsäureanteil von 50 % des PBAT ist ein Bioanteil von 60 % für den Biokunststoff abschätzbar.

Neben der Formulierung Hotmelt 1 sind im Projekt zwei weitere Hotmelts 2 (BioGlyk 160 v1 und v2) und 3 (BioGlyk 154) im Doppelschneckenextruder Process11 in kleineren Chargen hergestellt worden. Deren spezifische Input- und Outputströme sind in gemäß *Abbildung 51* wiedergegeben. Für den Hotmelt 2 kam der Mischester StAcBt ex zum Einsatz, dessen Bioanteil nach Formel 14 (*Anhang V*) bei 54,1 % liegt. Die Bestandteile des Hotmelt 3 sind einzig KEG und PBAT-basiertes Polymer.

Mit den Bioanteilen der Einzelkomponenten der Hotmelt-Formulierungen sowie den Stoff- und Energieeinträgen sind in nachfolgender *Tabelle 22* die spezifischen Energieeinträge SEI sowie die Bioanteile der Hotmelts mittels Formeln 15 und 16 (*Anhang V*) bestimmbar.

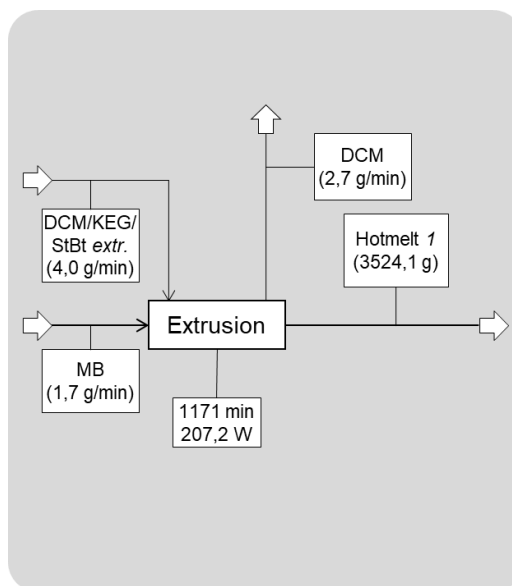


Abbildung 50: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der Herstellung des Hotmelt 1 (BioGlyk 130-140) inklusive aller Stoff- (g/min) und Energieströme (207,2 W) sowie Extrusionsdauer (1171 min); es bedeuten DCM: Dichlormethan, KEG: Kolophoniumesterglycerol, StBt ex: DCM-extrahiertes Weizenstärkebutyrat, MB: PBAT-basiertes Polymer

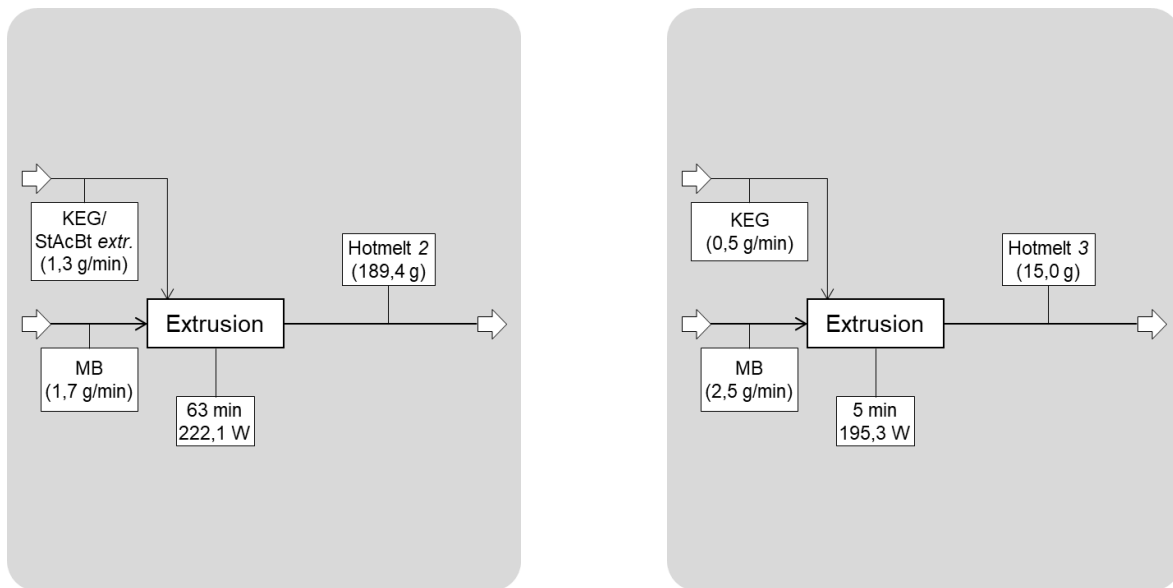


Abbildung 51: Vereinfachte Verfahrensfliessbilder der Herstellung des Hotmelt 2 (links) und Hotmelt 3 (rechts) inklusive aller Stoff- und Energieströme sowie Extrusionsdauern

Tabelle 22: Komponenten sowie Bioanteile und spezifische Energieeinträge der Hotmelt-Formulierungen 1 bis 3

Schmelzkleberkomponenten		Hotmelt 1	Hotmelt 2	Hotmelt 3
w MB [%]	Basispolymer, 60 % Bio	55,4	55,7	83,3
w StAcBt ex [%]	Basispolymer, 54,1 % Bio	-	26,6	-
w StBt ex [%]	Basispolymer, 42,7 % Bio	26,8	-	-
w KEG [%]	Klebrigmacher, 100 % Bio	17,9	17,7	16,7

Bioanteil [%]	62,5	65,5	66,7
SEI [Wh/kg]	1147,6	1231,4	1085,7

7.9 AP9 Anwendungstechnische Prüfung

Die anwendungstechnische Prüfung wurde von einem Partner aus dem Projektbegleitenden Ausschuss durchgeführt. Der dazugehörige Testbericht ist im *Anhang IV* einzusehen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass: „... eine Applikation des BioGlyk-Versuchsmaterials mit aktuellem Equipment für klebstoffschonende Verarbeitung generell möglich ist. Die hierfür benötigten Systemparameter liegen in den jeweils empfohlenen Betriebsbereichen der jeweiligen Systemkomponenten. Das Auftragsbild des BioGlyk-Versuchsmaterials ist jedoch im Vergleich zu den Referenzklebstoffen als schlechter zu bewerten, aufgrund des Fadenzuges (mit deutlicher Verschmutzung der Düse nach relativ kurzer Zeit). Zudem ist die Empfindlichkeit des Versuchsmaterials gegenüber Temperatureinwirkung zu erwähnen: Mit zunehmender Dauer auf Verarbeitungstemperatur (170 °C) wurde das Material stetig niedrigviskoser, was sich im Auftragsbild widerspiegelte. Auch die Farbe des BioGlyk-Versuchsmaterials veränderte sich durch zunehmende Temperatureinwirkung. Weiterhin ist aufgefallen, dass der Geruch des aufgeschmolzenen Materials sehr präsent ist. Im Vergleich zu der Testserie mit dem vorherigen Testmaterial des Glykopack-Projekts aus 2018 hat sich das Auftragsverhalten des BioGlyk-Materials merklich verbessert: Die applizierten Raupen zeigten eine gleichmäßige Kontur und ein sauberes Auftragsbild. Dies war 2018 mit dem Vorgänger-Material noch nicht möglich. Allerdings

sind nach wie vor die Temperatureinwirkung auf das Produkt mit der dadurch resultierenden Viskositätsänderung sowie der Fadenzug als problematisch für eine Klebstoffanwendung zu bewerten.“

7.10 AP10 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

7.10.1 Synthese der stärkebasierten Basiskomponenten

Die in *Tabelle 6 (Kapitel 7.2)* aufgeführten Ausbeuten A_2 und spezifischen Energieeinträge SE_{I_2} der aufgereinigten Weizenstärkeester **StBt ex** und **StAcBt ex** sowie die spezifischen Inputströme der Materialien und Energien in *Abbildung 14* und *Abbildung 15 (Kapitel 7.2)* sind die Basis der nachfolgenden wirtschaftlichen Gesamtbewertung.

Als Eckparameter für die Produktion der thermoplastischen Weizenstärkederivate wird eine Produktionsmenge von 5 t Produkt pro Tag angenommen, weiterhin erfolgt die Produktion im rollierenden Schichtbetrieb, d.h. 24 h pro Tag. Im Verfahrensschritt der Extrusion sind zwei Schichtarbeiter vorgesehen, die Steuerung/Überwachung der Prozessschritte der Aufreinigung und nachfolgender Extraktion soll jeweils durch einen Mitarbeiter erfolgen.

Bezüglich der technischen Ausstattung des Syntheseprozesses erfolgt die Extrusion mit herkömmlichen Extrusionsaggregaten inklusive Peripherie. Das Waschen des Rohextrudats und das nachfolgende Auslagen des aufgereinigten Extrudates mit DCM soll durch Schubzentrifugen geschehen, wobei angenommen wird, dass pro Tonne Durchsatz in der Stunde mit einer Leistungsaufnahme von ca. 2,5 kW zu rechnen ist ^[25]. Durch kontinuierliches Direktausdampfen mittels herkömmlicher Knetter-Technologie ^[26] gelingt das Abtrennen des Lösungsmittels DCM; hierfür wird eine Energieleistung von 50 kW für den Gesamtstrom angenommen.

In *Abbildung 52* ist in Anlehnung an *Abbildung 14 (Kapitel 7.2)* der angenommene Produktionsprozess der Stärkeestersynthese mithilfe der Extrusionstechnologie schematisch dargestellt. Die spezifischen Material-, Energie- und Personalkosten sind in folgender Tabelle aufgeführt.

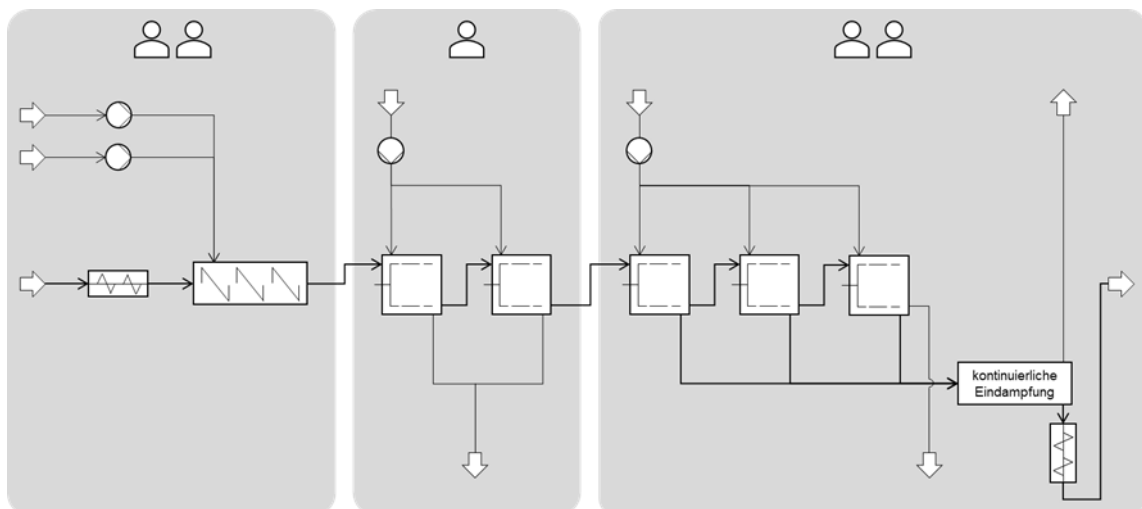


Abbildung 52: Verfahrensfließbild der Stärkeestersynthese mit den Verfahrensschritten der Extrusion (links), Aufreinigung (Mitte), Extraktion und Trennung (rechts)

Tabelle 23: Material-, Energie- und Personalkosten

Material	Kosten
(Weizen-) Stärke	510 €/t [27]
Schwefelsäure	118,28 €/t [28]
Essigsäureanhydrid	902,23 €/t [29]
Buttersäure	2800 €/t (abgeschätzt)
PBAT-basiertes Polymer	2760 €/t [30]
Kolophoniumesterglycerol	2000 €/t [31]
Frisch- und Abwasser	5 €/t (abgeschätzt)
Strompreis	16,65 ct/kWh [32]
Bruttolohn inkl. AG-Anteil	25 €/h

Im Ergebnis der Auswertung der spezifischen Stoff- und Energieströmen sind in Verbindung mit den Ausbeutewerten A_2 (vgl. *Kapitel 7.8*) in *Abbildung 53* die Produktionskosten des optimierten Stärkemischesters (links) und des Stärkebutyrats (rechts) zu 4.317,30 €/t bzw. 16.744,21 €/t abschätzbar; die Bilanzierungen sind im *Anhang VI* hinterlegt. Mit Produktionskosten von über 16 k€/t ist die (nicht-optimierte) Syntheseroute des Stärkebutyrats als sehr unwirtschaftlich und nicht-konkurrenzfähig einzuschätzen. Ursächlich für diese hohen Produktionskosten ist die nur unzureichenden Gesamtausbeute von $A_2 = 35,8 \%$ anzusehen. Aufgrund der höheren Gesamtausbeute ($A_2 = 64,2 \%$) rangieren die Gesamtkosten des optimierten Stärkemischesters StAcBt ex bei 4,3 k€/t – der Prozess ist somit prinzipiell mittels Extrusionstechnologie umsetzbar. Augenscheinlich bestimmen bei beiden Herstellungsrouten mit 65 bzw. 88 % die Materialkosten den Erzeugerpreis.

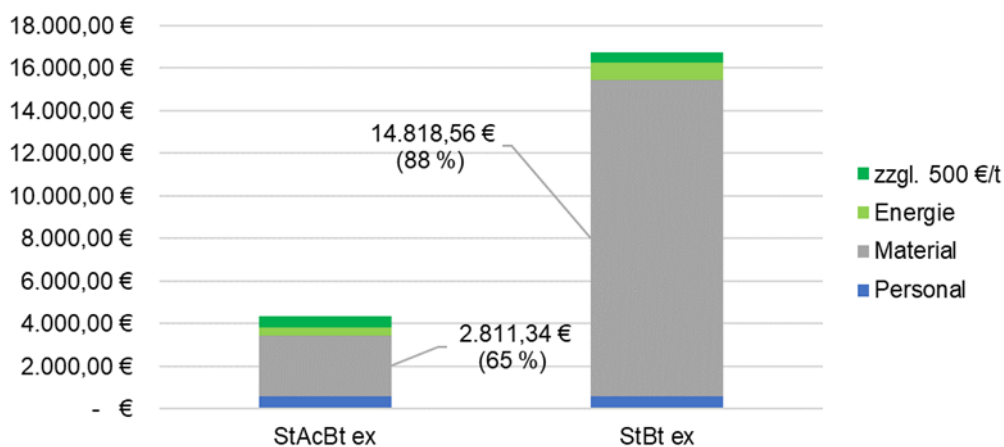


Abbildung 53: Produktionskosten [€/t] der thermoplastischen Stärkeester StAcBt ex und StBt inklusive Aufschlüsselung hinsichtlich Personal-, Material- und Energiekosten zzgl. 500 € Gewinnmarge

7.10.2 Herstellung der Schmelzklebstoffe mittels Extrusionstechnologie

In Analogie zum vorhergehenden Kapitel erfolgt eine wirtschaftliche Gesamtbetrachtung des Herstellungsprozesses der spezifischen Schmelzklebstoff-Formulierungen anhand der in *Kapitel 7.8* erhobenen Daten.

Für die Produktion wird wie bei den thermoplastischen Weizenstärkederivaten eine Tagesproduktion von 5 t angenommen; der Personalaufwand ist adäquat. Der Prozess der Herstellung des Hotmelt ist im Gegensatz zur Synthese der thermoplastischen Stärkeester deutlich einfacher gehalten und besteht gemäß *Abbildung 54* allein aus dem Verfahrensschritt

der Extrusion. Die verfahrenstechnische Umsetzung im Industriemaßstab sollte demnach gewahrt sein.

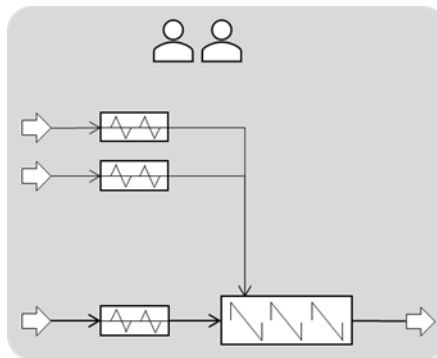


Abbildung 54: Verfahrensfließbild der Hotmeltproduktion mithilfe der Extrusionstechnologie

In *Abbildung 55* sind für die im Projekt hergestellten Schmelzklebstoffformulierungen Hotmelt 1 bis 3 die entsprechenden Produktionskosten aufgeschlüsselt. Aufgrund der sehr hohen Produktionskosten des Basispolymers Stärkebutyrat (StBt ex) liegt der Hotmelt 1 mit 7.395,33 €/t deutlich über den Formulierungen 2 und 3 (4.087,22 bzw. 3.645,56 €/t). Auch bei den Hotmelt-Synthesen dominieren die Materialkosten die Gesamtkosten. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die Energiekosten seitens Extrusionstechnologie vergleichsweise gering sind und dieses Verfahren prinzipiell für die Herstellung von Schmelzklebstoffen geeignet sein sollte.

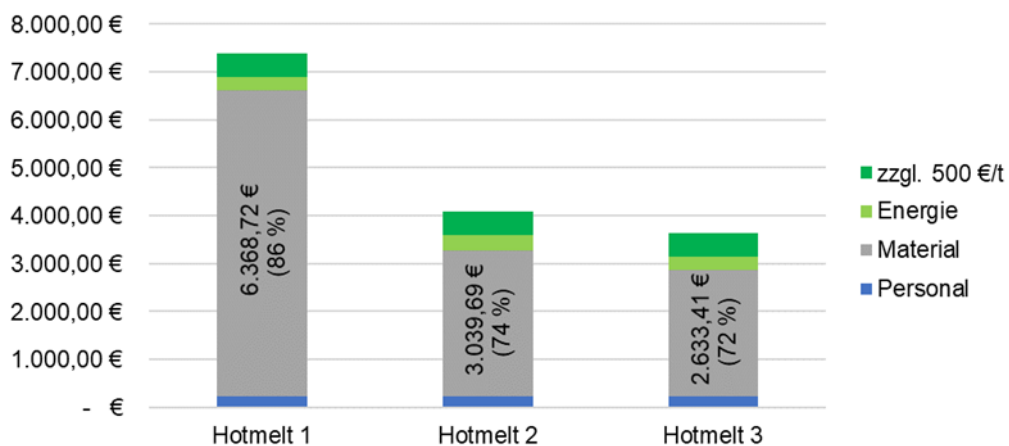


Abbildung 55: Produktionskosten [€/t] der Schmelzklebstoffe Hotmelt 1 (Basispolymer StBt ex), 2 (Basispolymer StAcBt ex) und 3 inklusive Aufschlüsselung hinsichtlich Personal-, Material- und Energiekosten zzgl. 500 € Gewinnmarge

8 Projektbegleitender Ausschuss

Vielen Dank an den projektbegleitenden Ausschuss (PbA), der uns zu jeder Zeit mit Rat und Tat unterstützt hat.



9 Literatur

- ¹ IVK: Merkblatt 4. Industrieverband Klebstoffe e.V., Düsseldorf
- ² D. Burth, „Grundzüge der Rezeptierung und Herstellung von Hotmelt-Klebstoffen und ausgewählte Forschungsprojekte“, 33. Online-Sitzung AG Wellpappe, 29.4.2020
- ³ E.M. Petrie, „Biobased Components in Hot Melt Adhesive Formulation“, SpecialChem, 11 Juli 2012
- ⁴ A. Prumbach, „Schmelzklebstoffe (Hotmelts): Herstellung, Entwicklungstrends, Anwendung“, PTS Online-Seminar: Sicheres Kleben bei der Verarbeitung von Papier und Karton, 17./18.6.2020
- ⁵ IVK: Konjunkturdaten 2018/2019. Industrieverband Klebstoffe e.V., Düsseldorf
- ⁶ G. Habenicht, Kleben-erfolgreich und fehlerfrei, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2012
- ⁷ M. Carus, A. Raschka, Erneuerbarer Kohlenstoff ist der Schlüssel zur Zukunft einer nachhaltigen Chemie. Nova-Paper # 10 zu bio- und CO₂-basierter Ökonomie, 2018-08
- ⁸ Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, Aktionsplan der Bundesregierung zur stofflichen Nutzung nachwachsender Rohstoffe, 2009
- ⁹ Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe, FNR-Aufruf zum Förderschwerpunkt „Klebstoffe und Bindemittel“, 2014
- ¹⁰ Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe, FNR-Förderauftrag „Anwendungsorientierte Forschungen zu biobasierten Klebstoffen“, 2020
- ¹¹ S. Schwarz, D. Schwarz, D. Lehmann, S. Hauke, W. Butwilowski, B. Kießler, C. Schönfeld, B. Büttner, „Entwicklung biobasierter Hotmelt-Klebstoffe und deren Anwendung in Papier- und Kartonverpackungen-Glykopack“ FNR-Abschlussbericht FKZ 22021714, 22005515, 2018
- ¹² H. Storz, „Entwicklung biobasierter nicht reaktiver Hotmelt-Klebstoffe-BIOHM“ FNR-Abschlussbericht FKZ 22026314, 2018
- ¹³ Ouzas, A. Cellulose Nanocrystals/Polymer Nanocomposites for Application in Adhesives. Department of Chemical and Biological Engineering Faculty of Engineering Universität Ottawa 2017, 2, 1015–1024.
- ¹⁴ Lydia, M.M. Etude Comparative Entre Deux Types de Colles à Base d'amidon. Université A.MIRA de Bejaia Faculté de Technologie Département de génie des procédés 2013, 2012–2013.
- ¹⁵ Bumbudsanpharoke, N.; Choi, J.; Ko, S. Applications of Nanomaterials in Food Packaging. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2015, 15, 6357–6372, doi:10.1166/jnn.2015.10847.
- ¹⁶ Dresden, L.P.; Physikalische, I.; Polymere, P. Der Modifizierung von Kaolin Mit Biopolymeren Zur Anwendung Als Füllstoffe in Bioklebstoffen Praktikumsbericht. 2023.
- ¹⁷ Okrusch, M., Matthes, S. Mineralogie: Eine Einführung in Die Spezielle Mineralogie, Petrologie Und Lagerstättenkunde; Springer-Spektrum, Ed.; 9. Auflage.; 2014.

- ¹⁸ Zhang, B.; Chang, Z.; Li, J.; Li, X.; Kan, Y.; Gao, Z. Effect of Kaolin Content on the Performances of Kaolin-Hybridized Soybean Meal-Based Adhesives for Wood Composites. *Composites Part B: Engineering* **2019**, *173*, 1–8, doi:10.1016/j.compositesb.2019.106919.
- ¹⁹ Stroganov, V.F.; Amel'chenko, M.O. The Effect of Activated Fillers on the Properties of Styrene–Acrylic Adhesives. *Polymer Science - Series D* **2017**, *10*, 50–54, doi:10.1134/S1995421217010208.
- ²⁰ Caponi, N.; Collazzo, G.C.; Jahn, S.L.; Dotto, G.L.; Mazutti, M.A.; Foletto, E.L. Use of Brazilian Kaolin as a Potential Low-Cost Adsorbent for the Removal of Malachite Green from Colored Effluents. *Materials Research* **2017**, *20*, 14–22, doi:10.1590/1980-5373-mr-2016-0673.
- ²¹ Goheen, S.M.; Wool, R.P. Degradation of Polyethylene–Starch Blends in Soil. *Journal of Applied Polymer Science* **1991**, *42*, 2691–2701, doi:10.1002/app.1991.070421007.
- ²² Mishra, R.K.; Datt, M.; Pal, K.; Banthia, A.K. Preparation and Characterization of Amidated Pectin Based Hydrogels for Drug Delivery System. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **2008**, *19*, 2275–2280, doi:10.1007/s10856-007-3310-4.
- ²³ Queiroz, M.F.; Melo, K.R.T.; Sabry, D.A.; Sasaki, G.L.; Rocha, H.A.O. Does the Use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney Stone Formation? *Marine Drugs* **2015**, *13*, 141–158, doi:10.3390/md13010141.
- ²⁴ Zhang, Z.; Macquarrie, D.J.; Clark, J.H.; Matharu, A.S. Chemical Modification of Starch and the Application of Expanded Starch and Its Esters in Hot Melt Adhesive. *RSC Advances* **2014**, *4*, 41947–41955, doi:10.1039/c4ra08027k.
- ²⁵ Ferrum. Schubzentrifugen P-60 bis P-120. Online im Internet: https://www.ferrum.net/de/products/pr/p3_p-60-120.php. Abgerufen: 02.09.2024, 09:30 Uhr.
- ²⁶ Diener, A., Kunkel, R.: Kontinuierliche Eindampfung und Entgasung von Polymerschmelzen. VDI Wissensforum / VDI Kunststofftechnik/Aufbereitungstechnik Jahrestagung November **2006** in Köln, LIST AG.
- ²⁷ EUWID Papier und Zellstoff 51/52 **2023** Q4/23
- ²⁸ Business Analytic. Sulfuric Acid price index. Online im Internet: <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/sulfuric-acid-price-index/>. Abgerufen: 02.09.2024, 10:00 Uhr
- ²⁹ Business Analytic. Acetic Anhydride price index. Online im Internet: <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/acetic-anhydride-price-index/>. Abgerufen: 02.09.2024, 10:00 Uhr
- ³⁰ Merino, D., Zych, A., Athanassiou, A. Biodegradable and Biobased Mulch Films: Highly Stretchable PLA Composites with Different Industrial Vegetable Waste. *ACS Appl Mater Interfaces*. **2022**; *14*(41): 46920–46931, doi: 10.1021/acsami.2c10965.
- ³¹ Prumbach, A. Abgeschätzt Preise für Komponenten von Schmelzklebstoffen. **2024**. EUKALIN Spezial-Klebstoff Fabrik GmbH
- ³² BdeW. BDEW-Strompreisanalyse Juli 2024. Online im Internet: <https://www.bdew.de/service/daten-und-grafiken/bdew-strompreisanalyse/>. Abgerufen: 02.09.2024, 10:15 Uhr

Labor Testbericht

Projekt : BioGlyk Projekt-Nr.: AE14-055-22
Erstellt von : Klaus Stöcker
Techniker : Gerd Theisen
Berichtsdatum : 31.05.2024
Test Datum : 28.03.2024

Projektinformationen

Das Forschungsprojekt „BioGlyk“ hat das Thema „Herstellung biobasierter Schmelzklebstoffe auf Basis von Polysacchariden und deren Anwendung in Papier und Kartonverpackungen“. Das Ziel vom Projekt besteht darin, die für die industrielle Anwendbarkeit von stärkebasierten Schmelzklebstoffen notwendige Thermostabilität sicherzustellen mit einem biobasierten Anteil von über 80%. Partner im Projekt sind die Forschungsinstitute PTS und IPF sowie ein Industriekonsortium bestehend aus Herstellern von Rohstoffen, Klebstoffformulierungen, Applikationstechnik und Verpackungen. Im Arbeitspaket 9 wird eine Anwendungstechnische Prüfung der vielversprechendsten Formulierung durchgeführt.

Zusammenfassung des Tests

Die nachfolgenden Tests sollen das Applikationsverhalten des BioGlyk-Versuchsprodukts BIGL_no_130-140 mittels industrieller Auftragstechnik analysieren. Insbesondere soll das Fadenzugverhalten in Abhängigkeit von der Verweildauer des Versuchsproduktes unter Verarbeitungstemperatur sowie der Viskositätsveränderung (da ein stärkeres Alterungsverhalten erwartet wird) untersucht werden. Die Bewertung des Applikationsverhaltens soll anhand von einem Referenzklebstoff (EUKALIN 604 VB) sowie den Testergebnissen aus der ersten Testserie (Projekt Glykopack, 2018) beurteilt werden:

- BIGL_no_130-140 (10.000mPas @ 170°C)
- EUKALIN 604 VB (1.750mPas +/-25% @ 160°C)

Für die Versuche werden die System-Parameter der einzelnen Klebstoffe so gewählt, dass das Auftragsgewicht der beiden Applikationen identisch ist. Als Referenzgewicht wird die applizierte Klebstoffmenge pro 10 Sekunden bzw. pro Minute mit dem Versuchsprodukt BioGlyk BIGL_no_130-140 zu Grunde gelegt bei einer Raupenbreite von 3mm und einer Raupenlänge von 20mm. Die Auftragssteuerung der beiden Applikatoren erfolgt zentral über eine LogiComm-Steuerung.

Labor Testbericht

Versuchsaufbau und Testparameter

Systemaufbau

Die nachfolgende Abbildung zeigt das Systemlayout für die Versuchsdurchführung:
 (Eine vergrößerte Darstellung des Systemaufbaus befindet sich im Anhang dieses Berichtes)

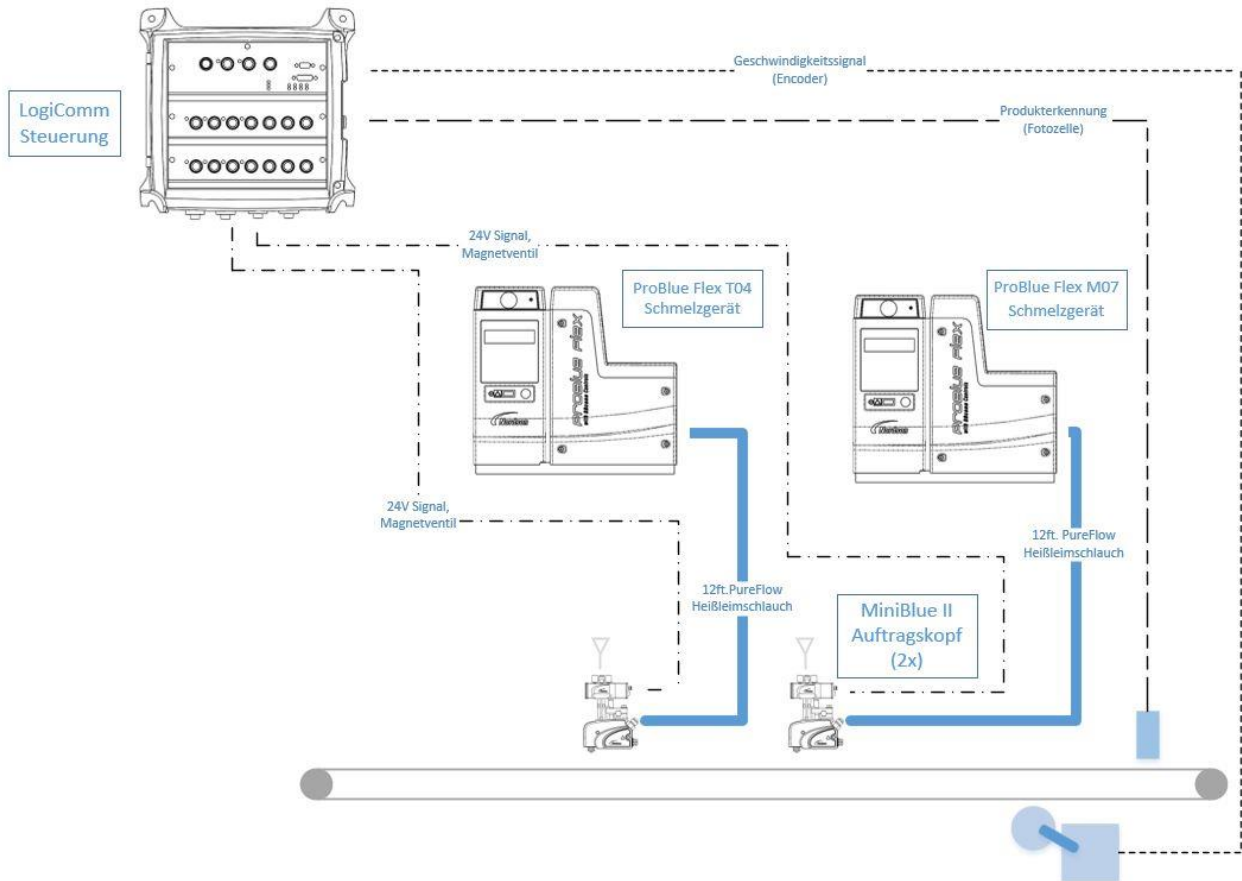


Abbildung 1 - Systemlayout

Die zu testenden Klebstoffe werden mit Hilfe eines Schmelzgerätes der ProBlue Flex Serie (ausgestattet mit einer Kolbenpumpe) auf die jeweilige Verarbeitungstemperatur aufgeschmolzen. Hierzu wird für jeden Klebstoff ein eigenes Klebstoffauftragssystem bestehend aus Schmelzgerät, Heißeis Schlauch und Auftragskopf verwendet, um die unterschiedlichen Applikationsparameter einstellen zu können. Die pneumatischen Auftragsköpfe vom Typ MiniBlue II mit Ball and Seat Modulen und SP-Magnetventilen sind jeweils mit einem Heißeis Schlauch mit einem Schmelzgerät verbunden. Die Ansteuerung der Auftragsköpfe bzw. des Klebstoffauftrages wird mit einer LogiComm Steuerung realisiert. Mittels des Vakuum-Transportbandes wird das Test-Substrat (DIN A4 Papier) mit einer Geschwindigkeit von 120m/min unter den Auftragsköpfen hergeführt und das Klebstoffmuster appliziert. Während des Applikationsvorganges filmt eine High-Speed-Kamera den Klebstoffauftrag mit dem BioGlyk-Versuchsprodukt. Hierbei wird der Fokus auf die Düsenspitze und das Substrat gelegt, um das Austritts- und Abrissverhalten des Klebstoffes zu analysieren.

Labor Testbericht

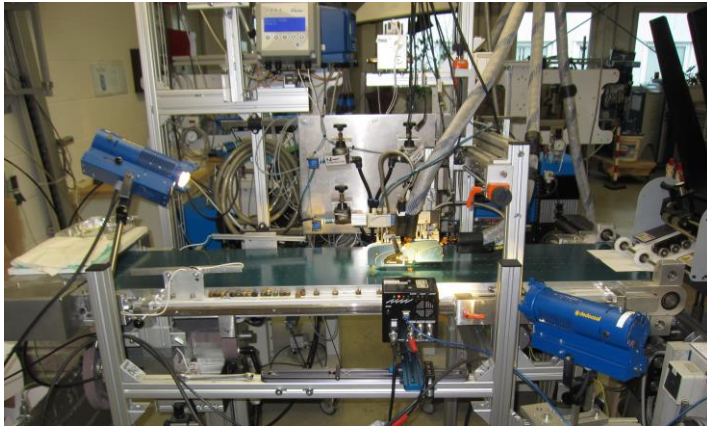


Abbildung 2 – Testaufbau mit High-Speed-Kamera, Beleuchtung und LogiComm Steuerung

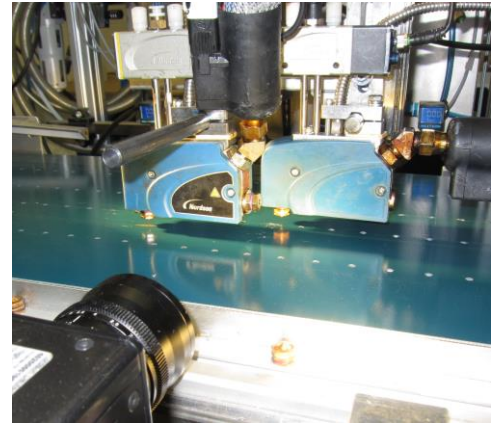


Abbildung 3 – Testaufbau mit MiniBlue II Applikatoren und PureFlow Heißleimschläuchen

Übersicht der verwendeten System-Komponenten für BioGlyk-Klebstoff

- ProBlue Flex M07 Schmelzgerät (Tanklos) mit 15:1 Kolbenpumpe
- PureFlow Heißleimschlauch, 3,6m
- 1x MiniBlue II Auftragskopf mit Ball & Seat Modulen
 - SP-Magnetventilen
 - Saturn-Düse mit 0,36mm Durchmesser und 1,3mm Kapillarlänge
 - Saturn-Düse mit 0,41mm Durchmesser und 1,3mm Kapillarlänge
- LogiComm Steuerung mit LVD für Encoder-, Lichtschranken- und Steuersignale
- Vakuum-Transportband
- Automatische Papierzuführung
- High-Speed-Kamera

Anmerkung:

Aufgrund der hohen Temperatursensibilität des Versuchsklebstoffes, wurde für den Versuch ein tankloses Standard-Schmelzgerät (ProBlue Flex MoD) eingesetzt um die Dauer der thermischen Belastung durch ein kleineres Klebstoff-Reservoir, welches den Klebstoff auf Verarbeitungstemperatur bringt, zu reduzieren. Ebenso soll die Wahl des Heißleimschlauches die Degradierung des Klebstoffes im Schlauch minimieren. PureFlow Heißleimschläuche reduzieren drastisch ein Verhärten oder Verfärben des Klebstoffes.

Übersicht der verwendeten System-Komponenten für Referenzklebstoff

- ProBlue Flex T04 Tankschmelzgerät mit 15:1 Kolbenpumpe und zusätzlichem Druckregler
- PureFlow Heißleimschlauch, 3,6m
- 1x MiniBlue II Auftragskopf mit Ball & Seat Modulen
 - SP-Magnetventilen
 - Saturn-Düse mit 0,41mm Durchmesser und 1,3mm Kapillarlänge
- LogiComm Steuerung mit LVD für Encoder-, Lichtschranken- und Steuersignale
- Vakuum-Transportband
- Automatische Papierzuführung

Labor Testbericht

Auftragsmuster

Die nachfolgende Skizze zeigt das Auftragsmuster, welches aus jeweils 4 Raupen (Raupenlänge 20mm, Raupenbreite 3mm) pro Applikator/Klebstoff besteht. Alle drei Raupenaufträge werden gleichzeitig auf ein DIN-A4-Blatt appliziert.

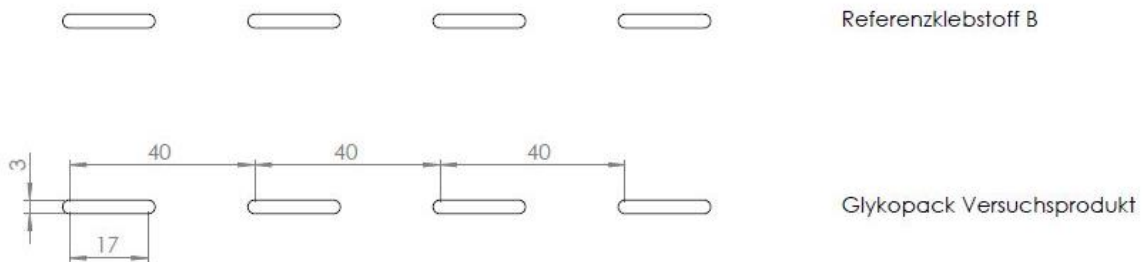


Abbildung 4 – Raupenauftragsmuster

Versuchsdurchführung

A) Versuchsvorbereitungen und Ermittlung der jeweiligen Systemparameter

Um die Temperaturbelastung des BioGlyk-Versuchsproduktes bei jedem Versuch und Auftragsmuster exakt bestimmen zu können, werden die Zeit, bei denen das Versuchsprodukt der Verarbeitungstemperatur ausgesetzt ist in einem „Adhesive-Log“ dokumentiert. Somit kann im Nachgang bei der Analyse und Bewertung der Auftragsmuster der Faktor der Klebstoff-Degradierung durch Temperaturbelastung mit berücksichtigt werden.

Es sollen je Klebstoff die optimalen System-Einstellungen ermittelt werden, um die Anforderungen an das Auftragsmuster (Klebstoffraupenabmessungen und Auftragsgewicht) bei einer Auftragsgeschwindigkeit von 120m/min zu erfüllen (siehe hierzu Abbildung 4 - Raupenauftragsmusters).

Als Referenz für das Auftragsgewicht werden zunächst alle Systemparameter für das BioGlyk-Versuchsprodukt ermittelt. Das Auftragsmuster muss hierzu die nachfolgenden Parameter pro Produkt aufweisen:

- 4x Klebstoffraupe mit einer Raupenlänge von jeweils 20mm
- Klebstoffraupenbreite von ca. 3mm (abhängig von Gesamtauftragsgewicht)
- Gesamtauftragsgewicht je Produkt von 250mg

Die Systemeinstellungen für den Referenzklebstoff (**mit identischen Düsen wie beim BioGlyk-Versuchsprodukt**) sollen so gewählt werden, dass ebenfalls ein Gesamtauftragsgewicht von 250g/Produkt erzielt wird mit einer Abweichung von +/- 10%.

B) Vergleich des Fadenzuges und der Viskositätsänderung gegenüber Referenzklebstoff

Die beiden Heißleim-Systeme werden mit den in Teil A) ermittelten Parametern eingestellt und aufgeheizt. Aufheiz- und Standzeiten des BioGlyk-Versuchsproduktes werden im „Adhesive-Log“ dokumentiert. Im Anschluss werden Auftragsmuster zu unterschiedlichen Zeitpunkten appliziert:

Labor Testbericht

Für alle Versuchsreihen gilt der nachfolgende Versuchsablauf:

- Applikation von 200 Auftragsmustern auf DIN A4 Papier
- Aufbewahrung und Pulvern der Muster 1, 50, 100, 150 und 200
- Erstellen eines High-Speed Videos des 1. und 200. Musters
- Optische Begutachtung der Düse hinsichtlich Klebstoffablagerungen nach 200. Auftragsmuster
- Bewertung der Fadenlänge auf Auftragsmustern und anhand des High-Speed-Videos

Ergebnis

A) Ermittlung der jeweiligen Systemparameter

Anmerkung:

Grundlage für die Ermittlung der jeweiligen Systemparameter ist das BioGlyk-Versuchsmaterial. Die Systemparameter wurden hierfür so gewählt, dass das Auftragsmuster (siehe Abbildung 4) mit einem Auftragsgewicht von 250g/Produkt appliziert werden kann. Um vergleichbare Voraussetzungen zu schaffen, wird für den Vergleichsklebstoff dieselbe Düse verwendet. Mit diesen Düsen werden dann die Systemparameter des Referenzklebstoffes ermittelt. **Hierbei soll in erster Linie das Auftragsgewicht mit dem des BioGlyk-Versuchsmaterials übereinstimmen. Das Aussehen des Klebstoffauftrages der Referenzklebstoff wird für diese Versuchsreihe vernachlässigt!**

System-Parameter BioGlyk BIGL_no_130-140

- 170°C/175°C/180°C (Tank/Schlauch/Auftragskopf)
- 4,2bar/2,7bar Pumpenluftdruck (15:1 Kolbenpumpe)
- MiniBlue II Auftragskopf
 - B&S Modul
 - SP-Magnetventil
 - Düse P/N 322014 (Ø0,36mm, 1,3mm Kapillar)
 - Düse P/N 322016 (Ø0,41mm, 1,3mm Kapillar)
- 4mm Abstand zwischen Düsenspitze und Substrat
- 10ms Auftragszeit je Klebstoffraupe
- 120m/min Auftragsgeschwindigkeit

System-Parameter Referenzklebstoff EUKALIN 604 VB

- 160°C/160°C/160°C (Tank/Schlauch/Auftragskopf)
- 4,5bar Pumpenluftdruck (15:1 Kolbenpumpe + 9:1 Druckregler)
- MiniBlue II Auftragskopf
 - B&S Modul
 - SP-Magnetventil
 - Düse P/N 322014 (Ø0,36mm, 1,3mm Kapillar)
 - Düse P/N 322016 (Ø0,41mm, 1,3mm Kapillar)
- 4mm Abstand zwischen Düsenspitze und Substrat
- 10ms Auftragszeit je Klebstoffraupe
- 120m/min Auftragsgeschwindigkeit

Labor Testbericht

B) Vergleich des Fadenzuges und der Viskositätsänderung gegenüber Referenzklebstoff

Zeitlicher Temperatureinfluss auf BioGlyk-Versuchsmaterial

Die nachfolgenden Bilder zeigen das Auftragsbild des BioGlyk Versuchsmaterial nach unterschiedlichen Zeitspannen auf Verarbeitungstemperatur:

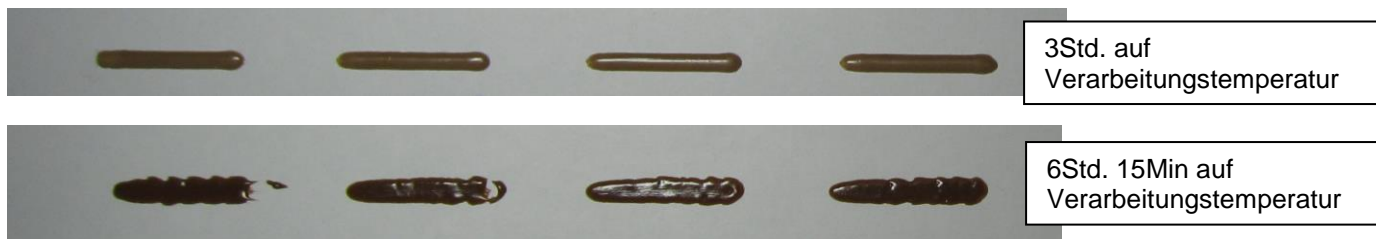


Abbildung 5 – Raupenauftragsmuster mit BioGlyk-Versuchsmaterial mit unterschiedlichem zeitlichen Temperatureinfluss (Verarbeitungstemperatur 170°C)

Abbildung 5 zeigt einen direkten Vergleich des Auftragsmusters bei zunehmender Zeit, welche das BioGlyk Versuchsmaterial der Verarbeitungstemperatur von 170°C im Tank bzw. 180°C im Auftragskopf ausgesetzt war.

Nach 3 Stunden auf Verarbeitungstemperatur sind die Konturen der einzelnen Klebstoffraupen noch klar zu erkennen (siehe obere Abbildung). Allerdings hat sich das Material schon leicht dunkler verfärbt im Vergleich zum festen, unaufgeschmolzenen Rohmaterial.

Der zweite Klebstoffauftrag, welcher ca. 195 Minuten später appliziert (siehe Abbildung 5, unteres Bild). Im Vergleich zum ersten Auftrag sind die Konturen nun unregelmäßiger und am Ende der ersten Klebstoffraupe ist bereits ein Satellit erkennbar.

Ebenso hat sich die Farbe des applizierten Klebstoffauftrags weiter verdunkelt.

Der Grund für das veränderte Auftragsbild relativ zur Verweilzeit des BioGlyk-Versuchsmaterials unter Verarbeitungstemperatur lässt sich mit einer Viskositäts-Änderung des Materials erklären: Je länger das Material den hohen Temperaturen ausgesetzt ist, desto niedrigviskoser (dünnflüssiger) wird es.

Ein Blick in das Reservoir des Schmelzgerätes zeigt ebenfalls eine optische Veränderung des BioGlyk-Versuchsmaterials während der Versuchsreihe:



Abbildung 6 – BioGlyk-Versuchsmaterial nach ca. 6,5 Stunden auf Verarbeitungstemperatur (170°C)



Abbildung 7 – Vergleich des BioGlyk-Versuchsmaterials: Frisch aufgeschmolzen vs. ca. 7 Stunden auf Verarbeitungstemperatur (170°C)

Labor Testbericht

Abbildung 6 zeigt das aufgeschmolzene Material nach 6,5 Stunden bei 170°C Verarbeitungstemperatur. Die Färbung des Materials ist nun viel dunkler als das Ausgangsmaterial und es hat sich teilweise eine Art von Kruste an der Oberfläche gebildet. Das Fehlen der Kruste an der offenen Stelle des Klebstoff-Reservoirs lässt sich durch die Zirkulierung des Materials erklären. Durch die Aktivierung des Druckentlastungsventils (z.B. nach Abschluss einer Versuchsreihe) wird überschüssiger Klebstoff aus dem System zurück ins Klebstoff-Reservoir geleitet. Darum ist in diesem Bereich keine Kruste zu sehen, da diese mit flüssigem Material überspült wurde.

Findet keine Klebstoffabnahme statt, bzw. wird das Druckentlastungsventil nicht betätigt, würde sich die Kruste über die gesamte Fläche des Klebstoff-Reservoirs ausbilden.

Abbildung 7 zeigt das Versuchsprodukt im aufgeschmolzenen Zustand nach unterschiedlichen Zeiten auf Temperatur (170°C): das hellbraune Material wurde frisch aufgeschmolzen. Das fast schwarz erscheinende Material befand sich ca. 7 Stunden im Tank bei 170°C.

Vergleich mit Referenzklebstoff

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen jeweils ein Testmuster aus den Versuchsreihen:



Abbildung 9 – Vergleich des BioGlyk-Versuchsmaterials mit Referenzklebstoffen: BioGlyk-Versuchsmaterial



Abbildung 10 – Vergleich des BioGlyk-Versuchsmaterials mit Referenzklebstoff: Referenzklebstoff (eingefärbt)

Die Abbildungen 9 und 10 zeigen das Auftragsmuster des BioGlyk-Versuchsmaterials und des Referenzklebstoffes EUKALIN 604 VB (nachträglich mit blauem Pulver gefärbt) mit identischen Auftragsgewichten.

Beide Auftragsbilder sind nahezu identisch, was die Form und der Klebstoffraupen und Sauberkeit der Raupenkontur angeht. Ebenfalls sind keine Verschmutzungen oder Satelliten auf den Auftragsbildern zu erkennen.

Lediglich das BioGlyk-Versuchsprodukt zeigt am Ende der Klebstoffraupen eine Tendenz zu einer Auswölbung, was eine Viskositätsänderung andeutet (siehe Abbildung 9). Diese kann allerdings durch Anpassung der Applikationsparameter wie Klebstoffdruck oder Düsendurchmesser geändert werden (dies ist jedoch für diesen Test nicht gewollt, um eine bessere Vergleichbarkeit mit dem Referenzprodukt zu gewährleisten).



Abbildung 11 – Vergleich des BioGlyk-Versuchsmaterials mit Referenzklebstoffen: BioGlyk-Versuchsmaterial mit kleinerer Düse

Abbildung 11 zeigt einen weiteren Testdurchlauf des BioGlyk-Versuchsmaterials mit einer anderen Düse. In diesem Fall wurde ein kleinerer Düsendurchmesser gewählt.

Labor Testbericht

Fadenzugverhalten des BioGlyk Versuchsmaterial

Zur genauen Analyse und Beurteilung des Auftrags- und Fadenzugverhaltens des BioGlyk-Versuchsmaterials wurden High-Speed-Videos der Auftragsmuster erstellt. Das im Video zu sehende Testmuster wurde nachträglich noch mit schwarzem Pulver bestäubt, um selbst feinste Klebstoffäden sichtbar zu machen.

Die Kombination aus High-Speed-Video und visueller Begutachtung der Testmuster ermöglicht es zu sagen, ob beispielsweise der Klebstoffaden nach dem Auftrag auf dem Substrat haften bleibt (dieser ist dann mittels blauem Pulver auf dem Auftragsmuster nachweisbar) oder abreißt bzw. wegfliht (nur im High-Speed-Video sichtbar), d.h. zu einer Verschmutzung der Maschine führen wird.

Generell haben die High-Speed-Aufnahmen der Applikation des BioGlyk-Versuchsmaterials gezeigt, dass nach jeder applizierten Raupe ein dünner Faden entsteht, welcher in den meisten Fällen dann zwischen Raupenauftrag und Düsenspitze haften bleibt und in die Länge gezogen wird. Im Anschluss reißt er dann und findet sich entweder auf dem Substrat wieder oder als Anhaftung an der Düsenspitze.

Die nachfolgende Abbildung zeigt beispielhaft das Fadenzugverhalten des BioGlyk-Versuchsmaterials:



Abbildung 12 – Analyse des Fadenzugverhalten des BioGlyk-Versuchsmaterials mittels High-Speed-Videos

Es ist zu sehen, dass sich ein dünner Klebstoffaden am Ende der ersten Raupe (links im Bild) gebildet hat und dieser dann mit dem nachfolgenden Auftrag an der 2. Raupe angeheftet wurde.

Wenn der Klebstoffaden am Ende der Raupe reißt, sammelt er sich an der Düse. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen den Vergleich zwischen einer sauberen Düsenspitze zu Beginn des Versuches und der Düsenspitze nach der Applikation von 200 Testmustern mit dem BioGlyk-Versuchsmaterial.

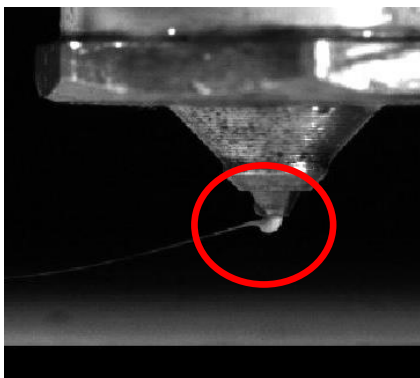


Abbildung 13 – Klebstoffansammlungen während des Tests (High-Speed-Video)



Abbildung 14 – Klebstoffansammlungen an der Düsenspitze

Labor Testbericht

Die Düse des Applikators, welcher für den Referenzklebstoff verwendet wurde, blieb während der gesamten Versuchsreihe frei von Klebstoffansammlungen und musste nicht zwischenzeitlich gesäubert werden.

Schlussfolgerung

Eine Applikation des BioGlyk-Versuchsmaterials mit aktuellem Nordson Equipment für klebstoffschonende Verarbeitung ist generell möglich. Die hierfür benötigten Systemparameter liegen in den jeweils empfohlenen Betriebsbereichen der jeweiligen Systemkomponenten.

Das Auftragsbild des BioGlyk-Versuchsmaterials ist jedoch im Vergleich zu den Referenzklebstoffen als schlechter zu bewerten aufgrund des Fadenzuges (mit deutlicher Verschmutzung der Düse nach relativ kurzer Zeit).

Zudem ist die Empfindlichkeit des Versuchsmaterials gegenüber Temperatureinwirkung zu erwähnen: Mit zunehmender Dauer auf Verarbeitungstemperatur (170°C) wurde das Material stetig niedrigviskoser, was sich im Auftragsbild widerspiegelte (siehe hierzu Abbildung 11 – unregelmäßige Raupen-Kontur).

Auch die Farbe des BioGlyk-Versuchsmaterials veränderte sich durch zunehmende Temperatureinwirkung, was die Bilder des Klebstoff-Reservoirs belegen (siehe Abbildung 7).

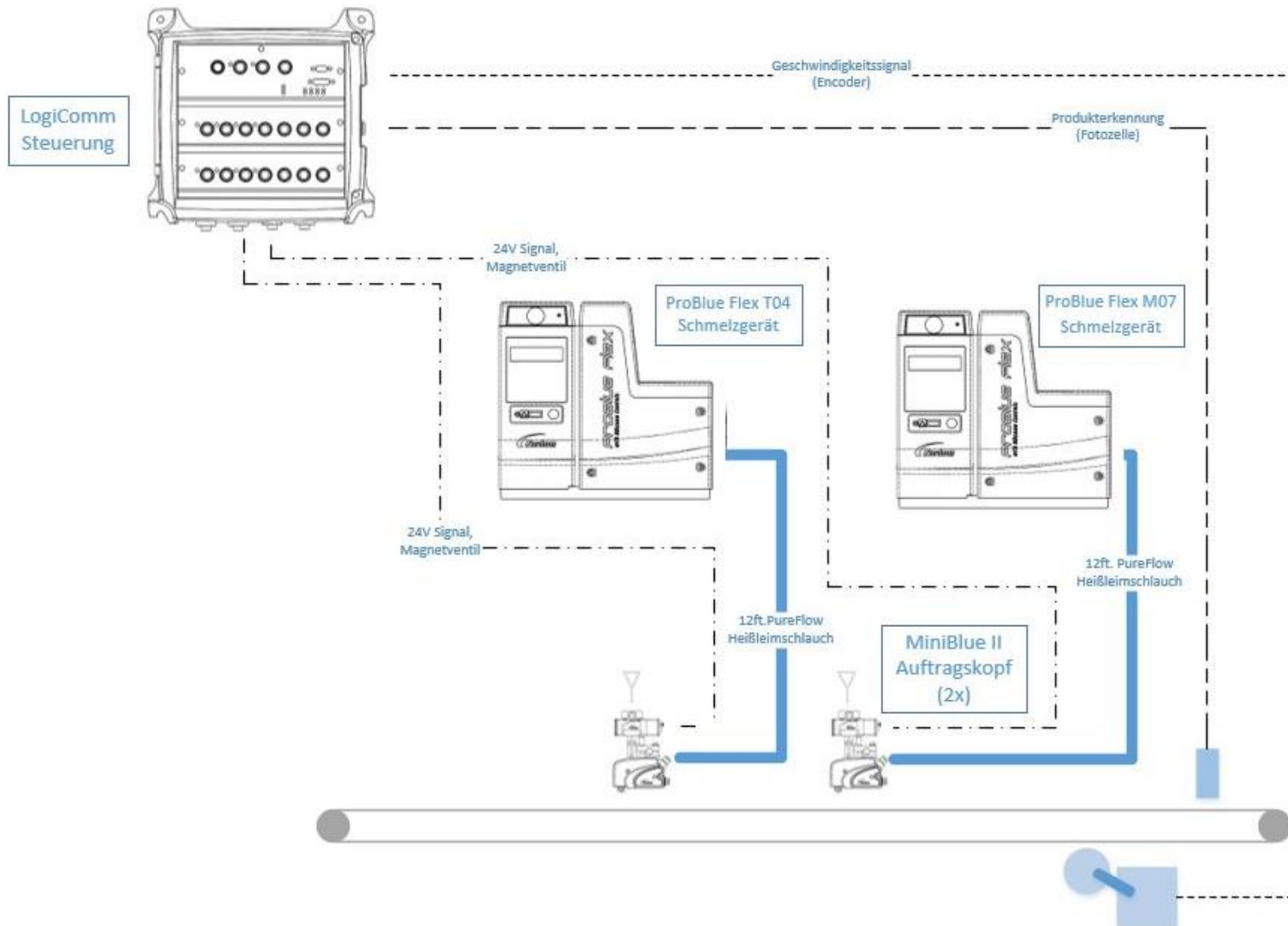
Weiterhin ist aufgefallen, dass der Geruch des aufgeschmolzenen Materials sehr präsent ist.

Im Vergleich zu der Testserie mit dem vorherigen Testmaterial des Glykopack-Projekts aus 2018 hat sich das Auftragsverhalten des BioGlyk-Materials merklich verbessert: Die applizierten Raupen zeigten eine gleichmäßige Kontur und ein sauberes Auftragsbild. Dies war 2018 mit dem Vorgänger-Material noch nicht möglich.

Allerdings sind nach wie vor die Temperatureinwirkung auf das Produkt mit der dadurch resultierenden Viskositätsänderung sowie der Fadenzug als problematisch für eine Klebstoffanwendung zu bewerten.

Labor Testbericht

Anhang



Anhang

Anhang I

Schmelzklebstoffrezepturen

Ausgewählte Batch-Versuche von Bio-Schmelzklebstoff-Rezepturen

Bezeichnung	TPS			Klebrigmacher m (g)	Weichmacher m (g)	Füllstoff m (g)	Klebrigkeit	Adhäsions- Kohäsions- Versagen m (g)
	BIGL (g)	Ma-Bi (g)	EVA (g)					
PTS-St.IV67-K22R11	50.01			16.75	8.5			
PTS-St.I67-K22R11	50			16.7	8.3			
BIGL_no_066-I-trocken67-K22R11	24.95			8.32	4.15		ja	K
BIGL_no_066-II-trocken67-K22R11NIG265-1	24.94			8.39	4.14	0.5	ja	K
BIGL_no_066-I-trocken67-K22R11B1	25.5			8.4	4.2	0.38	ja	K
BIGL_no_092-trocken67-K22R11B1	23.22			8.31	4.2	0.38	nein	kein
BIGL_no_092-trocken67-K22R11	23.34			8.41	4.18		nein	kein
Ma-Bi04P67-K22R11	50.4			16.6	8.4		Ja	A
Ma-Bi04P80-K13W6	50.33			8.28	4.03		Ja	A
Ma-Bi04P89-K7W4	50.2			4.17	2.12		Ja	A
Ma-Bi04P86-KE14	50.17			8.3			Ja	A
Ma-Bi04P85-KE12R3	50.59			7.17	1.8		Ja	A
Ma-Bi04P86-K14	50.35			8.25			Ja	A
Ma-Bi04P92-K8	50.25			4.15			Ja	A
Ma-Bi04P89-K7R4	50.25			4	2		Ja	A
Ma-Bi04P79-K13C8	50.54			8.07	5.08		Ja	A
BIGL_no_092-44_Ma-Bi04P42-K14		25.22		8.21			ja/nein	K
BIGL_no_066-II-43_Ma-Bi04P43-K14		25.17		8.29			ja	A
Ma-Bi EFO4P84-K14-Pk2	25.17			8.3		0.94	nein	kein
BIGL_no_118_extract_v2-86-K14	50.37			8.3			ja	A
EVA_UL0328-86-K14	50.17		50.17	8.43			ja	A
BIGL_no_118_extract_v2-33-KEg33-W33	16.7			16.7	16.7		nein	kein
BIGL_no_118_extract_v2-20-KEg20-W60	10.04			10.1	30.34		nein	kein
BIGL_no_118_extract_v2-60-KEg20-W20	30.07			10.14	9.93		nein	kein
BIGL_no_118_extract_v2-20-KEg60-W20	10.04			30.04	10.03		nein	kein
BIGL_no_118_extract_v2-86-KEg14	50.33			8.05			nein	kein
BIGL_no_XX_Charge II-60-Keg20-W20	29.99				10.04	10.03	ja	A
BIGL_no_XX_Charge II_v2-60-Keg20-W52g20	30.22				10.03	10.02	ja	A
BIGL_no_XX_Charge II_v2-86-K14	42.9			7.3			ja	A
Ma-Bi04-86-KWg-14	43.1				7.2		ja	A
Ma-Bi04-43-BIGL-no-118-extract-V2-43-K14	20.9			7.1			nein	kein
Ma-Bi04-43-BIGL-no-118-extract-V2-43-KWp14	21.3			7.2			nein	kein
BIGL_no_XX_Charge II-60-Keg33-W52g	16.88				16.48	16.5	ja	A
EVA_UL0328-60-KEg20-W20	29.92		29.92	10.13	10.05		ja	A
Ma-Bi04P60-KEg20-W20	29.96			10.09	9.99		ja	A
BIGL-no-119-1-extract-60-Keg20-W52g20	35.02			7.02	7.1		ja	A
BIGL-no-119-1-extract-80-Keg 20	32.2			8.01			ja	A
BIGL-no-119-1-extract-80-K20	32			9.08			ja	A
BIGL-no-119-1-extract-33-Keg33-W52g-33	16.78			16.59	16.59		ja	A
BIGL-no-119-extract-78-K20-FSCh-K Wasser 2%	31.3					0.8	ja	A
BIGL-no-119-1-extract-40-Ma-Bi-40-K20							ja	A
BIGL-no-119-1-extract-80-KF20							ja	A
BIGL-no-119-2-33-Keg33-W52g-33	16.68			16.66	16.67		ja	A
BIGL-no-119-2-30-Ma-Bi-50-K20	15	25		10			ja	A
BIGL-no-119-2-30-Ma-Bi-50-Keg20	15	25		10			ja	A
Ma-Bi-50-K50		25		25			ja	A
Ma-Bi-70-K30		35		15			ja	A
Ma-Bi-86-K14		43		14			ja	A
Ma-Bi-50-Keg50		25.01		25			ja	A
Ma-Bi-90-Keg10		35		15			ja	A
Ma-Bi-70-Keg30		45		5			ja	A
Ma-Bi-50-KeF50		25		25			ja	A
Ma-Bi-70-KeF30		35		15			ja	A
Ma-Bi-90-KeF10		45		5			ja	A

Verwendete Materialien

Material	Symbol	Firma
Native Kartoffelstärke	n.Kartoffelstärke	Südstärke GmbH
Native Maisstärke	n.Maisstärke	ARIC, Tulln
Native Wachsmaisstärke	n.Wachsmaisstärke	ARIC, Tulln
Native Weizenstärke	n.Weizenstärke	ARIC, Tulln
Oxidierter Maisstärke	o.Maisstärke	ARIC, Tulln
Oxidierter Kartoffelstärke	o.Kartoffelstärke	ARIC, Tulln
Markerbsenstärke	-	amynova polymers GmbH
Native Weizenstärke	-	Jäckering Research GmbH
Nano-Partikel-Stärke	NPS	-
Betapec RU 301	-	<u>Herbstreith</u> & Fox
Classic AU-L 095/19	-	<u>Herbstreith</u> & Fox
Classic AU-L 096/19	-	<u>Herbstreith</u> & Fox
Classic AU-L 097/19	-	<u>Herbstreith</u> & Fox
Classic AU-L 098/19	-	<u>Herbstreith</u> & Fox
Classic CU-L 099/19	-	<u>Herbstreith</u> & Fox
Amid AU-L 100/19	Pk	<u>Herbstreith</u> & Fox
Amid AU-L 101/19	-	<u>Herbstreith</u> & Fox
Amid CU-L 102/19	-	<u>Herbstreith</u> & Fox
Amid CU-L 103/19	-	<u>Herbstreith</u> & Fox
Chitosan 90/200/A1	-	Biolog Heppe GmbH
Chitosan 90/60/A1	-	Biolog Heppe GmbH
Türkisch-Rotöl	R, Öl	Sigma Aldrich
Citrofol	Citrofol	Jungbunzlauer Ladenburg GmbH
Kolophonium	K	Sigma Aldrich
Kolophoniumester	KE	Jowat SE
Kolophonium Pulver	KP	Kremer Pigmente
Kolophonium Pentaharzester	KeP	Eukalin
Methylester-Kolophonium	KeF	Eukalin
Glycerinester von Kolophonium	KEg	Eukalin
Hartwachs	HW	Eukalin
X20K	X20K	Deurex
X52G	X52G	Deurex
Beads	B	-
Basiskarton		Apogepha
Füllstoffe	FS	-

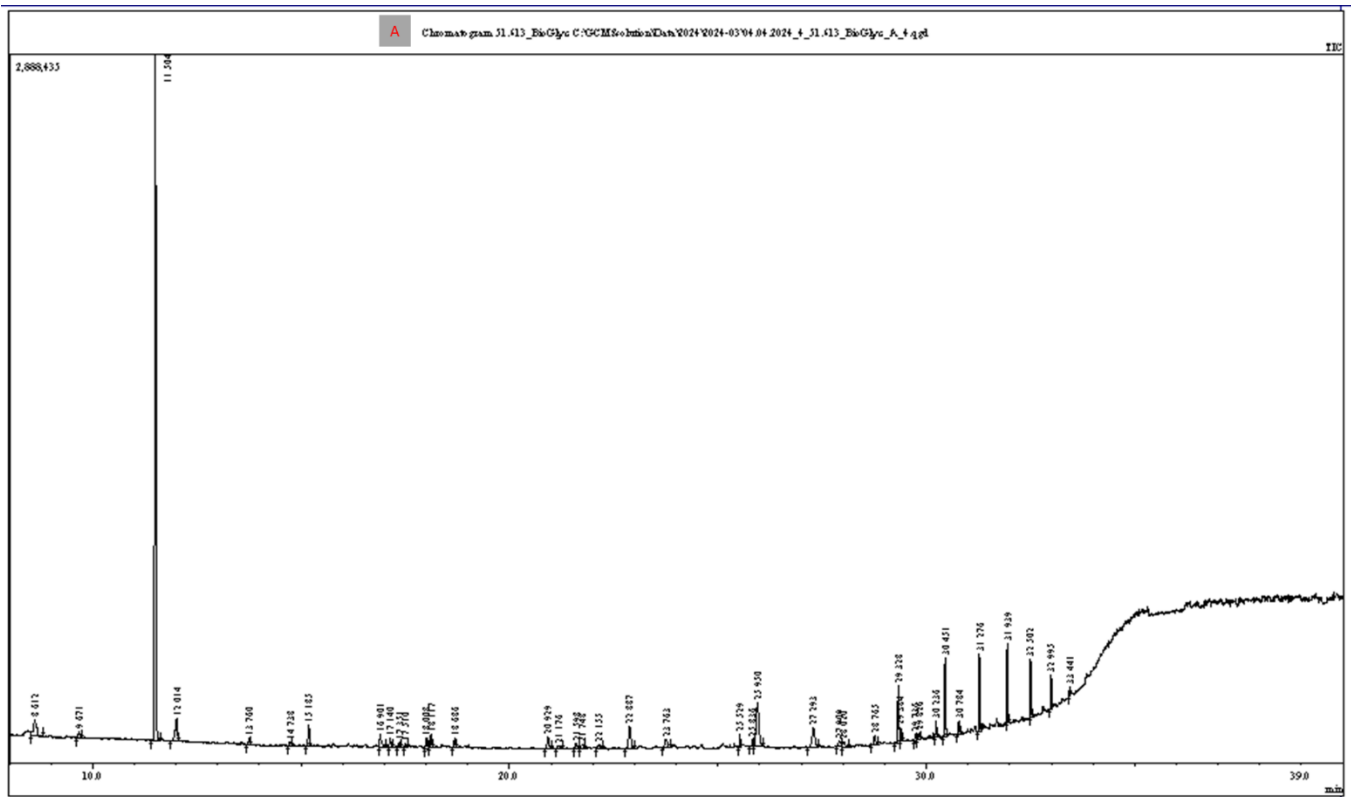
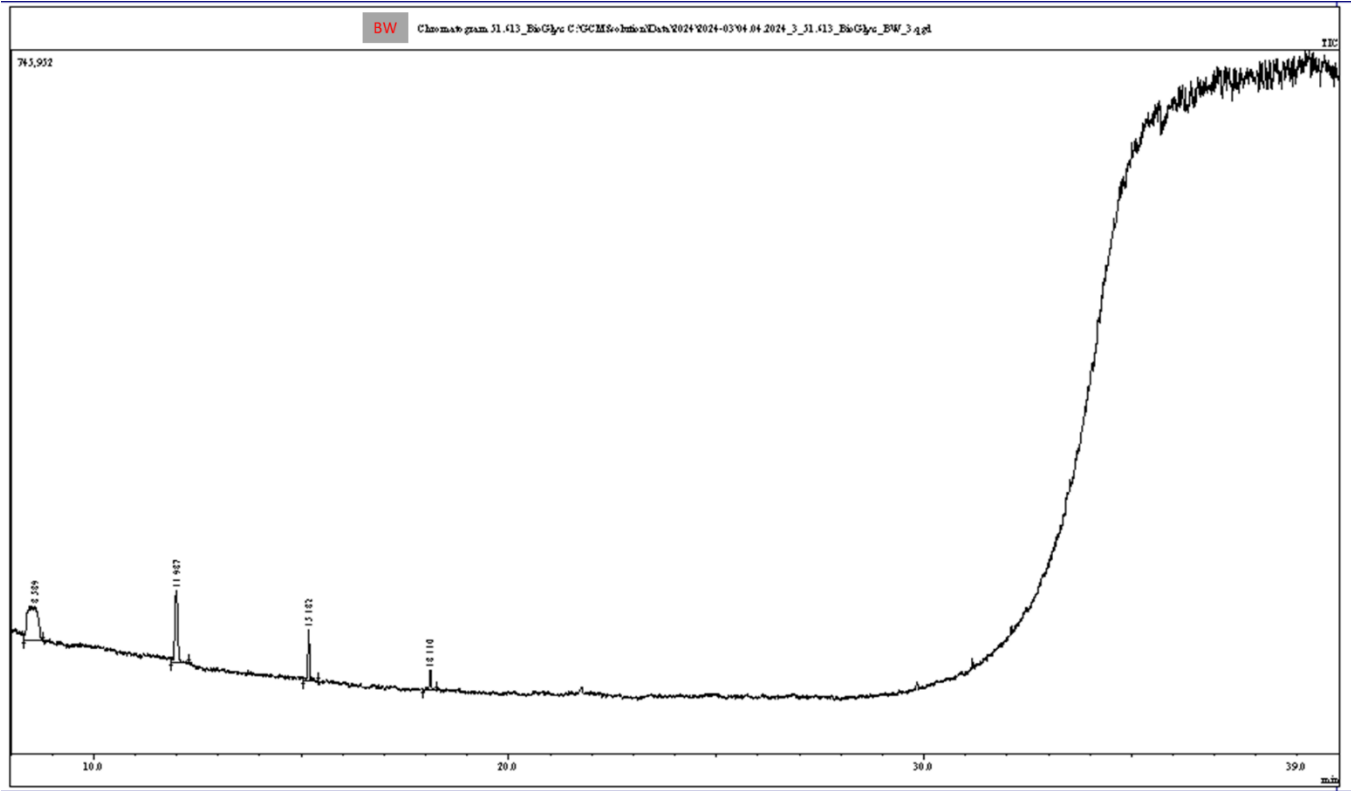
Anhang II

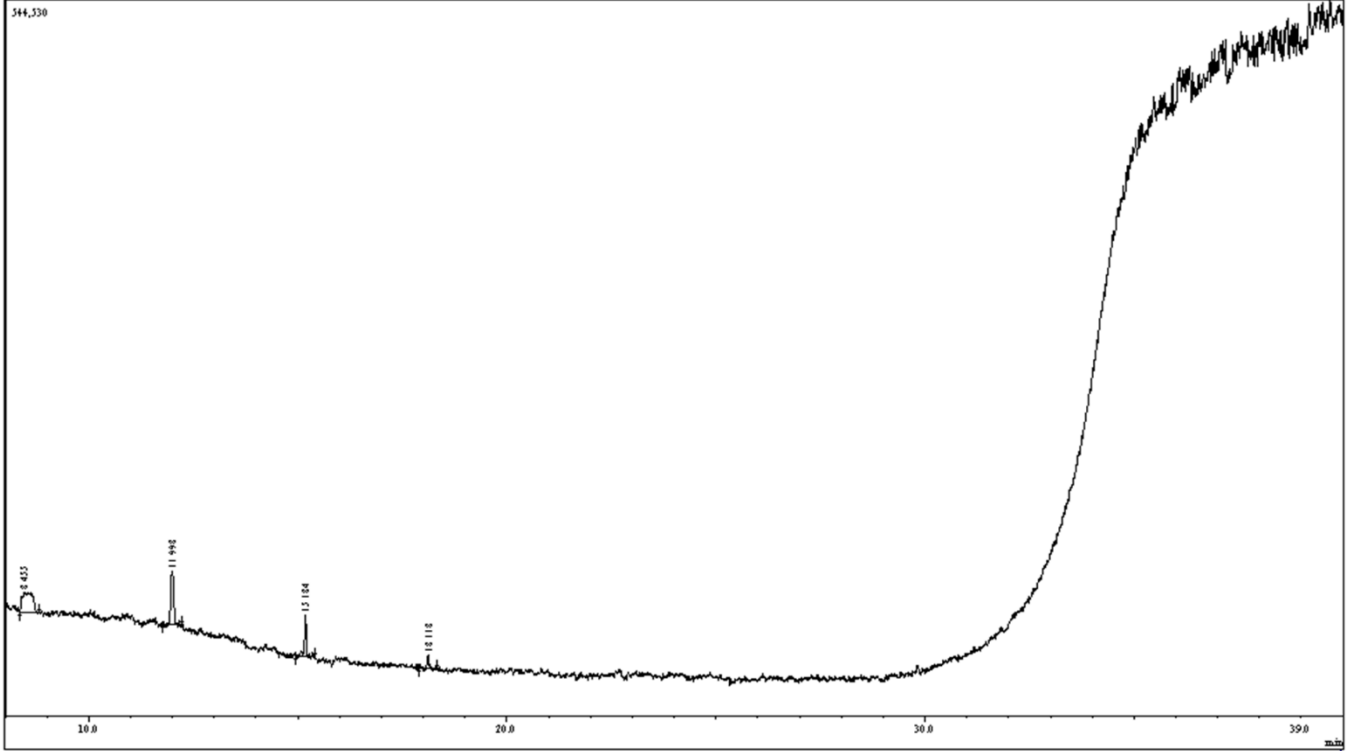
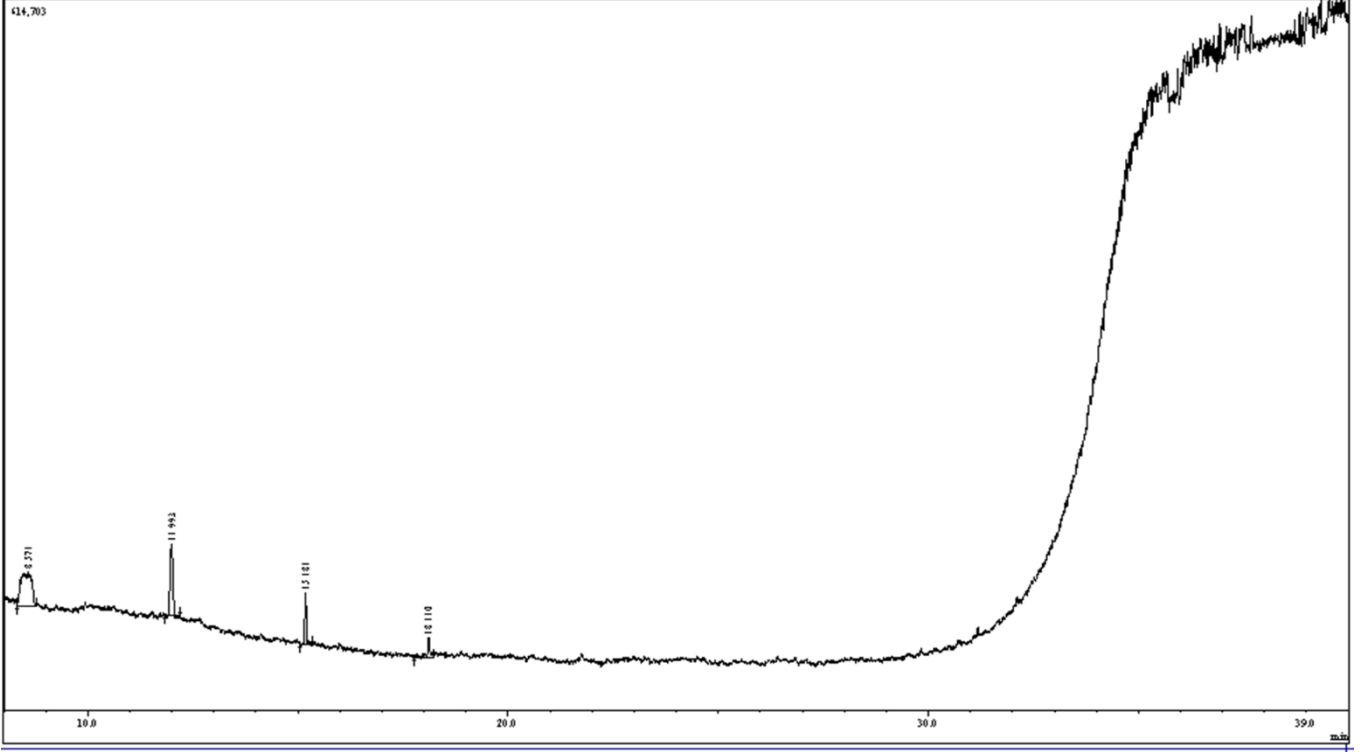
Migration

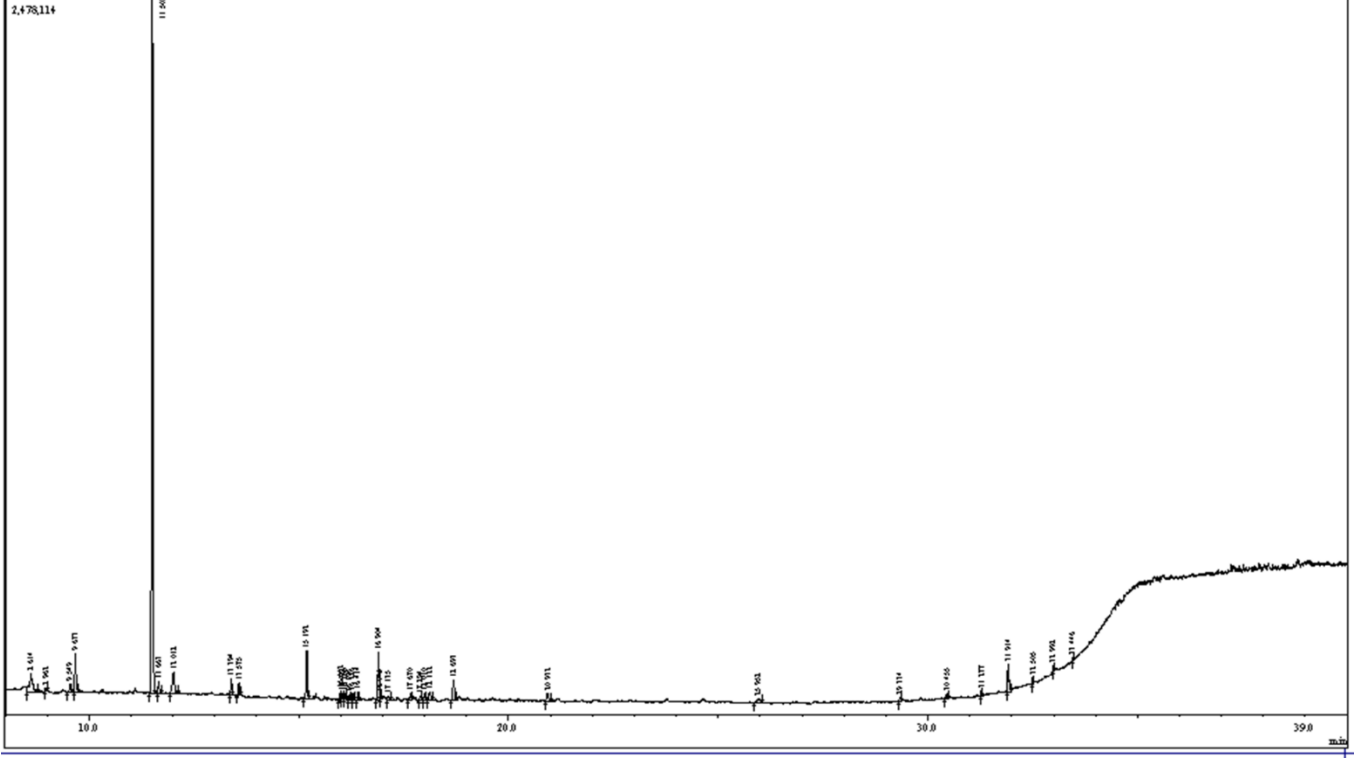
GC-MS-Screening nach Tenax-Migration

BW		
Peakfläche	Substanz	
648263	Siloxan	
363979	Siloxan	
149086	Siloxan	
67135	Siloxan	
A		
Peakfläche	Substanz	µg/ kg LM
335651	Siloxan	88,3
65445	Decanal	17,2
5696082	Tridecan_ISTD	1498,6
315533	Siloxan	83,0
52204	Longifolen	13,7
40012	?	10,5
181866	Siloxan	47,8
156321	Alkan	41,1
84301	Longiborneol	22,2
32534	Isopropyl laurate	8,6
33202	4-n-Octylacetophenone	8,7
114548	n-Octyl ether	30,1
132413	Siloxan	34,8
86024	Alkan	22,6
161558	Alkan	42,5
51494	Alkan	13,5
60293	Isopropyl Myristate	15,9
58682	Siloxan	15,4
45290	Hexahydrofarnesyl acetone	11,9
353646	DiBP	93,0
151022	Alkan	39,7
50495	l-Guanidinosuccinimide	13,3
27714	l-Guanidinosuccinimide	7,3
819121	DBP	215,5
365678	Alkan	96,2
103645	Manoyl oxide	27,3
86512	Isopropyl Palmitate	22,8
96032	Silane, dimethyl (4-acetylphenoxy)propoxy-	25,3
464969	Alkan	122,3
90840	1-Propylpentyl laurate	23,9
48768	?	12,8
66302	Siloxan	17,4
112952	Kaur-16-ene	29,7
528260	Alkan	139,0
110402	Alkan	29,0
459416	Alkan	120,9
395476	Alkan	104,0
315706	Alkan	83,1
189052	Alkan	49,7
47861	Alkan	12,6

B			
Retentionszeit [min]	Peakfläche	Substanz	
8,6	502032	Siloxan	
12,0	251547	Siloxan	
15,2	116938	Siloxan	
18,1	97007	Siloxan	
C			
Retentionszeit [min]	Peakfläche	Substanz	
8,5	252433	Siolxan	
12,0	196155	Siolxan	
15,2	82609	Siolxan	
18,1	14611	Siolxan	
D			
Retentionszeit [min]	Peakfläche	Substanz	
8,6	329564	Siloxan-Derivat	101,8
9,0	23802	Decenal	7,4
9,5	61617	n-Alkan	19,0
9,7	305321	Decanal	94,3
11,5	4852755	interner_Standard_Tridecan	1498,6
11,7	79953	Undecanal	24,7
12,0	262164	Cyclosiloxan D6	81,0
13,4	109430	n-Alkan	33,8
13,6	73538	Dodecanal	22,7
15,2	343598	n-Alkan + Cyclosiloxan	106,1
16,0	54788	Alkan	16,9
16,0	33206	p-tert-Butylcyclohexanone	10,3
16,1	31135	Alkan	9,6
16,2	33902	Alkan	10,5
16,3	48640	Alkan	15,0
16,4	49140	Alkan	15,2
16,9	345065	n-Alkan	106,6
16,9	14831	Alkan	4,6
17,1	50692	Tetradecanal	15,7
17,7	45235	Alkan	14,0
17,9	32978	Alkan	10,2
18,0	64297	Alkan	19,9
18,1	92174	Cyclosiloxan-Derivat	28,5
18,7	182393	n-Alkan	56,3
20,9	90995	n-Alkan	28,1
26,0	61437	DBP	19,0
29,3	36172	n-Alkan	11,2
30,5	26336	n-Alkan	8,1
31,3	28550	n-Alkan	8,8
31,9	211669	2,5-Diphenyl-p-benzoquinone	65,4
32,5	31675	n-Alkan	9,8
33,0	31747	n-Alkan	9,8
33,4	12009	n-Alkan	3,7

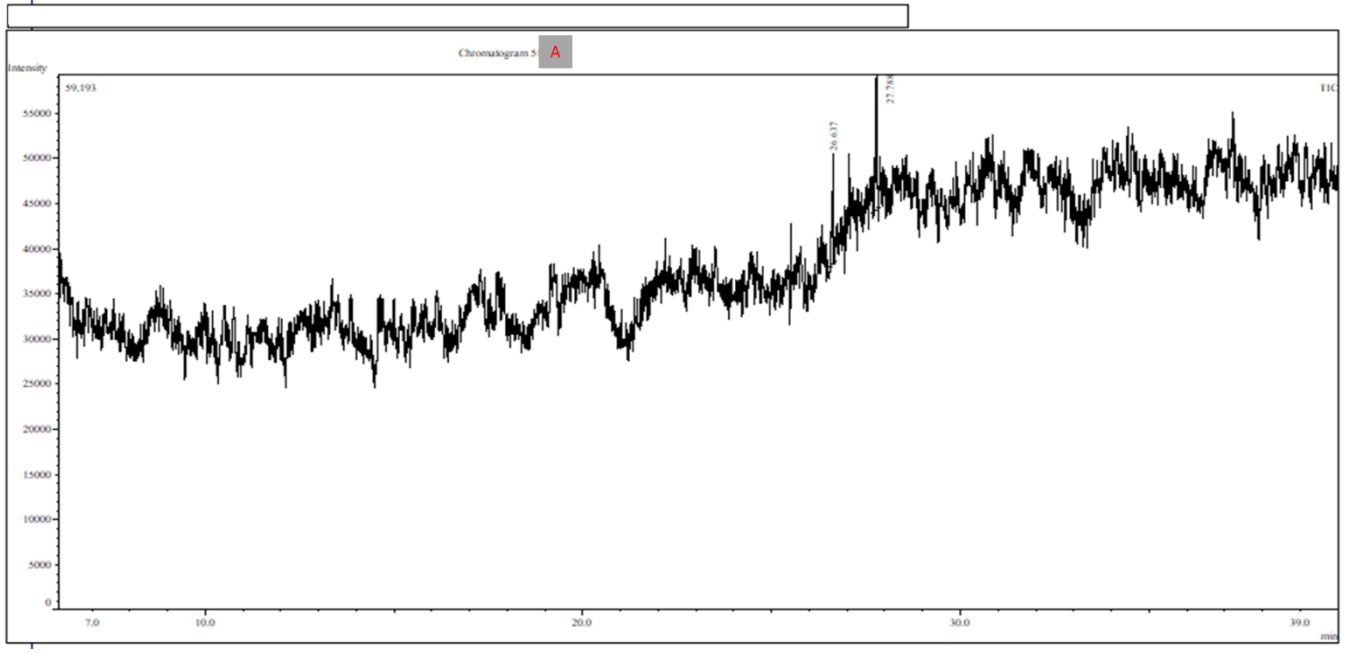
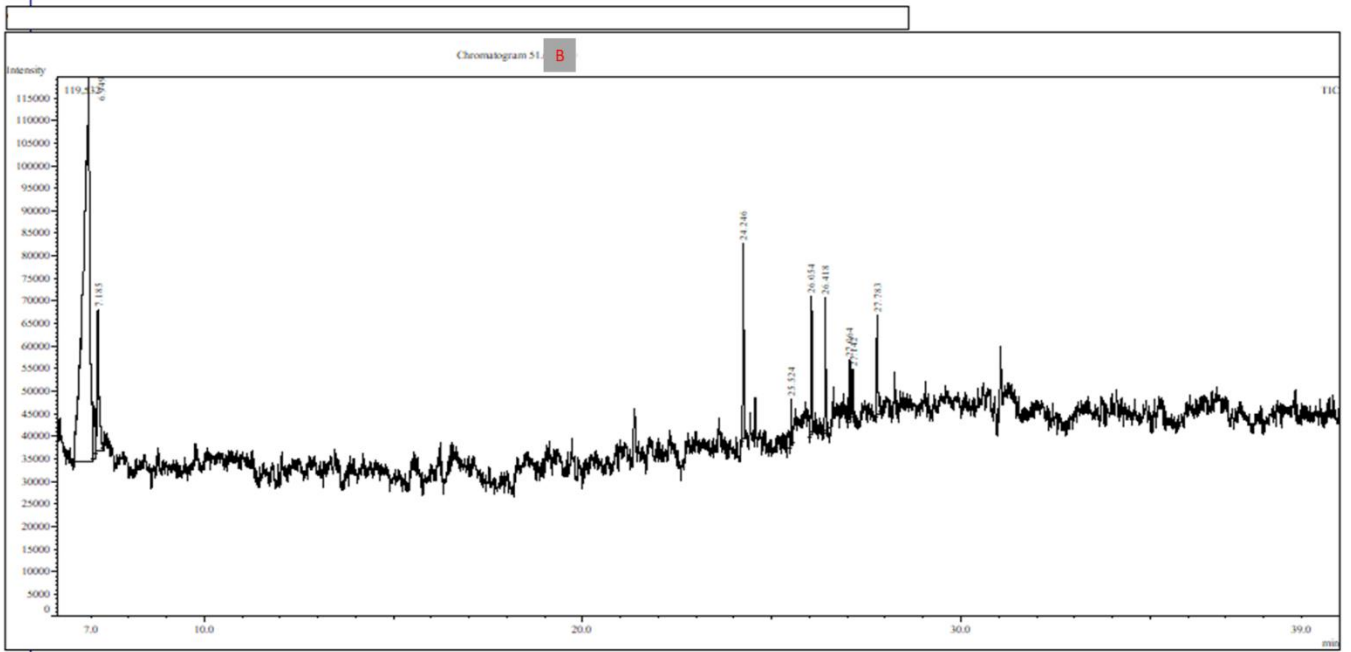


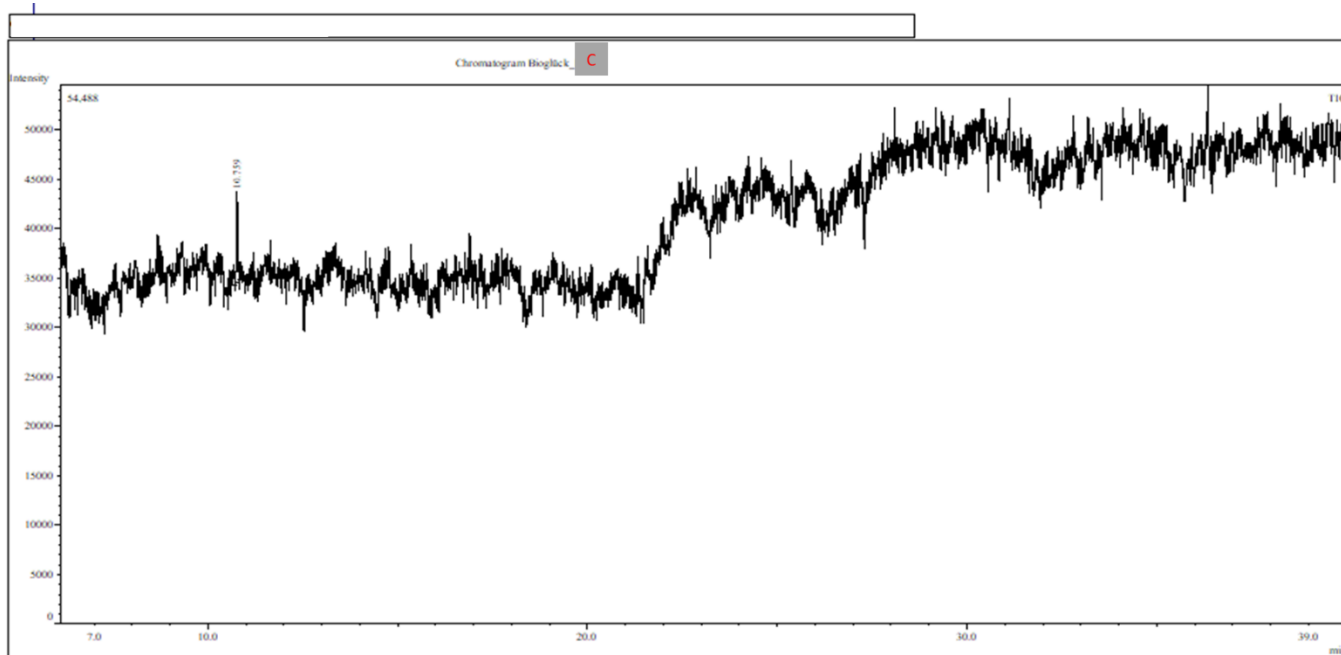
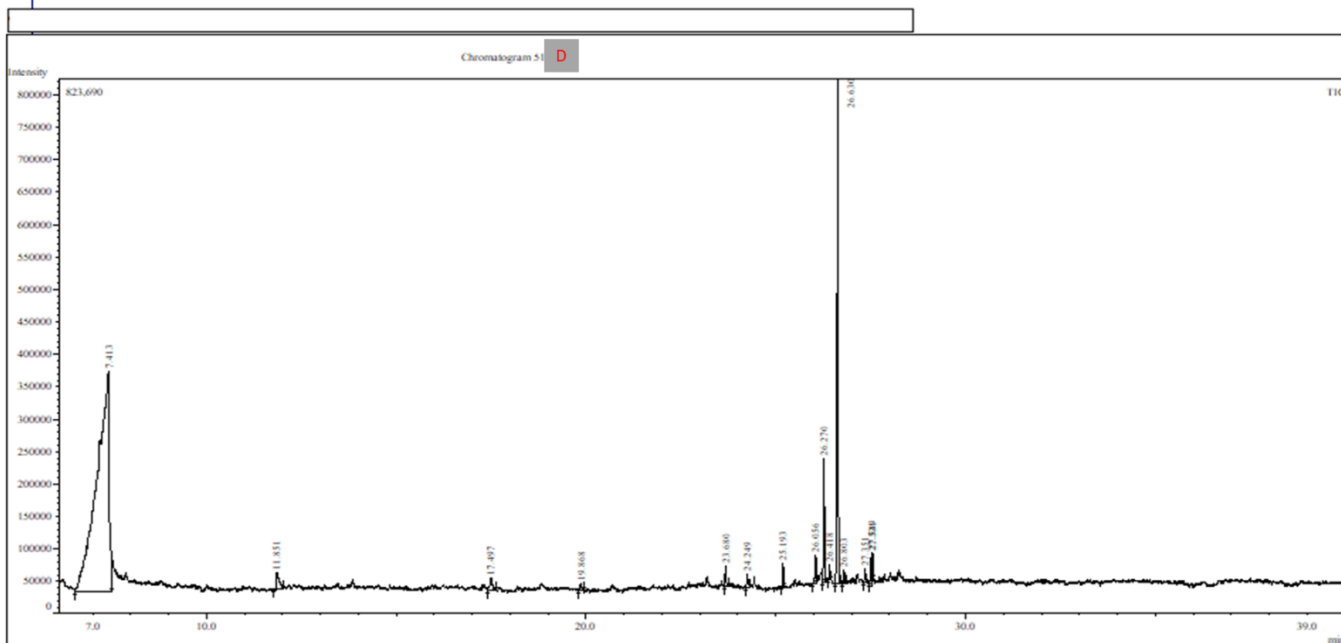




Headspace-GC-MS-Screening

BW		
Retentionszeit [min]	Peakfläche	Substanz
23,7	23593	Alkan
25,2	29937	Alkan
26,3	20663	Alkan
28,0	94116	Dispiro[4.2.4.2]tetradecane o.ä.
28,5	281942	Tricyclopentadeca-3,7-dien[8.4.0.1(11,14)]
B		
Retentionszeit [min]	Peakfläche	Substanz
6,9	1007002	Buttersäure
7,2	110862	4-Pyrrol3-[1-(2-carboxy-1-phenyl-ethyl)-2-oxo-pyrrolidin-3-ylcarbonyl]-propionylmorpho-piperazine-1-carboxylic acid tert-buty
24,2	88297	p-Isopropylbenzaldehyde
25,5	12148	Siloxan
26,1	66649	1,2-Propanediol dibutyrate
26,4	56798	2-(Isothiocyanatomethyl)tetrahydrofuran
27,1	29475	Siloxan
27,1	16410	(5-Formyl-2-furyl)methyl acetate
27,8	55850	?
A		
Retentionszeit [min]	Peakfläche	Substanz
26,6	26949	Longifolene
27,8	46879	1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione
D		
Retentionszeit [min]	Peakfläche	Substanz
7,4	7646214	Buttersäure
11,9	127999	4-Hydroxybutanoic acid
17,5	106213	Terpen
19,9	45090	1,2,3,6-Tetrahydrobenzylalcohol, acetate
23,7	56559	Terpen
24,2	59026	p-Isopropylbenzaldehyde
25,2	55523	1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl acetate
26,1	100357	1,2-Propanediol dibutyrate
26,3	350178	Longicyclene
26,4	42111	Tetrahydro-2-furancarbinol
26,6	1433923	Longifolene
26,8	41318	Isosativene
27,4	40054	.alpha.-Muurolene
27,5	77899	Cubenol
27,5	77677	trans-Calamenene §§ (1R,4S)-4-Isopropyl-1,6-dir
C		
Retentionszeit [min]	Peakfläche	Substanz
10,8	27959	Styrol







Anhang III

Recyclingfähigkeit


Zusammenfassung Muster 1

		CEPI Methode Version 2	10 min	CEPI Methode Version 2	10 min
Muster 1		5 mm Loch Rejekt <i>Coarse Reject CR</i>	3,6 %	Macrostickies area total [mm ² /kg]	55.431 mm²/kg
		Beschreibung Rejekt	Einige teilweise zerkleinerte Klebstofffragmente	Macrostickies area <2000µm [mm ² /kg]	6.750 mm ² /kg
Basissubstrat	Gebleichter Frischfaserstoff	150 µm Schlitz Rejekt <i>Fine Reject FR</i>	0,3 %	Klebende Verunreinigungen //150 µm Accept	Level 2
Anteil der Nicht-Papier-Anteil	Nicht quantifiziert	Beschreibung Rejekt	Wenige Einzelfasern und einige zerkleinerte Klebstofffragmente	Visuelle Verunreinigungen //150 µm Accept	Level 2
Produkt	Packmittel	Gelöste und kolloidale Substanzen	15,1 mg/g getestetes Produkt	Fibre-based packaging recyclability evaluation protocol Beta release, December 2022	
Test	Cepi recyclability laboratory test method, Version 2 – (10min) incl. Stickies & CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	18,7 mgO ₂ /g getestetes Produkt	Total Score 87 / 100	
				Yield score	92 (min -100, max 100)
				Visual impurity score	-5 (min -30, max 0)
				Sheet adhesion score	0 (min KO, max 0)


Zusammenfassung Muster 2

		CEPI Methode Version 2	10 min	CEPI Methode Version 2	10 min
Muster 2		5 mm Loch Rejekt <i>Coarse Reject CR</i>	3,0 %	Macrostickies area total [mm ² /kg]	45.236 mm²/kg
		Beschreibung Rejekt	Einige teilweise zerkleinerte Klebstofffragmente	Macrostickies area <2000µm [mm ² /kg]	8.067 mm ² /kg
Basissubstrat	Gebleichter Frischfaserstoff	150 µm Schlitz Rejekt <i>Fine Reject FR</i>	0,9 %	Klebende Verunreinigungen //150 µm Accept	Level 2
Anteil der Nicht-Papier-Anteil	Nicht quantifiziert	Beschreibung Rejekt	Wenige Einzelfasern und einige teilweise zerkleinerte Klebstofffragmente	Visuelle Verunreinigungen //150 µm Accept	Level 2
Produkt	Packmittel	Gelöste und kolloidale Substanzen	16,4 mg/g getestetes Produkt	Fibre-based packaging recyclability evaluation protocol Beta release, December 2022	
Test	Cepi recyclability laboratory test method, Version 2 – (10min) incl. Stickies & CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	18,7 mgO ₂ /g getestetes Produkt	Total Score 87 / 100	
				Yield score	92 (min -100, max 100)
				Visual impurity score	-5 (min -30, max 0)
				Sheet adhesion score	0 (min KO, max 0)

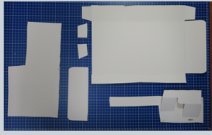
Zusammenfassung Muster 3

		CEPI Methode Version 2	10 min	CEPI Methode Version 2	10 min
Muster 3		5 mm Loch Rejekt <i>Coarse Reject CR</i>	2,0 %	Macrostickies area total [mm ² /kg]	14.908 mm²/kg
		Beschreibung Rejekt	Wenige Faserstippen und einige unzerkleinerte Klebstofffragmente	Macrostickies area <2000µm [mm ² /kg]	2.194 mm ² /kg
Basissubstrat	Gebleichter Frischfaserstoff	150 µm Schlitz Rejekt <i>Fine Reject FR</i>	1,1 %	Klebende Verunreinigungen //150 µm Accept	Level 2
Anteil der Nicht-Papier-Anteil	Nicht quantifiziert	Beschreibung Rejekt	Einige Faserstippen und einige zerkleinerte Klebstofffragmente	Visuelle Verunreinigungen //150 µm Accept	Level 2
Produkt	Packmittel	Gelöste und kolloidale Substanzen	13,2 mg/g getestetes Produkt	Fibre-based packaging recyclability evaluation protocol Beta release, December 2022	
Test	Cepi recyclability laboratory test method, Version 2 – (10min) incl. Stickies & CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	19,4 mgO ₂ /g getestetes Produkt	Total Score 89 / 100	
				Yield score	94 (min -100, max 100)
				Visual impurity score	-5 (min -30, max 0)
				Sheet adhesion score	0 (min KO, max 0)

Zusammenfassung Muster 4

		CEPI Methode Version 2	10 min	CEPI Methode Version 2	10 min
Muster 4		5 mm Loch Rejekt <i>Coarse Reject CR</i>	0,0 %	Macrostickies area total [mm ² /kg]	295.271 mm²/kg
		Beschreibung Rejekt	-	Macrostickies area <2000µm [mm ² /kg]	103.512 mm ² /kg
Basissubstrat	Gebleichter Frischfaserstoff	150 µm Schlitz Rejekt <i>Fine Reject FR</i>	1,6 %	Klebende Verunreinigungen //150 µm Accept	Level 2
Anteil der Nicht-Papier-Anteil	Nicht quantifiziert	Beschreibung Rejekt	Wenige Einzelfasern und einige zerkleinerte Klebstofffragmente	Visuelle Verunreinigungen //150 µm Accept	Level 3
Produkt	Packmittel	Gelöste und kolloidale Substanzen	16,7 mg/g getestetes Produkt	Fibre-based packaging recyclability evaluation protocol Beta release, December 2022	
Test	Cepi recyclability laboratory test method, Version 2 – (10min) incl. Stickies & CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	19,4 mgO ₂ /g getestetes Produkt	Total Score 82 / 100	
				Yield score	97 (min -100, max 100)
				Visual impurity score	-15 (min -30, max 0)
				Sheet adhesion score	0 (min KO, max 0)

Zusammenfassung Muster 5

		CEPI Methode Version 2	10 min	CEPI Methode Version 2	10 min
Muster 5		5 mm Loch Rejekt <i>Coarse Reject CR</i>	0,0 %	Macrostickies area total [mm ² /kg]	7.786 mm²/kg
		Beschreibung Rejekt	-	Macrostickies area <2000µm [mm ² /kg]	3.250 mm ² /kg
Basissubstrat	Gebleichter Frischfaserstoff	150 µm Schlitz Rejekt <i>Fine Reject FR</i>	0,3 %	Klebende Verunreinigungen //150 µm Accept	Level 2
Anteil der Nicht-Papier-Anteil	Nicht quantifiziert	Beschreibung Rejekt	Wenige Faserstippen	Visuelle Verunreinigungen //150 µm Accept	Level 2
Produkt	Packmittel	Gelöste und kolloidale Substanzen	15,4 mg/g getestetes Produkt	Fibre-based packaging recyclability evaluation protocol Beta release, December 2022	
Test	Cepi recyclability laboratory test method, Version 2 – (10min) incl. Stickies & CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	18,8 mgO ₂ /g getestetes Produkt	Total Score 94 / 100	
				Yield score	99 (min -100, max 100)
				Visual impurity score	-5 (min -30, max 0)
				Sheet adhesion score	0 (min KO, max 0)

Anhang IV

Anwendungstechnische Prüfung

Testbericht von der Fa. Nordson Deutschland GmbH

Anhang V

Reaktivextrusion

Verwendete Formeln:

$eq_{WS} = \frac{\dot{n}_{WS}}{\dot{n}_{WS}} = \frac{\dot{m}_{WS} \cdot TG_{WS}/M_{WS}}{\dot{m}_{WS} \cdot TG_{WS}/M_{WS}} \equiv 1$	Formel 1
--	----------

$eq_{Ac_2O} = \frac{\dot{n}_{Ac_2O}}{\dot{n}_{WS}} = \frac{\dot{V}_{Ac_2O} \cdot \rho_{Gesamtlösung} \cdot w_{Ac_2O}/M_{Ac_2O}}{\dot{n}_{WS}}$	Formel 2
--	----------

$eq_{Bt_2O} = \frac{\dot{n}_{Bt_2O}}{\dot{n}_{WS}} = \frac{\dot{V}_{Bt_2O} \cdot \rho_{Gesamtlösung} \cdot w_{Bt_2O}/M_{Bt_2O}}{\dot{n}_{WS}}$	Formel 3
--	----------

$eq_{H_2SO_4} = \frac{\dot{n}_{H_2SO_4}}{\dot{n}_{WS}} = \frac{\dot{V}_{Ac_2O} \cdot \rho_{Gesamtlösung} \cdot w_{H_2SO_4}/M_{H_2SO_4}}{\dot{n}_{WS}}$	Formel 4
--	----------

$eq_{H_2SO_4} = \frac{\dot{n}_{H_2SO_4}}{\dot{n}_{WS}} = \frac{\dot{V}_{Bt_2O} \cdot \rho_{Gesamtlösung} \cdot w_{H_2SO_4}/M_{H_2SO_4}}{\dot{n}_{WS}}$	Formel 5
--	----------

$M_{BIGL_no_118} [g/mol] = 162 + 42 \cdot eq_{Ac_2O} + 70 \cdot 0,21$	Formel 6
---	----------

$M_{BIGL_no_119} [g/mol] = 162 + 70 \cdot 3$	Formel 7
--	----------

$m_{BIGL_no_118,th} = \dot{m}_{WS} \cdot TG_{WS} \cdot t_{Extrusion} \cdot \frac{162}{M_{BIGL_no_118}}$	Formel 8
---	----------

$m_{BIGL_no_120,th} = \dot{m}_{WS} \cdot TG_{WS} \cdot t_{Extrusion} \cdot \frac{162}{M_{BIGL_no_119}}$	Formel 9
---	----------

$SEI_1 = \frac{(P_{Heiz} + P_{Motor}) \cdot t_{Extrusion}}{m_{BIGL,real} (absolut-trocken)}$	Formel 10
--	-----------

$A_2 = \frac{A_1}{w_{Extrakt}}$	Formel 11
---------------------------------	-----------

$SEI_2 = \frac{SEI_1}{w_{Extrakt}}$	Formel 12
-------------------------------------	-----------

Scale-up

Verwendete Formeln:

$w_{Bio\ StBt\ ex} = 100\% \cdot \left(1 - \frac{71 \cdot 3}{162 + 70 \cdot 3}\right) \cong 42,7\%$	<i>Formel 13</i>
---	------------------

$w_{Bio\ StAcBt\ ex} = 100\% \cdot \left(1 - \frac{43 \cdot 2,79 + 71 \cdot 0,21}{162 + 42 \cdot 2,79 + 70 \cdot 0,21}\right) \cong 54,1\%$	<i>Formel 14</i>
---	------------------

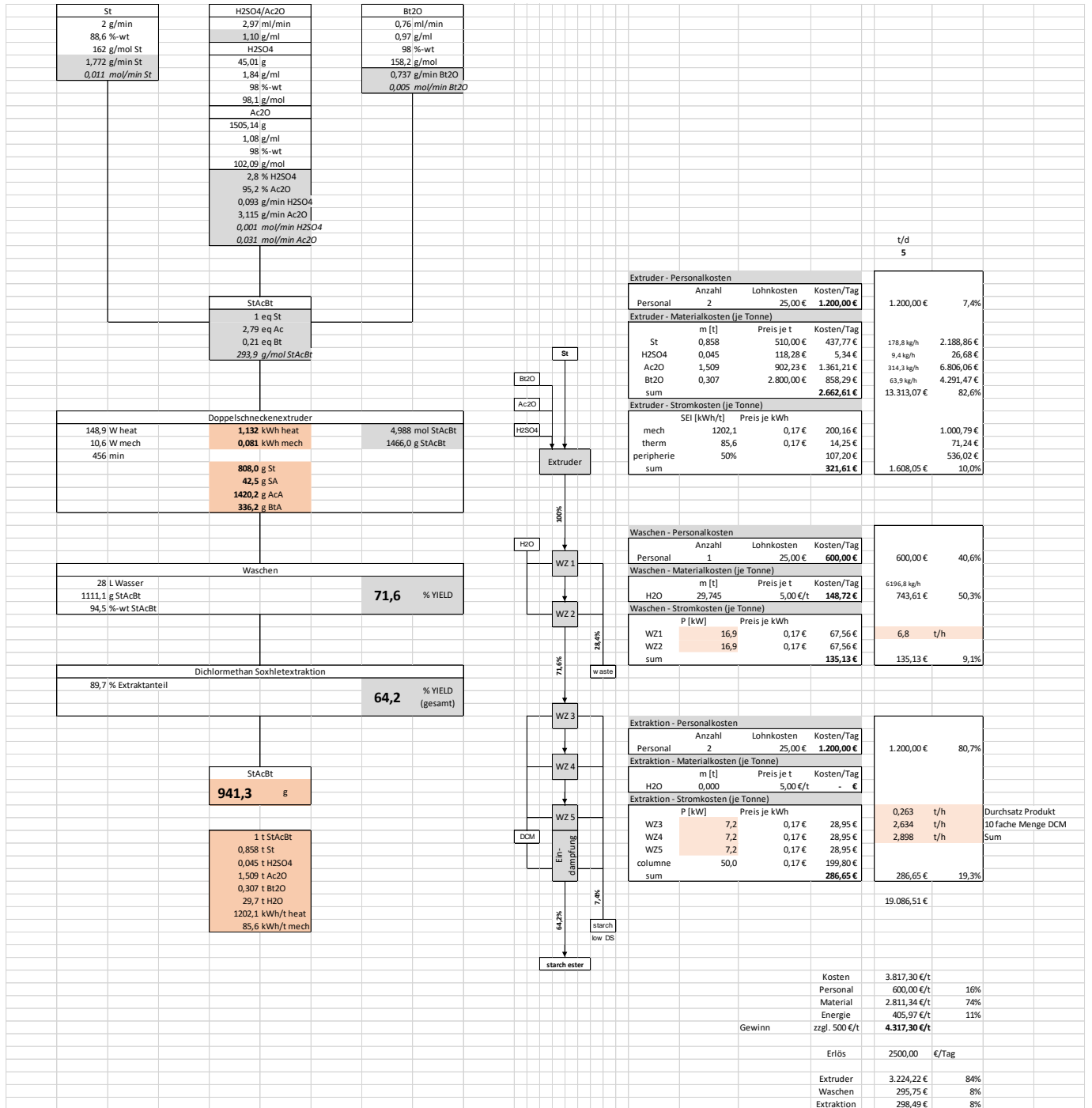
$Bioanteil\ [\%] = w_{MB} \cdot 60\% + w_{StBt\ ex} \cdot 42,7\% + \% + w_{StAcBt\ ex} \cdot 54,1\% \\ + w_{KEG} \cdot 100\%$	<i>Formel 15</i>
---	------------------

$SEI_i\ [Wh/kg] = \frac{P_{gesamt,i}\ [kW] \cdot t_{Extrusion,i}\ [h]}{m_{Hotmelt\ i}\ [kg]}$	<i>Formel 16</i>
---	------------------

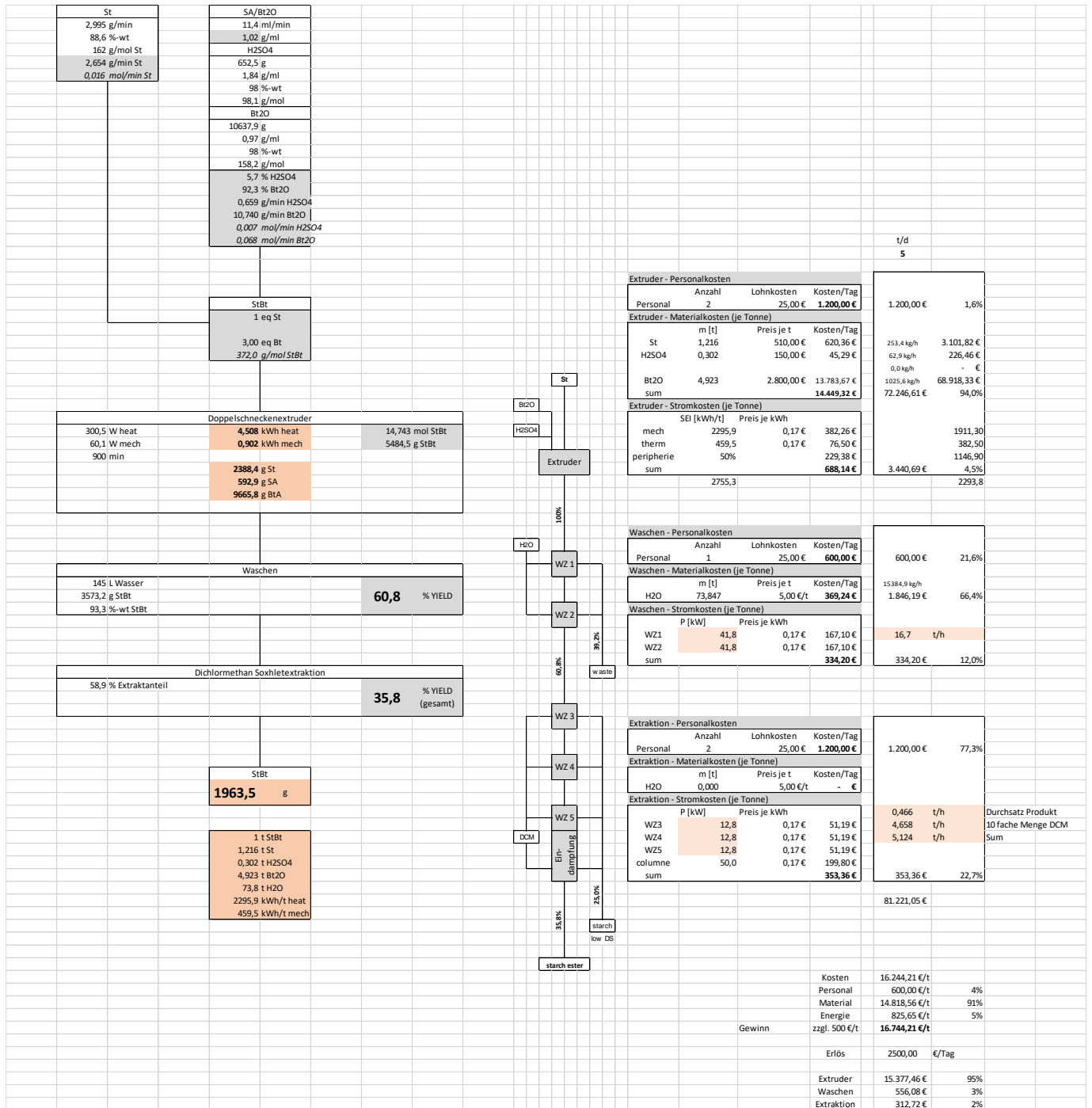
Anhang VI

Wirtschaftlichkeit

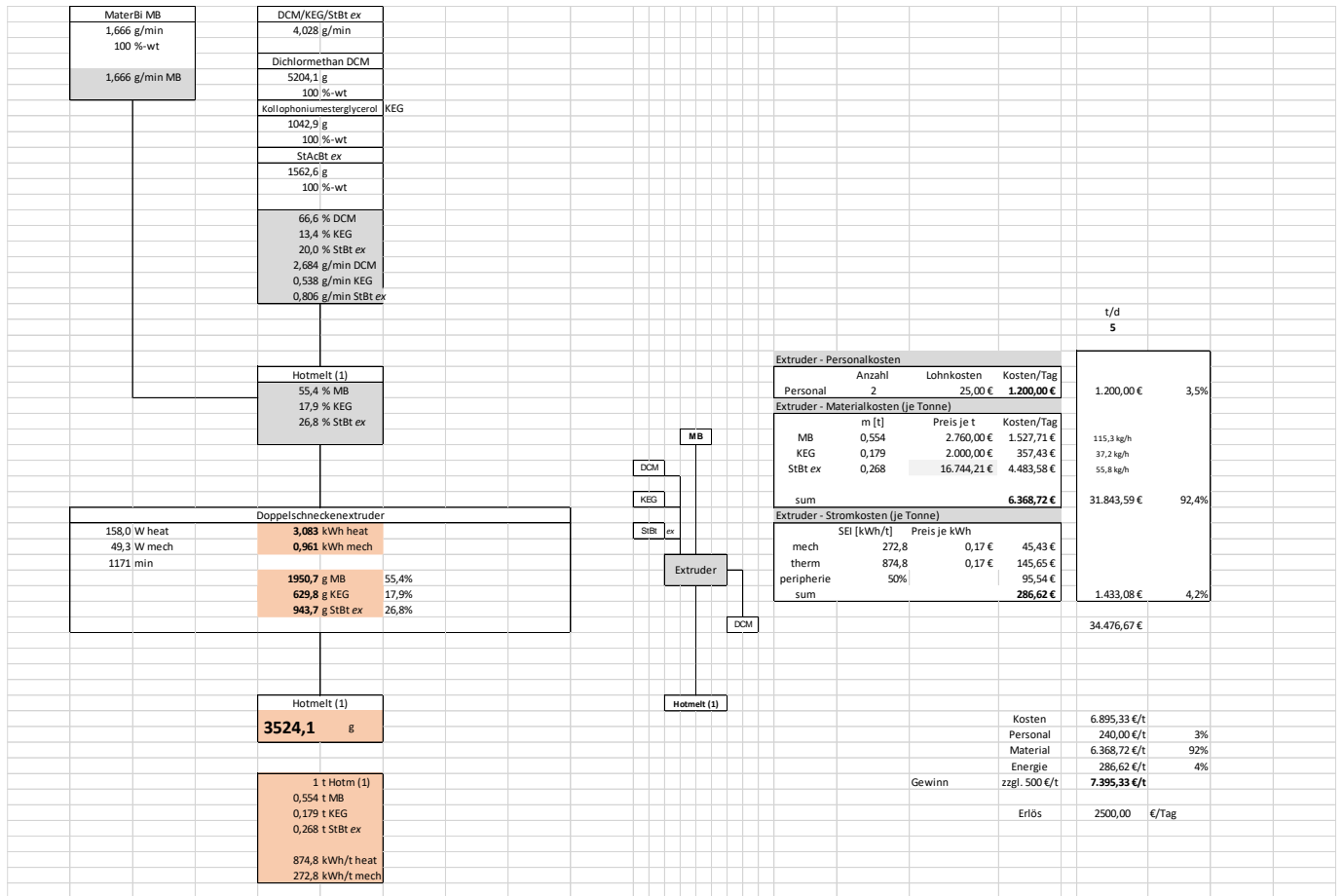
Anhang VI.1: Bilanzierung der Synthese des Stärkemischesters **StAcBt** (BIGL_no_118)



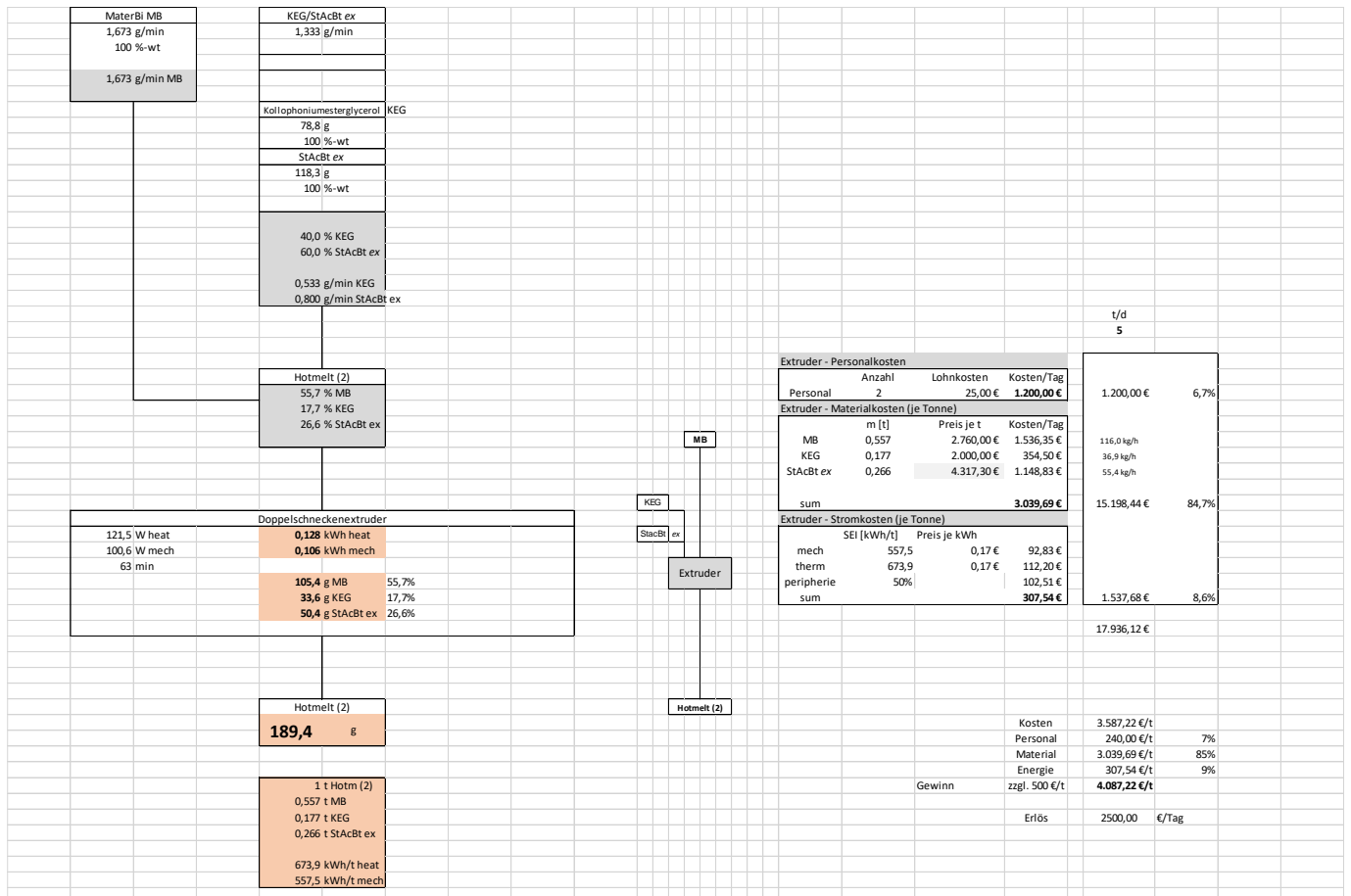
Anhang VI.2: Bilanzierung der Synthese des Stärkemonoesters StBt (BIGL_no_119/ 120)



Anhang VI.3: Bilanzierung der Herstellung des Schmelzklebstoffes **Hotmelt 1** (BioGlyk 130-140)



Anhang VI.4: Bilanzierung der Herstellung des Schmelzklebstoffes **Hotmelt 2** (BioGlyk 160 v1, v2)



Anhang VI.5: Bilanzierung der Herstellung des Schmelzklebstoffes **Hotmelt 3** (BioGlyk 154)

