

**Titel****Erhöhung der Opazitätswirkung von TiO<sub>2</sub> durch gezielte Modifikationen der Pigmentteilchen**

Dirk Fiedler

**Inhaltsverzeichnis**

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Zusammenfassung</b> .....                        | <b>2</b>  |
| <b>2</b> | <b>Stand der Technik</b> .....                      | <b>4</b>  |
| <b>3</b> | <b>Trägerung auf Standardpigmenten</b> .....        | <b>6</b>  |
| 3.1      | Materialien .....                                   | 6         |
| 3.2      | Methoden .....                                      | 7         |
| 3.3      | Ergebnisse Hybridpigmente .....                     | 8         |
| <b>4</b> | <b>Kapselung mittels Sprühtrocknung</b> .....       | <b>13</b> |
| 4.1      | Materialien .....                                   | 13        |
| 4.2      | Methoden .....                                      | 15        |
| 4.3      | Ergebnisse Verkapselung mittel Sprühtrocknung ..... | 16        |
| 4.4      | Wirtschaftlichkeit des Prozesses .....              | 19        |
| <b>5</b> | <b>Wirtschaftliche Bedeutung</b> .....              | <b>20</b> |
|          | <b>Literatur</b> .....                              | <b>21</b> |

## 1 Zusammenfassung

**Zielstellung** Ziel des Projektes ist es durch eine Erhöhung der Opazität eine Einsparung von TiO<sub>2</sub> bei der Dekorpapierherstellung zu erreichen. Diese Erhöhung soll durch eine bessere Verteilung der Titandioxidpigmente im Papierkörper gewährleistet werden. Eine bessere Verteilung wird durch die wirksame Unterbindung der Agglomeration der Titandioxidpigmente erreicht. Hierfür soll ein Screening verschiedener Methoden durchgeführt werden, die sowohl auf ihre Wirtschaftlichkeit als auch auf ihre Funktionalität geprüft werden.

---

**Ergebnisse** Es konnte gezeigt werden, dass Titandioxid-Hybrid-Systeme auf Basis von Kaolin und Calciumcarbonat hergestellt werden können. Die Hybridpigmente weisen ein Potential zur Kosteneinsparung auf dem Gebiet der Füllstoffe auf. Das durch die Hybridpigmente zu substituierende Titandioxid hat zur Zeit etwa einen Preis von ca. 3000€/t. Aufgrund der deutlich preiswerteren Pigmente Kaolin und Calciumcarbonat ergibt sich hier ein Einsparpotential. Bei einem Einsatz von ca. 75% Calciumcarbonat als Trägerpigment und 25% Titandioxid, lassen sich pro Tonne Substitution etwa 60% des Materialpreises einsparen. Bei einem Anteil von 5% Hybridpigment entspricht das etwa 3% Einsparungspotential zum herkömmlichen Titandioxid Pigmentpreis. Dem gegenüber stehen die Kosten für die Herstellung des Hybridpigments, das zwar mit relativ einfachen Mittel im Labor hergestellt werden kann, jedoch noch einen technischen Scale-up durchlaufen muss. Der Einsatz der Hybridpigmente bei einem geschätzten materialeseitigen Einsparungspotenzial von etwa 3% ist zu entscheiden.

---

**Schlussfolgerung** In dem Projekt konnte gezeigt werden, dass es mit Hybridpigmenten möglich ist, die Opazität von Spezialpapieren zu erhalten. Der Einsatz dieser Pigmente kann dazu beitragen, dass Titandioxid z.B. in Dekorpapieren zum Teil substituiert werden kann, welches zu Einsparungen und Vermeidung von Kosten – über die gesamte Wertschöpfungskette gesehen führen könnte. Aufgrund der Erkenntnisse aus diesem Projekt ist es möglich Empfehlungen für Modifikation von Pigmentsystemen auf Basis von heterokoagulationsverfahren zu geben und somit gerade die kleinen und mittelständischen Unternehmen der Wertschöpfungskette zu unterstützen.

---

---

**Danksagung**

Die Ergebnisse wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens MF 100025 gewonnen, das im Programm zur "Förderung von Forschung und Entwicklung bei Wachstumsträgern in benachteiligten Regionen" mit finanziellen Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über den Projektträger EuroNorm Gesellschaft für Qualitätssicherung und Technologie mbH aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert wurde. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen der Papier- und Zulieferindustrie für die Unterstützung der Arbeiten.

---

## 2 Stand der Technik

### Stand der Technik bei Vorhabensabschluss

Dekorpapiere sind Spezialpapiere zur Oberflächenveredelung von Holzwerkstoffen. Im Bereich der Spezialpapiere gehören die Dekorpapiere wegen der ständig wachsenden Anwendungen zu den Papieren mit den höchsten Zuwachsraten. Aufgrund des hohen optischen Anspruchs werden höchste Anforderungen an das Dekorpapier gestellt. Zur optimalen Bedruckbarkeit erfordert das Papier eine besonders gute Formation, Glätte und Dimensionsstabilität. Die bei der Verarbeitung notwendige Kunstharzimprägnierung erfordert eine gleichmäßige Penetration des Harzes in das Papier. Voraussetzung für die erfolgreiche Verarbeitung ist eine ausreichende Festigkeit der Papierbahn.

Dekorpapier als Teil eines mehrschichtigen Laminates prägt vor allem dessen optisches Erscheinungsbild. In hellen Dekorpapierqualitäten wird Titandioxid als Füllstoff eingesetzt, um das erforderliche Niveau bezüglich Opazität und Weißgrad zu erreichen. Diese grundlegenden Qualitätsanforderungen an das Dekorpapier werden nur unter Einsatz hochgebleichter Qualitätszellstoffe erzielt, wobei die Verteilung des Titandioxids im Papier eine entscheidende Rolle für dessen optisches Erscheinungsbild spielt.

Die Herstellung von Dekorpapieren erfordert dementsprechend sehr spezifisches technologisches Know-how. Es werden bei den Herstellungstechnologien Lösungen benötigt, welche die besonderen Eigenschaften des Endprodukts gewährleisten.

---

### Eigenschaften Dekorpapiere

Nach DIN 6730 ist Dekorpapier ein gefülltes, lichtechtes und bedruckbares Laminatpapier, das dem Schichtstoff sein Aussehen verleiht. Dabei ist Laminatpapier der Sammelname für hoch saugfähige, naturfarbige, gefärbte oder weiße Papiere mit einer flächenbezogenen Masse von ca. 80 – 200 g/m<sup>2</sup>, für die Herstellung von mit Kunstharzen getränkten Schichtstoffen (Laminaten), die vorzugsweise in der Möbelerzeugung und für den Innenausbau verwendet werden. Für weniger beanspruchte Möbelemente und spezielle Erzeugungsbereiche werden vorrangig kostengünstige Vorimprägnatpapiere, die zur Gruppe der Dekorpapiere zählen, eingesetzt. Während Dekorpapiere off-line, d. h., in einem eigenen Verarbeitungsschritt bedruckt und mit einer wasserbasierenden Kunstharzdispersion imprägniert werden, erfolgt für die Vorimprägnatqualität der Auftrag dieser Dispersion in der Papiermaschine [1, 2, 3, 4]. Das optische Erscheinungsbild eines Laminates wird durch das Dekorpapier geprägt. Es muss den meist andersfarbigen Untergrund abdecken und dem Laminat das gewünschte Aussehen verleihen. Dabei tritt das Papier selbst nach der Harzimprägnierung optisch nicht mehr in Erscheinung, da es durch sie transparent wird. Für den Betrachter sichtbar ist die Pigmentierung (Massefärbung) und der Druck, für die das Papier das Trägermaterial ist.

Damit müssen einem Dekorpapier Eigenschaften verliehen werden, die den folgenden drei Anforderungen gerecht werden:

- Gleichmäßige Abdeckung des Untergrundes durch hohe Opazität, indem das Papier möglichst gleichmäßig mit Titandioxid gefüllt wird. Dies erfordert hohe Füllstoffgehalte bis etwa 40 %, wobei die Gleichmäßigkeit durch gute Formation erzielt werden muss.

- 
- Gute Bedruckbarkeit durch geeignete Porosität und Oberflächenbeschaffenheit,
  - Gute Verarbeitbarkeit beim Imprägnieren mit wasserbasierenden Kunstharzdispersionen durch hohe Nassfestigkeit, gute Dimensionsstabilität und eine angepasste Papierstruktur. Diese Eigenschaften müssen das rasche Eindringen der Harzdispersion beim Beschichten gewährleisten und eine Entfernung der Luft aus dem Papiergefüge ermöglichen, ohne dass der Harzbedarf erhöht wird.
- 

**Titandioxid**

Mit einem Marktanteil von mehr als 85% an den Weißpigmenten haben die TiO<sub>2</sub>-Pigmente aufgrund ihrer Eigenschaften alle anderen Pigmente weit übertraffen. Handelsübliche TiO<sub>2</sub>-Pigmente sind chemisch inert und physiologisch unbedenklich.

Es gibt zwei Herstellungsverfahren - das Sulfatverfahren und das Chloridverfahren. Der größte Teil der Titandioxidpigmente wird auch heute noch nach erstem hergestellt, wobei dem Chloridverfahren jedoch steigende Bedeutung zukommt.

Nach ihrer Kristallmodifikation erfolgt eine Einteilung der Titandioxidpigmente in Anatas und Rutil. Es gibt dabei sowohl unbehandelte als auch zur Verbesserung der Eigenschaften chemisch behandelte Titandioxidpigmente. Der weitaus größte Teil wird chemisch nachbehandelt. Um die Dispergierbarkeit und vor allem die fotochemische Stabilität des Pigmentes zu erhöhen, werden fotochemisch inaktive Substanzen, wie Hydroxide und Oxide, von z.B. Silizium und/oder Aluminium auf das Titandioxid gefällt.

In den letzten Jahren haben sich Titandioxidpigmenthersteller bemüht, für bestimmte Anwendungsgebiete speziell entwickelte Titandioxidpigmente mit organischer Nachbehandlung herzustellen. Da-durch werden bestimmte anwendungstechnische Eigenschaften, wie Dispergierbarkeit und Glanzgebung wesentlich verbessert [5,6,7].

---

**Kostenfaktor  
Titandioxid**

Im Gegensatz zu den meisten anderen Papierarten ist beim Dekor- und Vorimprägnatpapier nicht der Zellstoff der größte Kostenfaktor sondern das Titandioxid. Mit einem Marktpreis von etwa 3.000 €/t und einem Anteil von bis 40 % im Papier übersteigt der Kostenanteil des Titandioxids den des Zellstoffs. Die möglichst vollständige Retention und der gleichmäßige Einbau des TiO<sub>2</sub> in die Papierstruktur sind die Voraussetzungen für die Erzielung bester optischer Eigenschaften des fertigen Papiers und damit – insbesondere auch aus wirtschaftlichen Gründen - das wirtschaftliche Hauptziel der Dekorpapiererzeugung, wobei die Kosten der hochwertigen Zellstoffe und der erhebliche Einsatz von Nassfestmitteln nicht unberücksichtigt bleiben dürfen. Diese Rohpapiereigenschaften müssen unter der Prämisse erzielt werden, dass die Papierstruktur eine effektive Harzprägnierung ermöglicht, wobei unter Effizienz hier das hinreichend schnelle Eindringen der Harzdispersion in die Papierstruktur bei minimalem Harzverbrauch zu verstehen ist.

---

### 3 Trägerung auf Standardpigmenten

#### 3.1 Materialien

##### Standard-Pigmente zur Hetero-koagulation

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die verwendeten Standardpigmente.

Tab. 1: Verwendete Standardpigmente

| Bezeichnung | Pigmentart                   |
|-------------|------------------------------|
| A           | Kaolin                       |
| B           | Kaolin                       |
| C           | Kaolin                       |
| D           | Kaolin                       |
| E           | Kaolin                       |
| F           | Talkum                       |
| G           | Talkum                       |
| H           | Calciumcarbonat              |
| I           | Calciumcarbonat              |
| K           | Calciumcarbonat              |
| L           | Calciumcarbonat              |
| M           | Kationisches Calciumcarbonat |
| N           | Kationisches Calciumcarbonat |

##### Titandioxid

Tabelle 2 zeigt eine Übersicht der für die Heterokoagulation eingesetzten Titandioxide zur Synthese von Hybridpigmenten.

Tab.2: eingesetzte Titandioxide

| Bezeichnung | Pigmentart  |
|-------------|-------------|
| A           | Titandioxid |
| B           | Titandioxid |
| C           | Titandioxid |
| D           | Titandioxid |
| E           | Titandioxid |
| F           | Titandioxid |
| G           | Titandioxid |

## 3.2 Methoden

### 3.2.1 Herstellung von Hybridpigmenten

#### Dispergierung und Stabilisierung von Pigmentdispersionen

Für die als Pulver verfügbaren Pigmente wurden Dispergierversuche durchgeführt, bei denen die Wirksamkeit unterschiedlicher Dispergiermittel, die Dispergierbarkeit bei festgelegten pH-Werten und Dispergiergeräte mit verschiedenen hohem Energie-Eintrag getestet wurden. Die bereits als dispergierte Slurries verfügbaren Pigmente wurden ebenfalls mit verschiedenen Dispergiergeräten bearbeitet, um sie unter optimalen Bedingungen für die Darstellung der Hybridpigmente einsetzen zu können.

Es wurden die Viskosität und die Partikelgrößen der resultierenden Dispersionen untersucht. Das für die erfolgreiche Bildung der Hybridpigmente wichtige Zetapotential der dispergierten Pigmente wurde bestimmt.

#### Vorgehen zur Darstellung von Hybridpigmenten

Für die Darstellung der Hybridpigmente durch Kombination je eines Standardpigments und eines Titandioxidpigments wurden verschiedene Verfahrensweisen getestet:

- 1) Die Dispersionen wurden direkt miteinander kombiniert, wenn sie unterschiedliche Vorzeichen und einen Betrag des Zetapotentials von  $> 20$  aufwiesen.
- 2) Es wurden Kombinationen untersucht, bei denen für eine der beiden Dispersionen durch das Zusammengeben der pH-Wert verändert wird.
- 3) Es wurde versucht, eine der beiden Dispersionen vor Zugabe der anderen durch Veränderung ihrer Ionenstärke mittels Salzzugabe zu destabilisieren, um die Hybridbildung zu erreichen.

Es gelang nur mit der Verfahrensweise 1 Hybridpigmente darzustellen.

Die Mengenverhältnisse der Dispersionen mit gleichen Feststoffgehalten (rd. 20%) von Standardpigment und Titandioxid wurden zwischen 3:1, 2:1 und 1:1 variiert. Die Mischungen im Verhältnis 1:1 waren nicht mehr fließfähig und wurden deshalb im weiteren Verlauf der Arbeiten nicht berücksichtigt.

#### Bestimmung der Partikeleigenschaften

Um die erfolgreiche Darstellung der Hybridpigmente zu überprüfen und ihre Partikeleigenschaften zu erfassen, wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Bestimmung der Partikelform und der Oberflächenbelegung der Standardpigmente mit Titandioxid durch Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM),
- Bestimmung des Zetapotentials (Oberflächenladung) der Hybridpigmente in verdünnter Dispersion,
- Bestimmung der Partikelgrößen verdünnter Dispersion.

#### Untersuchungen zur Stabilität

Die Hybridpigmente müssen eine ausreichende Stabilität gegenüber Scherkräften aufweisen. Aus diesem Grund wurden folgenden Untersuchungen durchgeführt:

- Rühren mit Flügelrührer und Disperger mit Zahnscheibe und nachfolgende Untersuchung von Proben mit REM sowie Bestimmung der Partikelgröße.

- Bestimmung der high shear Stabilität durch Untersuchungen mit einem Rheometer.

### 3.3 Ergebnisse Hybridpigmente

#### Standard-Pigmente

Die eingesetzten Standardpigmente wurden bezüglich ihres Zeta-Potential und des Isoelektrischen Punktes untersucht. Abbildung 1 gibt die Ergebnisse für die eingesetzten Kaoline wieder.

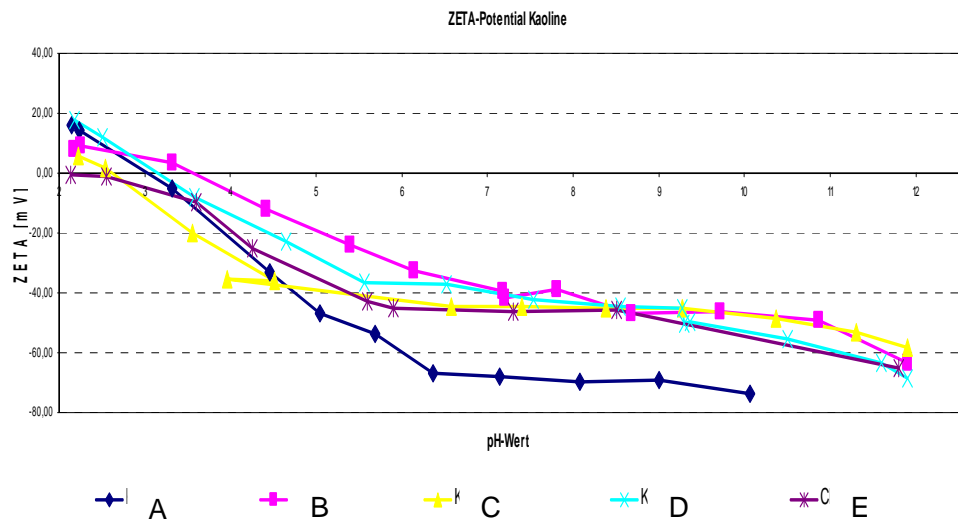


Abbildung 1: Zeta-Potential Kaolin Pigmente

Die folgende Tabelle 2 zeigt den ermittelten isoelektrischen Punkt für das jeweilige Pigment.

Tab2: IEP der Kaolin Pigmente

| Pigment | Isoelektrischer Punkt bei pH |
|---------|------------------------------|
| A       | 3,0                          |
| B       | 3,6                          |
| C       | 2,6                          |
| D       | 3,2                          |

Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen für die eingesetzten Calciumcarbonate.



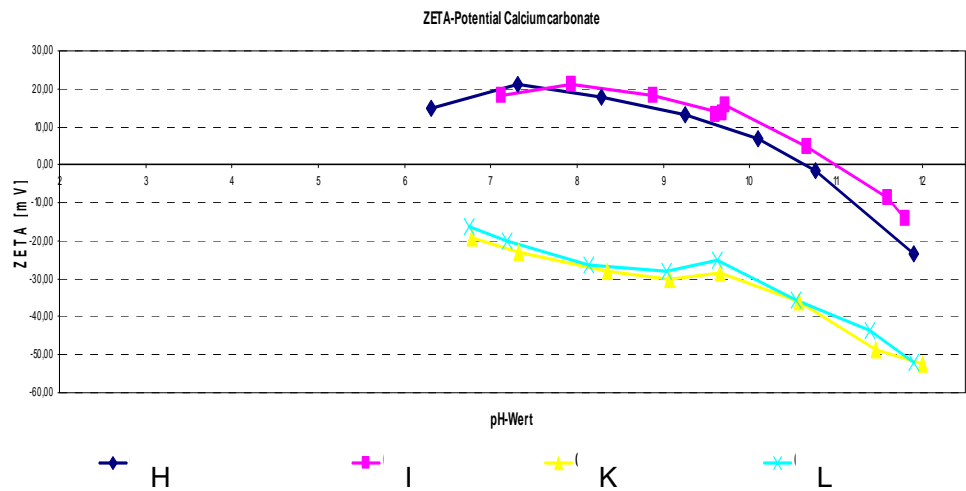


Abbildung 2: Zeta-Potential Calciumcarbonat Pigmente

Die Tabelle 3 zeigt den ermittelten isoelektrischen Punkt für die jeweiligen Calciumcarbonate.

Tab3:IEP der Calciumcarbonat Pigmente

| Pigment | Isoelektrischer Punkt bei pH |
|---------|------------------------------|
| H       | -                            |
| I       | 11,0                         |
| K       | 10,6                         |
| L       | -                            |

Die Ergebnisse für die eingesetzten Talkumpigmente werden in Abbildung 3 dargestellt. Tabelle 4 gibt den ermittelten isoelektrischen Punkt für das jeweilige Pigment wieder.

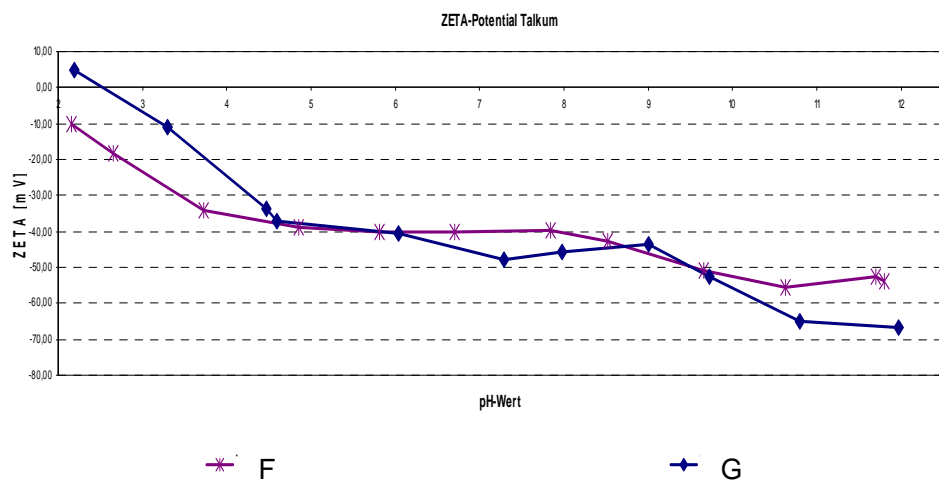


Abbildung 3: Zeta-Potential Talkum Pigmente

Tab4: IEP der Talkum Pigmente

| Pigment | Isoelektrischer Punkt bei pH |
|---------|------------------------------|
| G       | 2,5                          |
| F       | -                            |

**Titandioxid**

Um die Standardpigmente mit dem entsprechenden Titandioxid zu tragern wurden die Zeta-Potentiale der verschiedenen Titandioxide über einen entsprechenden pH-Bereich ermittelt (Abbildung 4).

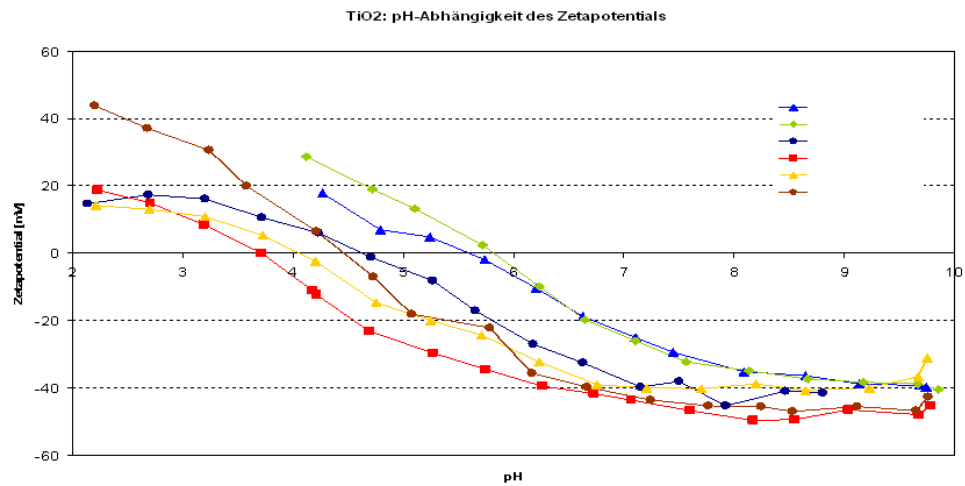


Abbildung 4: Zetapotential der Titandioxidpigmente

Die folgende Tabelle zeigt die aus den Untersuchungen hervorgehenden isoelektrischen Punkt der jeweiligen Pigmente.

Tab 5: IEP der Titandioxid Pigmente

| Pigment | Isoelektrischer Punkt bei pH |
|---------|------------------------------|
| A       | 5,6                          |
| B       | 5,8                          |
| C       | 4,7                          |
| D       | 3,7                          |
| E       | 4,5                          |
| F       | 2,7                          |
| G       | 3,9                          |

**Dargestellte stabile Hybrid-systeme**

Im Rahmen der Arbeiten zu der Hybridpigmentherstellung mittels Hetero-koagulation konnten aus den gezeigten Varianten insgesamt drei stabile Systeme Hergestellt werden.

System 1 wurde aus dem Kaolinpigment A und Titandioxid B Synthetisiert. Ab-

---

bildung 5 zeigt eine REM-Aufnahme des Hybridpigments.

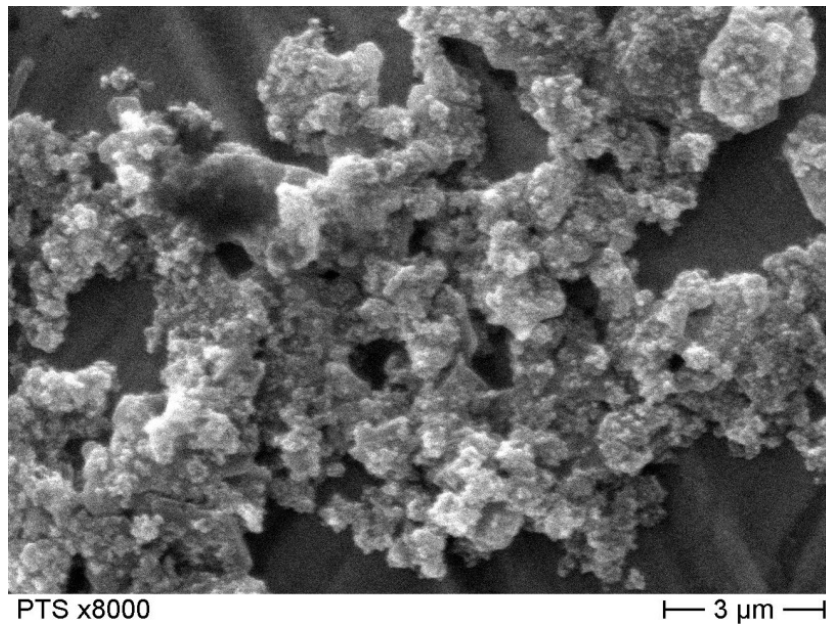


Abbildung 5: REM-Aufnahme von Hybridpigment 1 basierend auf Kaolin und Titandioxid

System 2 besteht aus dem Calciumcarbonat H in Kombination mit dem Titandioxid Pigment F. Die Abbildung 6 zeigt das Pigmentsystem bei einer 20000fachen Vergrößerung mittels REM.

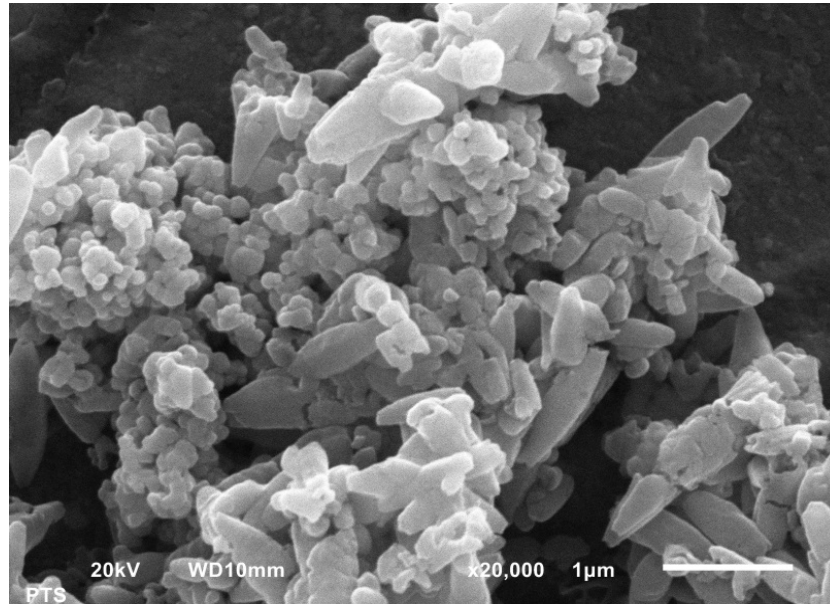


Abbildung 6: REM-Aufnahme von Hybridpigment 2 basierend auf Calciumcarbonat und Titandioxid

Das Hybridsystem 3 wurde aus dem Calciumcarbonat M und analog zum System 2 mit Titandioxid F synthetisiert. Abbildung 7 zeigt das Pigmentsystem bei einer 20000fachen Vergrößerung mittels REM-Aufnahme.

---

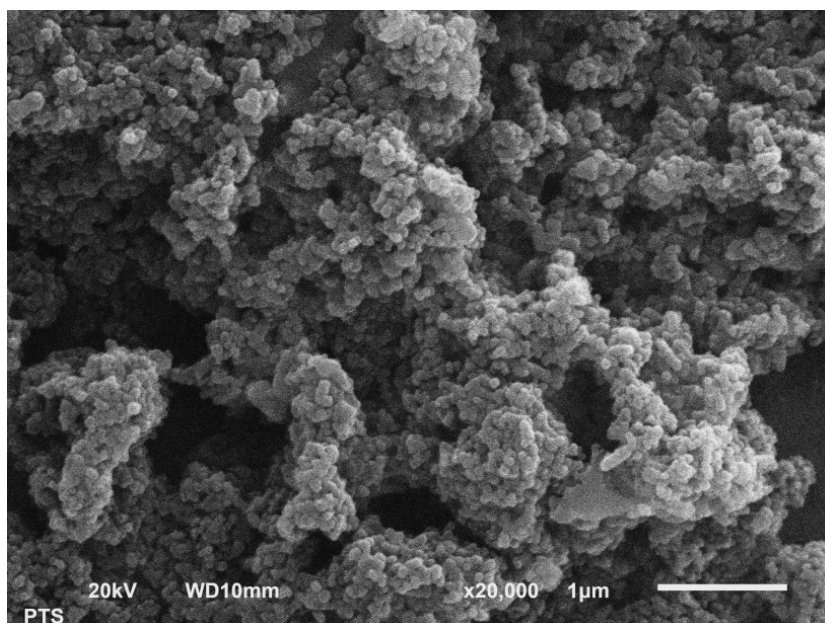


Abbildung 7: REM-Aufnahme von Hybridpigment 3, basierend auf Calciumcarbonat und Titandioxid

Die Pigmentsysteme konnten in den Verhältnissen 2/1 und 3/1 dargestellt werden. Eine höhere Belegung der Trägerpigmente wurde im Verhältnis 3/1 festgestellt. Tabelle 6 gibt die Synthesebedingungen und die gemessenen Zetapotentiale der hergestellten Hybridpigmente wieder.

Tab. 6: Hybridsysteme 1 bis 3

|                | Hybridsystem 1 | Hybridsystem 2 | Hybridsystem 3 |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Trägerpigment  | 75%            | 75%            | 75%            |
| Titanpigment   | 25%            | 25%            | 25%            |
| pH-Wert        | 5,5            | 9,1            | 8,7            |
| FG             | 20%            | 20%            | 20%            |
| Zeta-Potential | 10,2           | -7,3           | -1,6           |

**Wirtschaftlichkeit** Das durch die Hybridpigmente zu substituierende Titandioxid hat zur Zeit etwa einen Preis von ca. 3000€/t. Aufgrund der deutlich preiswerteren Pigmente Kaolin und Calciumcarbonat ergibt sich hier ein Einsparpotential. Bei einem Einsatz von ca. 75% Calciumcarbonat als Trägerpigment und 25% Titandioxid, lassen sich pro Tonne Substitution etwa 60% des Materialpreises einsparen. Bei einem Anteil von 5% Hybridpigment entspricht das etwa 3% Einsparungspotential zum herkömmlichen Titandioxid Pigmentpreis.

Dem gegenüber stehen die Kosten für die Herstellung des Hybridpigments, das zwar mit relativ einfachen Mittel im Labor hergestellt werden kann, jedoch noch einen technischen scale up durchlaufen muss.

#### Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass Titandioxid-Hybrid-Systeme auf Basis von Kaolin und Calciumcarbonat hergestellt werden können. Die Hybridpigmente wei-

---

sen ein Potential zur Kosteneinsparung auf dem Gebiet der Füllstoffe auf. Ob ein Einsatz der Hybridpigmente bei einem geschätzten materialeitigen Einsparungspotenzial von etwa 3% sinnvoll ist, ist im Einzelfall zu entscheiden.

---

## 4 Kapselung mittels Sprühtrocknung

### 4.1 Materialien

**Sol-Gel-Systeme** Der sogenannte Sol-Gel-Prozeß ist ein seit vielen Jahren bekanntes Verfahren, um funktionalisierte Partikel mit definierter Zusammensetzung im Nanometer-Bereich aufzubauen. Ausgangspunkt des Sol-Gel-Prozesses sind monomere Alkoxyverbindungen des Siliziums oder Metallen, die in Gegenwart von Wasser und einem Katalysator (Säure oder Base) hydrolysiert werden. Die dabei entstehenden Hydroxylverbindungen kondensieren untereinander unter Wasserabspaltung und Ausbildung von Sauerstoff-Brücken. Ein Zusammenwachsen der Teilchen zu einem zusammenhängenden Netzwerk findet zunächst nicht statt, da sich die Oxidpartikel durch gleichnamige Oberflächenladungen gegenseitig abstoßen.

Derartige Sole können über mehrere Wochen ohne äußere Veränderung stabil und lagerfähig sein. Wird das Lösungsmittel/Wasser Gemisch verdampft (z.B. beim Beschichtungsprozeß), so nähern sich die Partikel einander an und vernetzen untereinander unter Kondensation und Ausbildung von Sauerstoffbrücken. Ein weiteres Erhitzen auf  $T > 100^{\circ}\text{C}$  führt zum völligen Verdampfen des Lösungsmittel/Wasser Gemisches und somit zur stärkeren Quervernetzung des Polysiloxannetzwerks, wodurch schließlich hochvernetzte, kompakte, widerstandsfähige Schichten entstehen. Die Eigenschaften der Sol-Gel Lösungen und somit auch der daraus resultierenden Schichten sind durch Wahl der Ausgangsparameter der Sol Herstellung in einem sehr weiten Bereich variierbar. Zu diesen Parametern gehören Struktur und Konzentration der Silane, die Art des Lösungsmittels, die Wasserkonzentration, die Konzentration und die Art der Säure bzw. Base, die Reaktionstemperatur sowie das Sol Alter.

Neben den „klassischen“ Einkomponentensystemen ist es ebenfalls möglich, Zwei- und Mehrkomponentensysteme herzustellen, bei denen auch der organische Anteil zum Aufbau der Polymerstruktur beiträgt. Durch Einsatz derartiger Zweikomponentensysteme kann eine Vernetzung der Solpartikel (Schichtaushärtung) auch bei Temperaturen von  $T < 100^{\circ}\text{C}$  stattfinden.

---

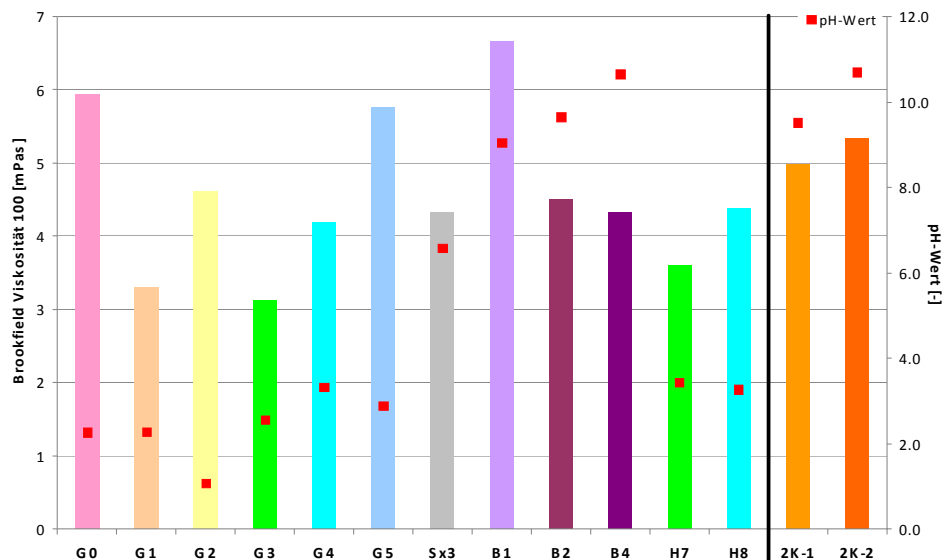
### Synthese von Sol-Gel-Systemen

Auf Basis der ausgewählten Rohstoffe wurden verschiedene Sol-Gel Materialien hergestellt. Dabei wurden neben unmodifizierten auch modifizierte Silane eingesetzt.

Um eine gute Anpassung an die Pigmente zu gewährleisten, wurden die Sol-Gel Materialien sowohl nach dem sauren als auch basischen Reaktionsmechanismus hergestellt. Neben den sogenannten 1K Formulierungen wurden auch 2K Formulierungen hergestellt.

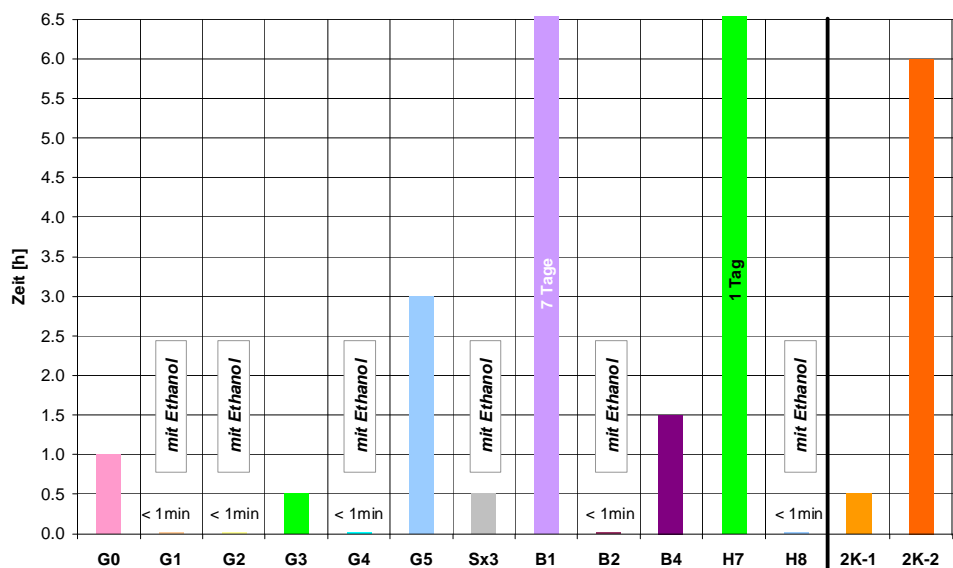
**Viskosität der Sol-Systeme**

Die Sol-Gel Materialien wurden auf ihre Viskosität und ihren pH-Wert untersucht. Für die Sprühtrocknung spielt u.a. die Viskosität der Sol-Systeme eine wichtige Rolle. In der folgenden Grafik ist die Brookfield Viskosität bei 100rpm sowie der pH-Wert der 1K Formulierungen dargestellt. Hinsichtlich der Viskosität unterscheiden sich die Sol-Gele nur geringfügig. Sie liegen im Bereich zwischen 2 - 5 mPas und sind somit für einen Sprühtrocknungsprozess gut geeignet.



**Herstellungsdauer der Sol-Gele**

Ein wichtiger Punkt – gerade im Hinblick auf die Herstellung der Produkte im größeren Maßstab – stellt die Herstellungsdauer der Sol-Gel Materialien dar, d.h. die Zeit, die das Sol-Gel Material braucht bis sich ein 1-Phasensystem gebildet hat. In der folgenden Grafik ist die Herstellungsdauer der Sol-Gel Materialien dargestellt.



Es zeigt sich, dass Sol-Gele mit Ethanol deutlich schneller ein 1-Phasensystem ausbilden als wässrige Sol-Gele. Einzige Ausnahme bildet Sx3, dies lässt sich allerdings darauf zurückführen, dass neben TEOS, Ethanol

---

**Einsatz oberflächenaktiver Substanzen im Sol-Gel System**

nol und Wasser kein Katalysator wie Salzsäure oder Natronlauge eingesetzt worden ist, um ein neutrales Sol-Gel herzustellen.

---

Zur Stabilisierung der Sol-Gel Materialien wurden Versuche mit oberflächenaktiven Substanzen durchgeführt. Dabei wurden ein ionisches und zwei nicht-ionische Tenside ausgewählt. Die nichtionischen Tenside zeigten im Gegensatz zu dem ionischen Tensid eine sehr gute Verträglichkeit mit dem Sol-Gel. Auf die Stabilität der Sol-Gele hatten die Tenside jedoch keinen nennenswerten Einfluss.

---

**Einsatz höherwertiger Alkohole**

Für die Versuche wurde Glycerin als Lösungsmittel ausgewählt. Wie zu erwarten war, weisen glycerinbasierte Systeme eine deutlich höhere Viskosität auf als die wasser- bzw. ethanolbasierten Systemen. Die Herstellungsdauer der Sol-Gel Materialien nimmt aufgrund des ausgewählten Lösungsmittels ebenfalls deutlich zu. Es ist davon auszugehen, dass bei größeren Einsatzmengen die Herstellungsdauer sich weiter erhöht. Aufgrund dieser Problematiken empfehlen sich die glycerinbasierten Sol-Gel Materialien daher nicht für die weiterführenden Versuche.

---

**Kostenanalyse des SiO<sub>2</sub>-System**

Bei der Produktion von Dekorpapieren wirkt sich der derzeitige Preis von ca. 3000 €/t TiO<sub>2</sub> auf die Kosten zur Herstellung deutlich negativ aus.

Hinsichtlich der Kosten eines reinen Sol-Gel-Systems kann man davon ausgehen, dass die entsprechend im Labormaßstab hergestellten Systeme in einer Kostenrechnung als unwirtschaftlich einzuschätzen wären. Dabei kommt man nach den entsprechenden Modifizierungen bzw. Synthesen auf einen Preis von ca. 25€ pro kg Feststoffgehalt. Dieser hohe Preis resultiert aus der kleinst Mengenabnahme für TEOS. Das System verbilligt sich mit dem Einsatz von TEOS im Bereich von mehreren Tonnen auf etwa 3 €/pro kg. Damit entspricht der kg Preis der SiO<sub>2</sub>-shell in etwa dem Preis des Titandioxid-cores. Hinzukommen die Kosten für den Beschichtungsprozess sowie entsprechende Investitionskosten für eine Sprühtrocknungsanlage.

---

## 4.2 Methoden

**Sprühtrockner**

In Abbildung 8 ist der apparative Aufbau und die Funktionsweise eines Sprühtrockners anhand des eingesetzten Mini Sprühtrockners B-291 der Firma Büchi Labortechnik AG dargestellt. Das Sprühgut wird über eine Peristaltikpumpe in die Sprühdüse befördert und mit Hilfe anliegender Pressluft in kleine Tröpfchen zerkleinert. Die Sprühdüse ist mit einer Kühlvorrichtung versehen, um störende externe Temperatureffekte zu vermeiden. Auf Grund des Kontaktes dieser Tröpfchen mit der über einen Aspirator angesaugten und einer Heizung erwärmten Luft, gelingt es, das Suspensionsmittel sehr schnell zu verdampfen und über Kühlfallen abzutrennen. Die Messgröße Inlet-Temperatur ist die Temperatur, die unmittelbar beim Eintritt der Tröpfchen in den Sprühzylinder gemessen wird. Sie lässt sich entsprechend den Erfordernissen verfolgen und wird über die Leistung der Heizung reguliert.

---

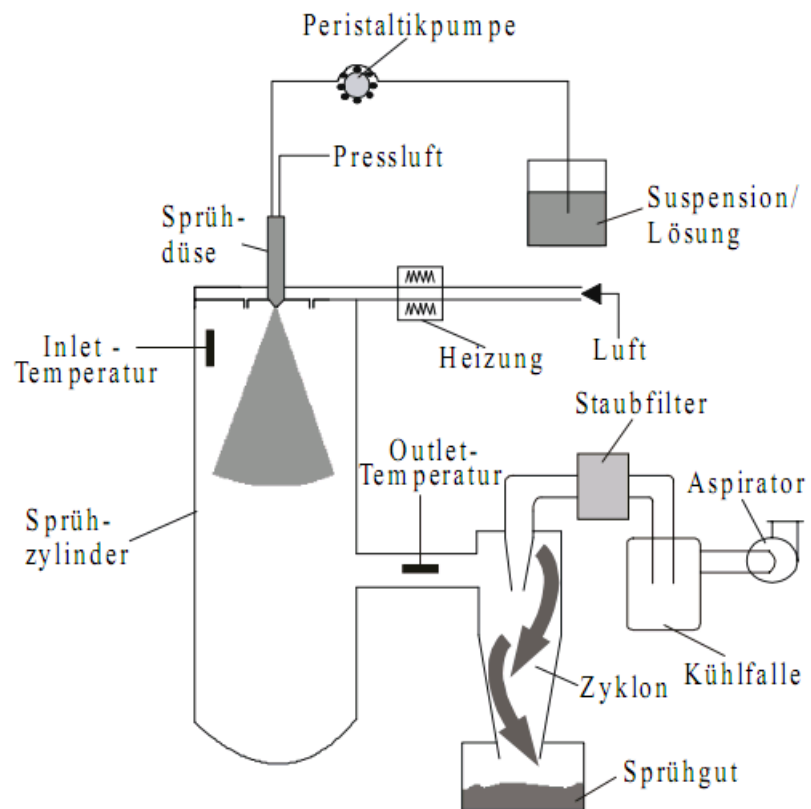


Abbildung 8: Apparativer Aufbau der Sprühtrocknung

#### 4.2.1 Sprühtrocknung

##### Erzeugung der Partikel

Zur Erzeugung der Partikel wird eine  $\text{TiO}_2$ -Pigment  $\text{SiO}_2$ -Suspension über eine Pumpe unter leichtem Druck in den Düsenkopf befördert, wobei die Kompressorluft für die Tropfenbildung sorgt. Der temperierbare äußere Luftstrom reißt dann die Tropfen ab. Das Dispergiermittel verdampft und die Tropfen trocknen. Die Primärpartikel innerhalb des Tropfens kollidieren mit den  $\text{SiO}_2$ -Partikeln und es entstehen modifizierte Titandioxidpartikel. Diese wandern von dem Sprühzylinder in den Zyklon, der für die Trennung von unterschiedlich großen Produktpartikeln verantwortlich ist. Kleine Partikel werden abgeführt, während größere Partikel aufgrund ihrer Masse den Auffangbehälter erreichen.

#### 4.3 Ergebnisse Verkapselung mittel Sprühtrocknung

##### Morphologie der Partikel

Als oberste Priorität sollten die erhaltenen Partikel möglichst sphärisch geformt sein und eine geschlossene  $\text{SiO}_2$ -Schicht aufweisen. Dies erwies sich bei den eingesetzten Systemen als äußerst schwierig, da alle untersuchten Systeme zu Bruchstücken führten.



---

|   |  |
|---|--|
| <b>Deformationen bei der Herstellung</b>                    | <p>Die am Düsenkopf entstehenden Tropfen der Suspension werden vom Trockenstrom in den Sprühzylinder befördert. Die Trocknungsgeschwindigkeit hängt von der Temperatur und dem Dispergiermittel ab, doch der Prozess erfolgt immer von außen nach innen. Während des ersten schnellen Trocknungsprozesses schrumpfen die Primärtropfen bis zu dem Punkt zusammen, an dem sich eine äußere Hülle aus sich berührenden und kondensierenden <math>\text{SiO}_2</math>-Partikeln bildet. In diesem Zustand befindet sich noch Dispergiermittel im Inneren des Gebildes und es treten mehrere Möglichkeiten auf, wie die Trocknung vollständig ablaufen kann. Die ab diesem Zeitpunkt entscheidenden Kriterien sind die Porosität und Festigkeit der Hülle, sowie die Konzentration der Primärpartikel im Inneren. Im Gegensatz zum ersten Trocknungsschritt ist die nun diffusionskontrollierte Trocknung stark verlangsamt. Im Falle einer nahezu unporösen Hülle, die zudem sehr mechanisch stabil ist, wird das Dispergiermittel nicht die Hülle rechtzeitig durchdringen und den Tropfen verlassen können. Es kommt zum Sieden des Dispergiermittels und die Teilchen zerplatzen zu unregelmäßigen Bruchstücken.</p> |
| <b>Reduzierung der Trocknungsgeschwindigkeit</b>            | <p>Um der Deformation der Bruchstückbildung entgegen zu wirken, wurden verschiedene Variationen beim Prozess vorgenommen.</p> <p>Die Trocknungsgeschwindigkeit spielt bei dem zerplatzen der Partikel eine Schlüsselrolle. Es wurde versucht, durch herabsetzen der Temperatur und auch der Fließgeschwindigkeit, die Trocknungsgeschwindigkeit zu reduzieren um die aufgetretene Deformation zu beseitigen.</p> <p>Die Versuche waren nicht erfolgreich, da die aufgetretenen Deformationen weiterhin bestehen.</p>   |
| <b>Alterung der <math>\text{SiO}_2</math>-Systeme</b>       | <p>Ein weiterer Lösungsversuch bestand darin die eingesetzten <math>\text{SiO}_2</math>-Systeme einer künstlichen Alterung zu unterziehen. Bei dieser Prozedur verändern sich die <math>\text{SiO}_2</math>-Partikel innerhalb des Sol-Systems. Es kommt zu Wachstumsprozessen und Ladungsänderungen an den Nanopartikularensystem. Hierdurch sollte die Porengröße der Shell erhöht werden und so einem Brechen der Hülle vorbeugen. Die Sol-Systeme wurden für mehrere Stunden bei <math>75^\circ\text{C}</math> gelagert um ein entsprechendes Partikelwachstum und die Aggregation von Solteilchen zu Sekundärpartikeln zu implizieren.</p> <p>Ein unterdrücken der aufgetretenen Probleme lies sich jedoch auch mit diesem Lösungsansatz nicht beobachten. Die Deformation konnte nicht behoben werden.</p>   |
| <b>Variation des Feststoffgehalts der Sole und pH-Werte</b> | <p>Im Rahmen der Arbeiten wurden Sole mit unterschiedlichen <math>\text{SiO}_2</math>-Feststoffgehalten eingesetzt. Tabelle 7 gibt einen Überblick zur Zusammensetzung.</p> <p>Tab. 7: pH-Werte und Feststoffgehalte der Sol-Systeme</p>   |

---

| Bezeichnung | Formulierung   | pH   | FG [%] |
|-------------|--|------|--------|
| G0          | 40,0g TEOS<br>30,0g VE-Wasser<br>30,0g 0,01n HCl                           | 2,2  | 12,6   |
| G1          | 18,5g TEOS<br>77,8g Ethanol<br>3,7g 0,01n HCl                              | 3,1  | 6,3    |
| G2          | 56,0g TEOS<br>35,0g Ethanol<br>9,0g 0,01n HCl                              | 2,1  | 21,2   |
| G3          | 10,0g TEOS<br>60,0g VE-Wasser<br>30,0g 0,01n HCl                           | 2,2  | 2,8    |
| G4          | 12,9g TEOS<br>12,9g MTES<br>10,0g GLYEO<br>57,1g Ethanol<br>7,1g 0,01n HCl | 2,3  | 15,5   |
| G5          | 56,0g TEOS<br>35,0g Wasser<br>9,0g 0,01n HCl                               | 2,9  | 17,4   |
| Sx3         | 15,0g TEOS<br>60,0g Ethanol<br>30,0g VE-Wasser                             | 6,6  | 0,2    |
| B1          | 40,0g TEOS<br>60,0g VE-Wasser<br>3,0g Triethanolamin                       | 9,1  | 13,4   |
| B2          | 14,3g TEOS<br>57,1g Ethanol<br>28,6g 0,005m NaOH                           | 9,7  | 0,3    |
| B4          | 14,3g TEOS<br>57,1g VE-Wasser<br>28,6g 0,25% Ammoniaklösung                | 10,7 | 3,6    |

Trotz der hohen Anzahl der Varianten bezüglich der eingesetzten Feststoffgehalte und pH-Wert Einstellungen konnten die Defekte nicht beseitigt werden.

#### Fazit

Im Rahmen der Arbeiten konnten die Deformation der Partikel trotz verschiedener Lösungsansätze und deren Kombination nicht behoben werden. Aus diesem Grunde konnten keine echten core-shell Partikel in definierten Größen synthetisiert werden.

#### 4.4 Wirtschaftlichkeit des Prozesses

**Wirtschaftlichkeit** Wie oben dargestellt wurde konnten im Rahmen dieser Entwicklungsarbeit keine einsetzbaren Pigmentsysteme auf Basis der eingesetzten Technologie und Materialien mittels Sprühtrocknung erzeugt werden. Die Wirtschaftlichkeit bezüglich der eingesetzten Materialien lässt sich wie oben dargestellt berechnen. Die Wirtschaftlichkeit eines Herstellungsprozess lässt sich auf Basis der bisherigen Ergebnisse nicht beschreiben, da ein Investitionsumfang in andere Anlagen für eine Umsetzung nötig scheinen.

---

## 5 Wirtschaftliche Bedeutung

**Zielgruppe** Als Zielmärkte kommen prinzipiell diejenigen Märkte in Betracht, welche der Zeit mit dem Einsatz von Titandioxid als Füllstoff wirtschaftlich tätig sind, sowie die Zulieferindustrie, die diese Pigmente vertreibt. Dekorpapiere besitzen einen hohen Anteil an Titandioxid, um die erforderliche Opazität und den Weißgrad zur Erzielung des optischen Erscheinungsbildes im Dekor zu erreichen. Hierzu sind Füllstoffgehalte an Titandioxid bis 40 % notwendig.

Im Gegensatz zu den meisten anderen Papierarten ist beim Dekor- und Vor-impregnatpapier nicht der Zellstoff der größte Kostenfaktor, sondern das Titandioxid. Mit einem Marktpreis von etwa 3.000 €/t und einem Anteil von bis 40 % im Papier übersteigt der Kostenanteil des Titandioxids den des Zellstoffs. Die möglichst vollständige Retention und der gleichmäßige Einbau des TiO<sub>2</sub> in die Papierstruktur sind die Voraussetzungen für die Erzielung bester optischer Eigenschaften des fertigen Papiers und damit, insbesondere auch aus wirtschaftlichen Gründen, das momentane Hauptziel in der Dekorpapierherzeugung.

---

**Verwertung des FuE-Ergebnisses**

Der technische und wirtschaftliche Nutzen ergibt sich durch:

- Einsparungen im Entwicklungsaufwand neuer Pigmentsysteme auf Basis von Heterokoagulation (Zulieferer)
- Mehrerlöse durch bessere Vermarktung und neue Absatzmärkte (Zulieferer)
- Vermeidung erhöhter Kosten aufgrund von Einsparungen an Titandioxid (Papierhersteller)

---

**Anwendungsbe-  
reiche**

Im Bereich der Pigmente ist zu beobachten, dass neben den herkömmlichen Sortimenten zunehmend neuartige Pigmenttypen verfügbar sind. Neuartige Verfahren erlauben die Herstellung von modifizierten Pigmenten mit verbesserten Eigenschaften, welche sich wiederum gut in hochgefüllten Spezialpapieren anreichern lassen.

Fazit: Die Entwicklung neuer Pigmente bzw. die Modifizierung herkömmlicher Pigmente erweitert die Möglichkeiten, den Kostendruck im Bereich der hochgefüllte Papiere zu minimieren.

---

### **Ansprechpartner für weitere Informationen:**

Dipl.-Ing. Dirk Fiedler  
Tel. 03529 / 551-669  
[dirk.fiedler@ptspaper.de](mailto:dirk.fiedler@ptspaper.de)

Papiertechnische Stiftung PTS  
Pirnaer Straße 37  
01809 Heidenau  
Tel. 03529 / 551-60  
Fax 03529 / 551-899

e-Mail: [info@ptspaper.de](mailto:info@ptspaper.de)  
[www.ptspaper.de](http://www.ptspaper.de)

## Literatur

- 1 GÖTTSCHING L. u. C. KATZ Papierlexikon Deutscher Betriebswirte-Verlag, Gernsbach 1999
- 2 GULLICHSEN J. u. H. PAULAPURO (Herausg.) Papermaking Science and Technology, Book 18: Paper and Bord Grades, S. 108 - 111 Published in cooperation with the Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI; Finnland 2000
- 3 BRAZIER K. A. Saturating kraft requirements for decorative and industrial laminates Tappi Journal 76, 03 – 206 (1993), Nr. 3
- 4 ARNOLD H., REINHARDT B. u. R. WALLIS Herstellung einseitig impräniertes Druckpapiere mittels Filmpresse Wochenblatt für Papierfabrikation 128, 350 – 355 (2000), Nr. 6
- 5 Römpp Chemie Lexikon, 10. A: 6 Bde. von Hermann Römpp, Jürgen Falbe, und Manfred Regitz ( 1996)
- 6 HANS KITTEL und WALTER KRAUß Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen (1998)
- 7 ERICH KRAMER Kunststoff-Additive (Ausgabe 4, 2010)