# Verbesserung der Wirkung von Barrierebeschichtungen gegenüber unerwünschten Inhaltsstoffen durch den effektiven Einsatz von anorganischen Pigmenten und geeigneten Bindemitteln

# Improving the performance of barrier coatings against low molecular organic trace components by the effective use of inorganic pigments and suitable binders

M. Kleebauer, A. Harling, Papiertechnische Stiftung Heidenau
By M. Kleebauer, A. Harling, Papiertechnische Stiftung Heidenau

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines Konzepts für die Verbesserung von Barrierebeschichtungen gegenüber unerwünschten Inhaltsstoffen aus Altpapieren hinsichtlich Wirkung und Kosteneffizienz durch eine möglichst optimale Kombination von anorganischen Pigmenten und polymeren Beschichtungsmitteln. Die im Rahmen des Projektes untersuchten unerwünschten Inhaltsstoffe waren Mineralölkohlenwasserstoffe (MOSH, MOAH), Phthalate (DEHP, DBP, DiBP) und Benzophenon.
Beginnend mit 11 verschiedenen Barrieremitteln und 14 unterschiedlichen Pigmenten wurden Beschichtungs- und Formulierungsversuche im Labor durchgeführt und die erzeugten Muster bewertet. Zur besseren Beurteilung der Barrierewirkung im Kurz- und Langzeitkontakt wurden parallel dazu auf Basis einer Tenax®-Migration neue Testmethoden entwickelt und validiert. Zu den Barrieremitteln mit guten bis sehr guten Eigenschaften zählten Polyvinylalkohol, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und Cellulosederivate (Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose).
Es konnte gezeigt werden, dass sich durch Zusatz von plättchenförmigen Pigmenten zu Barrieremitteln die Sperrwirkung gegenüber den oben genannten unerwünschten Stoffen erhöhen lässt. Dabei wurde in günstigen Fällen die Migration um Faktoren von 2–6 reduziert. Die Verringerung der Migration war tendenziell etwas größer ist als jene, die durch gängige theoretische Modelle zum Tortuositätseffekt (Abb. 1) vorhergesagt werden. Die Unter-

The aim of the project was to develop a concept of how to improve the effect and cost efficiency of barrier coatings against unwanted ingredients of paper for recycling (PfR) by optimally combining inorganic pigments with polymer coatings. The unwanted PfR ingredients concerned were petroleum-derived hydrocarbons (MOSH, MOAH), phthalates (DEHP, DBP, DiBP) and benzophenone.
Starting with 11 different barrier substances and 14 different pigments, coating trials and formulation tests were conducted in the laboratory. The samples produced were evaluated, and new test methods were developed and validated to better assess the barrier effects after long- and short-time exposure by means of Tenax® migration. Polyvinyl alcohol, ethylene vinyl acetate copolymers and cellulose derivatives (hydroxyethyl cellulose and hydroxypropyl methylcellulose) were identified as barrier substances with good or very good effects.
It could be demonstrated that the barrier effect of these substances against the above-mentioned unwanted ingredients can be increased by adding flaky pigments. At best, the migration of unwanted PfR ingredients was reduced by factors ranging from 2-6. As a broad tendency, however, the migration was somewhat greater than predicted by common theoretical tortuosity models (Fig. 1). The differences could be caused by simplified model assumptions or small adsorption effects of the pigments.

schiede könnten auf vereinfachenden Annahmen der Modelle oder aber auf geringen Adsorptionseffekten der Pigmente beruhen.

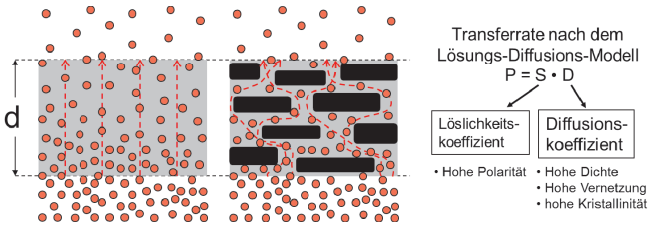


Abb. 1: Schematische Darstellung der Permeation von gasförmigen Stoffen nach dem Lösungsdiffusionsmodell durch eine reine Polymerschicht (rechts) und durch eine Polymerschicht mit undurchlässigen, plättchenförmigen Pigmenten (links).

Die besten Ergebnisse konnten mit Kaolin-Pigmenten und einem sehr feinkörnigen Glimmer in Kombination mit Cellulosederivaten (Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose) erzielt werden. Die Ausrichtung der Pigmente war insbesondere bei Kaolinen aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen gut ersichtlich (Abb. 2).
Eine hohe Glätte des zu beschichtenden Substrats und ein nicht allzu schnelles Wegschlagen des Wassers waren für die gewünschte parallele Ausrichtung der Pigmente von Vorteil. Die Ergebnisse der Laborversuche konnten abschließend anhand von Pilotversuchen im technischen Maßstab am System Hydroxyethylcellulose / Kaolin weitgehend verifiziert werden.
Durch Abstimmung von Art, Eigenschaft und Menge des Pigments sowie von Polarität und freiem Volumen des polymeren Beschichtungsmittels unter Nutzung des Tortuositätseffektes kann die Sperrwirkung von pigmenthaltigen Beschichtungen erhöht werden. Die optimalen Bedingungen müssen allerdings individuell ermittelt werden. Auf diese Weise lässt sich eine erhebliche Kosteneinsparung von bis zu 50 % erzielen.
Das Forschungsvorhaben IGF 18656 BG der AiF-Forschungsvereinigung PTS wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Papiertechnische Stiftung Heidenau
D-01809 Heidenau, www.ptspaper.de

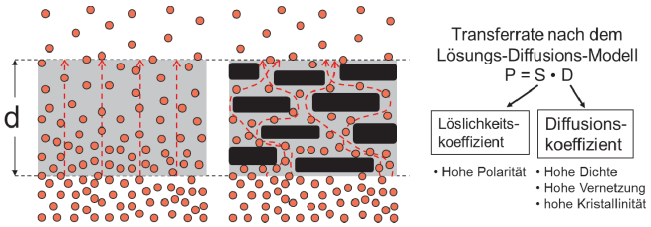


Fig. 1: Schematic representation of the permeation of gaseous compounds through a pure polymer layer with (right) and without (left) addition of impermeable, flaky pigments following the solution-diffusion model.

The best results were achieved with kaolin pigments and a very fine-grained mica combined with cellulose derivatives (hydroxyethyl cellulose and hydroxypropyl methylcellulose). The pigment orientation of especially kaolin is clearly visible in scanning electron microscopy images (Fig. 2).

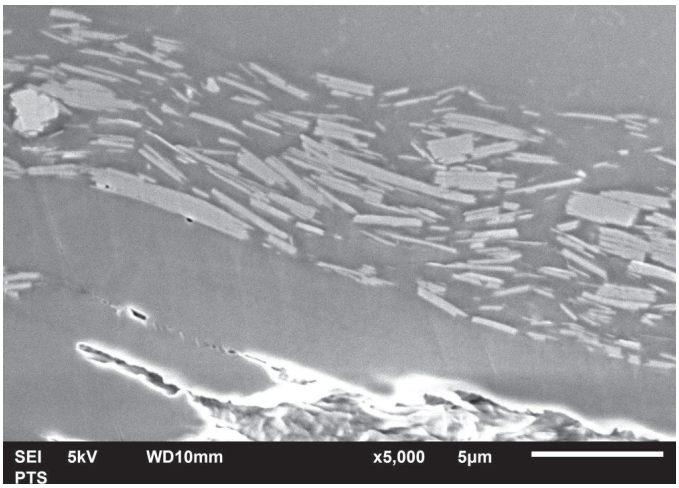


Abb. 2: REM-Aufnahme vom Querschnitt eines beschichteten Muster bei 5000-facher Vergrößerung (80% Hydroxyethylcellulose, 20% plättchenförmiges Pigment Kaolin), 15 g/m² auf Kraftpapier)

Fig. 2: Image of the cross section of a coated sample (80% hydroxyethyl cellulose, 20% flaky kaolin pigment, 15 g/m² on craft paper) taken by scanning electron microscopy (SEM) at a magnification factor of 5000.

To achieve the desired parallel orientation of the pigments, it is advisable to use substrates with high smoothness and relatively slow water absorption. The laboratory results could be largely verified by pilot trials performed with a hydroxyethyl cellulose/kaolin system.
Barrier properties of polymer coatings can be enhanced by adjusting the type, properties and amount of pigment as well as the polarity and free volume of polymer coating using the tortuosity effect. In practice, the optimal conditions must be determined individually. In this way, it could be shown that the approach leads to considerable cost savings of up to 50 %.
The research project IGF 18656 BG of the research association PTS was funded within the programme of promoting «pre-competitive joint research (IGF)» by the German Federal Ministry for Economic Affairs and Energy following a resolution of the German Bundestag.

Papiertechnische Stiftung Heidenau
D-01809 Heidenau, www.ptspaper.de