

**Titel****ENTWICKLUNG VON FORMULIERUNGSKONZEPTEN FÜR VERNETZENDE BESCHICHTUNGSMASSEN ZUR OPTIMIERUNG VON KALTSIEGELPAPIEREN**

M. Kleebauer

**Inhalt**

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Abstract</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Einleitung</b>	<b>6</b>
3.1	Barrierewirkung von Verpackungspapieren	6
3.2	Vorteile von polymeren Strichen	6
3.3	Vorbereiten der Papieroberflächen für die Beschichtung	7
3.4	Einführung in die Permeation von Gasen durch Barrierschichten	8
3.4.1	Permeation durch homogene Polymerschichten .....	8
3.4.2	Permeation durch poröse anorganische Schichten .....	9
3.4.3	Gasdurchlässigkeiten einschichtiger und mehrschichtiger Materialien .....	10
<b>4</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>12</b>
<b>5</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>13</b>
5.1	Rohstoffe	13
5.2	Analytik	13
5.3	Geräte	14
<b>6</b>	<b>Ausgewählte Ergebnisse</b>	<b>15</b>
6.1	Entwicklung des Vorstrichs	15
6.1.1	Eingesetzte Produkte.....	15
6.1.2	Formulierung von Vorstrichen .....	18
6.1.3	Charakterisierung der Muster .....	18
<b>7</b>	<b>Entwicklung der Barrierschicht</b>	<b>21</b>
7.1	Eingesetzte Produkte	21
7.2	Formulierung der Barrierschichten	21
7.3	Charakterisierung der Barrierschichten	22
<b>8</b>	<b>Herstellen von Versuchspapieren im Technikumsmaßstab</b>	<b>24</b>
<b>9</b>	<b>Rezyklierbarkeit</b>	<b>25</b>
<b>10</b>	<b>Duck- und Verarbeitungsversuche</b>	<b>26</b>
<b>11</b>	<b>Wirtschaftlichkeitsbetrachtung</b>	<b>28</b>

## 1 Zusammenfassung

---

**Thema** Entwicklung von Formulierungskonzepten für vernetzende Beschichtungsmassen zur Optimierung von Kaltsiegelpapieren.

---

**Ziel des Projektes** Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung von neuen Konzepten für Beschichtungsmassen, die zu einer deutlichen Verbesserung der Barriereeigenschaften von Kaltsiegelpapieren führen. Die damit ausgestatteten Papiere sollten alle Anforderungen für eine reibungslose Verarbeitung und gute Bedruckung möglichst auf den gleichen Anlagen wie Kaltsiegelfolien erfüllen. Sie sollten darüber hinaus die Vorteile von Packstoffen aus Papier für den Verbraucher transparent machen und hohen ökologischen Anforderungen genügen. Die verwendeten Rohstoffe durften sich nicht negativ auf die Rezyklierbarkeit damit hergestellter Packstoffe auswirken.

---

**Vorstriche**

- Untersucht wurden 3 Bindemittelsysteme unter Variation des Pigmentanteils, wobei als Pigment Kaolin, das sich durch seine Blättchenstruktur mit hohem Aspektverhältnis auszeichnet, eingesetzt wurde.
- Die Wasserdampfdurchlässigkeit der drei Systeme unterschied sich deutlich. Die Beschichtungen auf der Basis der modifizierten Styrol-Butadien-Dispersion besaßen dabei die geringste Wasserdampfdurchlässigkeit.
- Deutlich war bei allen drei Systemen ein Anstieg der Permeabilitäten bei sehr hohen Kaolinanteilen zu beobachten. Bewirkt wurde dieser Effekt wahrscheinlich durch eine unvollständige Benetzung der Pigmente mit dem Bindersystem; zusätzlich wird die Ausrichtung der Kaolinteilchen bei hohen Konzentrationen behindert.
- Die Sauerstoffdurchlässigkeiten der Vorstriche waren allesamt so groß, dass sie mit der zur Verfügung stehenden Messtechnik, die ein oberes Detektionslimit von  $5000 \text{ cm}^3/(\text{m}^2\text{d})$  aufwies, nicht mehr erfasst werden konnten.

---

**Barrierebeschichtungen**

- Zur Herstellung der Barrierebeschichtung wurden als Binder zum Einen eine Polyurethandispersion und zum Anderen Polyvinylalkohol, der mit einem wasserverdünnbaren, oligomeren Isocyanat vernetzt wurde, eingesetzt. Polyvinylalkohol ist für seine Sauerstoffbarriere-Eigenschaften bekannt, wobei durch die Vernetzung mit dem Isocyanat zusätzlich eine Verstärkung der Stabilität gegenüber Wasser erreicht wird.
- Die Pigmentanteile wurden auch in diesem Falle variiert.
- Die Wasserdampfdurchlässigkeiten konnten gegenüber den vorgestrichenen Mustern deutlich erniedrigt werden. In beiden Fällen wurden Werte im Bereich von  $30 \text{ g/m}^2\text{d}$  erreicht. Wobei mit der Polyurethandispersion geringfügig niedrigere Werte erhalten wurden.
- Im Falle der Sauerstoffdurchlässigkeit wurden mit dem vernetzten Polyvinylalkohol deutlich bessere Werte erreicht als mit der Polyurethandispersion.

---

---

**Kleintechnische Herstellung**

- Bei den ersten Versuchen auf der Streichmaschine wurden gegenüber den Labormustern deutlich schlechtere Gasdurchlässigkeitswerte erhalten.
- Die Optimierung der Rezeptur durch Zusatz von Rheologie- und Verlaufsadditiven bewirkte zwar eine Verbesserung der Werte, das Niveau der Laborversuche konnte allerdings nicht erreicht werden.
- Abschließend wurden an dem hergestellten Kaltsiegelpapier praxisnahe Untersuchungen durchgeführt.
- Hierbei zeigten die Muster eine gute Flexodruck- und Kaltsiegelfähigkeit. Weiterhin besteht die Möglichkeit der Rezyklierung.

---

**Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)**

In Rahmen des Projektes wurden Papierbeschichtungen entwickelt, die die Wasserdampf- und Sauerstoffpermeation maßgeblich einschränken.

Da Papier sehr kostengünstig sowohl hergestellt als auch veredelt werden kann, bietet diese Entwicklung die Möglichkeit, die Kosten der Verpackungsmaterialien ohne Qualitätsverlust weiter zu reduzieren.

Hersteller und Veredler von Verpackungsmaterialien werden mit Hilfe der Forschungsergebnisse in der Lage sein, ihre Produkte weiter zu verbessern. Dies führt zu einer höheren Akzeptanz bei ihren Kunden und zu weiteren Kostenreduzierungen, z.B. durch Materialeinsparungen.

Insbesondere die Papierverarbeitende Industrie ist in Deutschland ein von Klein- und Mittelbetrieben geprägter Industriezweig mit derzeit etwa 88.500 Beschäftigten in ca. 800 Betrieben. Der Branchenumsatz wird gegenwärtig auf etwa 17 Mrd. Euro geschätzt.

---

**Danksagung**

Das Forschungsvorhaben IGF 15077 N der Forschungsvereinigung PTS wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die AiF finanziert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten deutschen Firmen für die Probenbereitstellung und für die freundliche Unterstützung bei der Projektdurchführung.

---

## 2 Abstract

---

**Theme** Development of formulation concepts for network forming coatings to optimise cold seal paper.

---

**Project objective** The objective of the research project was to develop new coating concepts which lead to a broad improvement of the barrier behavior of cold seal paper. The developed papers should comply with the requirements for fluent processing and good printability on the machines used for cold seal foils. Furthermore they help to show the benefits of paper packaging material for the consumers and measure up to the high ecological requirements. The used raw materials must not have a negative effect on the recycling.

---

**Precoatings**

- Examined were three binder systems with variation of pigment content. The pigment clay which has a flake like structure with a high aspect ratio was used.
- The water vapor permeability of these three systems differed clearly. The coatings based on the modified styrene-butadiene-dispersion had the lowest water vapor permeability.
- In all three systems could be recognized a clear increase of the permeability in the case of high clay contents. This effect was presumably caused by the incomplete wetting of the pigments by the binder. Furthermore, high concentrations prevent the orientation of the pigment particles.
- The oxygen permeability of the precoatings were in all cases higher than the measure limit (5000 cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>d)) of the used instrument.

---

**Barrier coating**

- For the preparation of the barrier coating a polyurethane dispersion and a polyvinylalcohol were used, respectively. The polyvinylalcohol was combined with a water dilutable, oligomer isocyanate. Polyvinylalcohol is known for its barrier properties against oxygen. The cross-linked PVA should enhance the barrier properties of the coating against water vapor.
- The pigment content was varied in this case as well.
- The water vapor permeability could be decreased clearly in comparison with the pre-coated samples. In both cases values in the range of 30 g/m<sup>2</sup>d could be reached. The values for the polyurethane dispersion were slightly smaller.
- In the case of the oxygen permeability the cross-linked polyvinylalcohol achieved better values as the polyurethane dispersion.

---

---

**Pilot production**

- The first trials on the coating machine yielded worse permeability values compared with the laboratory samples.
  - Due to the optimization of the recipe by using rheology and surface additives the values could be improved but the level of the laboratory experiments could not be reached.
  - Finally, on the produced cold seal papers practice relevant investigations were done.
  - The examined samples indicated good characteristics in case of flexoprinting and cold sealability. Furthermore they can be recycled.
- 

**Economic relevance of this research subject for small and medium enterprises (SME)**

In this research project were developed paper coatings which limit the permeability against oxygen and water vapor.

Due to the possibility of the cost-efficient production and refinement of paper this development points out a possibility to reduce the price of packing materials without a loss of quality.

Producer and refiner of packing materials will be able to improve their product portfolio by using the results of this research project. This leads to a higher consumer acceptance and a further cost reduction due to saving material.

The paper processing companies in Germany are small or medium enterprises with 88.500 employees in about 800 companies. The turnover of this part of industry could currently be estimated to about 17 billion Euros.

---

**Acknowledgement**

The IGF 15077 N research project of the research association PTS was funded within the program of promoting “pre-competitive joint research (IGF)” by the German Federal Ministry of Economics and Technology BMWi and carried out under the umbrella of the German Federation of Industrial Co-operative Research Associations (AiF) in Cologne. We would like to express our warm gratitude for this support.

We would also like to express our thank to the involved companies for providing proper samples as well as for supporting project performance.

---

### 3 Einleitung

#### 3.1 Barrierewirkung von Verpackungspapieren

---

**Verbesserung der  
Barrierewirkung  
durch Polymere**

Von Papier, Karton und Pappe sowie den daraus hergestellten Erzeugnissen werden oft Eigenschaften verlangt, die diese von Natur aus nicht oder nur in geringem Umfang besitzen. Dies trifft insbesondere auf Verpackungspapiere zu und bezieht sich dort häufig auf die Barrierewirkung gegenüber Wasser, Wasserdampf, Fett und Öl sowie den Sauerstoff aus der Luft. Zur Verbesserung der Barrierewirkung gegenüber den genannten Stoffen werden diese Papiere mit anderen Materialien, vorzugsweise Kunststoffen, kombiniert <sup>[1, 2]</sup>. Die Kombination kann durch nachträgliches Kaschieren von Papieren mit entsprechenden Kunststofffolien oder durch Beschichten mit Polymeren in flüssiger Form erfolgen. Der flüssige Aggregatzustand kann dabei durch Aufschmelzen des Kunststoffs oder durch die Herstellung von Polymerdispersionen erreicht werden.

---

**Barriere-  
beschichtungen  
gewinnen an  
Bedeutung**

Getrieben von günstigen Prognosen insbesondere aus dem angelsächsischen Raum <sup>[3]</sup> ist damit zu rechnen, dass Verpackungspapiere mit Barrierefunktionen in Zukunft einen ganz wesentlichen Anteil zu Innovationen im Verpackungsbe-  
reich beitragen werden. Insbesondere Papiere mit dünnen und trotzdem funktio-  
nalen Beschichtungen werden dadurch an Bedeutung gewinnen. Im Wesentli-  
chen lassen sich die positiven Prognosen auf mehrere Ursachen zurückführen,  
die im Folgenden kurz dargestellt werden.

---

#### 3.2 Vorteile von polymeren Strichen

---

**Hohe  
Barrierewirkung  
bei geringen  
Schichtdicken**

In Folge der in Kap. 2.1 genannten Entwicklungen werden bei Verpackungspa-  
piere Lösungen begünstigt, mit denen hohe Barrierewirkungen mit sehr kleinen  
Anteilen an Kunststoffbeschichtungen erzielt werden können. Einen guten  
Ansatz, um die bei flexiblen Verpackungen geforderten Barriereigenschaften  
mit geringen Auftragsmengen zu erzielen, bieten die in den letzten Jahren  
verfügbaren Dispersionen <sup>[4, 5, 6]</sup>, deren Wirkung mit entsprechend vorbehandel-  
ten oder vorgestrichenen Papieren gesteigert werden kann.

---

**Auftragen mit  
Standard-  
verfahren  
problemlos  
möglich**

Ein weiterer Vorteil von wässrigen Dispersionen ist, dass sie mit den in der  
Papierindustrie üblichen Beschichtungsverfahren wie Filmpressen und Streich-  
aggregaten aufgebracht werden können <sup>[7, 8, 9]</sup>. Sie werden in der Regel inline bei  
der Papierherstellung angewendet und zeichnen sich, verglichen mit konkurrie-  
renden Veredelungsverfahren, wie beispielsweise der Extrusionsbeschichtung,  
durch eine sehr hohe Produktivität aus. Diese wird vor allem durch die hohen  
Bahngeschwindigkeiten und die großen Bahnbreiten erreicht.

---

---

**Vielfältige Möglichkeiten zur Formulierung von Beschichtungsmassen**

Es existieren vielfältige Möglichkeiten zur Modifizierung von Formulierungen. So lassen sich Beschichtungsmaterialien durch die Zugabe von Additiven und Füllstoffen in vielfältiger Weise variieren [10, 11]. Ebenso können Polymere in Formulierungen kombiniert und durch polymeranaloge Umsetzungen vernetzt werden. Die Auswahl der chemischen Stoffklasse, der Grad der Modifizierung mit funktionellen Gruppen, Partikelgrößen sowie die Polymerarchitektur (Molekulargewicht, Verzweigungsgrad) können zu Verbesserungen der Barriere oder bei unveränderter Barrierewirkung zur Verringerung der notwendigen Schichtdicke führen.

---

### 3.3 Vorbereiten der Papieroberflächen für die Beschichtung

---

**Voraussetzungen für eine optimale Wirkung**

Im Gegensatz zu anderen bahnförmigen Substraten wie beispielsweise Kunststoff- oder Aluminiumfolien handelt es sich bei Papieren um saugfähige und sehr poröse Substrate. Ohne entsprechende Ausstattung oder Vorbehandlung der Papieroberflächen ist es nahezu unmöglich, eine geschlossene Filmbildung der Dispersion zu gewährleisten. Liegen aber keine geschlossenen Filme vor, ist die Wirkung des aufgetragenen Beschichtungsmittels enttäuschend und damit auch unwirtschaftlich. Bei der Vorbereitung einer Papier- oder Kartonoberfläche für die Beschichtung mit einem wässrigen Beschichtungsmittel kann man nach den im folgenden Text beschriebenen drei Möglichkeiten verfahren.

---

**Schaffung einer Oberfläche mit sehr niedriger Porosität**

Durch entsprechende Mahlung und Faservorbehandlung können hochverdichtete Papiere erzeugt werden, deren Porosität sehr gering ist <sup>[12]</sup>. Auf solche Papiere kann eine Barrierebeschichtung häufig auch direkt appliziert werden.

---

**Pigmentfreie Hydrophobierung der Oberfläche**

Da es sich um wässrige Beschichtungsmittel handelt, kann die Eindringgeschwindigkeit des Beschichtungsmittels in die Papieroberfläche über den Grad der Hydrophobierung gesteuert werden. Dazu eignen sich die in der Papiererzeugung üblichen Leimungsverfahren <sup>[13]</sup>, insbesondere solche, die direkt eine Hydrophobierung der Oberfläche (Oberflächenleimung) bewirken. Diese Möglichkeit hat allerdings ihre Grenzen. Wird der Hydrophobierungsgrad zu hoch gewählt, kann es zu Haftungsproblemen der Barrierebeschichtung kommen. Zudem bleibt die Papieroberfläche dabei relativ rau, da die Füllwirkung von Oberflächenleimungsmitteln gering ist.

---

**Aufbringen eines pigmenthaltigen Vorstrichs**

Mit dieser Möglichkeit hat man eine äußerst variable Methode in der Hand, die Porosität, Rauigkeit und Oberflächenspannung des Rohpapiers zu beeinflussen und damit auf das aufzubringende Beschichtungsmittel optimal abzustimmen <sup>[14]</sup>. Ein Vorstrich besteht aus mehreren Komponenten, deren hauptsächliche Funktionen sich wie folgt erklären lassen:

Mit Hilfe der Pigmente können die von den Fasern gebildeten Poren aufgefüllt und damit der mittlere Porendurchmesser an der Papieroberfläche um circa eine Zehnerpotenz verringert werden. Zwischen den entstandenen feineren Poren befindet sich das Bindemittel als Füllsubstanz. Mit dem Anteil des Bindemittels

---

---

im Vorstrich kann festgelegt werden, in welchem Umfang ein Auffüllen auch dieser feineren Poren bis hin zur vollständigen Abdichtung erfolgt. Mit Additiven können für die Applikation des Vorstrichs wichtige Eigenschaften wie Viskosität oder Wasserrückhaltevermögen gesteuert werden. Aber auch die, für die nachträgliche Haftung des Barrieremittels verantwortliche Oberflächenspannung kann damit beeinflusst werden.

---

**Hilfsmittel für die Suche nach optimalen Lösungen**

Wie bereits angedeutet, ist die letzte der drei genannten Möglichkeiten, die effektivste. Somit kommt der Abstimmung des Vorstrichs bei der Entwicklung von Verpackungspapieren eine wichtige Rolle zu. Sie bleibt aber ebenso wie die Suche nach dem optimalen Beschichtungsmittel sehr zeit- und damit kostenintensiv. Die Gründe sind leicht nachvollziehbar: Die Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten bleibt auch bei Nutzung der momentan verfügbaren Daten und der nur in empirischer Form vorliegenden Auswahlkriterien sehr hoch. Hinzu kommt die Abstimmung der Auftragsgewichte, die eine Vielzahl weiterer Untersuchungen an den Versuchsmustern nach sich ziehen kann. Dieser hohe Aufwand ist aber letztlich unverzichtbar, wenn eine möglichst effektive und gleichzeitig kostengünstige Lösung erreicht werden soll. Einen Ausweg aus dieser Situation bieten nur praxistaugliche Modelle, die in Rechenprogrammen zur Vorausberechnung der Barriereigenschaften verwendet werden können.

---

### 3.4 Einführung in die Permeation von Gasen durch Barrierschichten

---

**Permeation - Stofftransport**

Der molekulare Stofftransport durch eine makroskopische Schicht wird allgemein als Permeation bezeichnet. Durchlässige Materialien wie Papiere, Folien oder Beschichtungen werden dabei von kleineren Molekülen durchdrungen. Um Ansatzmöglichkeiten für die zu entwickelnden Modellvorstellungen bei beschichteten Verpackungspapieren zu finden, ist es erforderlich, sich zunächst mit den Grundlagen der Permeation von Gasen zu beschäftigen.

---

#### 3.4.1 Permeation durch homogene Polymerschichten

**Permeationsmechanismus bei polymeren Materialien**

Am häufigsten und umfangreichsten ist der molekulare Stofftransport durch polymere Materialien, wie z.B. Folien, Kunststoffflaschen, Autoreifen etc., beschrieben <sup>[15, 16, 17, 18]</sup>, der auch für die Beschreibung polymerer Papierbeschichtungen verwendet werden kann. Er beruht auf dem Lösungs-Diffusions-Modell. Die durchgehenden Gase werden zunächst an der Polymeroberfläche adsorbiert und lösen sich schließlich in der Polymermatrix. In Folge des Konzentrationsgefälles diffundieren sie zur gegenüberliegenden Seite, werden dort von der Oberfläche desorbiert und gehen schließlich wieder in die Gasphase über. Auf diese Weise kann z.B. Wasserdampf eine Verpackungsfolie langsam durchdringen.

---



### 3.4.2 Permeation durch poröse anorganische Schichten

#### Überblick

Bei Kunststofffolien ist die Permeation über die Löslichkeit und die Diffusion der Gase gut beschreibbar. Dagegen sind bei der Permeation durch anorganische Schichten gleichzeitig oft mehrere Mechanismen wirksam <sup>[19, 20, 21, 22]</sup>. Die Verhältnisse gewinnen zudem an Komplexität, wenn Poren, Kapillaren und Defekte unterschiedlicher Größenordnung vorhanden sind. Abbildung 1 gibt anschaulich einen Überblick über die vorhandenen Möglichkeiten.

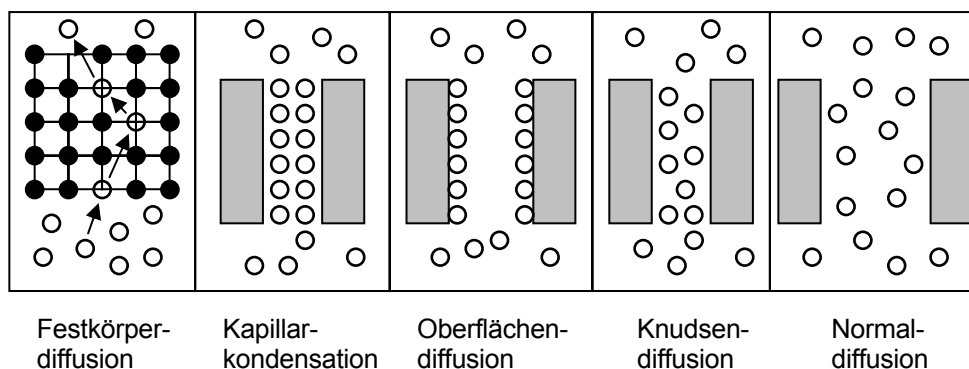


Abbildung 1: Permeationsmechanismen durch poröse anorganische Schichten

#### Festkörperdiffusion

Die Diffusionskoeffizienten der meisten Gase in kristallinen, anorganischen Festkörpern sind extrem gering (vgl. dazu <sup>[23]</sup>). Die Extrapolation für reale packstoffrelevante Verhältnisse zeigen, dass die theoretisch vorhergesagten Gas-mengen um mehrere Größenordnungen unter den real beobachtbaren liegen. Dieser Mechanismus kann daher für Verpackungspapiere vernachlässigt werden.

#### Kapillarkondensation

Kapillarkondensation kann immer dann auftreten, wenn die permeierenden Gase unterhalb der kritischen Temperatur vorliegen. Deswegen spielt die Kapillarkondensation keine Rolle bei der Sauerstoffpermeation, muß aber für die Wasserdampfpermeation gelegentlich in Betracht gezogen werden. Die quantitative Beschreibung ist mit Hilfe der Kelvingleichung <sup>[24]</sup> möglich:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\sigma V_L}{RT} \cdot \frac{1}{r_c} \quad (\text{Gl. 1})$$

In Gl. 6 bedeutet  $p$  den Dampfdruck des Gases bei der Adsorption,  $p_0$  den Sättigungsdampfdruck des Gases über einer ebenen Oberfläche,  $V_L$  das molare Volumen des Gases bei der Siedetemperatur,  $\sigma$  die Oberflächenspannung und  $r_c$  den Core-Radius. Dieser ergibt sich aus dem Porenradius abzüglich der Schichtdicke, des bei der Desorption zurückbleibenden Flüssigkeitsfilms.

---

**Kapillarkondensation und poröse Oberflächen**

Die Kapillarkondensation erhöht die Menge des sorbierten Dampfes an porenhaltigen Oberflächen. Bei niedrigen Partialdrücken des sorbierten Dampfes findet bei Porengrößen unterhalb von 2,5 nm eine monomolekulare Adsorption statt. Oberhalb dieser Porengröße findet eine mehrlagige Adsorption statt <sup>[29]</sup>. Der Dampf kondensiert in den Poren so lange, bis sich der Partialdruck des Dampfes in den Poren mit dem Partialdruck des Dampfes außerhalb der Poren ausgleicht. Das bedeutet, dass mit steigendem Partialdruck des Dampfes immer größere Poren an der Kapillarkondensation teilnehmen <sup>[29]</sup>.

---

**Oberflächendiffusion**

Insbesondere in engen Poren kann unter den Bedingungen der Sorbierbarkeit der diffundierenden Gase parallel zum Stofftransport über die Gasphase ein Teil des Stofftransports direkt über die Porenoberfläche erfolgen. Man spricht in diesen Fällen von Oberflächendiffusion. Da die Diffusion im Porenraum unabhängig von der Oberflächendiffusion ist, lässt sich der gesamte Stofftransport in der Pore durch die Summe beider Anteile angeben <sup>[25]</sup>.

$$D_{ges} = D_{gas} + \beta D_{Oberfläche} \quad (\text{Gl. 2})$$

Der Anteil der Oberflächendiffusion (ausgedrückt durch  $D_{Oberfläche}$ ) am gesamten Diffusionskoeffizienten  $D_{ges}$  ist abhängig von der Temperatur und den Adsorptionseigenschaften des Gas-Feststoff-Systems. Dieser Zusammenhang wird durch die dimensionslose Größe  $\beta$  beschrieben, die der Steigung der Adsorptionsisotherme des betrachteten Systems entspricht. Je größer der Wert für  $\beta$  und je enger die Poren des Feststoffs sind, desto größer ist der Anteil der Oberflächendiffusion. Der durch Normaldiffusion (vgl. nächste Absätze) verursachte Anteil wird in Gl. 7 mit  $D_{gas}$  bezeichnet.

---

### 3.4.3 Gasdurchlässigkeiten einschichtiger und mehrschichtiger Materialien

---

**Definition der Gasdurchlässigkeiten**

In der technischen Praxis wird meistens die Durchlässigkeit, abgekürzt mit  $Q$ , einer Substanz durch das Polymer bestimmt:

$$Q = \frac{P}{d} \quad (\text{Gl. 3})$$

wobei  $P$  den Permeationskoeffizienten und  $d$  die Schichtdicke symbolisieren.

Die gemessenen Werte für Materialien, wie z.B. Polymerfolien verschiedener Schichtdicken, werden oft in der Literatur auf 100  $\mu\text{m}$  normiert, um die Barriereigenschaften dieser Materialien besser vergleichen zu können:

$$Q_{100} = Q \cdot \frac{d}{100[\mu\text{m}]} \quad (\text{Gl. 4})$$

wobei  $d$  wiederum die Schichtdicke der gemessenen Polymerschicht in  $\mu\text{m}$  ist.

---

### Mehrlagige Materialien

Bei mehrlagig aufgebauten Materialien kann die Gesamtpermeabilität und die Gesamtdurchlässigkeit entsprechend einem elektrischen Analogiemodell berechnet werden <sup>[26, 27]</sup>. Für ein aus n Schichten aufgebautes Material (siehe Abb. 3) gelten folgende Beziehungen:

$$\frac{1}{Q_{\text{gesamt}}} = \frac{d_G}{P_G} = \sum_{i=1}^n \frac{d_i}{P_i} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{Q_i} \quad (\text{Gl. 5})$$

Wobei  $d_i$  und  $P_i$  die Dicke und die Permeabilität der i-ten Schicht bedeuten.  $d_G$  und  $P_G$  stehen für die gesamte Dicke und die gesamte Permeabilität des Materials. Die entsprechenden Gasdurchlässigkeiten werden mit  $Q_i$  (Durchlässigkeit der i-ten Schicht) und  $Q_{\text{gesamt}}$  (Gesamtdurchlässigkeit) bezeichnet. Gl. 13 bildet damit eine wichtige Grundlage für die zu entwickelnden Modelle.

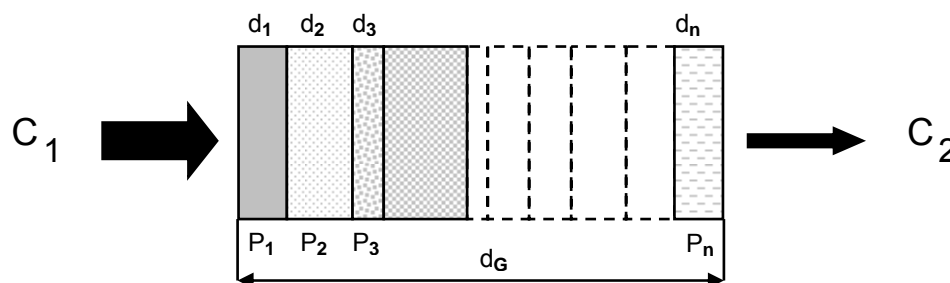


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Stofftransports durch ein Material, das aus n Schichten aufgebaut ist.

### Angabe von Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeiten

In dieser Arbeit werden entsprechend der üblichen technischen Praxis, permeierende Stoffmengen für Gase wie Sauerstoff oberhalb der kritischen Temperatur als Volumen unter Normalbedingungen (STP - Standard Temperature and Pressure, 273,15 K, 101325 Pa) angegeben. Sie werden dabei als ideale Gase betrachtet. Unter Normalbedingungen hat das Molvolumen eines idealen Gases einen Wert von  $22,414 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Für kondensierbare Substanzen wie Wasserdampf, werden die Stoffmengen in Gewichtseinheiten angegeben, weil ihr Volumen bei Normalbedingungen meist nicht gut definiert ist und von dem eines idealen Gases abweicht. Für Umrechnungen von Messdaten, die bei  $23^\circ\text{C}$  und einem Feuchtgefälle von 85% gegen 0% rel. Feuchte gewonnen wurden, wurde als Partialdruckdifferenz 22,7 mbar verwendet <sup>[29]</sup>.

Die Wasserdampfdurchlässigkeit wird im folgenden Text bisweilen mit WDD, die Sauerstoffdurchlässigkeit mit SD abgekürzt.

**Forschungsziel** Ziel des Forschungsvorhabens ist die Entwicklung von neuen Konzepten für Beschichtungsmassen, die zu einer deutlichen Verbesserung der Barriereeigenschaften von Kaltsiegelpapieren führen. Die damit ausgestatteten Papiere sollen alle Anforderungen für eine reibungslose Verarbeitung und gute Bedruckung möglichst auf den gleichen Anlagen wie Kaltsiegelfolien erfüllen. Sie sollen darüber hinaus die Vorteile von Packstoffen aus Papier für den Verbraucher transparent machen und hohen ökologischen Anforderungen genügen. Die verwendeten Rohstoffe dürfen sich nicht negativ auf die Rezyklierbarkeit damit hergestellter Packstoffe auswirken. Basis für die Entwicklung sollen vernetzende synthetische und natürliche Polymersysteme sein, die in sehr geringen Auftragsmengen eingesetzt werden.

#### 4 Versuchsdurchführung

**Gesamtvorgehen** Das Projekt ist innerhalb des in Abbildung 3 dargestellten Ablaufschemas bearbeitet worden, das in einzelne Arbeitspakete (AP's) unterteilt ist. Eine kurze Beschreibung des Inhalts der einzelnen Arbeitspakete wird in den folgenden Abschnitten gegeben.

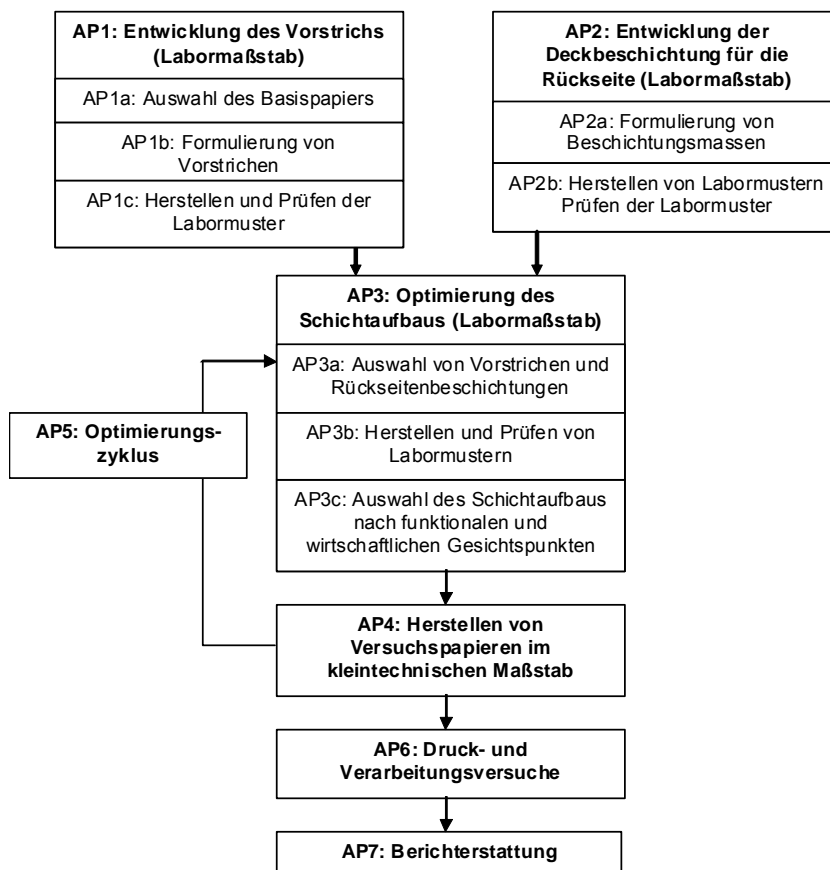


Abbildung 3 : Ablaufschema des durchgeführten Forschungsprojekts

## 5 Material und Methoden

### 5.1 Rohstoffe

#### Rohpapiere

Von der Papierfabrik Sappi Alfeld GmbH GmbH, Mühlenmasch 1, 31061 Alfeld, wurde für das Projekt zwei Papiersorten als Muster zur Verfügung gestellt:

- Einseitig glatt gestrichenes Rohpapier, 1000 Blatt, DIN A4-Bogen,
- 2 Rollen einseitig glatt gestrichenes Rohpapier mit einer Breite von 30 cm und einem Durchmesser von 50 cm.

#### Rohstoffe für Vorstriche und Beschichtungen

Von folgenden Firmen wurden Rohstoffe für das Projekt zur Verfügung gestellt:

- BASF AG, Dispersions & Paper Chemicals, 67056 Ludwigshafen (MSB-Dispersion, Reinacrylatdispersion, Bindemittel für Vorstriche)
- Kuraray Specialities Europe GmbH, Höchst Industrial Park / D 581, 65926 Frankfurt am Main (Polyvinylalkohol)
- Bayer MaterialScience AG, Kaiser-Wilhelm-Allee, 51368 Leverkusen (wasserverdünnbare, oligomere Isocyanate)
- AKW Amberger Kaolinwerke Eduard Kick GmbH, Georg-Schiffer-Str. 70, 92242 Hirschau (Kaolin-Slurries und –Pulver),
- EUKALIN SPEZIAL-KLEBSTOFF FABRIK GMBH, Ernst-Abbe-Str. 10, 52249 Eschweiler (Kaltsiegelmasse)
- BYK-Chemie GmbH, Abelstraße 45, 46483 Wesel (Additive)

Der Wert der einzelnen Lieferungen war wiederum kleiner als 500 €.

### 5.2 Analytik

#### Analytik der Streich- und Beschichtungsmassen

Die Beschichtungsmassen und Streichfarben für die Vorstriche wurden nach den in Tab. 1 aufgelisteten Parametern charakterisiert. Einzelheiten zur Durchführung können den genannten DIN-Vorschriften entnommen werden.

Tab. 1: Verwendete Methoden zur Charakterisierung von Streich-Beschichtungsmassen

Parameter	Meßmethode
Feststoffgehalt bei 105°C	DIN EN ISO 3251 (07/2003)
pH-Wert	DIN ISO 976 (05/1998)
Brookfield-Viskosität	DIN ISO 2555 (01/2000)

#### Analytik beschichteter Muster

Für die Bewertung der vorgestrichenen und beschichteten Papiermuster wurden die in Tab. 3 aufgeführten Meßverfahren verwendet. Bezüglich der Durchführung sei auf die genannten Normen, Standards und Literaturstellen verwiesen.

Tab. 2: Verwendete Methoden zur Charakterisierung von Papiermustern

Parameter	Meßmethode
Flächenbezogene Massen der Vorstrieche und Dispersionsbeschichtungen	Gravimetrisch
Wasserdampfdurchlässigkeit, gravimetrisch	DIN 53122 Teil 1 (08/2001)
Sauerstoffpermeabilität mit trockenem Gas	DIN 53380 Teil 3 (07/1998)
Oberflächentopographie und Schichtdickenbestimmungen mit Rasterelektronenmikroskop (REM)	Gerätevorschrift bzw. Hausmethode
Oberflächenspannung nach der Randwinkelmethode - liegender Tropfen	Hausmethode: PTS-PP: 103/85
Luftdurchlässigkeit nach Bendtsen	DIN 53 120 Teil 1
Rauhigkeit nach Bendtsen	DIN 53108 (01/1995)
Rezyklierbarkeit	PTS-Methode PTS-RH 021/97

### 5.3 Geräte

#### Streichenanlage

Für die Streich- und Beschichtungsversuche im kleintechnischen Maßstab stand eine Beschichtungsmaschine der Fa. Jagenberg zur Verfügung.

Tab. 3: Technische Daten des eingesetzten Jagenberg-Coaters

Parameter	Bereich/Spezifikation
Arbeitsbreite	300 mm
Betriebsgeschwindigkeit	0 - 60 m/min
Basispapier	40 - 300 g/m <sup>2</sup>
Rollendurchmesser max.	400 mm
Hülseninnendurchmesser	76 mm
Auftragswerke 1	Filmpresse
Auftragswerke 2	Auftragswalze mit Stahlblade
Trocknung	Infrarot-Trockner der Fa. Haereus (4 Radiatoren auf einer Fläche von 250 x 500 mm)

## 6 Ausgewählte Ergebnisse

### 6.1 Entwicklung des Vorstrichs

#### 6.1.1 Eingesetzte Produkte

##### Auswahl der Rohpapiere

Da der Einfluss des Basispapiers auf die beiden Kernfunktionalitäten Wasserdampf- und Sauerstoffbarriere sehr gering ist, erschien eine breite Variation der Basispapiere nicht sinnvoll. Da aber erfahrungsgemäß Faserstoffschichten nur einen kleinen Beitrag zu den Gasdurchlässigkeiten leisten, wurde auf eine breite Variation der Rohpapiere verzichtet. Wesentlich hinsichtlich der Kaltsiegelfähigkeit war jedoch, dass der Anteil an Buntmetallen, insbesondere Kupfer, vernachlässigbar gering ist. Eine Prüfung auf diese Metalle mittels EDX erfolgte bei den Papieren der engeren Auswahl (Abbildung 4 und Abbildung 5).

Es wurden 2 Rohpapiere, die sich insbesondere in ihrer Grammatur und Dichte unterschieden, ausgewählt und untersucht. Tab. 4 gibt einen Überblick über die ausgewählten Rohpapiermuster und deren Eigenschaften.

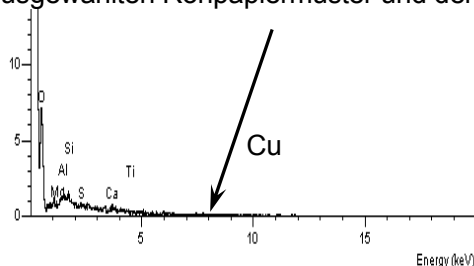


Abbildung 4: EDX an KS1

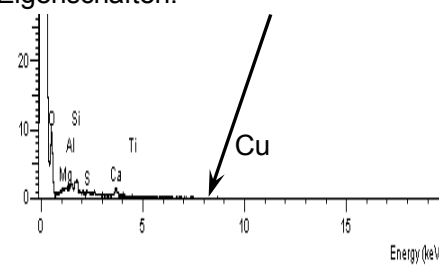


Abbildung 5: EDX an KS2

##### Eigenschaften der ausgewählten Substrate

Tab. 4: Eigenschaften der ausgewählten Rohpapiere

Mustercode	KS1	KS2
Substrat	Einseitig gestrichen	Einseitig gestrichen
Flächenbezogene Masse [g/m <sup>2</sup> ]	137	60
Dicke [µm]	121	43
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,13	1,40
Oberflächenspannung [mN/m]	39,4	35,5
Rauheit nach Bendtsen [ml/min]	316	254
Luftdurchlässigkeit [ml/min]	19	26
Wasserdampfdurchlässigkeit [g/(m <sup>2</sup> d)]	910	882
Sauerstoffdurchlässigkeit [cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> d)]	> 5000	> 5000

Da in keinen der beiden Papiere Kupfer (8 keV) gefunden worden ist, wurde für die weiteren Arbeiten das Rohpapiere KS1 verwendet.

**Auswahl der Vorstrichkomponenten**

Ein Schwerpunkt der Untersuchungen sollte im Bereich des Vorstrichs liegen.

Neben der Funktion der Egalisierung von Unebenheiten des Basispapiers bestand die Aufgabe des Vorstrichs auch darin, einen Beitrag zur Barriere zu leisten. Aus diesem Grunde wurden die Materialien hinsichtlich ihrer Barrierewirkung ausgewählt. Darüber hinaus wurde darauf geachtet, dass nur Produkte verwendet wurden, die in der Papierindustrie verbreitet sind bzw. von Herstellern empfohlen wurden.

Auf die Zugabe von speziellen Additiven wurde nach Möglichkeit vorerst verzichtet, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse in Bezug auf die Bestandteile zu vereinfachen.

**Auswahl der Beschichtungsmittel**

Bei der Auswahl der Beschichtungsmittel wurde Wert auf geringe Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit gelegt; auf halogenierte Systeme wurde dabei bewusst verzichtet.

Im Einzelnen wurden folgende Beschichtungsmittel ausgewählt:

- Halogenfreie Barriere dispersion auf der Basis von modifizierten Styrol-Butadien-Copolymeren,
- Reinacrylat-Dispersion
- Polyvinylalkohol

Tab. 5 stellt die ausgewählten Beschichtungsmittel mit ihren Sperreigenschaften einander gegenüber.

**Eigenschaften der ausgewählten Beschichtungsmittel**

Tab. 5: Für das Projekt ausgewählte Beschichtungsmittel und deren Eigenschaften

Abk.	Typ	Lieferform	Sperwirkung gegenüber
MSB	Modifiziertes Styrol-Butadien	45 % Feststoff pH 9-11	Wasserdampf
AD	Reinacrylat-Dispersion	70 % Feststoff, pH 8	Wasserdampf
PVOH	Polyvinylalkohol	Granulat	Sauerstoff

Die in Tab. 5 aufgeführten Abkürzungen werden in den folgenden Abschnitten zur Kennzeichnung der Beschichtungsmittel und Beschichtungen weiter verwendet.



**Verwendete Pigmente**

Für die Untersuchungen wurden Kaolin und Talkum verwendet, da sie zum Einen häufig für Vorstriche in der Papierindustrie eingesetzt werden und zum Anderen durch ihre Blättchenstruktur maßgeblich zur Glättung der Oberfläche und zur Barrierewirkung beitragen (Abbildung 6).

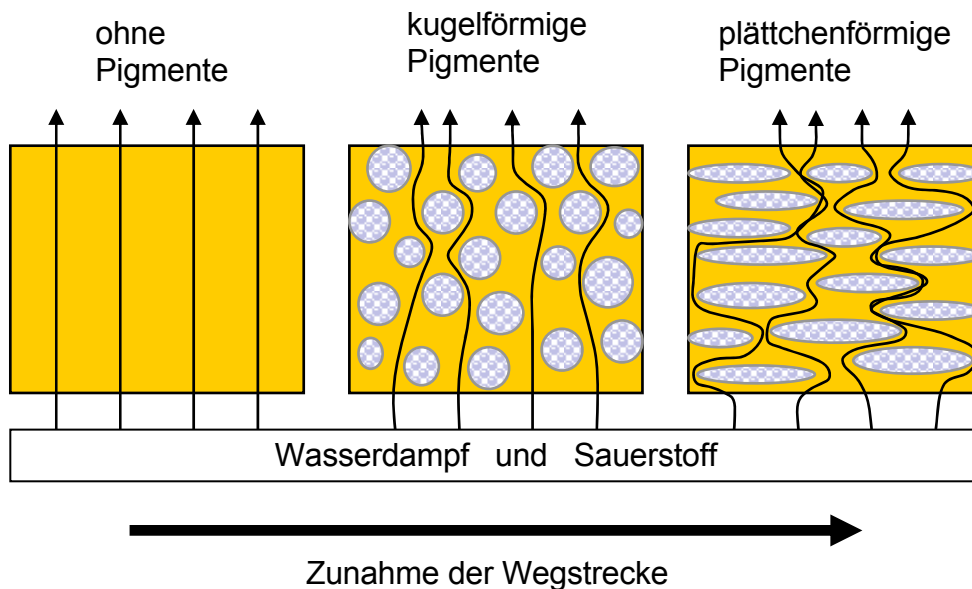


Abbildung 6: Durch Blättchenstruktur der Pigmente verbesserte Barriere

Die Pigmente lagen in Form von Slurries und zum Teil auch in Pulverform vor. Eine nähere Beschreibung wird in den beiden folgenden Abschnitten gegeben.

**Beschreibung der eingesetzten Pigmente**

Kaolin weist plättchenförmige Partikel auf, die beim Streichen meist in einer Vorzugsorientierung parallel zur Oberfläche ausgerichtet werden. Auf diese Weise entstehen sehr glatte Oberflächen, die sich zum Auftragen sehr dünner hochwertiger Beschichtungen eignen. Dem Aspektverhältnis von Kaolinen kommt in diesem Zusammenhang eine große Bedeutung zu. Er gibt das Verhältnis von mittlerem Plättchendurchmesser zu mittlerer Plättchendicke an. Je höher dieser Wert ist, desto besser können die Pigmentteilchen an der Oberfläche ausgerichtet werden und desto glatter ist schließlich die damit erzeugte Strichoberfläche. Die verwendete Kaolinsorte wies ein Aspektverhältnis von 60:1 auf.

Das in Europa am häufigsten in der Papierindustrie eingesetzte Pigment GCC (gemahlene Calciumcarbonat) wurde in diesem Projekt auf Grund seiner eher „kugelförmigen“ Struktur nicht verwendet.

### 6.1.2 Formulierung von Vorstrichen

**Streichfarbenherstellung für die Vorstriche**

Die Streichfarben für die Vorstriche wurden entsprechend von Herstellervorgaben formuliert und wie in Tab. 6 angemischt. Die Feststoffgehalte wurden auf jeweils (50 ± 1)% eingestellt. Die Rezepturen werden im folgenden Text entsprechend dem Code von Tab. 6 angesprochen.

Das verwendete PVA wurde mit Borsäure vernetzt.

**Formulierungstabelle für die Vorstriche**

Tab. 6: Formulierungstabelle für die verschiedenen Vorstriche

Komponente	MSB 50	MSB 70	MSB 90	AD 50	AD 70	AD 90	PVOH 50	PVOH 70	PVOH 90
Kaolin	50	70	90	50	70	90	50	70	90
MSB-Binder	50	30	10						
AD-Binder				50	30	10			
PVOH/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>							50	30	10

**Auftragen der Vorstriche und Beschichtungsmittel**

Die Streichfarben für die Vorstriche wurden mit Hilfe eines Draht rakelgeräts auf die 3 Rohpapiere aufgetragen. Die gestrichenen Muster wurden für 90 s im Trockenschank bei 150°C getrocknet. Die hergestellten Streichfarben wurden mit einer Nassschichtdicke von 30 und 60 µm aufgetragen.

### 6.1.3 Charakterisierung der Muster

**Oberflächenspannung der Vorstriche**

Die nach dem Aufbringen der Vorstriche ermittelten Oberflächenspannungen sind in Abbildung 7 graphisch dargestellt. Die Werte bewegen sich zwischen 50 und 60 mN/m. Die Werte unterscheiden sich nicht maßgeblich, was wahrscheinlich auf die Additivierung zurückzuführen ist.

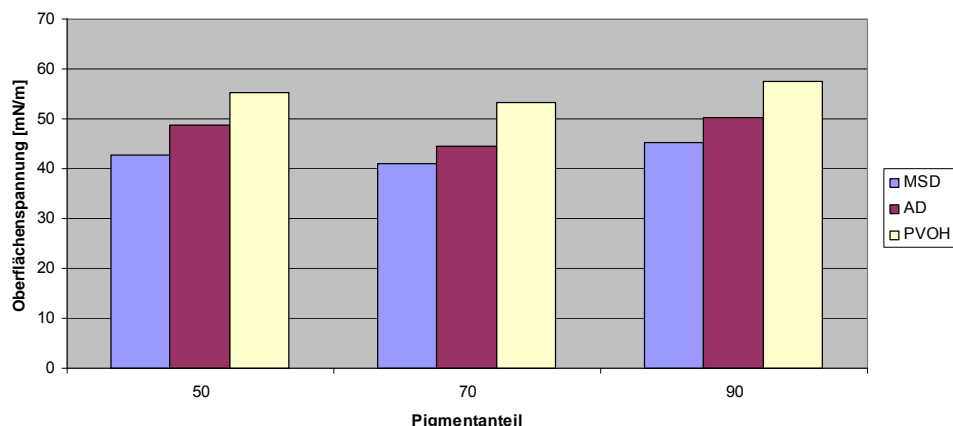


Abbildung 7: Oberflächenspannungen der Vorstriche

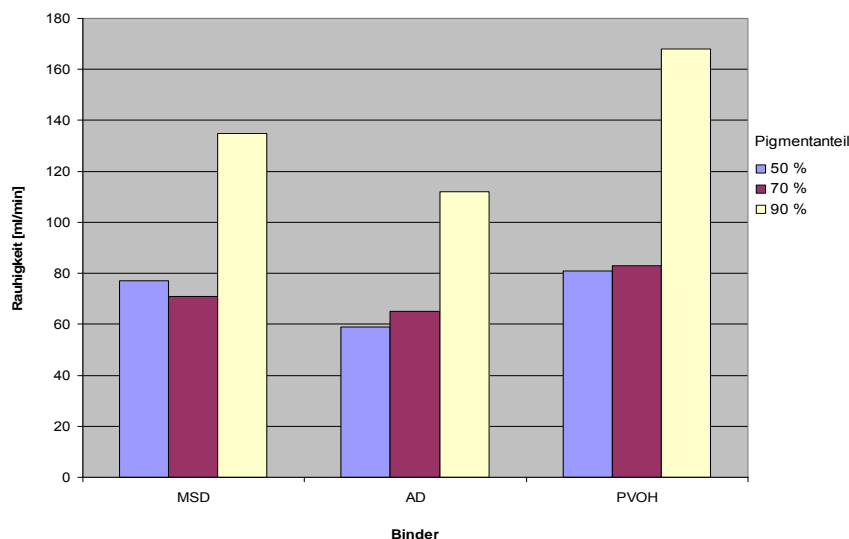
### Entwicklung der Luftdurchlässigkeiten

Mit dem Aufbringen der Vorstriche wurden die Luftdurchlässigkeiten vielfach so klein, dass sie mit der zur Verfügung stehenden Methode (Luftdurchlässigkeit nach Bendtsen) nicht mehr detektiert werden konnten.

### Rauhigkeiten der Vorstriche

Die Rauigkeit der vorgestrichenen Muster zeigte eine interessante Tendenz, die aus Abbildung 8 ersichtlich wird. Bis zu einem Pigmentgehalt von 70% weisen die Striche eine ähnliche Rauigkeit auf. Auffällig war der deutliche Anstieg der Rauigkeit bei einem Pigmentanteil von 90%. Scheinbar haben die Pigmente bei dieser hohen Konzentration noch keine Möglichkeit sich parallel zur Oberfläche auszurichten.

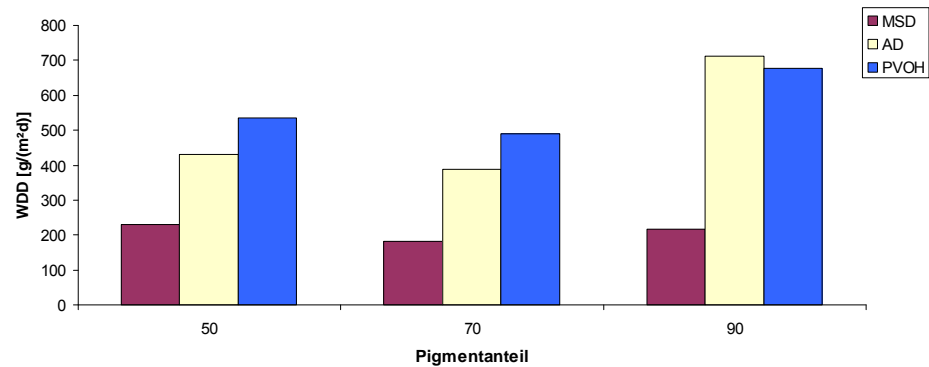
Die Unterschiede zwischen den beiden Systemen SB-Binder/Kaolin und SA-Binder/GCC-60. Das Verwenden des grobkörnigen GCC-60 in der Streichfarbe führte zu größeren Rauheiten.



**Abbildung 8:** Rauheiten nach Bendtsen der Vorstriche in Abhängigkeit vom Bindemittelanteil.

### Wasserdampfdurchlässigkeit der Vorstriche

Die Wasserdampfdurchlässigkeit der Rohpapiere wurde durch das Aufbringen der Vorstriche erwartungsgemäß erniedrigt. In Abb. 15 sind exemplarisch die Wasserdampfdurchlässigkeiten der vorgestrichenen Muster in Abhängigkeit des Pigmentanteils graphisch dargestellt. Die Vorstriche mit dem modifizierten Styrol-Butadien-Bindemittel zeigen die niedrigste Wasserdampfdurchlässigkeit. Deutlich zeigt sich der Anstieg der Wasserdampfdurchlässigkeit bei einem Pigmentanteil von 90%. Als günstig hat sich ein Pigment/Binder-Verhältnis von 70/30 herausgestellt.



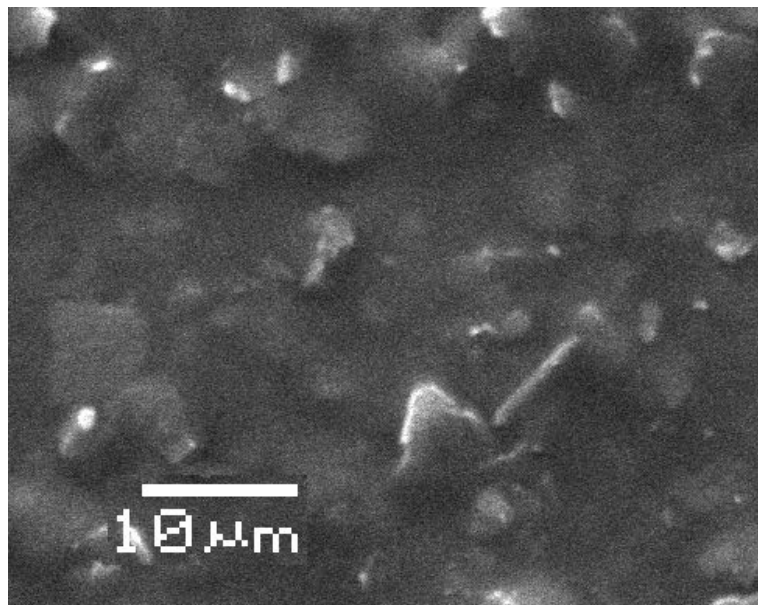
**Abb. 15:** Wasserdampfdurchlässigkeiten der vorgestrichenen Muster in Abhängigkeit des Pigmentanteil im Vorstrich.

#### Sauerstoffdurchlässigkeit der Rohpapiere und vorgestrichenen Muster

Die Rohpapiere und vorgestrichenen Muster besaßen eine Sauerstoffdurchlässigkeiten von mehr als  $5000 \text{ cm}^3/(\text{m}^2\text{d})$ . Erst die Barrierschichten bewirken eine hinreichend niedrige Sauerstoffpermeabilität.

#### Oberfläche der Vorstriche

Die Oberflächen der vorgestrichenen Muster wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Befunde wurden durch Aufnahmen dokumentiert. Deutlich sind die plättchenförmigen Kaolin-Pigmentteilchen erkennbar.



**Abb. 29:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des PVOH-Vorstrichs mit einem Pigment/Binder Verhältnis von 70:30.

## 7 Entwicklung der Barrierschicht

### 7.1 Eingesetzte Produkte

#### Auswahl der Komponenten

Neben der Entwicklung des Vorstriches, der die Egalisierung von Unebenheiten des Basispapiers bewirken sollte, lag ein Schwerpunkt der Untersuchungen auf dem Bereich der eigentlichen Barrierebeschichtung.

Die getrennte Untersuchung der Barrierschichten war nicht möglich, denn eine Einschätzung der verschiedenen Beschichtungen war, ähnlich wie beim Vorstrich, nur in bezug auf die Wasserdampfdurchlässigkeit möglich. Die Sauerstoffdurchlässigkeiten der verschiedenen Beschichtungen lag in jedem Fall über  $5000 \text{ cm}^3/(\text{m}^2\text{d})$ . Aus diesem Grunde wurden die Barrierschichten zur Charakterisierung direkt auf einem Vorstrich appliziert.

Als Vorstrich wurde dabei die mit Borsäure vernetzte PVOH-Beschichtung mit dem Pigment/Binder Verhältnis 70:30 ausgewählt. Dieser Vorstrich besitzt zwar nicht die beste Wasserdampfdurchlässigkeit. In Anbetracht dessen, daß die Sauerstoffdurchlässigkeit jedoch noch massiv gesenkt werden mußte, erschien die PVOH Beschichtung als die günstigste Alternative, weil PVOH als besondere Barriere für Sauerstoff gilt.

Als Binder für die Barrierschicht wurde zum Einen eine Urethandispersion (UD) und zum Anderen wiederum PVOH eingesetzt. Der PVOH-Binder wurde allerdings nicht wie beim Vorstrich mit Borsäure vernetzt, sondern mit einem wasser- verdünnbaren aliphatischen, oligomeren Isocyanat. Damit sollte neben der Verbesserung der Sauerstoffdurchlässigkeit auch die Wasserdampfdurchlässigkeit weiter verbessert werden.

Als Pigment wurde wieder Kaolin verwendet.

---

### 7.2 Formulierung der Barrierschichten

#### Streichfarbenherstellung für die Barrierebeschichtung

Die Streichfarben für die Vorstriche wurden entsprechend der Angaben in Tab. 7 formuliert. Die Feststoffgehalte wurden wieder auf jeweils  $(50 \pm 1)\%$  eingestellt.

Die Rezepturen werden im folgenden Text entsprechend dem Code von Tab. 7 angesprochen.

Obwohl die Vorstriche eine relativ hohe Oberflächenspannung besitzen, wurde für eine optimale Benetzung ein Netzmittel eingesetzt.

---

**Formulierungstabelle für die Barrierestriche**

Tab. 7: Formulierungstabelle für die Barrierebeschichtungen

Komponente	UD 30	UD 50	PVOH 5/30	PVOH5/50
Kaolin	30	50	30	50
UD-Binder	70	50		
PVOH			66,5	47,5
Isocyanat			3,5	2,5

Der Isocyanatvernetzer wurde zu 5% bezogen auf PVOH zugegeben. Höhere Konzentrationen führten zu Unverträglichkeiten und damit zu unbefriedigenden Beschichtungen.

**Auftragen der Barrierschichten auf die Vorstriche**

Die Streichfarben für die Barrierschichten wurden mit Hilfe eines Draht rakelgeräts auf die Vorstriche aufgezogen und wie bei der Herstellung der Vorstriche für 90 s im Trockenschank bei 150°C getrocknet.

**7.3 Charakterisierung der Barrierschichten**

**Entwicklung der Rauigkeiten nach Aufbringen der Barrierschicht**

Nach dem Aufbringen der Barrierschicht als letzte Schichte erfolgte erwartungsgemäß bei allen vorgestrichenen Mustern eine weitere Abnahme der Rauheit bis hin zu nicht mehr mit dem Bendtsen-Gerät meßbaren Werten. Auf eine graphische Darstellung an dieser Stelle wurde verzichtet.

**Oberflächenspannung der Barrierebeschichtungen**

Die Oberflächenspannungen der auf die Vorstriche aufgetragenen Barrierebeschichtungen sind in Abbildung 9 wiedergegeben. Die Werte bewegen sich wieder, wie bei den Vorstrichen, zwischen 50 und 60 mN/m, was auf die Verwendung des Netzmittels zurückzuführen ist.

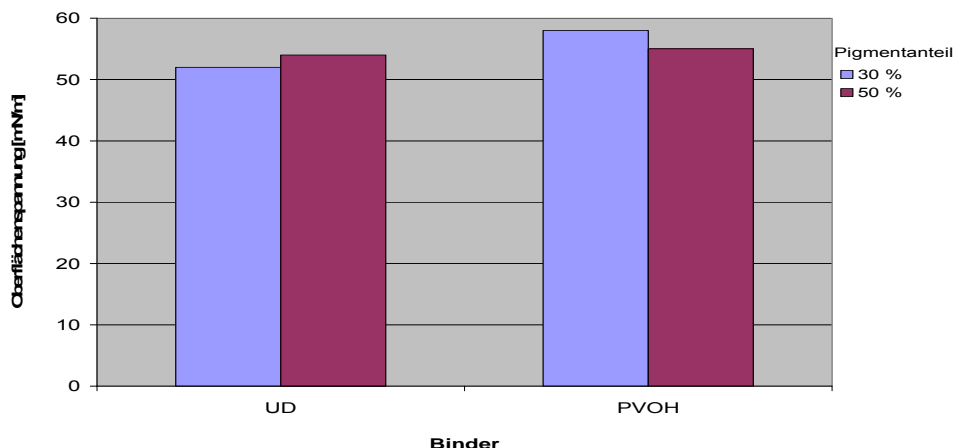


Abbildung 9: Oberflächenspannungen der Barrierebeschichtungen

**Wasserdampfdurchlässigkeit der Barrierschicht**

Entsprechend den Erwartungen wurde nach dem Aufbringen der in Tab. 7 genannten Barrieremittel auf die vorgestrichenen Papiermuster die Wasserdampfdurchlässigkeit weiter stark erniedrigt. In Abbildung 10 sind die Wasserdampfdurchlässigkeiten der Barrierschichten auf Basis der Urethandispersion und des Polyvinylalkohols mit Isocyanat-Vernetzer dargestellt. Aus dieser Abbildung wird ersichtlich, dass beide Beschichtungen eine ähnliche Abnahme der Wasserdampfdurchlässigkeit bewirken. Erstaunlich ist dabei, dass die PVOH-Beschichtung ähnlich niedrige Werte erreicht wie die Urethandispersion. Scheinbar wird dieser Effekt durch das Isocyanat, mit dem der PVOH vernetzt wurde, hervorgerufen.

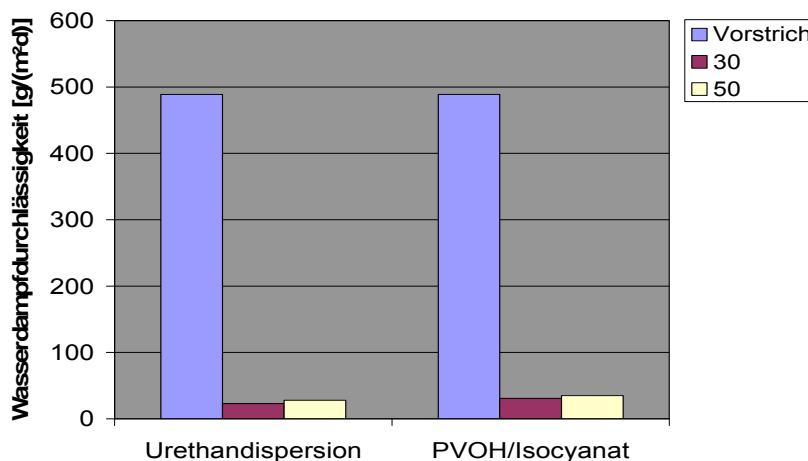


Abbildung 10: Wasserdampfdurchlässigkeiten der Barrierschichten (zur Bezeichnung der Barrierschicht siehe Tab. 7).

**Sauerstoffdurchlässigkeit Barrierschicht**

Abbildung 11 zeigt die Sauerstoffdurchlässigkeiten nach dem Aufbringen der Barrierschichten auf die vorgestrichenen Kaltsiegelpapiere.

In beiden Fällen konnten Sauerstoffdurchlässigkeiten von unter 5000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d erreicht werden. Die Urethandispersion besitzt allerdings für die Kaltsiegelanwendung noch immer eine viel zu hohe Permeabilität. Mit der PVOH/Isocyanat-Beschichtung konnten jedoch Werte erreicht werden, die in den Bereich der Lebensmittelverpackungen hineinreichen.

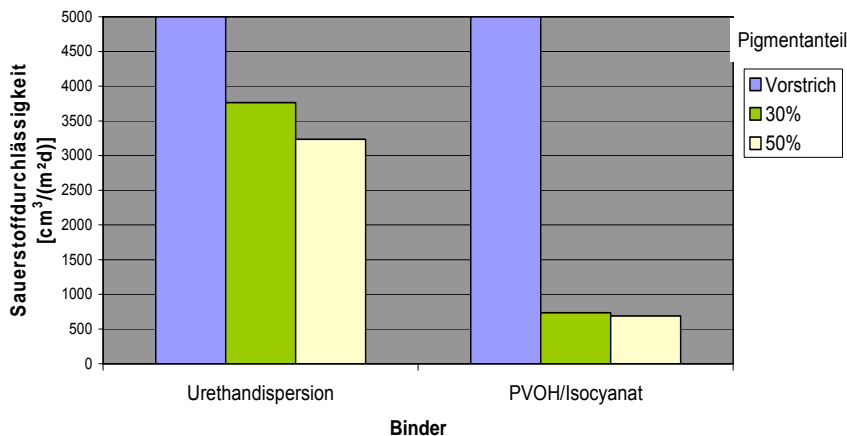


Abbildung 11: Sauerstoffdurchlässigkeiten der verschiedenen Barrierebeschichtungen (Bezeichnung der Barrierschicht siehe Tab. 7).

**REM der Barrierschicht**

Die Oberflächen der vollständig mit Vor- und Barrierestrich beschichteten Muster wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Befunde wurden durch Aufnahmen dokumentiert. Beispielhaft ist in Abbildung 12 die homogene, glatte Oberfläche der PVOH/Isocyanatbeschichtung wiedergegeben.

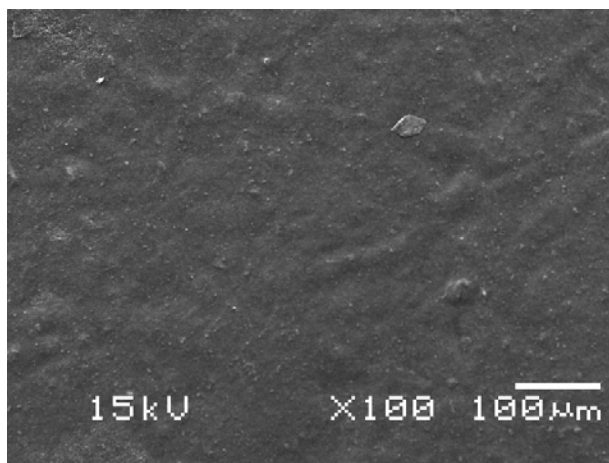


Abbildung 12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des PVOH-Vorstrichs mit einem Pigment/Binder Verhältnis von 70:30.

---

## 8 Herstellen von Versuchspapieren im Technikumsmaßstab

**Vorgehensweise/  
Beschichtungssystem**

Basierend auf den Laborversuchen wurden Muster im kleintechnischen Maßstab (Anlage der Fa. Jagenberg, siehe dazu Abschnitt 5.3) hergestellt und analog den Labormustern geprüft. Als Rohpapier wurde das gleiche Papier verwendet, das auch bei den Laborversuchen verwendet worden ist. Als Vorstrich wurde die Borsäure vernetzte Formulierung PVOH/70 (Tab. 6) und als Barrierschicht die Isocyanat vernetzte Formulierung PVOH 5/30 (Tab. 7) eingesetzt.

---

**Optimierung**

Die ersten Versuche wurden ausgehend von den im Labormaßstab hergestellten Mustern durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurde, abgesehen vom Netzmittel, bewusst auf Additive verzichtet. Die auf der Maschine aufgetretenen Verarbeitungsprobleme wurden durch parallel dazu durchgeführte Laborversuche zur Additivierung mit kommerziell verfügbaren Rheologie- und Verlaufsadditiven teilweise behoben. Trotz der Additivierung konnten jedoch die Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeiten nicht auf das Niveau der Laborversuche reduziert werden. In Tab. 8 sind die Eigenschaften der hergestellten kleintechnischen Muster wiedergegeben.

---



## 9 Rezyklierbarkeit

<b>Bewertungskriterien</b>	<p>Hinsichtlich der Bewertung des Recyclingverhaltens werden folgende Kriterien herangezogen:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- das Zerfaserungsverhalten,</li> <li>- die Abtrennbarkeit vorhandener Störstoffe mittels Sortierung,</li> <li>- das Potential zur Stickybildung (störungsfreie Blattbildung; Wasserbelastung, Störpotential möglicher Wasserinhaltsstoffe)</li> <li>- Eigenschaften des wiedergewonnenen Faserstoffs im Hinblick auf optische Inhomogenitäten.</li> </ul>
<b>Prüfung auf stippenfreie Zerfaserbarkeit</b>	<p>Die Probe ließ sich gut zerfasern. Der Rückstand auf der Lochplatte betrug 1,2% bezogen auf die o.tro Eintragsmenge.</p> <p>Der Lochplattenrückstand bestand im Wesentlichen aus vereinzelt Faserstippen und kleinen glänzenden Partikeln der Barrierebeschichtung. Die Barrierebeschichtung wurde bei der Zerfaserung stark zerkleinert.</p>
<b>Prüfung der störungsfreien Blattbildung / Blattklebetest</b>	<p>Die Prüfung der störungsfreien Blattbildung erfolgte durch den Blattklebetest an jeweils zwei Laborblättern aus dem Gesamtstoff und aus dem Durchgangsstoff nach einer 2-minütigen Faserfraktionierung mit einer Schlitzplatte (Schlitzweite 0,15 mm) im Haindl-Fraktionator in Anlehnung an ZM V/1.4/86.</p> <p>Die aus dem Gesamtstoff hergestellten Prüfblätter zeigten beim Blattklebetest vereinzelt schwache Klebewirkung (leichtes Rupfen beim Trennen des Prüfblatts vom Trägerkarton). Das Musterblatt wies an der Oberfläche kleine glänzende Partikel (Teilchen der Barrierebeschichtung) sowie vereinzelt Faserstippen, die im Blatt eingebettet waren, auf. Beim Trennen des Deckblatts und des Trägerkartons vom Prüfblatt blieben kleine glänzende Partikel am Deckblatt und am Trägerkarton haften. Dies deutet auf eine schwache Haftwirkung hin.</p> <p>Die aus dem Gutstoff hergestellten Prüfblätter zeigten beim Blattklebetest schwache Haftwirkung. Das Musterblatt wies an der Oberfläche kleine glänzende Partikel (Teilchen der Barrierebeschichtung) auf. Beim Trennen des Deckblatts und des Trägerkartons vom Prüfblatt blieben kleine glänzende Partikel am Deckblatt und am Trägerkarton haften. Dies deutet auf eine schwache Klebewirkung hin.</p>
<b>Bewertung der Rezyklierbarkeit</b>	<p>Wegen optischer Inhomogenitäten im aufbereiteten Stoff wurde das hergestellte Muster als bedingt rezyklierbar bewertet.</p> <p>Über eventuelle Abwasserbelastungen durch die Aufbereitung der Proben können keine Aussagen gemacht werden.</p>

## 10 Duck- und Verarbeitungsversuche

**Bestimmung der Blockneigung** Zur Bestimmung der Blockneigung wurden aus den Mustern viermal zwei Proben mit den Abmessungen 50x50 mm geschnitten und paarweise mit der Vorderseite gegen die beschichtete Rückseite auf kleinen Stapeln gelagert. Bei der Hälfte der Proben wurde in die Kontaktfläche der zu prüfenden Seite ca. 20 µl entionisiertes Wasser gegeben. Die Lagerbedingungen wurden wie folgt gewählt:

- Lagertemperatur: 23 °C und 50 °C
- Lagerzeit: 24 h
- Preßdruck: ca. 13 kPa

Nach Ablauf der Lagerzeit wurden die Probenpaare manuell getrennt und auf etwaiges Blocken hin beurteilt. Dabei wurde folgender Bewertungsmaßstab verwendet:

- : kein Blocken
- 0 : Anhaften der Flächen, jedoch kein Faserriss oder Strichausbruch
- + : Blocken der Flächen mit Faserriss und Strichausbruch

Bei der Untersuchung des Papiers ein leichtes Anhaften, so dass die Blockneigung mit 0 bewertet werden muss.

---

### Tiefdruckfähigkeit

Zur Prüfung der Bedruckbarkeit wurde die missing dots Methode verwendet. Hierzu wurde die Außenseite des Papiers mit einem Tiefdruck-Probendruckgerät - Farbprüfgerät C.P. 90/60 der Fa. Saueressig - bedruckt. Die Bewertung der Bedruckbarkeit wurde anschließend bildanalytisch mittels PTS-DOMAS durchgeführt. Als Druckfarbe wurde handelsübliches Tiefdruckblau verwendet.

Mit durchschnittlich 78 missing dots liegt eine gute Tiefdruckfähigkeit vor.

---

### Kaltsiegelfähigkeit

Zur Bestimmung der Siegeleigenschaften wurden ebene Siegelbacken mit den Abmessungen 10 x 150 mm (teflonbeschichtet) verwendet. Die Lagerung der Proben und Prüfung erfolgte im Normklima (23°C/50% rel. Luftfeuchte).

Folgende Bedingungen wurden gewählt:

- obere und untere Siegelbacke unbeheizt. Siegelung der beschichteten Kartonrückseiten gegeneinander
- Siegelzeit: 1 s
- Siegeldruck: 300 N

Nach dem Verpressen wurde die Siegelnaht durch manuelles Aufschälen geprüft und die Trennflächen visuell beurteilt. Dabei wurde folgender Bewertungsmaßstab verwendet:

---

- 
- keine Siegelung
  - o Anhaften mit partiellem Ausbruch der Beschichtung,
  - + Siegelung mit partiellem Faserriss,
  - ++ Siegelung mit vollflächigem Faserriss.

Die Prüfung des hergestellten Kaltsiegelpapiers ergab eine Versiegelung mit partiellem Faserriss und wurde mit + bewertet

---

**Charakteristika  
der  
kleintechnischen  
Muster**

Tab. 8: Eigenschaften der mit dem Jagenberg-Coater hergestellten Muster

Substrat	Einseitig gestrichen
Flächenbezogene Masse [g/m <sup>2</sup> ]	176
Dicke [µm]	145
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,21
Oberflächenspannung [mN/m]	54,1.
Wasserdampfdurchlässigkeit [g/(m <sup>2</sup> d)]	47
Sauerstoffdurchlässigkeit [cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> d)]	837
Falztest	0
Opazität [%]	91,7
Blockneigung	0
Rezyklierbarkeit	bedingt
Tiefdruckfähigkeit	+
Kaltsiegelfähigkeit	+

---

## 11 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

---

### Nutzung in mehreren Bereichen

Durch das Forschungsvorhaben wurde gezeigt, daß speziell durch 2 komponentig vernetzende Streichfarben die bei Verpackungsmaterialien notwendige Barrierewirkung von Papier gegenüber Wasserdampf und Luftsauerstoff hinreichend gesteigert werden konnte. Die Nutzung der Forschungsergebnisse wird voraussichtlich in folgenden Bereichen erfolgen:

- Hersteller und Veredler von Verpackungspapieren und Papier-Kunststoff-Verbunden,
- Verpackungsentwickler.

Einzelheiten dazu werden in den folgenden zwei Abschnitten erläutert.

---

### Hersteller und Veredler von Verpackungspapieren und -verbunden

Die Forschungsergebnisse können von den Herstellern veredelter Verpackungspapiere für die Entwicklung und Optimierung von Produkten verwendet werden. Darunter sind viele kleine und mittelständische Firmen, deren Kerngeschäft das Beschichten von Papieren ist. Recherchen der Forschungsstelle haben ergeben, dass es in Deutschland etwa 30 Betriebe gibt, die Papiere für Verpackungszwecke beschichten und dass davon ca. 75 % in die Kategorie der kleinen bis mittelständischen Unternehmen gehören.

---

### Verpackungsentwickler

Zusätzlich können die Ergebnisse von Verpackungsentwicklern dazu genutzt werden, die Entwicklung von Verpackungspapieren, speziell im Lebensmittel- und Medizinbereich weiter voranzutreiben.

Ähnliche Nutzungsmöglichkeiten bieten sich darüber hinaus bei Verpackungsherstellern und abpackenden Betrieben.

---

### Senkung von Kosten in kleinen und mittelständischen Unternehmen

In Rahmen des Projektes wurden Papierbeschichtungen entwickelt, die die Wasserdampf- und Sauerstoffpermeation maßgeblich einschränken.

Da Papier sehr kostengünstig sowohl hergestellt als auch veredelt werden kann, bietet diese Entwicklung die Möglichkeit, die Kosten der Verpackungsmaterialien ohne Qualitätsverlust weiter zu reduzieren.

---

### Produktoptimierungen in der Papier, Pappe und Kunststoffe verarbeitenden Industrie

Hersteller und Veredler von Verpackungsmaterialien werden mit Hilfe der Forschungsergebnisse in der Lage sein, ihre Produkte weiter zu verbessern. Dies führt zu einer höheren Akzeptanz bei ihren Kunden und zu weiteren Kostenreduzierungen, z.B. durch Materialeinsparungen.

Insbesondere die Papierverarbeitende Industrie ist in Deutschland ein von Klein- und Mittelbetrieben geprägter Industriezweig mit derzeit etwa 88.500 Beschäftigten in ca. 800 Betrieben. Der Branchenumsatz wird gegenwärtig auf etwa 17 Mrd. Euro geschätzt.

---

### Verkürzung von Entwicklungszeiten

Für die Entwicklung von beschichteten und veredelten Papieren mit maßgeschneiderten Barriereigenschaften versprechen Ansätze, wie die hier aufgezeigten Möglichkeiten, 2K Bindemittel für deren Erzeugung zu nutzen, eine

---

---

deutliche Reduktion des Zeit- und Kostenaufwands. Im Zuge der in den nächsten Jahren dringend erforderlichen Stärkung der Innovationskraft in papiererzeugenden und veredelnden Betrieben, bieten solche Entwicklungen gerade kleinen und mittelständischen Unternehmen im nationalen und internationalen Wettbewerb Vorteile.

---

**Sicherung von Marktanteilen und Absatz**

In Deutschland wurden im Jahr 2007 9,6 Mio. Tonnen Papiere und Kartons für Verpackungszwecke hergestellt. Trotz ihrer starken Stellung müssen Verpackungspapiere permanent weiterentwickelt werden, um ihre gute Marktposition zu behaupten. Nur so kann ihre Attraktivität langfristig gesichert werden. Insbesondere die Barriereigenschaften müssen verbessert werden, damit sie als Packstoffe für Getränke, Fertiggerichte, Tiefkühlkost, Süßwaren, Backwaren und Schokolade weiter attraktiv bleiben.

---

**Ansprechpartner für weitere Informationen:**

Dr. Markus Kleebauer  
Tel. 089/12146-387  
[markus.kleebauer@ptspaper.de](mailto:markus.kleebauer@ptspaper.de)

Papiertechnische Stiftung PTS  
Heißstraße 134  
80797 München  
Tel. (089) 1 21 46-0  
Fax (089) 1 21 46-36  
e-Mail: [info@ptspaper.de](mailto:info@ptspaper.de)  
[www.ptspaper.de](http://www.ptspaper.de)

**Literaturverzeichnis**

- 1 M. Kleebauer  
Kunststoffeinsatz in der Papierverarbeitung (Papier-Kunststoffverbunde, Beschichtungstechnik)  
Vortrag auf PTS-Fachseminar „Einführung in die Prozesse der Papierverarbeitung – Modul 1: Prozesse der Verpackungsherstellung“, München, 02./03.07.2007
- 2 J. F. Hanlon  
Handbook of Package Engineering (second edition)  
Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, Basel (1992)
- 3 N. Jopson  
Future trends in paper based packaging industry  
Vortrag auf PTS-Workshop “Innovative Packaging”, München, 19./20.06.2007
- 4 M. Kleebauer, U. Schneider  
Practical experience with dispersion coatings for paper and board  
Vortrag auf PTS-Workshop “Innovative Packaging”, München, 22./23.06.2005
- 5 P. G. Weber, A. Lind  
Entwicklung von Wasserdampfbarrierebeschichtungen für Spezialpapiere  
Abschlussbericht, INFOR-Projekt Nr. 62, Juni 2005
- 6 M. Kleebauer  
Polymer dispersions with inorganic pigments as backside barrier coating of folding box board“  
Vortrag auf dem 6<sup>th</sup> International Paper and Coating Chemistry Symposium, Stockholm, 7<sup>th</sup> – 9<sup>th</sup> of June 2006
- 7 H. Ullrich  
Faltschachtelkarton mit fluorfreien Barrierebeschichtungen  
Vortrag auf PTS-Workshop „Verbesserte Produkte aus veredelten Papieren“, München, 20./21.11.2007
- 8 T. Gosh  
New water-based barrier coatings and applications  
Vortrag auf PTS-Workshop “Innovative Packaging”, München, 19./20.06.2007
- 9 M. Kleebauer  
Barrierebeschichtungen für die Rückseite von Faltschachtelkartons auf der Basis wässriger Dispersionen  
PTS-Publikation, verfügbar über [www.ptspaper.de](http://www.ptspaper.de), 15.06.2006
- 10 M. Kleebauer  
Barrierebeschichtungen  
Coating 6/2007
- 11 M. Vähä-Nissi, A. Savolainen  
Filled Barrier Dispersion Coatings  
TAPPI Press, TAPPI Coating Conference 1999, S. 287-299
- 12 H. Kjellgren  
Barrier properties of greaseproof paper  
Thesis, Karlstad University, ISBN 91-85335-57-6 (2005)
- 13 R. Lacher  
Hydrophobierung durch Harzleim, Paraffine und synthetische Leimungsmittel  
Vortrag auf PTS-Veranstaltung “Einführung in die Papiererzeugung (Module 3) – Wirkung und optimaler Einsatz chemischer Additive, München, 08.-09.11.2006

- 14 E. Beuleke, P. Burri  
Streichpigmentkonzept der Zukunft  
Manuskript der Omya AG; präsentiert am PTS-Streicherei-Symposium in München 1999  
(zugänglich über: [www.omya.com/lit/papier/d/pd5.pdf](http://www.omya.com/lit/papier/d/pd5.pdf))
- 15 W. R. Vieth  
Diffusion in and through polymers – Principles and Applications  
Hanser Fachbuchverlag, München, 1991
- 16 R. P. Champion  
Permeation through polymers for process industry applications  
Elsevier Science Pub. Co., Amsterdam, 2000
- 17 O. G. Piringer, A. L. Baner  
Plastic packaging: Barrier function, mass transport, quality assurance and legislation  
Wiley-VCH, ISBN-13: 978-3527288687, 2008
- 18 K. Müller  
O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit von Kunststoffflaschen und Verschlüssen – Messung und Modellierung von Stofftransportvorgängen  
Dissertation, TU München, 2003
- 19 K. Vaško  
Schichtsysteme für Verpackungsfolien mit hohen Barriereigenschaften  
Dissertation, TU München, 2006
- 20 A. Brehm  
Stofftransport und Makrokinetik  
Skriptum, Universität Oldenburg – Praktikum der Technischen Chemie  
([www.uni-oldenburg.de/tchemie/Praktikum/Makrokinetik.pdf](http://www.uni-oldenburg.de/tchemie/Praktikum/Makrokinetik.pdf))
- 21 P. Grathwohl  
Diffusion in natural porous media: Contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics (1. Auflage)  
Springer-Verlag GmbH, Berlin, 1998
- 22 F. A. L. Dullien  
Porous media: Fluid transport and pore structure  
Academic Press Inc., U. S.; ISBN-13: 978-0122236518, 1992
- 23 H.-C. Langowski, H. Utz  
Dünne anorganische Schichten für Barrierepackstoffe  
Internationale Zeitschrift für Lebensmittel-Technik, Marketing, Verpackung und Analytik 9, S. 522 (2002)
- 24 A. W. Adamson, A. P. Gast  
Physical chemistry of surfaces, 6<sup>th</sup> edition  
Wiley-Interscience Publication, New York, 1997
- 25 S. Reimann  
Untersuchungen zur Oberflächendiffusion in porösen Medien  
Dissertation, Universität Hannover, 2001
- 26 W. Decker, B. Henry  
Basic principles of thin barrier coatings  
45<sup>th</sup> annual technical conference proceedings, S. 492-502 (2002)

- 27 P. T. DeLassus  
Barrier expectations for polymer combinations  
Advancing converting & packaging technology 04, S. 216-219 (1988) Nr. 1