

M. Kleebauer, I. Greiffenberg, F. Welle, Z. Scheuerer

Beschichtungen auf Basis von Stärke zur Optimierung und modellhaften Erfassung der Aromabarriere von Verpackungspapieren.

Juni 2023

Papiertechnische Stiftung (PTS)
Pirnaer Str. 37
01809 Heidenau
www.ptspaper.de

Download-Information:
Diese Studie steht auf der Homepage der PTS zum Download bereit:
www.ptspaper.de/forschungsdatenbank

Ansprechpartner:

Ina Greiffenberg
Telefon: 03529 551-715
E-Mail: ina.greiffenberg@ptspaper.de

Dr. Frank Welle
Telefon: 08161 491 724
E-Mail: frank.welle@ivv.fraunhofer.de

Papiertechnische Stiftung (PTS)
Pirnaer Str. 37
01809 Heidenau

Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung (IVV)
Giggenhauser Straße 35
85354 Freising

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

Das Forschungsvorhaben IGF 21394 BG der AiF-Forschungsvereinigungen PTS wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Industrielle
Gemeinschaftsforschung

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen der Papierhersteller, Papierverarbeiter sowie Zulieferindustrie für ihre Unterstützung.

1	Einleitung.....	4
2	Stand der Forschung und Entwicklung.....	5
2.1	Verpackungspapiere mit Aromabarriere.....	5
2.2	Anwendungseigenschaften und Aromabarriere von Stärkebeschichtungen.....	6
2.3	Geplante Optimierung der Eigenschaften.....	6
2.4	Permutationsmodell für Aromastoffe.....	8
3	Lösungsweg zum Erreichen der Ziele.....	10
3.1	Konzept des Forschungsvorhabens.....	10
3.2	Arbeitshypothesen.....	10
4	Durchgeführte Arbeiten.....	11
4.1	Auswahl und Beschaffung eingesetzter Stärken und Substrate.....	11
4.2	Auswahl der Aromakomponenten.....	12
4.3	Grundrezepturen für Aromabarriere.....	13
4.4	Beschichtungsversuche.....	13
4.5	Flexibilisierung der Grundrezepturen.....	14
4.6	Zusatz plättchenförmiger Pigmente.....	14
4.7	Beurteilung der Beschichtungsversuche mittels Pinhole-Tests.....	14
4.8	Prüfung der Fettdichtigkeit.....	15
4.9	Verarbeitungseigenschaften.....	15
4.9.1	Falztest.....	15
4.9.2	Verklebbarkeit.....	16
5	Ergebnisse.....	17
5.1	Charakterisierung der Aromakomponenten.....	17
5.2	Grundrezepturen.....	19
5.2.1	Bestimmung der Aromapermeation.....	20
5.2.2	Sauerstoff-, Wasserdampf- und Fettbarriere.....	22
5.3	Zusatz von Salzen.....	23
5.3.1	Bestimmung der Aromapermeation.....	25
5.3.2	Sauerstoff-, Wasserdampf- und Fettbarriere.....	32
5.4	Zusatz von Pigmenten.....	34
5.4.1	Bestimmung der Aromapermeation.....	36
5.4.2	Sauerstoff- und Fettbarriere.....	40
5.5	Mineralölbarriere.....	42
5.6	Verarbeitungseigenschaften.....	46
5.6.1	Falztest.....	46
5.6.2	Verklebbarkeit.....	49

5.7	Ökologische Aspekte	49
6	Zusammenfassung	51
6.1	Arbeitshypothesen	51
6.2	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	53
7	Literaturverzeichnis.....	55
8	Abbildungsverzeichnis	58
9	Tabellenverzeichnis	59

1 Einleitung

Das geplante Forschungsprojekt im Bereich beschichteter Papiere für flexible Verpackung verfolgte parallel zwei Ziele.

Ziel 1 des Projektes war die Formulierung und Optimierung von wasserbasierten Beschichtungen auf der Basis von Stärke, die als Sperrschicht für Aromastoffe bei flexiblen Verpackungen wirken sollen. Ergänzend dazu erfolgten Verbesserungen in den anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere eine stärkere Dehnbarkeit der Beschichtungen bei Falzvorgängen. Dazu wurde ein neuer Ansatz verfolgt, der aus dem Bereich der thermoplastischen Stärken stammt und auf dem Zusatz geringer Mengen an Elektrolyten beruht.

Ziel 2 des Projektes war die Ableitung und Verifizierung eines Permeationsmodells für die gesamte Variationsbreite an Aromastoffen am Beispiel wasserbasierter, stärkehaltiger Beschichtungen auf Papier. Damit verbunden ist für diesen Fall eine Überprüfung der Wechselbeziehung zwischen Sauerstoff-, Mineralöl- und Aromastoffbarriere. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sollen für bessere Prognosen der Aromastoffbarriere aus Daten der Sauerstoff- und Mineralölbarriere genutzt werden.

2 Stand der Forschung und Entwicklung

2.1 Verpackungspapiere mit Aromabarriere

Im Bereich der Barrierebeschichtungen für Papierverpackungen gibt es mittlerweile vielfältige Aktivitäten von Unternehmen der Papier- und Verpackungsbranche [1], die sich meist jedoch mit Sperrwirkung für Wasser, Wasserdampf, Fett, Öl und Sauerstoff beschäftigen. Sehr wenige Entwicklungen beschäftigen sich gezielt mit Aromabarriere, obwohl diese für eine Reihe von Packgütern hohe Bedeutung hat. Bevorzugt werden dann meist Extrusionsbeschichtungen aus synthetischen Polymeren. Wässrig aufgetragene Beschichtungen auf Basis von Biopolymeren finden sich nur extrem selten. Die im Rahmen einer Recherche ermittelten Produkte und Literaturstellen spiegeln diese Aussagen wider:

- Papierbasierte Aromaverpackungen werden von der Mondi Group mit dem Namen Aroprotex hergestellt. Es ist ein siegelbarer Papierverbund mit einer synthetischen Polymerbeschichtung [2].
- Die Mitsubishi HiTec Paper Europe GmbH hat unter der Bezeichnung Barricote Papiere für flexible Verpackungen mit verschiedenen Barrierefunktionen (u.a. Aromabarriere) eingeführt [3]. Es werden jedoch keine näheren Aussagen zur Zusammensetzung der Beschichtung gemacht.
- Unter dem Namen LEIPAbARRIER und LEIPAbARRIER plus [4] bietet die LEIPA Group co-extrusionsbeschichtete Papiere (PE/EVOH) für flexible Verpackungen an, die u. a. über eine sehr gute Aromabarriere verfügen sollen.
- Die Firma Kuraray hat mit dem Produkt EVAL (Ethylen-Vinylalkohol) ein synthetisches Polymer mit guter Aroma- und Sauerstoffbarriere geschaffen [5].
- Weizenprotein und Xylan fallen bei der Produktion von Weizenstärke und Haferflocken an [6]. Die schwedische Firma Seelution hat Xylan-basierte Beschichtungen entwickelt und deren Eignung als Aromabarriere festgestellt [7].

Im Bereich der Forschung und Entwicklung sind in einigen wenigen Fällen beschichtete Papiere hinsichtlich Aromadurchlässigkeit untersucht worden. Nachfolgend sind einige Studien aufgeführt, welche Beschichtungen aus nachwachsenden Rohstoffen zum Inhalt hatten und nicht nur zu qualitativen sondern auch zu quantitativen Ergebnissen geführt haben:

Chalier et al [8] untersuchte die Permeation von Carvacrol in Zusammenhang mit Schichten aus Soja-Protein. Die Autoren bestimmten Diffusionskoeffizienten von Carvacrol im untersuchten Soja-Protein und ermittelten Durchbruchzeiten. Weiterhin wurde die Permeation von 1-octen-3-ol durch Gluten-Filme und von d-Limonen durch Molkenprotein-Filme bestimmt.

Auras et al [9] bestimmte den Diffusionskoeffizienten und die Durchbruchzeiten von Ethylacetat und Limonen in PLA. Beide Permeanten verhielten sich stark unterschiedlich. Der Diffusionskoeffizient von Ethylacetat in PLA wurde auch von Colomines et al bestimmt [10]. Anhand der Arbeiten wird deutlich, dass die Molekülgröße einen starken Einfluss auf die Barriereigenschaften hat. Kleine Moleküle wie Ethylacetat zeigen höhere Diffusion, während größere Moleküle wie Limonen bereits längere Durchbruchzeiten aufweisen.

Franz [11] bestimmte die Permeationsraten von neun verschiedenen Folien mit Schichtdicken zwischen 44 µm und 63 µm. Bei den Folien handelte es sich um Monofolien aus HDPE, BOPP, Polycaprolacton, Zelluloseacetat und Polyhydroxybutyrat sowie verschiedenen beschichtete BOPP Folien (z. B. Acrylat, PVDC). Bei den Aromasubstanzen handelte es sich um Isoamylacetat, Limonen, cis-Hexenol, Linalylacetat, Menthol, Citronellol und Diphenyloxid. Die Ergebnisse von Franz zeigen, dass Biopolymere durchaus Barriereigenschaften gegenüber Aromastoffen aufweisen können, welche in einem ähnlichen Bereich liegen wie für Acrylat bzw. PVDC beschichtete Folien. Die Arbeit zeigt jedoch auch, dass die Barrieren für die drei untersuchten Biopolymere sehr unterschiedlich sind.

2.2 Anwendungseigenschaften und Aromabarriere von Stärkebeschichtungen

Stärkefilme zeigen eine gute Barrierewirkung gegenüber unpolaren Verbindungen, wie z. B. Mineralölkohlenwasserstoffe [12]. Auch von Barrierewirkungen gegenüber Aromastoffen wurde bereits berichtet [13]. Nachteilig in der praktischen Anwendung für flexible Verpackungen sind vor allem zwei Eigenschaften:

- Aufgrund ihrer starken Wechselwirkung mit Wassermolekülen können Stärkelösungen schon in relativ geringen Konzentrationen sehr hohe Viskositäten aufbauen. Die verdickende Wirkung limitiert die Feststoffgehalte beim Auftragen in den Streich- und Beschichtungsaggregaten. Je stärker allerdings die Stärke abgebaut und/oder nachträglich modifiziert wird, umso höhere Feststoffgehalte können beim Auftragen realisiert werden. Auf diese Weise können in günstigen Fällen Feststoffgehalte von 35–40 % realisiert werden (siehe z. B. [14]).
- Stärkefilme sind im Allgemeinen relativ spröde und unflexibel. Sie brechen daher leicht beim Falzen und Rillen. Bei wässrigen Barrierebeschichtungen sorgt ein hoher Gehalt an Amylose für flexiblere Filme. Weitere Flexibilisierungen sind durch teilweises Substituieren von OH-Gruppen möglich. So führt eine Hydroxypropylierung amylosereicher Stärken neben einer besseren Filmbildung zu einer weiteren Flexibilisierung [15]. Erfahrungsgemäß sind aber all diese Maßnahmen noch nicht ausreichend, um Brüche an Rillnähten und Falzungen vollständig zu verhindern.

Im Rahmen des Projektes wurden diese Nachteile durch gezielte Auswahl der Stärken und durch Zusätze an Additiven überwunden. Dabei kamen auch Stärken zum Einsatz, die von den Stärkeherstellern im projektbegleitenden Ausschuss gezielt für diese Zwecke optimiert und modifiziert wurden.

2.3 Geplante Optimierung der Eigenschaften

Die geplanten Optimierungen sollen sich auf zwei Eigenschaften erstrecken und zwar: Flexibilisierung der Beschichtung und Barrierewirkung gegenüber Aromastoffen. Die dabei angewendeten Konzepte sollen im Folgenden kurz beschrieben werden:

Die bisherigen Erfahrungen der Forschungsstelle 1 zeigen, dass die Zugabe von niedermolekularen Weichmachern in kleiner Konzentration (< 10 pph) für eine ausreichende Flexibilisierung nicht ausreichend ist [16]. Höhermolekulare Verbindungen wie Polyvinylalkohole sind dafür besser geeignet, doch die entsprechenden Filme weisen noch immer Brüche beim Falzen und Rillen auf. In den letzten Jahren konnten im Bereich thermoplastischer Stärken die Dehnbarkeit von Filmen durch Zusätze von Polyvinylalkoholen und Salzen verbessert werden [17]. Jiang et al. [18] berichtet, dass durch den Zusatz von Calciumchlorid die Dehnbarkeit von Stärke-PVOH-Filmen deutlich verbessert werden konnte. Der Effekt wird mit einer Störung der teilkristallinen Bereiche in Stärke-PVOH-Filmen erklärt. Zudem sorgt Calciumchlorid für einen höheren Wasseranteil in den Filmen. Vorversuche an der PTS (siehe unten) haben ergeben, dass auch im Falle von wässrig auf Papier aufgetragenen Stärke-PVOH-Filmen durch Zusatz von Calciumchlorid weniger Pinholes beim Falzen entstehen und die Beschichtung flexibler ist. Das weitere Potenzial dieses Ansatzes zur Flexibilisierung von Stärke soll im Rahmen des Projekts näher untersucht und in praktisch anwendbare Formulierungen überführt werden.

Tabelle 1: Ergebnisse der Vorversuche zu Flexibilisierung mittels PVOH und CaCl₂

Kaltwasserlösliche, anionische Kartoffelstärke (KS)	KS + 10 pph PVOH (Poval 6-98)	KS + 10 pph PVOH (Poval 6-98) + 1 pph CaCl ₂
		
		

In einem abgeschlossenen Forschungsprojekt [19], [20] konnte gezeigt werden, dass sich durch Einsatz von plättchenförmigen Pigmenten die Sperrwirkung von Biopolymerbeschichtungen gegenüber Mineralölkohlenwasserstoffen und Phthalatweichmachern infolge des Tortuositätseffekts um Faktoren von 2 bis 6 erhöhen lässt. (vgl. dazu Abbildung 1):

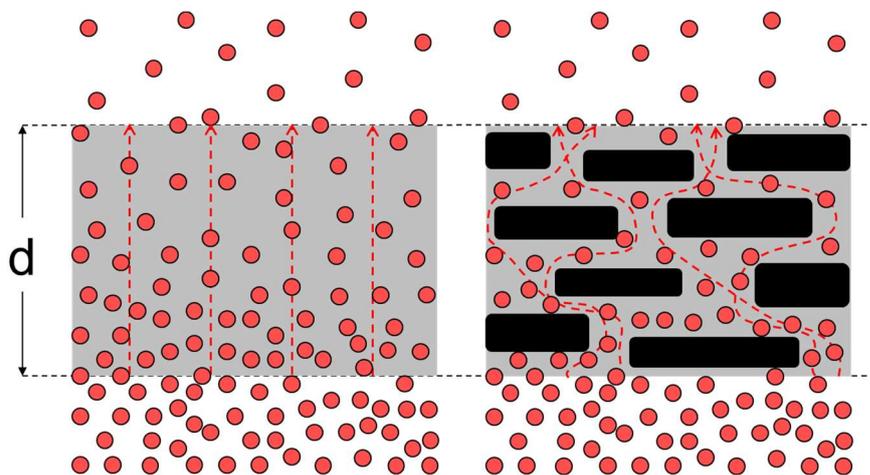


Abbildung 1: Modell des Tortuositätseffekts nach Yano et al.

Der Tortuositätseffekt beruht nach heutigen Modellvorstellungen auf einer Zunahme der Wegstrecke d' , die die Permeanten in der Beschichtung zurücklegen müssen [21]

$$d' / d = 1 + \frac{LV_f}{2W} \quad \text{(Gleichung 1)}$$

Dabei bedeuten d die Schichtdicke, L die mittlere Länge und W die mittlere Dicke der Pigmentpartikel. V_f ist der Volumenanteil der Pigmentpartikel bezogen auf das Gesamtvolumen der Beschichtung.

Dieses Konzept wurde bislang bei Aromastoffen noch nicht angewendet. Dies soll im Rahmen des geplanten Projektes geschehen und Aufschluss darüber liefern, welche Pigment-Polymer-Kombination bei welchen Aromastoffklassen zu einer besonders effektiven Reduzierung der Durchlässigkeiten führt.

2.4 Permutationsmodell für Aromastoffe

Entsprechend des aktuellen Standes der Physik von Stofftransporten kann der Durchgang von Aromastoffen durch polymere Sperrschichten mit Hilfe des Lösungs-Diffusionsmodells [46] beschrieben werden (siehe dazu Abbildung 2). Die durchgehenden Aromastoffe werden zunächst an der Oberfläche der Barrierschicht adsorbiert und lösen sich schließlich in der meist polymeren Matrix. In Folge des Konzentrationsgefälles diffundieren sie zur gegenüberliegenden Seite, werden dort von der Oberfläche desorbiert und gehen schließlich wieder in die Gasphase über.

Die Transferrate ergibt sich aus dem Produkt von Löslichkeitskoeffizienten und Diffusionskoeffizienten. Sie ist niedrig, wenn einer oder besser beide Koeffizienten niedrige Werte aufweisen. Möglichst polare Polymere (z. B. Polyvinylalkohol oder Stärke) am besten gepaart mit hoher Dichte, Vernetzungsgrad und Kristallinität sollten demnach für die unpolaren bis mäßig polaren Aromastoffe zu niedrigen Durchlässigkeiten führen. Eine Abhängigkeit der Transferraten von Molekülgröße und Polarität (Dipolmoment) ist sehr wahrscheinlich und soll für die Modellentwicklung genutzt werden.

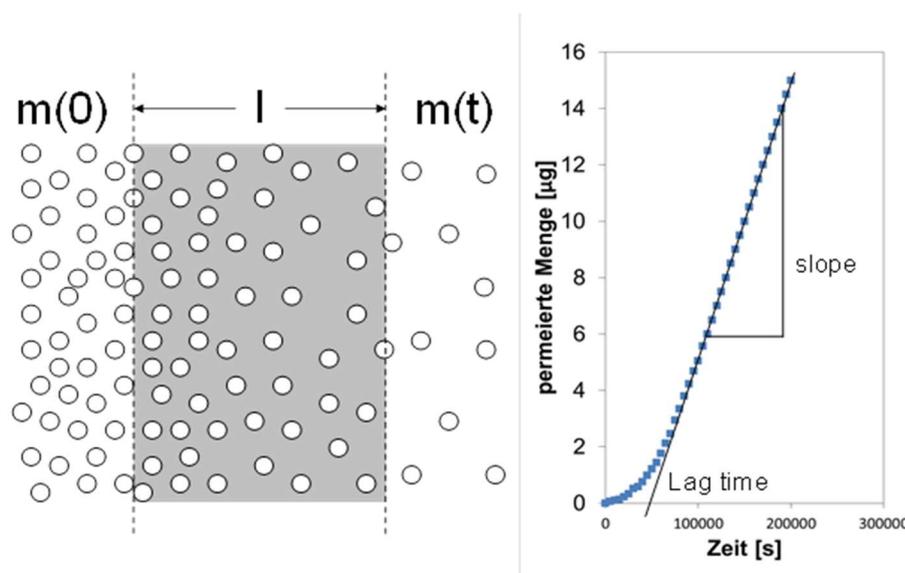


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Permeation eines Stoffes durch eine homogene Barrierschicht (rechts) und der permeierten Menge (links) bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes („steady state“).

Das für Aromastoffe am Beispiel von stärkebasierten Beschichtungen zu entwickelnde Prognosemodell soll aus wenigen Ausgangsdaten eine möglichst präzise Vorhersage der Transferarten für eine breite Variation an Aromastoffmolekülen ermöglichen. Ausgangsdaten dafür sollen sein: Daten zur Permeation von Sauerstoff und Mineralölkohlenwasserstoffen oder Einzeldaten zur Permeation eines Aromastoffes. Damit verbunden ist eine Überprüfung der Wechselbeziehung zwischen Sauerstoff-, Mineralöl- und Aromastoffbarriere, die bislang für die hier betrachteten Fälle fehlt. Ergänzend dazu sollen auch mögliche Verluste an Aromastoffen durch dauerhafte Absorptionseffekte (das sogenannte "Flavor Scalping") betrachtet werden.

Die Bestimmung der Permeationsdaten von Aromastoffen soll analog zu anderen Permeationsmethoden erfolgen [22]. Die Permeanten werden auf der einen Seite des beschichteten Papiers vorgelegt. Auf der anderen Seite wird die permeierte Menge aufgefangen und quantifiziert. Aus

der permeierten Menge pro Zeit kann anschließend die Permeationsrate in μg pro Tag und dm^2 berechnet werden. Die Quantifizierung der permeierten Menge erfolgt in diesem Fall gaschromatographisch mit einem vorgeschalteten Konzentrierungsschritt [23].

Unter der Annahme, dass die Konzentration eines Permeanten in der Barrierschicht anfänglich null ist, ergibt sich für lange Permeationszeiten ("steady state") Gleichung 1.

$$m_t = \frac{A D_P c}{l} t - \frac{A c l}{6} \quad \text{(Gleichung 2)}$$

Gleichung 2 stellt eine Funktion der permeierten Menge m_t über die Zeit t dar. Aus dem Schnittpunkt der Asymptote und der Steigung des linearen Teils (siehe Abb. 2) kann bei bekannter Schichtdicke die Durchbruchzeit (lag time), der Diffusions- und der Verteilungskoeffizient bestimmt werden (Gleichung 3 und 4).

$$\text{lag time} = \frac{l^2}{6 D_P} \quad \text{(Gleichung 3)}$$

$$K = \frac{A c_{\text{gas phase}} D_P}{\text{slope } l} \quad \text{mit } K = \frac{c_{\text{gas phase}}}{c_{\text{polymer}}} \quad \text{(Gleichung 4)}$$

Die Verwendung von realen Aromen zur Bestimmung der Aromabarrieren ist aus mehreren Gründen in diesem Projekt nicht zielführend. Bei Aromen handelt es sich oftmals um Terpene, die Molekulargewichte von 136 g/mol oder 152 g/mol aufweisen. Um systematische Daten der Permeation zu generieren, muss ein deutlich breiterer Molekulargewichtsbereich abgedeckt werden. Zudem handelt es sich bei realen Aromen um Substanzgemische, deren Sorptions- und Diffusionsverhalten für jede Substanz unterschiedlich ist. Aus diesem Grund sollen analytisch gut trennbare Leitsubstanzen (Reinsubstanzen) in einem ausgewogenen Konzentrationsverhältnis eingesetzt werden. Die Substanzen sollen dabei den für Aromastoffe relevanten Molekulargewichtsbereich, typische funktionelle Gruppen und Polaritäten gut abdecken.

3 Lösungsweg zum Erreichen der Ziele

3.1 Konzept des Forschungsvorhabens

Das geplante Forschungsprojekt im Bereich beschichteter Papiere für flexible Verpackungen verfolgte parallel zwei Ziele.

Ziel 1 des Projektes war die Formulierung und Optimierung von wasserbasierten Beschichtungen auf der Basis von Stärke, die als Sperrschicht für Aromastoffe bei flexiblen Verpackungen wirken sollen. Ergänzend dazu erfolgten Verbesserungen in den anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere eine stärkere Dehnbarkeit der Beschichtungen bei Falzvorgängen. Dazu wurde ein neuer Ansatz verfolgt, der aus dem Bereich der thermoplastischen Stärken stammt und auf dem Zusatz geringer Mengen an Elektrolyten beruht.

Ziel 2 des Projektes war die Ableitung und Verifizierung eines Permeationsmodells für die gesamte Variationsbreite an Aromastoffen am Beispiel wasserbasierter, stärkehaltiger Beschichtungen auf Papier. Damit verbunden ist für diesen Fall eine Überprüfung der Wechselbeziehung zwischen Sauerstoff-, Mineralöl- und Aromastoffbarriere. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sollen für bessere Prognosen der Aromastoffbarriere aus Daten der Sauerstoff- und Mineralölbarriere genutzt werden.

3.2 Arbeitshypothesen

Basierend auf dem Forschungsziel waren folgende Arbeitshypothesen aufgestellt worden:

Hypothese 1: Beschichtungen auf der Basis von Stärkeprodukten ergeben eine ähnlich hohe Barriere gegenüber Aromastoffen wie Beschichtungen auf Basis fossiler Polymere, wie PVOH oder EVOH. Wie die beiden letztgenannten Polymere verfügen Stärken über eine hohe Polarität, die zu einer geringen Löslichkeit und damit niedrigen Permeationsrate von Aromastoffen führen.

Hypothese 2: Beschichtungen auf Basis von Stärkeprodukten können so formuliert werden, dass sie eine für die Verarbeitung ausreichende Flexibilität besitzen, d. h. es entstehen keine Risse oder Defekte durch Falzen, welche die Barrierewirkung stark reduzieren. Durch Zugabe von PVOH und Salzen soll die notwendige Flexibilität erreicht werden. Dabei wird von einer Störung der teilkristallinen Bereiche in den Stärke-PVOH-Filmen und einer Erhöhung des Wasseranteils durch die Zugabe von Salzen ausgegangen.

Hypothese 3: Wasserbasierte Beschichtungen auf Basis von Stärkeprodukten können mit Hilfe plättchenförmiger Pigmente in ihrer Barrierewirkung gegenüber Aromastoffen deutlich verbessert werden. Die Hypothese baut auf Tortuositätseffekte, die in ähnlichem Umfeld, d. h. bei modifizierten Cellulosederivaten und unpolaren Mineralölkohlenwasserstoffen (MOSH, MOAH), von der Forschungsstelle 1 in einem früheren Projekt [19] bereits nachgewiesen werden konnten.

Hypothese 4: Basierend auf Daten zur Sauerstoffstoff- oder Mineralölpermeation, Molekülgröße, Polarität, Diffusions- und Verteilungskoeffizienten ausgewählter Aroma-Leitsubstanzen kann ein Modell zur Abschätzung der Barrierewirkung gegen Aromastoffe entwickelt werden. Die theoretischen und empirischen Ansätze dazu sind verfügbar und müssen in geeigneter Weise auf den vorliegenden Fall angewendet werden.

Hypothese 5: Das Scalping von Aromastoffen führt bei stärkebasierten Beschichtungen zu vertretbar geringen Aromastoffverlusten, weil aufgrund der geringen Polarität der Aromastoffe mit wenig Absorptionseffekten in den Beschichtungen zu rechnen ist.

4 Durchgeführte Arbeiten

4.1 Auswahl und Beschaffung eingesetzter Stärken und Substrate

Aus dem momentanen Pool an Stärkeprodukten wurden amylosereiche, modifizierte und substituierte Produkte verschiedener Hersteller ausgewählt, die eine gute Filmbildung ermöglichen und hinsichtlich der einsetzbaren Feststoffgehalte möglichst hoch liegen.

Von der Firma Südstärke wurden drei Stärken mit sehr guten Filmbildungseigenschaften zur Verfügung gestellt – ein kaltlösliches, mittelviskoses Stärkederivat, ein heißwasserlösliches, depolymerisiertes und kationisiertes Kartoffelstärke-Derivat und ein mittelviskoses, hydrophobiertes Kartoffelstärke-Derivat.

Von der Firma CERESAN Erfurt GmbH wurden zwei hydrolysierte Weizenmehle HF 1 und HF 2 zur Verfügung gestellt.

Ebenso wurde eine Stärke von der Firma amynova polymers® GmbH für die Anwendung als Stärke für Barrierebeschichtungen getestet.

Die Firma Cargill Deutschland GmbH lieferte zwei Stärken – ein Stärkeether auf Basis von Maisstärke und ein n-OSA modifiziertes Stärkeprodukt auf Basis von Waxy-Mais.

Die Stärkeprodukte wurden im Labor verarbeitet, Rheologie und Feststoffgehalte bestimmt sowie Probebeschichtungen auf Papier durchgeführt. Die dabei ermittelten Resultate bildeten die Grundlage für die Festlegung der Produkte, die im weiteren Projektverlauf eingesetzt wurden.

Tabelle 2: Eingesetzte und untersuchte Stärkeprodukte im Projektverlauf

Nr.	Hersteller	Stärkeprodukt
1	Südstärke GmbH	S 1
2		S 2
3		S 3
4	CERESAN Erfurt GmbH	HF 1
5		HF 2
6	amynova polymers® GmbH	A 1
7	Cargill Deutschland GmbH	C 1
8		C 2

Weiterhin erfolgte die Auswahl und Beschaffung verschiedener Papier- und Foliensubstrate.

Aufgrund der hohen Fettdichtigkeit und des hohen Flächengewichtes von PG 90 weist bereits das Substrat eine hohe Barriere auf. PEG zeigte dagegen große Defizite, weshalb die Entscheidung schlussendlich darauf fiel, die Tests mit Drewsen Produra fortzusetzen. Es handelt sich dabei um ein weißes, holzfreies Basispapier der Drewsen Spezialpapiere GmbH & Co. KG, das für verschiedene Beschichtungs- und Verarbeitungszwecke angeboten wird.

Tabelle 3: Eingesetzte und untersuchte Substrate im Projektverlauf

Nr.	Hersteller	Substrat
1	Grünperga Papier GmbH	Pergamin PG 90
2		PEG
3	Drewsen Spezialpapiere	Produra
4	Taghleef Industries	BOPP nominal 40 µm, gemessen 37,5 µm

4.2 Auswahl der Aromakomponenten

Es wurden 13 Aromastoffe ausgewählt, die ein möglichst breites Spektrum hinsichtlich Molekülgröße und Polarität abdecken. Die Auswahl erfolgte durch Vorversuche, wobei auf eine gute Verfügbarkeit der Substanzen in hoher Reinheit sowie eine gute gaschromatographische Detektion und Auftrennung geachtet wurde. Nach der Auswahl erfolgten Messungen zur Charakterisierung der Permeationseigenschaften der festgelegten Substrate. Die Aromakomponenten konnten jedoch nur an der defektfreien BOPP Folie gemessen werden, da die (unbeschichteten) Papiersubstrate sich aufgrund der hohen Permeationsraten nicht messen ließen.

Als Aromasubstanzen für die Permeationsmessungen wurden folgende Substanzen ausgewählt.

Tabelle 4: Eingesetzte und untersuchte Aromasubstanzen für die Bestimmung der Barriereigenschaften

Substanz	Summenformel	CAS	Molekulargewicht	Dichte	Schmelzpunkt	Siedepunkt
			[g/mol]	[g/ml]	[°C]	[°C]
Ethylacetat	C ₄ H ₈ O ₂	141-78-6	88.11	0.902	-84	77
Butylacetat	C ₆ H ₁₂ O ₂	123-86-4	116.16	0.882	-78	126
Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	66-25-1	100.16	0.814	-56	129
Isoamylacetat	C ₇ H ₁₄ O ₂	123-92-2	130.19	0.870	-79	142
cis-3-Hexenol	C ₆ H ₁₂ O	928-96-1	100.16	0.848	-61	156
d-Limonen	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	136.24	0.841	-74	178
Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	124-19-6	142.24	0.827	-18	195
Menthol	C ₁₀ H ₂₀ O	89-78-1	156.27	0.904	44	216
Methylsalicylat	C ₈ H ₈ O ₃	119-36-8	152.15	1.170	-9	220
Citronellol	C ₁₀ H ₂₀ O	106-22-9	156.27	0.859	Gemisch	244
Linalylacetat	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	115-95-7	196.29	0.895	85	222
Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	97-53-0	164.2	1.060	-7	254
Diphenyloxid	C ₁₂ H ₁₀ O	101-84-8	170.21	1.089	26	287

4.3 Grundrezepturen für Aromabarriere

Die ausgewählten Stärkeprodukte wurden mit Polyvinylalkohol in unterschiedlichen Mengen rezeptiert und anschließend auf ihrer Applikationseigenschaften hin untersucht. Zu den wichtigen Applikationseigenschaften zählen Feststoffgehalte, rheologische Eigenschaften und pH-Werte. In mehreren Versuchsreihen wurden Mischungen mit dem Ziel hergestellt, die oben genannten Applikationseigenschaften zu optimieren. Anhand der Ergebnisse erfolgte die Festlegung der Grundrezepturen.

Für das Aufbringen einer Beschichtung auf ein Substrat spielt die Viskosität der Beschichtung eine entscheidende Rolle. Die Viskosität der zu applizierenden Stärkeprodukte sollte ca. 1000 mPas betragen.

4.4 Beschichtungsversuche

Der automatische Filmziehtisch und die Handrakel bieten eine gute Möglichkeit, um Beschichtungsversuche im Labormaßstab auszuüben. Der Filmziehtisch besteht aus einer Vorrichtung zum Einspannen von Rakeln, einer Unterlage mit Haltevorrichtung für das zu beschichtende Substrat, einem Motor mit Geschwindigkeitseinstellung, zum Ziehen der Rakel über den Filmziehtisch. Rakel bestehen aus einem Stahlstab, welcher mit einem Draht, welcher einen definierten Durchmesser aufweist, umwickelt ist. Der automatische Filmziehtisch mit Rakel ist in Abbildung 3 dargestellt.

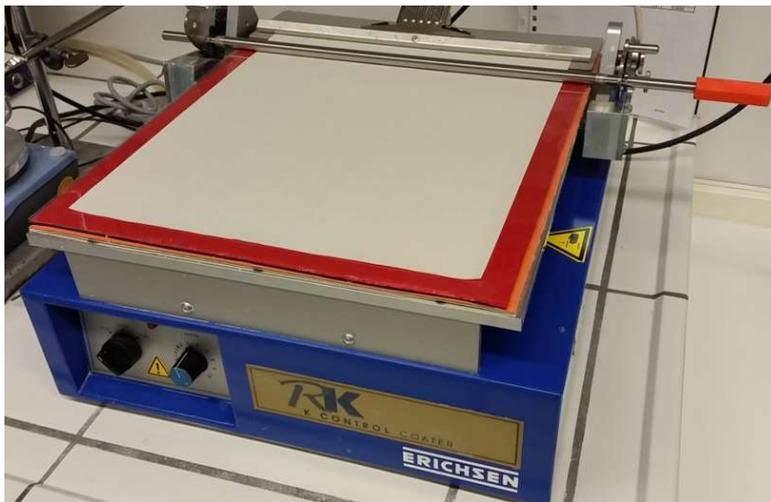


Abbildung 3: Automatischer Filmziehtisch mit Rakel

Über die Wahl der Rakel kann das Auftragsgewicht des beschichteten Trägermaterials eingestellt werden. Üblich ist die Angabe von Rakelgröße und Geschwindigkeit in dem Format RXNY, wobei R für Rakel, X für die Rakelgröße, S für Speed und Y für die Geschwindigkeitsstufe steht. Die Beschichtung sollte geschlossen und möglichst blasenfrei auf dem Substrat aufgebracht werden. Das applizierte Trägermaterial wird für einige Minuten, je nach Feuchtigkeit, in einen Trockenschrank gelegt. Ein mögliches Problem, welches nach dem Trocknen auftreten kann, sind Rakelstreifen. Diese äußern sich in langen Streifen in Rakelrichtung, ausgelöst durch die Rakel. Diese Rakelstreifen können durch Einstellen der Geschwindigkeit eliminiert werden, da eine niedrig viskosere Flüssigkeit keine bis kaum Rakelstreifen hinterlässt. Eine defektfreie und gleichmäßige Beschichtung verfügt bereits bei einer flächenbezogenen Masse von 5 g/m² bis 10 g/m² vollständig über ihre Eigenschaften.

4.5 Flexibilisierung der Grundrezepturen

Ausgehend von den besten Grundrezepturen wurden zur Erhöhung der Dehnbarkeit der Filme Salze in steigenden Mengen zugesetzt werden. Bei der Auswahl der Salze wurde ebenso wie bei den anderen Rezepturkomponenten (Stärke, Polyvinylalkohole) auf lebensmittelrechtliche Eignung geachtet. Eingesetzt wurden: Natriumchlorid (NaCl), Calciumchlorid (CaCl_2), Kaliumnitrat (KNO_3) und Natriumphosphat (Na_3PO_4). Durch Vorversuche erfolgte die Festlegung von drei verschiedenen Mengen pro Salz.

4.6 Zusatz plättchenförmiger Pigmente

Durch Zusatz von plättchenförmigen Pigmenten sollte die Barrierewirkung von stärkebasierten Beschichtungen weiter gesteigert werden. Dazu wurden ausgewählten Grundrezepturen drei verschiedene Pigmente unterschiedlicher Sorte und mit unterschiedlichen Aspect Ratio in zwei verschiedenen Mengen zugesetzt. Bei den Pigmenten handelte es sich um zwei Kaoline und ein Talkum, die vergleichsweise kostengünstig sind und in der Papierindustrie in großen Mengen bei graphischen Papieren eingesetzt werden. Die Zugabemengen wurden in Vorversuchen bestimmt und der erforderlichen Rheologie angepasst.

4.7 Beurteilung der Beschichtungsversuche mittels Pinhole-Tests

Der Pinhole-Test ist eine PTS Eigenmethode für die schnelle Beurteilung der Geschlossenheit einer Barriere/eines Films. Um die Prüfung durchzuführen und ein vergleichbares Ergebnis zu erlangen, ist es wichtig, zuvor alle Proben im gleichen Klima zu lagern. Vor dem Beginn der Prüfung wird die Farblösung hergestellt. Dafür werden ca. 10 g Methylenblau mit 200 ml Wasser gemischt. Anschließend werden mithilfe einer Pipette gleichmäßig sieben Tropfen auf der Probe verteilt. Die Verweilzeit ist abhängig von der Stabilität der Barriere, doch ist als Orientierung 30 s empfehlenswert. Nach der Verweilzeit werden die Farbtropfen mit einem Tuch abgetupft und das Ergebnis beurteilt. Hierbei kann in positiv oder negativ klassifiziert werden. Wobei negativ kein Durchdringen der Farbe auf die andere Papiertseite meint (Abbildung 4 a) und positiv ein Durchdringen. Durchdringen ist erkennbar an blauen Punkten auf der Papierrückseite, welche unterschiedlich große Ausmaße, abhängig von der Dichtigkeit der Barriere, annehmen können (Abbildung 4 c). Ebenfalls kann der Verfärbungsgrad der Barriere beurteilt werden. Eine starke Verfärbung weist häufig auf eine spröde Oberfläche hin. Diese Verfärbung der Barriere wird allerdings nicht als Durchdringen gewertet.

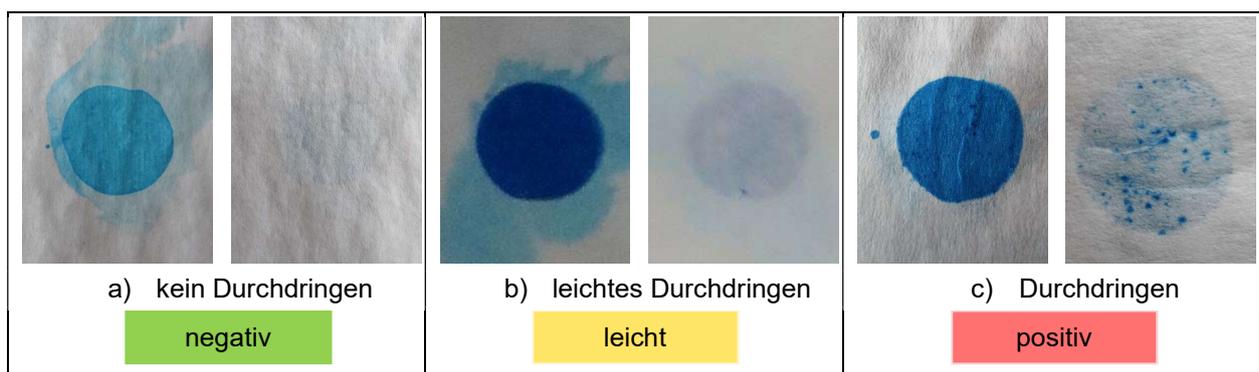


Abbildung 4: Beurteilung des Pinhole-Tests

4.8 Prüfung der Fettdichtigkeit

Die Prüfung der Fettdichtigkeit wurde nach einer eigenen Methode des Fraunhofer IVV durchgeführt. Auf die beschichtete Seite des Papiersubstrats wurden Prüfflächen in Größe 7,5 cm x 7,5 cm eingezeichnet und mit Erdnussöl bestrichen. Anschließend wurde auf die Prüfflächen ein in Öl getränktes Vlies gelegt. Die vorbereiteten Proben wurden bei 23 °C/50 % rel. Feuchte 24 Stunden gelagert. Nach der Lagerung wurde das Vlies entfernt und die gestrichenen Flächen gesäubert. Für die Auswertung wurde die Rückseite der Proben fotografiert und die Fettdurchschläge mit Hilfe einer Software digital ausgewertet, die Fettdurchschläge wurden in Flächen-% angegeben.

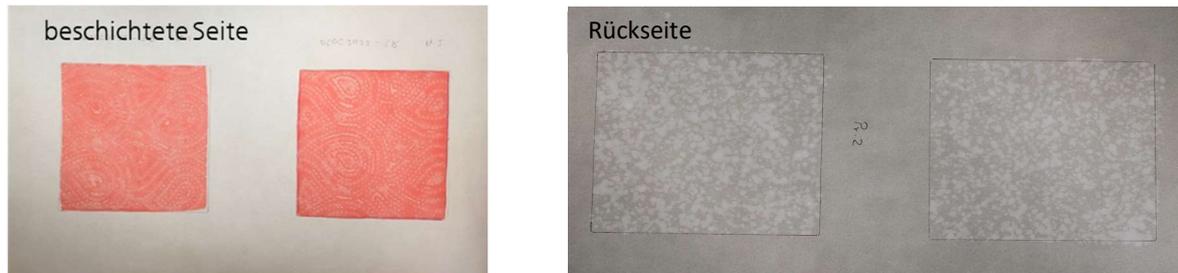


Abbildung 5: Prüfung der Fettdichtigkeit: links mit Erdnussöl bestrichene Prüfflächen, rechts Rückseite mit Fettdurchschlägen nach der Lagerung

4.9 Verarbeitungseigenschaften

4.9.1 Falztest

Wie der Pinhole-Test ist der Falztest ebenfalls eine PTS-Eigenmethode. Die Testmethode gibt Auskunft über die Falzbarkeit einer Beschichtung und folglich über die Verarbeitbarkeit. Für die Vorbereitung der Methode, werden jeweils zwei ca. 11 cm x 5 cm große Streifen aus den beschichteten Papieren hergestellt. Der Streifen wird, einmal mit der Beschichtung nach innen und einmal mit der Beschichtung nach außen, zu einem Ring geformt (Abbildung 6 a). Der Ring wird nun mit einer Hartgummirolle mit einem Gewicht von ca. 2 kg überrollt (Abbildung 6 b). Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, ist es elementar, keine Kraft auf die Rolle auszuüben, sondern den Papierring lediglich mit dem Eigengewicht der Rolle zu falzen. Die gefaltete Papierprobe wird nun geöffnet und an den entstandenen Falzkanten wird der Pinhole-Test durchgeführt, dabei ist jede Falzkante mit jeweils drei Tropfen Methylenblau-Lösung zu beproben (Abbildung 6 d).

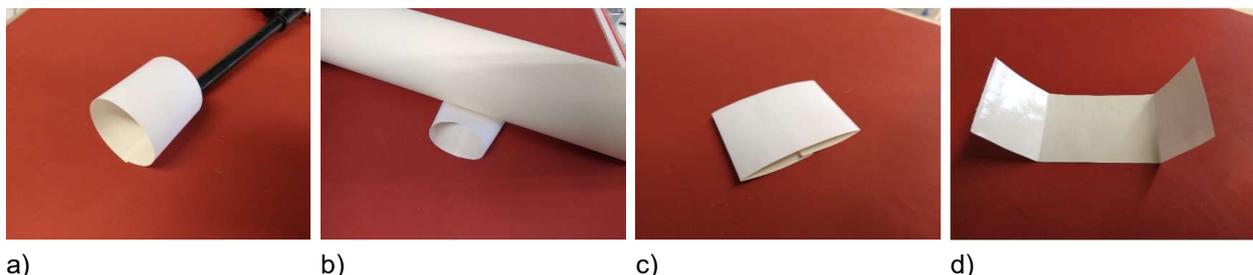


Abbildung 6: Falztest: a) gerollte Papierprobe, b) Überrollen der Papierprobe mit einer 2 kg Hartgummirolle, c) und d) gefaltete Papierprobe

4.9.2 Verklebbarkeit

Zur Durchführung der Tests zur Verklebbarkeit wurden von den beschichteten A4-Blättern Streifen der Größe ca. 10 cm x 3 cm geschnitten. Für die Klebetests mit Dispersionsklebstoff Eukalin 6325 VL wurde mittels Pipette ein 3–4 cm langer Klebstoffstreifen auf die beschichtete Oberseite (OS) aufgetragen (Abbildung 7). Auf diesen Streifen wurde der zweite Streifen a) gestrichene Oberseite bzw. b) ungestrichene Unterseite (US) geklebt (Abbildung 7 b). Anschließend wurde die Probe mit Makulatur abgedeckt und mit einer Hartgummirolle mit einem Gewicht von ca. 2 kg von der Streifenhälfte ohne Klebstoff zur Streifenhälfte mit Klebstoff überrollt (Abbildung 7 d) und eine Minute bei 105°C im Trockenschrank getrocknet (Abbildung 7 f). Nach Ablauf dieser Zeit und Entnahme der Probe aus dem Trockenschrank wurden die Streifen sofort auseinandergezogen.

Analog erfolgte das Handling für die manuellen Klebetests mit Schmelzklebstoff. Der Klebstoff wurde hier allerdings mit einer Klebepistole aufgetragen und es wurde nicht im Trockenschrank getrocknet. Das Abbinden erfolgte durch Abkühlen an der Luft für eine Minute, 30 Sekunden reichten nicht aus um Abzubinden.

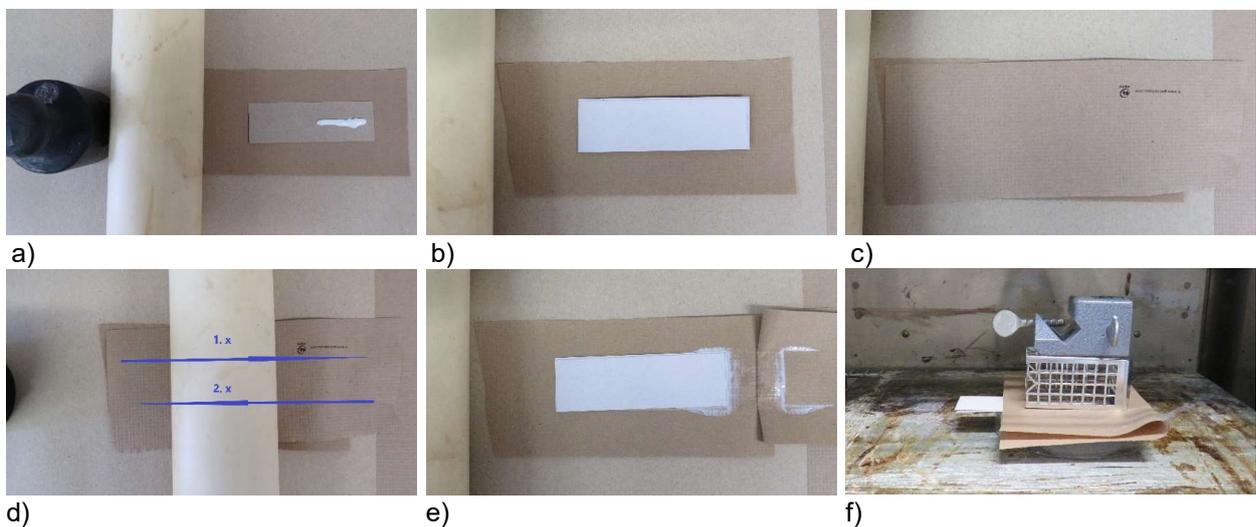


Abbildung 7: Test zur Verklebbarkeit a) Auftrag des Dispersionsklebstoffs, b) Auflegen des 2. Probestreifens, c) Abdeckung mit Makulatur, d) Überrollen mit einer 2 kg Hartgummirolle, e) Entfernen der Makulatur, f) Trocknung im Trockenschrank

5 Ergebnisse

5.1 Charakterisierung der Aromakomponenten

Die Aromasubstanzen ließen sich auf einer DB1 GC Säule (Länge 60 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Schichtdicke 1 µm) mit dem Temperaturprogramm 80°C/4min, Heizrate 20°/min, 280 °C gut trennen und es ergaben sich scharfe Peaks, welche gut integrierbar waren. Abbildung 8 zeigt ein Gaschromatogramm der Aromasubstanzen.

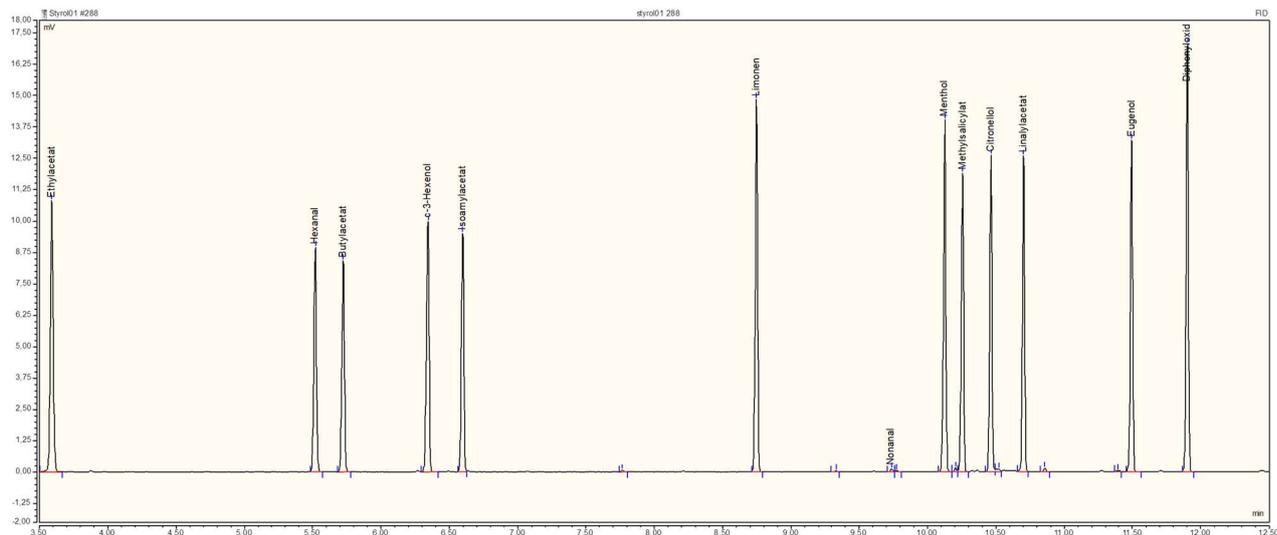


Abbildung 8: Gaschromatogramm der ausgewählten Aromasubstanzen

Die Messmethode zur Bestimmung der Barriereigenschaften wurde am defektfreien Substrat BOPP (37.5 µm) etabliert. Es wurden Permeationskinetiken bei verschiedenen Temperaturen (15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C und 40 °C) bestimmt. Bei der BOPP Folie folgten alle Permeanten den Fick'schen Gesetzen und es war möglich, die Diffusionskoeffizienten der verwendeten Aromasubstanzen aus den Permeationskinetiken zu bestimmen. Bei niedrigen Temperaturen permeierten die etwas höhermolekularen Aromasubstanzen jedoch so langsam, dass die Durchbruchzeit (lag time) zu lang wurde und keine Diffusionskoeffizienten mehr bestimmt werden konnten. Bei 40 °C gelang jedoch für alle verwendeten Substanzen die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten. Die Permeationsraten bei 40°C an der 37.5 µm BOPP Folie lagen zwischen ca. 400 µg/d cm² (Ethylacetat) und ca. 3.5 µg/d cm² (Linalylacetat). Trotz der sehr breiten Spanne konnten die Permeationsraten mit der angewandten Messtechnik gut bestimmt werden.

Die vorgelegten Konzentrationen [mg/l] der Aromasubstanzen bei den Permeationsmessungen sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Konzentrationen wurden so gewählt, dass sie ungefähr einen Faktor 100 unterhalb des Sättigungsdampfdrucks liegen, um Quellungseffekte zu vermeiden.

Tabelle 5: Vorgelegte Konzentrationen [mg/l] der Aromasubstanzen bei den Permeationsmessungen

Aromasubstanz	Konzentration [mg/l]
Ethylacetat	4.46
Butylacetat	1.74
Hexanal	1.34
Isoamylacetat	0.717
cis-3-Hexenol	0.210
d-Limonen	0.416
Nonanal	0.0409
Menthol	0.0298
Methylsalicylat	0.0231
Citronellol	0.00708
Linalylacetat	0.0369
Eugenol	0.00699
Diphenyloxid	0.00538

Abbildung 9 zeigt die Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit des Molekulargewichts und der Temperatur. Erwartungsgemäß zeigten höhermolekulare Substanzen deutlich niedrigere Diffusionskoeffizienten als niedermolekulare Substanzen. Ebenso waren die Diffusionskoeffizienten bei niedriger Temperatur kleiner als bei hoher Temperatur. Die Diffusionskoeffizienten unterschieden sich um etwa 1–2 Zehnerpotenzen zwischen der niedrigsten Temperatur (15 °C) und der höchsten Temperatur (40 °C).

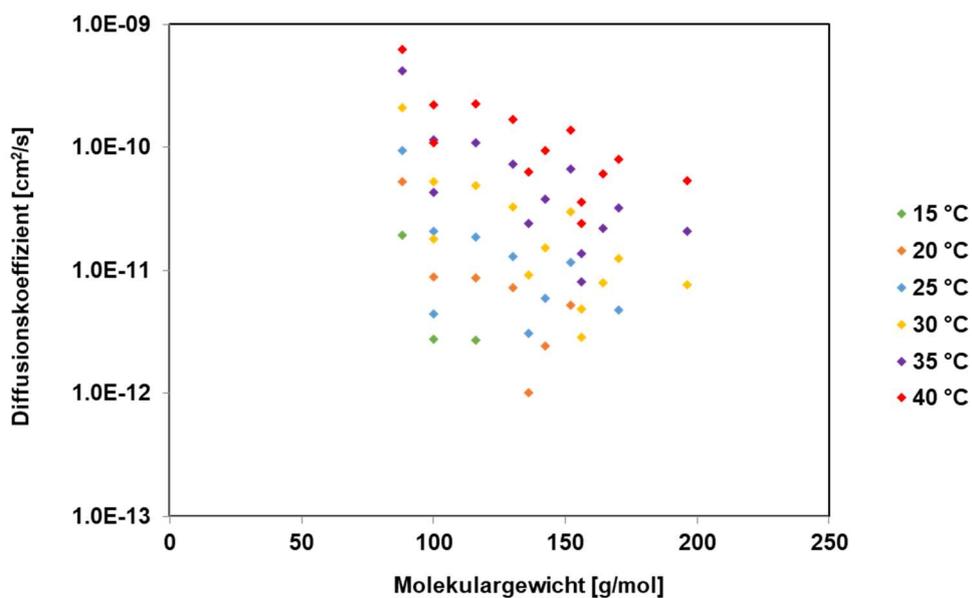


Abbildung 9: Experimentelle Diffusionskoeffizienten bei 15 °C bis 40 °C an der 37.5 µm BOPP Folie in Abhängigkeit der Temperatur und des Molekulargewichts der Aromasubstanz

5.2.1 Bestimmung der Aromapermeation

Die erzeugten Muster wurden auf ihre Aromabarriere hin untersucht. Dazu wurden jeweils Permeationskinetiken nach der lag-time Methode gegenüber Aromastoffen (Substanzmischung) mittels gaschromatographischer Analysen aufgezeichnet. Die experimentelle Bestimmung der Aromapermeation erfolgte bei 40 °C. Die vorgelegten Konzentrationen sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Die untersuchten Muster sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Untersuchte Muster der Grundrezepturen

Nr.	Musterbezeichnung
1.1	S 1/PVOH=70/30
1.2	S 1/PVOH=90/10
1.3	A 1/PVOH=70/30
1.4	A 1/PVOH=90/10
1.5	HF 2/PVOH=70/30
1.6	HF 2/PVOH=90/10

Die untersuchten Proben zeigten, im Unterschied zur BOPP Referenzfolie, bei den beschichteten Proben keine Fick'sche Diffusion durch die Beschichtungen. Zudem zeigten die Aromasubstanzen bei allen untersuchten Mustern keine oder nur eine sehr geringe Durchbruchzeit (lag-time). Dies deutet darauf hin, dass ein anderer Permeationsmechanismus vorliegt, der auf eine unterschiedliche Morphologie der Beschichtungen zurückzuführen ist. Während der Trocknung stärkerbasierter Beschichtungen finden komplexe Prozesse wie die Retrogradierung des Stärkeanteils und die Einlagerungen weiterer Komponenten wie beispielsweise des hier zur Flexibilisierung verwendeten PVOH statt. Kristalline und amorphe Strukturen wechseln sich ab und es können dadurch für Diffusionseffekte relevante Defektstrukturen entstehen. Daher konnten keine Diffusionskoeffizienten abgeleitet werden. Die unbeschichteten Muster (Muster 1.7 und 1.8) konnten aufgrund deren hoher Permeation nicht gemessen werden. Aus diesem Grund erfolgte die Bewertung anhand der 37.5 µm BOPP Folie.

Die Barriereigenschaften der Beschichtungen wurden anhand der Permeationsraten für die unterschiedlichen Aromastoffe bewertet. Diese unterscheiden sich von Substanz zu Substanz. Daher ist eine pauschale Aussage zu den Barriereigenschaften grundsätzlich schwierig. Es wurden daher die Beschichtungen im Vergleich zu einer kommerziell verfügbaren 37.5 µm biaxial orientierten Polypropylen-Folie (BOPP) als Referenz bewertet.

Um die Barrierewirkung der Beschichtungen zu visualisieren, wurden in der Ergebnis-Tabelle 9 die Permeationsraten farblich markiert.

Markierung rot:	Permeationsraten höher als 37.5 µm BOPP Folie
Markierung gelb:	moderat besser als die Referenzfolie (maximal Faktor 10)
Markierung grün:	mindestens Faktor 10 besser als die 37.5 µm BOPP Folie.

Tabelle 9: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$] bei 40 °C durch Musterserie 1.1 bis 1.6 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz

Aromasubstanz	Maximale Permeationsrate [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$]						
	BOPP	Muster 1.1	Muster 1.2	Muster 1.3	Muster 1.4	Muster 1.5	Muster 1.6
Ethylacetat	365	602	643	42	179	638	4908
Butylacetat	223	175	190	12	49	223	2791
Hexanal	288	185	195	12	52	241	1550
Isoamylacetat	42	25	30	1.5	6.2	42	735
cis-3-Hexenol	89	76	80	5.0	21	106	484
d-Limonen	140	76	45	2.7	11	76	558
Nonanal	36	5.8	5.5	0.46	1.1	9.4	61
Menthol	10	4.1	5.3	0.37	1.1	12	41
Methylsalicylat	42	2.9	3.8	0.21	0.69	7.7	34
Citronellol	4.8	0.80	1.2	0.09	0.22	2.7	7.5
Linalylacetat	3.3	2.1	2.3	0.18	0.71	4.7	13
Eugenol	3.7	1.2	2.6	0.20	0.45	3.2	2.0
Diphenyloxid	7.2	0.87	1.1	0.07	0.20	2.8	6.8

Die Auswertung ist in der Abbildung 10 dargestellt. Aus dieser Abbildung geht hervor, dass Muster 1.3 (A 1 + PVOH 70/30) und Muster 1.4 (A 1 + PVOH 90/10) die beste Aromabarriere haben. Muster 1.6 zeigte keine Barriere.

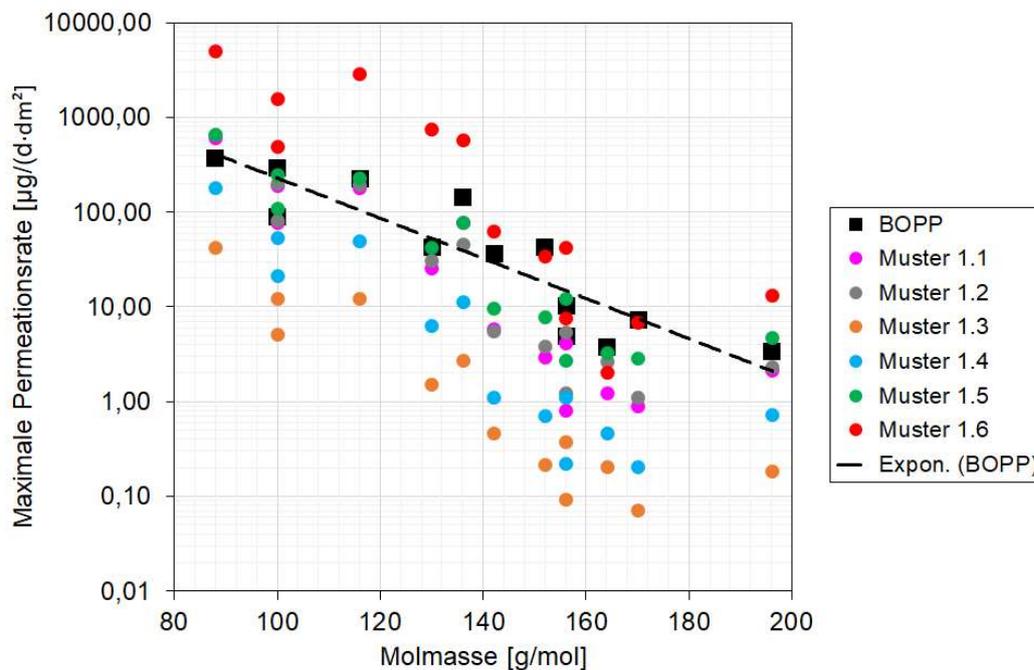


Abbildung 10: Permeationsraten von S 1, A 1 und HF 2 unter Zugabe von PVOH

5.2.2 Sauerstoff-, Wasserdampf- und Fettbarriere

Weiterhin wurden die erzeugten Muster hinsichtlich ihrer Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit untersucht. Ergänzend dazu erfolgten Untersuchungen zur Mineralölmigration und zur Fett- und Öl-Durchlässigkeit. Die Bestimmungen erfolgten entsprechend der folgenden Methoden:

- Sauerstoffdurchlässigkeit nach DIN 53 380, T3: Die Sauerstoffmenge wird über einen elektrochemischen Sensor erfasst. Die Messungen erfolgen mit trockenem Gas.
- Wasserdampfdurchlässigkeit nach DIN 53 122-1 (gravimetrisches Verfahren): Die Messungen erfolgen bei 23 °C und einem Gefälle der relativen Feuchte von 85 auf 0 %.
- Mineralölmigration: Die Messungen erfolgen analog der Aromastoffpermeation am gleichen Messplatz mit einer Mischung an Mineralölkohlenwasserstoffen.
- Fett- und Öl-Barriere: Durchschlagtest mit eingefärbtem Öl (IVV Hausmethode).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 (Sauerstoffdurchlässigkeit), Tabelle 11 (Wasserdampfdurchlässigkeit) und Tabelle 12 (Fettdichtigkeit) dargestellt.

Tabelle 10: Ergebnisse der Sauerstoffdurchlässigkeit in [cm³/(m² d bar)] bei 23 °C/50 % rel. Feuchte; die beschichtete Seite wurde in Richtung Trägergas eingelegt

Nr.	Musterbezeichnung	Sauerstoffdurchlässigkeit [cm ³ /(m ² d bar)]
1.1	S 1/PVOH=70/30	1492
1.2	S 1/PVOH=90/10	3207
1.3	A 1/PVOH=70/30	>4000 *)
1.4	A 1/PVOH=90/10	>4000 *)
1.5	HF 2/PVOH=70/30	>4000 *)
1.6	HF 2/PVOH=90/10	>4000 *)
1.7	Rohpapier Produra	>4000 *)
1.8	Produra + PVOH	483

*) dieser Messwert stellt die obere Messgrenze des Messsystems dar

Keine Stärkebeschichtung erreicht die niedrige Sauerstoffdurchlässigkeit von PVOH.

Tabelle 11: Wasserdampfdurchlässigkeit in $[g/(m^2 d)]$ bei 23 °C/85 % → 0 % rel. Feuchte; je Muster 4 Proben, die beschichtete Seite wurde in Richtung Trockenmittel eingelegt

Nr.	Musterbezeichnung	Wasserdampfdurchlässigkeit $[g/(m^2 d)]$
1.1	S 1/PVOH=70/30	1008 ± 115
1.2	S 1/PVOH=90/10	1153 ± 46.6
1.3	A 1/PVOH=70/30	819 ± 11.4
1.4	A 1/PVOH=90/10	1060 ± 12.0
1.5	HF 2/PVOH=70/30	610 ± 21.0
1.6	HF 2/PVOH=90/10	870 ± 44.7
1.7	Rohpapier Produra	2004 ± 171
1.8	Produra + PVOH	355 ± 1.26

Die hohen Wasserdampfdurchlässigkeiten sind bei stärkebasierten Beschichtungen üblich, da Stärke hydrophil ist.

Tabelle 12: Ergebnisse der Fettdichtigkeitsprüfung bei 23 °C/50 % rel. Feuchte; je Muster 3 Proben mit je einer Fläche von 7.5 cm x 7.5 cm

Nr.	Musterbezeichnung	Durchschläge [%]
1.1	S 1/PVOH=70/30	1.2 ± 0.9
1.2	S 1/PVOH=90/10	7.2 ± 2.8
1.3	A 1/PVOH=70/30	4.1 ± 3.3
1.4	A 1/PVOH=90/10	1.8 ± 1.4
1.5	HF 2/PVOH=70/30	13.3 ± 7.0
1.6	HF 2/PVOH=90/10	100 ± 0.0
1.7	Rohpapier Produra	100 ± 0.0
1.8	Produra + PVOH	16.8 ± 8.8

5.3 Zusatz von Salzen

Der Zusatz von Salzen diente der Erhöhung der Dehnbarkeit der Filme. Dabei wurden ausgehend von den besten Grundrezepturen Salze in steigenden Mengen zugesetzt. Bei der Auswahl der Salze wurde ebenso wie bei den anderen Rezepturkomponenten (Stärke, Polyvinylalkohole) auf lebensmittelrechtliche Eignung geachtet. Die Wahl fiel auf Natriumchlorid ($NaCl$), Calciumchlorid ($CaCl_2$), Kaliumnitrat (KNO_3) und Natriumphosphat (Na_3PO_4). In Vorversuchen wurden die 3 verschiedenen Mengen pro Salz (1 %, 2 % und 3 %) festgelegt.

Zur Flexibilisierung der Grundrezepturen wurden nach dem bekannten Vorgehen Stärke-PVOH Lösungen hergestellt. Anschließend wurden 10 %ige Lösungen der Salze hergestellt, um eine bessere Löslichkeit zu erreichen. Darauf folgte die Herstellung der eigentlichen Stärke-PVOH-Salz Lösungen. Diese wurden so hergestellt, dass jeweils eine Konzentration des Salzes von 1 %, 2 % und 3 % vorlag, und anschließend auf das Substrat appliziert.

Der Pinhole-Test wurde für die Verweilzeiten 20 s und 60 s durchgeführt. Zur Visualisierung der Barriereigenschaften wurde in der Ergebnistabelle die Durchdringung der Barriere farblich markiert.

positiv	Durchdringen des Films/der Barriere
leicht	leichtes Durchdringen des Films/der Barriere
negativ	kein Durchdringen des Films/der Barriere

Tabelle 13: Pinhole-Test nach Zugabe von Salzen

Muster	Salzanteil [%]	Verweilzeit [s]	Natrium-chlorid	Calcium-chlorid	Kaliumnitrat	Natrium-phosphat
S 1	1	20	positiv	negativ	negativ	negativ
		60	negativ	negativ	negativ	negativ
	2	20	negativ	negativ	negativ	negativ
		60	negativ	negativ	negativ	negativ
	3	20	negativ	negativ	negativ	negativ
		60	negativ	negativ	negativ	negativ
A 1	1	20	negativ	negativ	negativ	negativ
		60	negativ	negativ	negativ	negativ
	2	20	negativ	negativ	negativ	negativ
		60	negativ	negativ	negativ	negativ
	3	20	negativ	negativ	negativ	negativ
		60	negativ	positiv	negativ	leicht
HF 2	1	20	positiv	positiv	leicht	negativ
		60	positiv	positiv	leicht	leicht
	2	20	negativ	positiv	leicht	leicht
		60	positiv	positiv	leicht	leicht
	3	20	positiv	positiv	leicht	leicht
		60	positiv	positiv	leicht	positiv
C 1	1	20	negativ	negativ	negativ	negativ
		60	negativ	leicht	negativ	negativ
	2	20	negativ	negativ	negativ	negativ
		60	negativ	leicht	negativ	negativ
	3	20	leicht	leicht	negativ	negativ
		60	leicht	positiv	negativ	leicht

5.3.1 Bestimmung der Aromapermeation

Die Muster dieser Messserie sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Die Aromabarriere wurde anhand von Permeationskinetiken nach der lag-time Methode mittels gaschromatographischer Analysen aufgezeichnet. Die experimentelle Bestimmung der Aromapermeation erfolgte bei 40 °C.

Tabelle 14: Untersuchte Muster der Rezepturen mit Zusatz der Salze NaCl und CaCl₂

Nr.	Musterbezeichnung	Nr.	Musterbezeichnung
2.1	S 1/PVOH=90/10 + 1% NaCl	2.10	A 1/=90/10 + 1% CaCl ₂
2.2	S 1/PVOH=90/10 + 2% NaCl	2.11	A 1/=90/10 + 2% CaCl ₂
2.3	S 1/PVOH=90/10 + 3% NaCl	2.12	A 1/=90/10 + 3% CaCl ₂
2.4	S 1/PVOH=90/10 + 1% CaCl ₂	2.13	HF 2/PVOH=90/10 + 1% NaCl
2.5	S 1/PVOH=90/10 + 2% CaCl ₂	2.14	HF 2/PVOH=90/10 + 2% NaCl
2.6	S 1/PVOH=90/10 + 2% CaCl ₂	2.15	HF 2/PVOH=90/10 + 3% NaCl
2.7	A 1/=90/10 + 1% NaCl	2.16	HF 2/PVOH=90/10 + 1% CaCl ₂
2.8	A 1/=90/10 + 2% NaCl	2.17	HF 2/PVOH=90/10 + 2% CaCl ₂
2.9	A 1/=90/10 + 3% NaCl	2.18	HF 2/PVOH=90/10 + 3% CaCl ₂

Die untersuchten Proben zeigten keine Fick'sche Diffusion durch die Barrierebeschichtungen. Die Aromasubstanzen zeigten bei allen untersuchten Mustern keine oder nur eine sehr geringe lag-time.

Die Permeationsraten der Aromasubstanzen [$\mu\text{g}/\text{d cm}^2$] bei 40 °C der Muster 2.1 bis 2.6 lagen bei den niedermolekularen Aromastoffen etwas höher als die der 37.5 μm BOPP Folie. Die höhermolekularen Aromastoffe lagen bei diesen Proben etwas niedriger als die BOPP Referenzfolie.

Bei der zweiten Serie (Muster 2.7 bis Muster 2.12) lagen die Permeationsraten bei den Mustern 2.9 bis 2.13 unterhalb der Permeationsrate durch BOPP. Muster 2.7 und Muster 2.8 zeigten höhere Permeationsraten als die BOPP Referenzfolie.

Bei der dritten Serie (Muster 2.13 bis Muster 2.18) war keine Barriere vorhanden.

Zur Visualisierung der Barriereigenschaften wurden in den Ergebnistabellen die Permeationsraten farblich markiert.

Markierung rot:	Permeationsraten höher als 37.5 μm BOPP Folie
Markierung gelb:	moderat besser als die Referenzfolie (maximal Faktor 10)
Markierung grün:	mindestens Faktor 10 besser als die 37.5 μm BOPP Folie.

Tabelle 15: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$] bei 40 °C durch Musterserie 2.1 bis 2.6 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz

Aromasubstanz	Maximale Permeationsrate [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$]						
	BOPP	Muster 2.1	Muster 2.2	Muster 2.3	Muster 2.4	Muster 2.5	Muster 2.6
Ethylacetat	365	880	1006	756	2083	1974	2603
Butylacetat	223	249	309	231	739	691	1172
Hexanal	288	264	325	243	754	716	1031
Isoamylacetat	42	31	47	33	111	105	167
cis-3-Hexenol	89	107	138	101	319	303	473
d-Limonen	140	53	68	51	164	157	249
Nonanal	36	6.6	8.5	6.4	19	18	28
Menthol	10	3.7	5.9	4.1	13	13	21
Methylsalicylat	42	2.0	3.5	2.6	9.2	9.0	15
Citronellol	4.8	0.51	1.1	0.74	2.2	2.2	3.9
Linalylacetat	3.3	0.47	0.78	0.58	1.5	1.4	2.2
Eugenol	3.7	0.11	0.14	0.10	0.21	0.58	0.23
Diphenyloxid	7.2	0.53	0.93	0.65	1.9	2.0	3.1

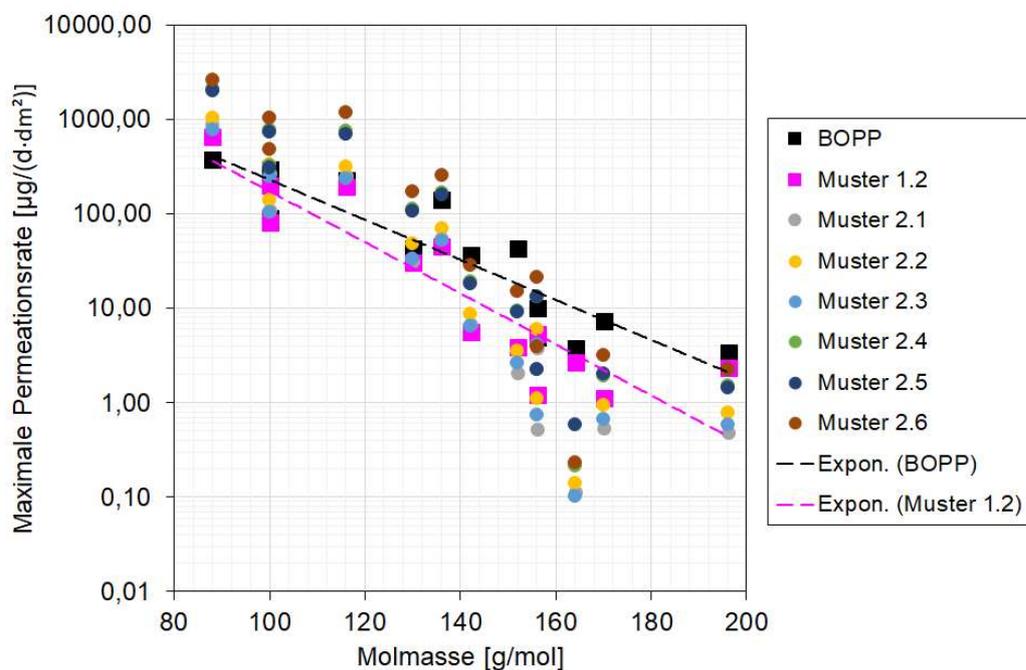
Abbildung 11: Permeationsraten mit S 1/PVOH=90/10 und 1 %, 2 % bzw. 3 % Zugabe NaCl bzw. CaCl_2

Tabelle 16: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$] bei 40 °C durch Musterserie 2.7 bis 2.12 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz

Aromasubstanz	Maximale Permeationsrate [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$]						
	BOPP	Muster 2.7	Muster 2.8	Muster 2.9	Muster 2.10	Muster 2.11	Muster 2.12
Ethylacetat	365	11899	1307	267	129	217	1076
Butylacetat	223	8471	391	77	37	60	338
Hexanal	288	2443	413	84	40	65	359
Isoamylacetat	42	2630	57	10	4.6	7.0	49
cis-3-Hexenol	89	638	173	34	16	26	153
d-Limonen	140	1309	83	17	7.7	12	75
Nonanal	36	110	10	2.5	1.4	1.9	8.9
Menthol	10	72	7.0	1.5	0.82	1.0	6.0
Methylsalicylat	42	51	4.1	0.85	0.28	0.37	4.1
Citronellol	4.8	11	1.1	0.21	0.09	0.11	1.2
Linalylacetat	3.3	3.7	0.79	0.20	0.11	0.13	0.94
Eugenol	3.7	0.72	0.16	0.02	<0.01	<0.01	0.12
Diphenyloxid	7.2	7.6	1.0	0.22	0.12	0.13	1.0

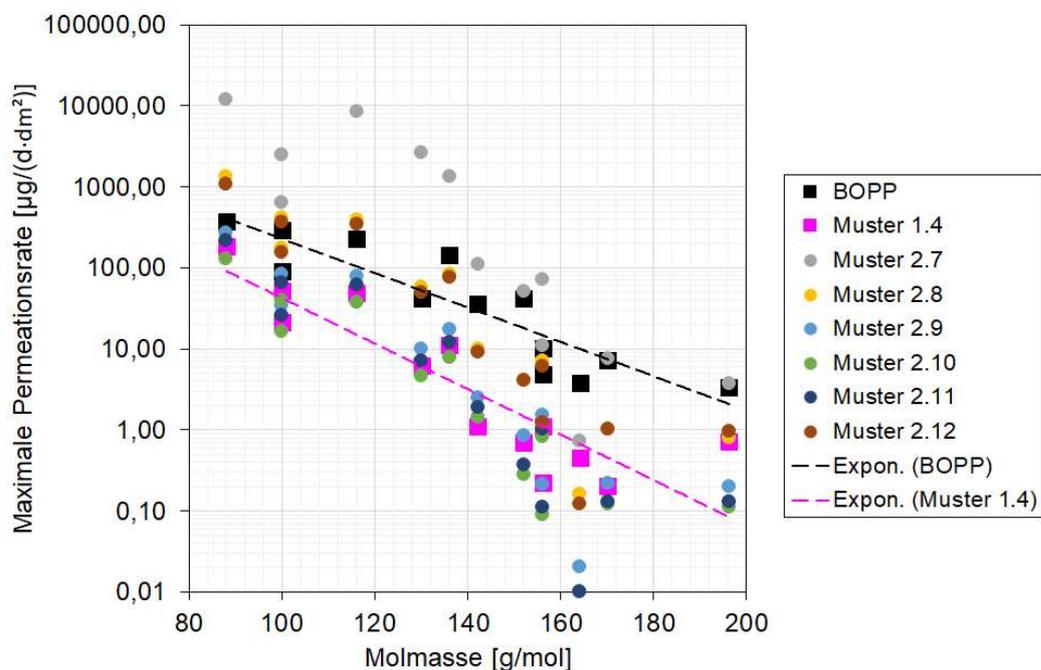


Abbildung 12: Permeationsraten mit A 1/PVOH=90/10 und 1 %, 2 % bzw. 3 % Zugabe NaCl bzw. CaCl₂

Tabelle 17: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$] bei 40 °C durch Musterserie 2.13 bis 2.18 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz

Aromasubstanz	Maximale Permeationsrate [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$]						
	BOPP	Muster 2.13	Muster 2.14	Muster 2.15	Muster 2.16	Muster 2.17	Muster 2.18
Ethylacetat	365	13091	22700	10805	13985	5561	18532
Butylacetat	223	10191	21855	7855	10515	7853	16007
Hexanal	288	2322	2323	2322	2285	2285	2373
Isoamylacetat	42	3782	8804	2680	2843	2761	5770
cis-3-Hexenol	89	613	617	622	615	612	620
d-Limonen	140	1866	3643	1403	1957	1423	2718
Nonanal	36	181	389	131	187	131	281
Menthol	10	100	42	42	43	46	154
Methylsalicylat	42	91	371	68	69	67	112
Citronellol	4.8	20	102	16	72	16	35
Linalylacetat	3.3	5.2	58	4.1	45	4.1	10
Eugenol	3.7	4.5	7.9	2.7	1.9	3.2	4.0
Diphenyloxid	7.2	13	36	9.6	17	9.3	25

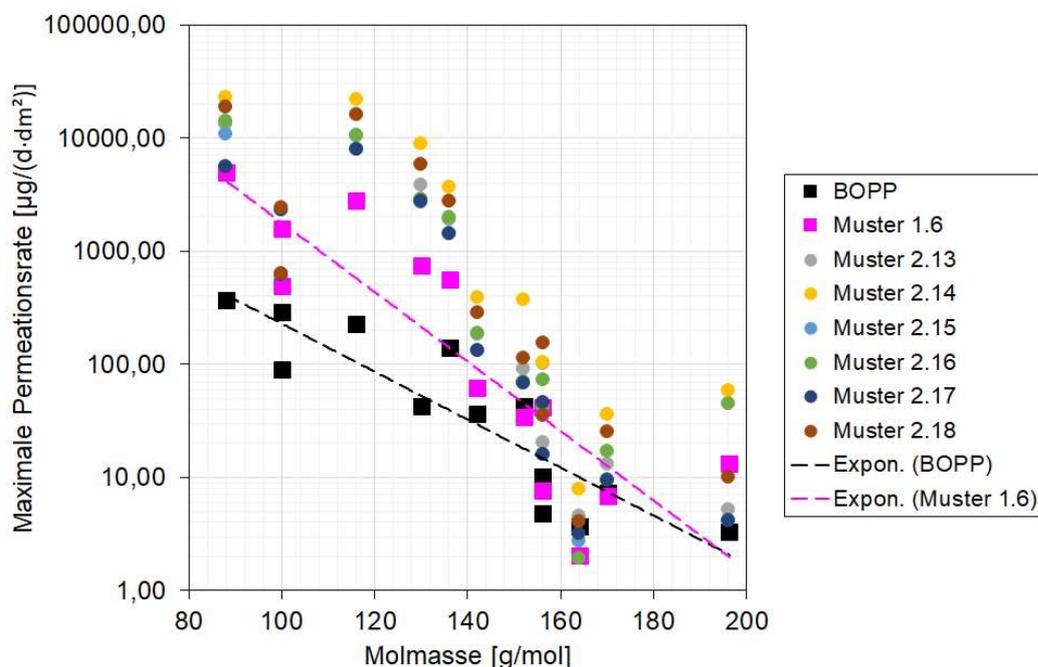


Abbildung 13: Permeationsraten mit HF 2l/PVOH=90/10 und 1 %, 2 % bzw. 3 % Zugabe NaCl bzw. CaCl₂

Aus Abbildung 11 lässt sich ableiten, dass Muster 2.1 bis 2.3 (S 1/PVOH=90/10 + NaCl) die beste Aromabarriere haben, insbesondere bei höheren Molmassen der Aromasubstanzen. Bei den Mustern 2.4 bis 2.6 (S 1/PVOH=90/10 + CaCl₂) liegt die Aromabarriere für alle Substanzen unter der BOPP als Referenz.

Aus Abbildung 12 geht hervor, dass Muster 2.10 bis 2.12 (A 1/PVOH=90/10 + CaCl₂) eine bessere Aromabarriere haben als Muster 2.7 bis 2.9 (A 1/PVOH=90/10 + NaCl).

Abbildung 13 belegt, dass bei den Beschichtungen mit Stärke HF 2 keine Aromabarriere erzielt werden konnte.

Tabelle 18: Untersuchte Muster der Rezepturen mit Zusatz von Salzen (Proben in kursiv wurden nicht gemessen)

Nr.	Musterbezeichnung	Nr.	Musterbezeichnung
3.1	<i>S 1/PVOH=90/10 + 1% KNO₃</i>	3.16	<i>HF 2/PVOH=90/10 + 1% Na₃PO₄</i>
3.2	<i>S 1/PVOH=90/10 + 2% KNO₃</i>	3.17	<i>HF 2/PVOH=90/10 + 2% Na₃PO₄</i>
3.3	<i>S 1/PVOH=90/10 + 3% KNO₃</i>	3.18	<i>HF 2/PVOH=90/10 + 3% Na₃PO₄</i>
3.4	<i>S 1/PVOH=90/10 + 1% Na₃PO₄</i>	3.19	<i>C 1/PVOH=90/10 + 1% NaCl</i>
3.5	<i>S 1/PVOH=90/10 + 2% Na₃PO₄</i>	3.20	<i>C 1/PVOH=90/10 + 2% NaCl</i>
3.6	<i>S 1/PVOH=90/10 + 2% Na₃PO₄</i>	3.21	<i>C 1/PVOH=90/10 + 3% NaCl</i>
3.7	<i>A 1/PVOH=90/10 + 1% KNO₃</i>	3.22	<i>C 1/PVOH=90/10 + 1% CaCl₂</i>
3.8	<i>A 1/PVOH=90/10 + 2% KNO₃</i>	3.23	<i>C 1/PVOH=90/10 + 2% CaCl₂</i>
3.9	<i>A 1/PVOH=90/10 + 3% KNO₃</i>	3.24	<i>C 1/PVOH=90/10 + 3% CaCl₂</i>
3.10	<i>A 1/PVOH=90/10 + 1% Na₃PO₄</i>	3.25	<i>C 1/PVOH=90/10 + 1% KNO₃</i>
3.11	<i>A 1/PVOH=90/10 + 2% Na₃PO₄</i>	3.26	<i>C 1/PVOH=90/10 + 2% KNO₃</i>
3.12	<i>A 1/PVOH=90/10 + 3% Na₃PO₄</i>	3.27	<i>C 1/PVOH=90/10 + 3% KNO₃</i>
3.13	<i>HF 2/PVOH=90/10 + 1% KNO₃</i>	3.28	<i>C 1/PVOH=90/10 + 1% Na₃PO₄</i>
3.14	<i>HF 2/PVOH=90/10 + 2% KNO₃</i>	3.29	<i>C 1/PVOH=90/10 + 2% Na₃PO₄</i>
3.15	<i>HF 2/PVOH=90/10 + 3% KNO₃</i>	3.30	<i>C 1/PVOH=90/10 + 3% Na₃PO₄</i>

Tabelle 19: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g/d dm}^2$] bei 40 °C durch Muster 3.2, 3.5, 3.8, 3.11, 3.14 und 3.17 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz

Aromasubstanz	Maximale Permeationsrate [$\mu\text{g/d dm}^2$]						
	BOPP	Muster 3.2	Muster 3.5	Muster 3.8	Muster 3.11	Muster 3.14	Muster 3.17
Ethylacetat	365	1099	271	198	225	3112	8148
Butylacetat	223	335	91	62	71	996	3672
Hexanal	288	328	78	55	62	1084	2181
Isoamylacetat	42	59	14	9.5	10	168	898
cis-3-Hexenol	89	128	33	22	25	457	853
d-Limonen	140	62	16	11	12	209	618
Nonanal	36	9.2	2.7	2.0	2.1	29	77
Menthol	10	7.1	1.9	1.4	1.4	19	48
Methylsalicylat	42	4.0	1.0	0.6	0.6	14	35
Citronellol	4.8	1.3	0.17	0.13	0.13	2.8	7.8
Linalylacetat	3.3	3.5	1.1	0.73	0.65	11	18
Eugenol	3.7	6.8	0.74	0.42	0.47	2.1	5.0
Diphenyloxid	7.2	1.1	0.27	0.20	0.17	2.5	6.0

Tabelle 20: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g/d dm}^2$] bei 40 °C durch Muster 3.20, 3.23, 3.26 und 3.29 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz

Aromasubstanz	Maximale Permeationsrate [$\mu\text{g/d dm}^2$]				
	BOPP	Muster 3.20	Muster 3.23	Muster 3.26	Muster 3.29
Ethylacetat	365	6956	7124	2386	789
Butylacetat	223	2808	2938	688	227
Hexanal	288	1962	2012	678	225
Isoamylacetat	42	643	224	115	37
cis-3-Hexenol	89	777	781	261	86
d-Limonen	140	511	492	123	39
Nonanal	36	62	70	17	5.7
Menthol	10	42	39	12	4.0
Methylsalicylat	42	30	30	7.4	2.3
Citronellol	4.8	7.2	6.9	1.3	0.58
Linalylacetat	3.3	17	16	6.0	1.9
Eugenol	3.7	5.6	4.7	3.3	4.1
Diphenyloxid	7.2	5.0	5.3	1.6	0.54

5.3.2 Sauerstoff-, Wasserdampf- und Fettbarriere

Die Ergebnisse der Sauerstoff-, Wasserdampf und Fettbarriere bei Zusatz von Salzen sind in Tabelle 21 und Tabelle 22 dargestellt.

Die Sauerstoffdurchlässigkeit wurde bei 23 °C und 50 % rel. Feuchte gemessen, wobei die beschichtete Seite in Richtung Trägergas eingelegt wurde.

Die Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit erfolgte bei 23 °C und 85 % → 0 % rel. Feuchte. Je Muster wurden 4 Proben geprüft, die beschichtete Seite wurde in Richtung Trockenmittel eingelegt

Die Prüfung der Fettdichtigkeit wurde je Muster an 3 Proben mit je einer Fläche von 7.5 cm x 7.5 cm bei 23 °C und 50 % rel. Feuchte gemessen.

Tabelle 21: Sauerstoffdurchlässigkeit, Wasserdampfdurchlässigkeit und Fettdichtigkeit der Muster 2.1 bis 2.18

Nr.	Musterbezeichnung	Sauerstoffdurchlässigkeit [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \text{ d bar})$]	Wasserdampfdurchlässigkeit [$\text{g}/(\text{m}^2 \text{ d})$]	Durchschläge [%]
2.1	S 1/PVOH=90/10 + 1% NaCl	> 4000 *)	828 ± 15.1	14.2 ±14.6
2.2	S 1/PVOH=90/10 + 2% NaCl	> 4000 *)	875 ± 37.4	5.7 ±6.7
2.3	S 1/PVOH=90/10 + 3% NaCl	> 4000 *)	1148 ± 59.1	1.1 ±0.9
2.4	S 1/PVOH=90/10 + 1% CaCl_2	> 4000 *)	1100 ± 73.8	3.8 ±2.2
2.5	S 1/PVOH=90/10 + 2% CaCl_2	> 4000 *)	1252 ± 17.6	3.3 ±2.5
2.6	S 1/PVOH=90/10 + 3% CaCl_2	601	1205 ± 17.3	5.7 ±3.5
2.7	A 1/=90/10 + 1% NaCl	> 4000 *)	1277 ± 36.3	100
2.8	A 1/=90/10 + 2% NaCl	> 4000 *)	1160 ± 17.6	36.1 ±15.5
2.9	A 1/=90/10 + 3% NaCl	> 4000 *)	1205 ± 39.3	2.8 ±1.8
2.10	A 1/=90/10 + 1% CaCl_2	9.59	1152 ± 27.6	4.1 ±4.6
2.11	A 1/=90/10 + 2% CaCl_2	5.82	1297 ± 10.6	1.5 ±1.6
2.12	A 1/=90/10 + 3% CaCl_2	51.2	1207 ± 43.3	4.1 ±3.8
2.13	HF 2/PVOH=90/10 + 1% NaCl	> 4000 *)	1027 ± 24.7	100
2.14	HF 2/PVOH=90/10 + 2% NaCl	> 4000 *)	1068 ± 19.0	100
2.15	HF 2/PVOH=90/10 + 3% NaCl	> 4000 *)	1136 ± 28.7	100
2.16	HF 2/PVOH=90/10 + 1% CaCl_2	> 4000 *)	1019 ± 9.00	100
2.17	HF 2/PVOH=90/10 + 2% CaCl_2	> 4000 *)	982 ± 43.1	100
2.18	HF 2/PVOH=90/10 + 3% CaCl_2	> 4000 *)	956 ± 30.9	100

*) dieser Messwert stellt die obere Messgrenze des Messsystems dar

Tabelle 22: Sauerstoffdurchlässigkeit und Fettdichtigkeit der Muster 3.2, 3.5, 3.8, 3.11 und 3.29

Nr.	Musterbezeichnung	Sauerstoffdurchlässigkeit [cm ³ /(m ² d bar)]	Fettdurchschläge [%]
3.2	S 1/PVOH=90/10 + 2% KNO ₃	3730	10
3.5	S 1/PVOH=90/10 + 2% Na ₃ PO ₄	3650	25
3.8	A 1/PVOH=90/10 + 2% KNO ₃	3440	20
3.11	A 1/PVOH=90/10 + 2% Na ₃ PO ₄	> 4000 ^{*)}	15
3.29	C 1/PVOH=90/10 + 2% Na ₃ PO ₄	1500	20

^{*)} dieser Messwert stellt die obere Messgrenze des Messsystems dar

5.4 Zusatz von Pigmenten

Der Zusatz von plättchenförmigen Pigmenten zielte darauf ab, die Barrierewirkung der stärkebasierten Beschichtungen weiter zu steigern.

Es wurden zwei Kaoline von der Firma Amberger Kaolinwerke Eduard Kick GmbH & Co. KG eingesetzt: Kaolin 1 mit einem Aspect ratio 28:1 und Kaolin 2 mit einem Aspect ratio 60:1. Der Aspect ratio kennzeichnet als Formfaktor das Verhältnis zwischen Breite und Höhe der Partikel. Außerdem kam ein Talkum von der Firma Imerys zum Einsatz.

Wie aus Tabelle 23 hervorgeht, konnte durch Zugabe von Pigmenten in den Rezepturen die Geschlossenheit der Filme mithilfe des Pinhole-Tests nachgewiesen werden. Eine Ausnahme bildet die Stärke HF 2, bei der es zu einer Durchdringung der Barriere kam.

Zur Visualisierung der Barriereigenschaften wurde in der Ergebnistabelle die Durchdringung der Barriere farblich markiert.

positiv	Durchdringen des Films/der Barriere
leicht	leichtes Durchdringen des Films/der Barriere
negativ	kein Durchdringen des Films/der Barriere

Tabelle 23: Pinhole-Test nach Zugabe von Pigmenten

Muster	Pigmentanteil [%]	Verweilzeit [s]	Kaolin 1	Kaolin 2	Talkum
S 1	20	20	negativ	negativ	negativ
		60	negativ	negativ	negativ
	40	20	negativ	negativ	negativ
		60	negativ	negativ	negativ
A 1	20	20	negativ	negativ	negativ
		60	negativ	negativ	negativ
	40	20	negativ	negativ	negativ
		60	negativ	leicht	negativ
HF 2	20	20	leicht	leicht	negativ
		60	leicht	positiv	leicht
	40	20	leicht	leicht	leicht
		60	leicht	positiv	positiv
C 1	20	20	negativ	negativ	negativ
		60	negativ	negativ	negativ
	40	20	negativ	negativ	negativ
		60	negativ	negativ	negativ

5.4.1 Bestimmung der Aromapermeation

Die Muster, welche zur Verfügung gestellt wurden, sind in Tabelle 24 zusammengefasst. Aufgrund der Vielzahl an Proben konnten im Rahmen des Projekts nicht alle Proben mit der Aromapermeationsmethode gemessen werden. Die Proben, welche nicht gemessen wurden, sind kursiv in Tabelle 24 markiert. Die Aromabarriere wurde anhand von Permeationskinetiken nach der lag-time Methode mittels gaschromatographischer Analysen aufgezeichnet. Die experimentelle Bestimmung der Aromapermeation erfolgte bei 40 °C.

Tabelle 24: Untersuchte Muster der Rezepturen mit Zusatz von Salzen und Pigmenten (Proben in kursiv wurden nicht gemessen)

Nr.	Musterbezeichnung	Nr.	Musterbezeichnung
3.31	S 1/PVOH=90/10 + 20% Kaolin 1	3.43	HF 2/PVOH=90/10 + 20% Kaolin 1
3.32	<i>S 1/PVOH=90/10 + 40% Kaolin 1</i>	3.44	<i>HF 2/PVOH=90/10 + 40% Kaolin 1</i>
3.33	S 1/PVOH=90/10 + 20% Kaolin 2	3.45	HF 2/PVOH=90/10 + 20% Kaolin 2
3.34	<i>S 1/PVOH=90/10 + 40% Kaolin 2</i>	3.46	<i>HF 2/PVOH=90/10 + 40% Kaolin 2</i>
3.35	S 1/PVOH=90/10 + 20% Talkum	3.47	HF 2/PVOH=90/10 + 20% Talkum
3.36	<i>S 1/PVOH=90/10 + 40% Talkum</i>	3.48	<i>HF 2/PVOH=90/10 + 40% Talkum</i>
3.37	A 1/PVOH=90/10 + 20% Kaolin 1	3.49	C 1/PVOH=90/10 + 20% Kaolin 1
3.38	<i>A 1/PVOH=90/10 + 40% Kaolin 1</i>	3.50	<i>C 1/PVOH=90/10 + 40% Kaolin 1</i>
3.39	A 1/PVOH=90/10 + 20% Kaolin 2	3.51	C 1/PVOH=90/10 + 20% Kaolin 2
3.40	A 1/PVOH=90/10 + 40% Kaolin 2	3.52	C 1/PVOH=90/10 + 40% Kaolin 2
3.41	A 1/PVOH=90/10 + 20% Talkum	3.53	C 1/PVOH=90/10 + 20% Talkum
3.42	A 1/PVOH=90/10 + 40% Talkum	3.54	C 1/PVOH=90/10 + 40% Talkum

Die untersuchten Proben zeigten keine Fick'sche Diffusion durch die Barrierebeschichtungen. Die Aromasubstanzen zeigten bei allen untersuchten Mustern keine lag-time. Dies deutet darauf hin, dass nicht die Diffusion die Permeation bestimmt, sondern Fehlstellen in den Beschichtungen. Daher konnten keine Diffusionskoeffizienten abgeleitet werden.

Die Ergebnisse der Permeationsmessungen an dieser Musterserie sind in Tabelle 25 bis Tabelle 27 zusammengestellt.

Zur Visualisierung der Barriereigenschaften wurden in den Ergebnistabelle die Permeationsraten farblich markiert.

Markierung rot:	Permeationsraten höher als 37.5 µm BOPP Folie
Markierung gelb:	moderat besser als die Referenzfolie (maximal Faktor 10)
Markierung grün:	mindestens Faktor 10 besser als die 37.5 µm BOPP Folie.

Tabelle 25: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$] bei 40 °C durch Muster 3.31, 3.33 und 3.35 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz

Aromasubstanz	Maximale Permeationsrate [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$]			
	BOPP	Muster 3.31	Muster 3.33	Muster 3.35
Ethylacetat	365	535	650	705
Butylacetat	223	165	207	230
Hexanal	288	162	205	229
Isoamylacetat	42	36	36	41
cis-3-Hexenol	89	65	84	96
d-Limonen	140	29	39	44
Nonanal	36	4.6	6.4	7.5
Menthol	10	3.4	5.0	5.8
Methylsalicylat	42	1.7	2.4	3.0
Citronellol	4.8	0.61	0.95	1.2
Linalylacetat	3.3	1.6	2.1	2.5
Eugenol	3.7	2.2	5.1	9.3
Diphenyloxid	7.2	0.86	0.91	1.1

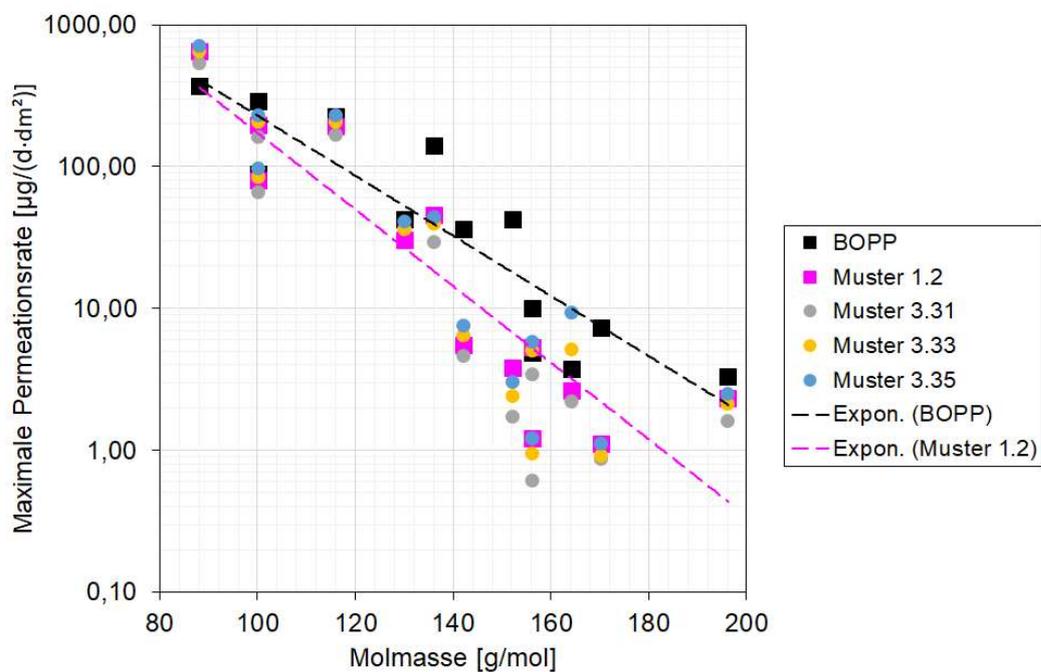


Abbildung 14: Permeationsraten mit S 1/PVOH=90/10 und Zugabe von Pigmenten

Tabelle 26: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$] bei 40 °C durch Muster 3.35, 3.37, 3.39, 3.40, 3.41 und 3.42 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz

Aromasubstanz	Maximale Permeationsrate [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$]						
	BOPP	Muster 3.35	Muster 3.37	Muster 3.39	Muster 3.40	Muster 3.41	Muster 3.42
Ethylacetat	365	705	825	143	214	35	40
Butylacetat	223	230	217	44	67	9.7	12
Hexanal	288	229	208	43	58	8.5	10.5
Isoamylacetat	42	41	30	7.0	10	1.1	1.7
cis-3-Hexenol	89	96	77	17	24	2.9	3.9
d-Limonen	140	44	32	7.0	10	1.3	1.9
Nonanal	36	7.5	4.2	1.5	2.1	0.40	0.55
Menthol	10	5.8	2.8	1.1	1.4	0.17	0.27
Methylsalicylat	42	3.0	1.4	0.61	0.70	0.06	0.08
Citronellol	4.8	1.2	0.35	0.18	0.18	0.02	0.04
Linalylacetat	3.3	2.5	1.4	0.52	0.37	0.11	0.04
Eugenol	3.7	9.3	1.4	1.1	0.64	0.04	0.24
Diphenyloxid	7.2	1.1	0.34	0.18	0.20	0.02	0.04

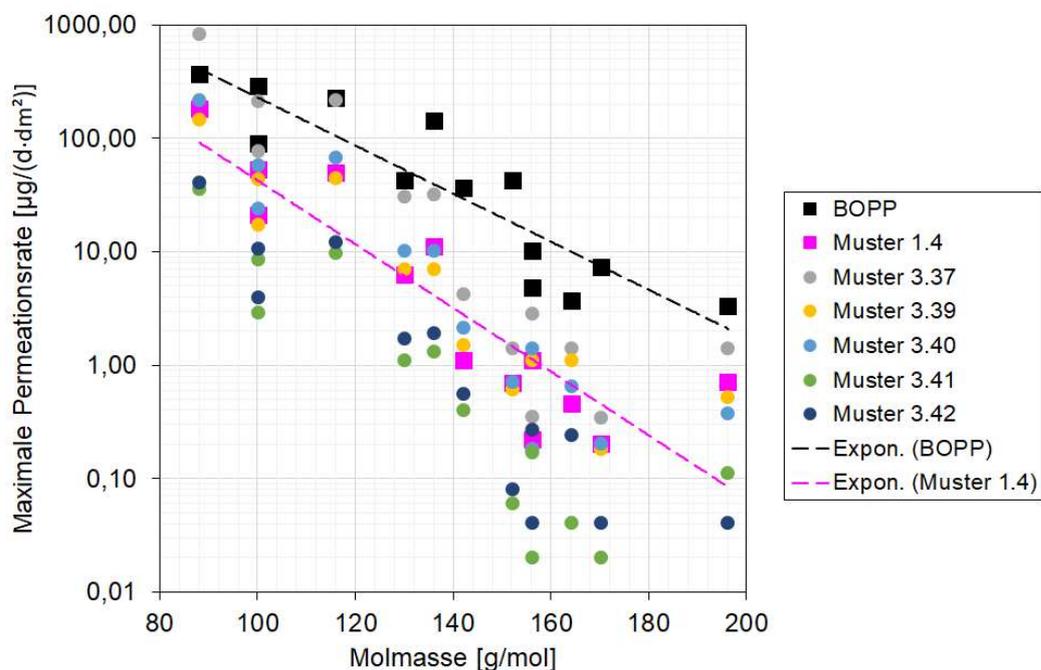


Abbildung 15: Permeationsraten mit A 1/PVOH=90/10 und Zugabe von Pigmenten

Tabelle 27: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$] bei 40 °C durch Muster 3.43, 3.45, 3.47, 3.49, 3.51 und 3.53 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz

Aromasubstanz	Maximale Permeationsrate [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$]						
	BOPP	Muster 3.43	Muster 3.45	Muster 3.47	Muster 3.49	Muster 3.51	Muster 3.53
Ethylacetat	365	9156	21283	20344	5283	1934	2212
Butylacetat	223	2608	22005	17275	1667	634	675
Hexanal	288	4284	3263	3295	1453	701	679
Isoamylacetat	42	1424	7130	4491	266	107	118
cis-3-Hexenol	89	1232	798	795	621	309	279
d-Limonen	140	714	2487	2261	288	133	127
Nonanal	36	87	304	262	39	18	19
Menthol	10	63	164	177	32	14	16
Methylsalicylat	42	45	305	277	21	8.6	9.3
Citronellol	4.8	11	39	36	5.5	2.4	1.8
Linalylacetat	3.3	18	45	42	10	9.4	6.7
Eugenol	3.7	7.2	30	29	11	1.6	9.0
Diphenyloxid	7.2	7.4	28	26	4.5	1.7	2.4

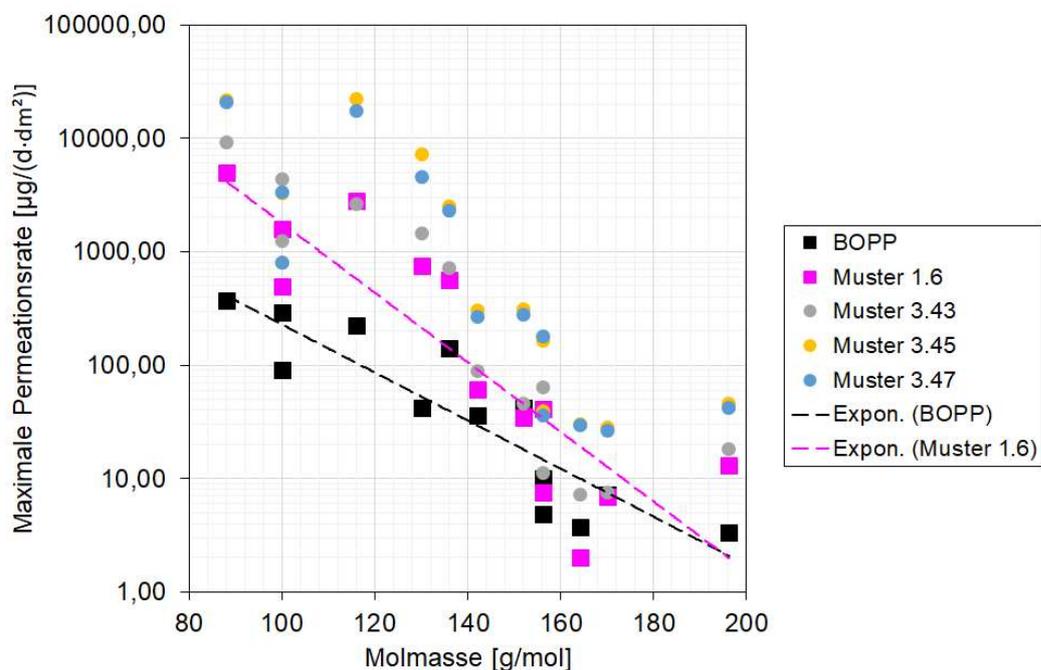


Abbildung 16: Permeationsraten mit HF 2/PVOH=90/10 und Zugabe von Pigmenten

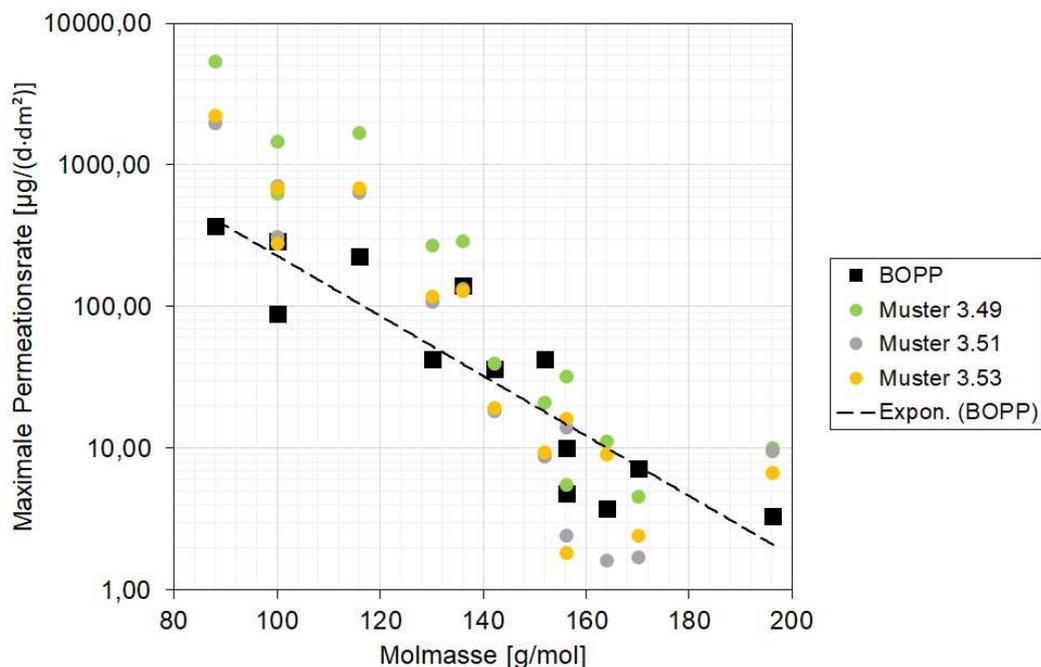


Abbildung 17: Permeationsraten mit C 1 und Zugabe von Pigmenten

Aus Abbildung 14 lässt sich ableiten, dass Muster 3.31 bis 3.35 (S 1/PVOH=90/10 + Pigmente) insbesondere bei höheren Molmassen der Aromasubstanzen eine Aromabarriere zeigen.

Aus Abbildung 15 geht hervor, dass bei den Mustern 3.37 bis 3.42 (A 1/PVOH=90/10 + Pigmente) eine Aromabarriere erzielt werden konnte.

Abbildung 16 belegt, dass die bei den Beschichtungen mit Stärke HF 2 keine Aromabarriere erzielt werden konnte.

Aus Abbildung 16 lässt sich ableiten, dass Muster 3.49 bis 3.53 (C 1/PVOH=90/10 + Pigmente) insbesondere bei höheren Molmassen der Aromasubstanzen eine Aromabarriere zeigen.

5.4.2 Sauerstoff- und Fettbarriere

Für die Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit wurden Muster ausgewählt, die bei der Aromapermeation mindestens einen Faktor 10 besser als die 37,5 µm BOPP-Folie waren. An diesen Mustern wurde auch die Fettdichtigkeit geprüft.

Die Sauerstoffdurchlässigkeit wurde bei 23 °C und 50 % rel. Feuchte gemessen, wobei die beschichtete Seite in Richtung Trägergas eingelegt wurde.

Die Prüfung der Fettdichtigkeit wurde je Muster an 3 Proben mit je einer Fläche von 7.5 cm x 7.5 cm bei 23 °C und 50 % rel. Feuchte gemessen. Pluszeichen (+) steht für sehr gute Schicht, Null (0) als akzeptable Beschichtung und Minuszeichen (-) für schlechte Schicht.

Tabelle 28: Sauerstoffdurchlässigkeit und Fettdichtigkeit der Muster nach Zusatz von Pigmenten

Nr.	Musterbezeichnung	Sauerstoffdurchlässigkeit [cm ³ /(m ² d bar)]	Fettdurchschläge [%]
3.31	S 1/PVOH=90/10 + 20% Kaolin 1	> 4000 ^{*)}	50
3.33	S 1/PVOH 90/10 + 20% Kaolin 2	> 4000 ^{*)}	20
3.35	S 1/PVOH=90/10 + 20% Talkum	> 4000 ^{*)}	50
3.37	A 1/PVOH=90/10 + 20% Kaolin 1	> 4000 ^{*)}	50
3.39	A 1/PVOH=90/10 + 20% Kaolin 2	450	40
3.40	A 1/PVOH=90/10 + 40% Kaolin 2	> 4000 ^{*)}	20
3.41	A 1/PVOH=90/10 + 20% Talkum	680	20
3.42	A 1/PVOH=90/10 + 40% Talkum	365	25
3.49	C 1/PVOH=90/10+ 20% Kaolin 1	1830	50
3.51	C 1/PVOH=90/10 + 20% Kaolin 2	> 4000 ^{*)}	100
3.53	C 1/PVOH=90/10 + 20% Talkum	> 4000 ^{*)}	15

^{*)} dieser Messwert stellt die obere Messgrenze des Messsystems dar

5.5 Mineralölbarriere

Die Bestimmung der Permeation von Mineralölkomponenten wurde anhand einer publizierten Methode [23] detektiert. Die angewandten Modellsubstanzen sind in Tabelle 29 zusammengefasst.

Die Modellsubstanzen für Mineralöle (MOSH/MOAH) ließen sich auf einer Rtx GC Säule (Länge 60 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Schichtdicke 1 µm) mit dem Temperaturprogramm 150°C/2 min, Heizrate 10°/min bis 180 °C, Heizrate 20°/min bis 320 °C gut trennen und es ergaben sich scharfe Peaks, welche gut integrierbar waren (Abbildung 18).

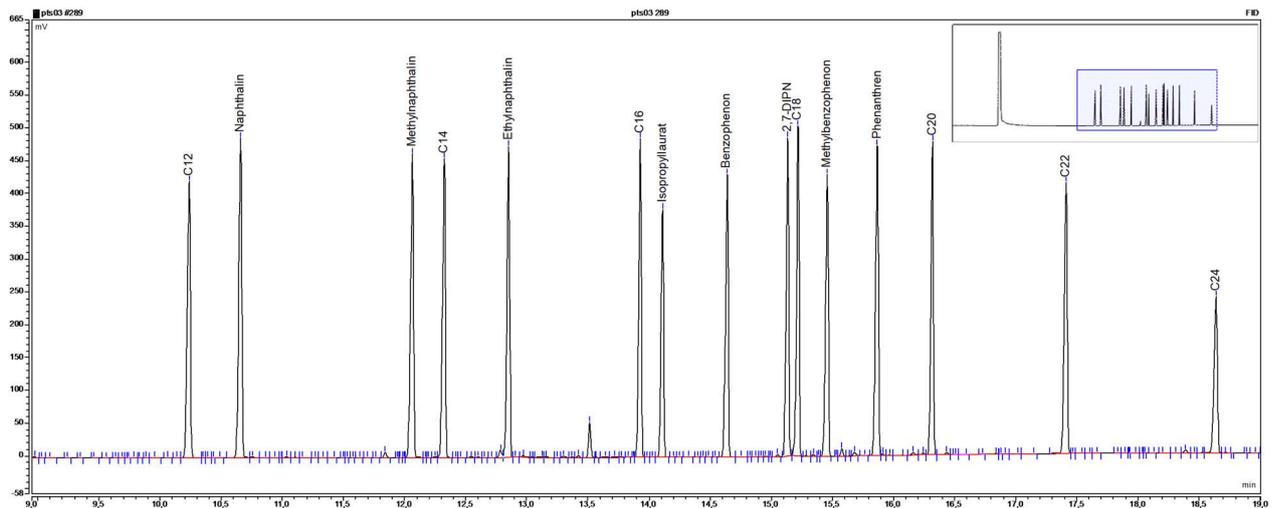


Abbildung 18: Gaschromatogramm der ausgewählten Modellsubstanzen für Mineralöle

Die Modellsubstanzen wurden auf einem Karton vorgelegt. Hierfür wurde ein Standard mit etwa 1000 mg/kg pro Substanz in Dimethylether hergestellt. Der Karton mit einem Durchmesser von 15.4 cm wurde mit 4 ml dieser Lösung der Modellsubstanzen getränkt. Nach dem Abdampfen des Diethylethers ergibt sich eine Konzentration von ca. 750 mg/kg pro Substanz im Donator-Karton. Der dotierte Karton wurde in der Permeationsmesszelle unterhalb der zu messenden Probe platziert. Oberhalb der Probe wurde die permeierte Menge der Modellsubstanzen mit Hilfe eines kontinuierlichen Gasstroms mitgerissen, auf einer gekühlten analytischen Falle konzentriert und anschließend gaschromatographisch analysiert. Als Ergebnis liefert diese Methode die Permeationsrate, also die permeierte Menge pro Zeit und Verpackungsfläche (in µg/d dm²). Als Referenzfolie dient wiederum eine kommerzielle 37.5 µm BOPP Folie. Die Permeationskinetik wurde wie bei der Aromapermeation bei 40 °C detektiert. Aufgrund der geringeren Flüchtigkeit der Mineralölmodellsubstanzen erfolgte die Permeationskinetik über insgesamt 40 Tage (57600 min).

Die Bestimmung der Mineralölpermeation erfolgte an ausgewählten Proben. Die Ergebnisse der Permeationsmessungen sind in Tabelle 30 und Tabelle 31 zusammengefasst.

Die Barriereigenschaften der Beschichtungen gegenüber Mineralölverbindungen wurde anhand der Permeationsraten für die unterschiedlichen Modellsubstanzen bewertet, da eine pauschale Aussage zu den Barriereigenschaften grundsätzlich schwierig ist. Um die Barrierewirkung der Beschichtungen zu visualisieren, wurden in den Ergebnistabelle die Permeationsraten farblich markiert. Als Referenz dient eine kommerziell verfügbare 37.5 µm biaxial orientiert Polypropylen-Folie (BOPP).

Tabelle 29: Eingesetzte und untersuchte Modellsubstanzen für die Mineralölpermeation

Substanz	Summenformel	CAS	Molekulargewicht	Dichte	Schmelzpunkt	Siedepunkt
			[g/mol]	[g/ml]	[°C]	[°C]
Dodecan	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	170.3	0.7487	-10	216
Naphthalin	C ₁₀ H ₈	91-20-3	128.2	1.1400	80	218
1-Methylnaphthalin	C ₁₁ H ₁₀	90-12-0	142.2	1.0200	-31	245
Tetradecan	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	198.4	0.7628	6	254
Ethyl-naphthalin	C ₁₂ H ₁₂	1127-76-0	156.2	1.0080	-15	260
Hexadecan	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	226.4	0.7733	18	287
Isopropyllaurat	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	10233-13-3	242.4	0.865	-5	281
Benzophenon	C ₁₃ H ₁₀ O	119-61-9	182.2	1.1100	49	305
Diisopropyl-naphthalin	C ₁₆ H ₃₄	24157-81-1	212.3			317
Octadecan	C ₁₈ H ₃₈	593-45-3	254.5	0.7768	28	316
4-Methylbenzophenon	C ₁₄ H ₁₂ O	134-84-9	196.3	1.080	55	326
Phenantren	C ₁₄ H ₁₀	85-01-8	178.2	1.0630	99	332
Eicosan	C ₂₀ H ₄₂	112-95-8	282.6	0.7886	37	343
Docosan	C ₂₂ H ₄₆	629-97-0	310.6	0.7944	44	369
Tetracosan	C ₂₄ H ₅₀	646-31-1	338.7	0.7665	54	391

Die farblichen Markierungen haben folgende Bedeutung:

- Markierung rot: Permeationsraten höher als 37.5 µm BOPP Folie
- Markierung gelb: moderat besser als die Referenzfolie (maximal Faktor 10)
- Markierung grün: mindestens Faktor 10 besser als die 37.5 µm BOPP Folie.

Tabelle 30: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$] bei 40 °C der Muster 1.3, 1.4, 1.8, 2.3, 2.9, 2.10 und 2.11 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz

Modellschubstanz	Maximale Permeationsrate [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$]							
	BOPP	Muster 1.3	Muster 1.4	Muster 1.8	Muster 2.3	Muster 2.9	Muster 2.10	Muster 2.11
Dodecan	643	22	69	19	286	30	35	90
Naphthalin	372	7.6	22	3.1	149	8.7	10	38
Methylnaphthalin	469	8.5	26	5.7	248	12	14	56
Tetradecan	370	10	33	11	261	18	20	63
Ethyl-naphthalin	346	6.6	20	5.1	219	9.4	10	48
Hexadecan	100	4.3	16	5.6	141	10	9.4	32
Isopropyl-laurat	96	2.9	11	3.6	111	6.1	5.8	24
Benzophenon	41	0.47	1.5	0.14	25	0.57	0.55	4.6
Diisopropyl-naphthalin	54	1.9	5.8	1.8	71	3.2	2.8	15
Octadecan	19	2.3	9.3	3.6	45	5.7	5.3	18
Methylbenzophenon	17	0.35	1.1	0.20	16	0.50	0.44	3.1
Phenantren	26	0.7	2.3	0.7	31	1.2	1.0	6.3
Eicosan	2.7	1.0	3.6	1.7	7.8	2.3	2.1	5.1
Docosan	0.45	0.25	0.88	0.43	1.13	0.53	0.46	0.93
Tetracosan	0.06	0.06	0.10	0.05	0.14	0.07	0.08	0.09

Tabelle 31: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g/d dm}^2$] bei 40 °C bei Muster 3.5, 3.8, 3.11, 3.31, 3.39, 3.40, 3.41 und 3.42 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz

Modellsubstanz	Maximale Permeationsrate [$\mu\text{g/d dm}^2$]								
	BOPP	Muster 3.5	Muster 3.8	Muster 3.11	Muster 3.31	Muster 3.39	Muster 3.40	Muster 3.41	Muster 3.42
Dodecan	643	279	139	150	141	6.5	44	30	14
Naphthalin	372	221	85	79	99	3.3	22	18	5.5
Methylnaphthalin	469	299	73	64	97	2.8	15	15	4.7
Tetradecan	370	263	70	67	91	3.2	18	15	7.2
Ethyl-naphthalin	346	241	52	45	72	2.0	10	11	3.5
Hexadecan	100	129	33	32	45	1.3	7.9	8.2	4.0
Isopropyl-laurat	96	96	25	23	31	0.87	5.2	5.5	2.5
Benzophenon	41	42	8.7	7.5	12	0.33	1.3	1.9	0.60
Diisopropyl-naphthalin	54	62	15	13	20	0.46	2.5	3.0	1.3
Octadecan	19	53	20	18	25	0.71	4.0	4.8	2.6
Methylbenzophenon	17	22	4.8	4.5	6.7	0.18	0.73	1.1	0.42
Phenantren	26	33	7.7	6.9	11	0.31	1.2	1.8	0.73
Eicosan	2.7	13	7.3	7.2	9.0	0.38	1.8	2.6	1.5
Docosan	0.45	2.1	1.8	1.8	2.0	0.18	0.54	0.93	0.51
Tetracosan	0.06	0.27	0.23	0.20	0.27	0.04	0.06	0.10	0.09

5.6 Verarbeitungseigenschaften

5.6.1 Falztest

Der aussagekräftigste Test zur Beurteilung der Dehnbarkeit der Barriere nach Zugabe von Salzen ist der Falztest. In Tabelle 32 und Tabelle 33 sind die Ergebnisse des Falztests jeweils für die Mischungen Stärke/PVOH=90/10+Natriumchlorid, Stärke/PVOH=90/10+Calciumchlorid, Stärke/PVOH=90/10+Kaliumnitrat und Stärke/PVOH=90/10+Natriumphosphat dargestellt.

Zur Visualisierung der Barriereigenschaften wurde in der Ergebnistabelle die Durchdringung der Barriere nach der Falzung farblich markiert.

positiv	Durchdringen des Films/der Barriere
leicht	leichtes Durchdringen des Films/der Barriere
negativ	kein Durchdringen des Films/der Barriere

Tabelle 32: Falztest nach Zugabe von Salzen

Muster	Salz-anteil	Verweilzeit [s]	Beschichtung	Natriumchlorid	Calciumchlorid	Kaliumnitrat	Natriumphosphat
S 1	1	25	innen	negativ	negativ	negativ	leicht
			außen	leicht	leicht	negativ	negativ
		45	innen	negativ	negativ	negativ	negativ
			außen	leicht	leicht	negativ	negativ
	2	25	innen	negativ	negativ	negativ	negativ
			außen	leicht	leicht	negativ	negativ
		45	innen	negativ	negativ	negativ	negativ
			außen	leicht	leicht	negativ	negativ
	3	25	innen	negativ	negativ	negativ	negativ
			außen	negativ	leicht	negativ	negativ
		45	innen	negativ	negativ	negativ	negativ
			außen	leicht	negativ	negativ	negativ
A 1	1	25	innen	negativ	negativ	negativ	negativ
			außen	leicht	negativ	leicht	negativ
		45	innen	leicht	negativ	negativ	negativ
			außen	negativ	negativ	leicht	negativ
	2	25	innen	negativ	negativ	negativ	negativ
			außen	leicht	negativ	negativ	negativ
		45	innen	negativ	negativ	negativ	negativ
			außen	leicht	leicht	negativ	negativ
	3	25	innen	negativ	negativ	leicht	negativ
			außen	negativ	leicht	negativ	negativ
		45	innen	negativ	negativ	leicht	negativ
			außen	leicht	leicht	negativ	negativ

Bei Einsatz der Stärken S 1 und A 1 wird die Barriere häufiger beschädigt, wenn die Falzrichtung nach außen zeigt. In der Praxis findet diese Falzrichtung eher weniger Anwendung. Die Salze Kaliumnitrat und Natriumphosphat scheinen sich generell positiver auf die Dehnbarkeit der Beschichtungen auszuwirken als Natriumchlorid und Calciumchlorid.

Tabelle 33: Falzest nach Zugabe von Salzen

Muster	Salzanteil	Verweilzeit [s]	Beschichtung	Natriumchlorid	Calciumchlorid	Kaliumnitrat	Natriumphosphat
HF 2	1	25	innen	positiv	positiv	leicht	leicht
			außen	positiv	positiv	leicht	leicht
		45	innen	positiv	positiv	leicht	leicht
			außen	positiv	positiv	leicht	leicht
	2	25	innen	positiv	positiv	positiv	leicht
			außen	positiv	positiv	leicht	leicht
		45	innen	positiv	positiv	leicht	leicht
			außen	positiv	positiv	leicht	leicht
	3	25	innen	positiv	positiv	positiv	leicht
			außen	positiv	positiv	leicht	positiv
		45	innen	positiv	positiv	positiv	leicht
			außen	positiv	positiv	leicht	positiv
C* Stretch	1	25	innen	negativ	leicht	leicht	leicht
			außen	negativ	leicht	negativ	leicht
		45	innen	negativ	leicht	negativ	leicht
			außen	negativ	leicht	negativ	leicht
	2	25	innen	negativ	leicht	negativ	leicht
			außen	negativ	negativ	negativ	leicht
		45	innen	negativ	positiv	negativ	leicht
			außen	negativ	leicht	negativ	leicht
	3	25	innen	leicht	negativ	negativ	leicht
			außen	negativ	negativ	negativ	negativ
		45	innen	positiv	positiv	negativ	leicht
			außen	negativ	leicht	negativ	leicht

Die Stärke HF 2 zeigt deutliches Durchdringen der Barriere bei jeder Verdünnung, Verweilzeit und Falzrichtung. Für die Stärke C 1 wurden die besten Barriereigenschaften mit dem Salz Kaliumnitrat erzielt.

Tabelle 34: Falztest nach Zugabe von Pigmenten

Muster	Pigmen- tan- teil	Ver- weil- zeit [s]	Beschichtung	Kaolin 1	Kaolin 2	Talkum
S 1	20	25	innen	leicht	negativ	negativ
			außen	positiv	positiv	negativ
		45	innen	leicht	negativ	negativ
			außen	positiv	positiv	leicht
	40	25	innen	negativ	negativ	negativ
			außen	positiv	positiv	negativ
		45	innen	negativ	leicht	negativ
			außen	positiv	positiv	negativ
A 1	20	25	innen	negativ	negativ	negativ
			außen	positiv	positiv	leicht
		45	innen	negativ	negativ	leicht
			außen	positiv	positiv	negativ
	40	25	innen	leicht	leicht	negativ
			außen	positiv	positiv	negativ
		45	innen	negativ	negativ	negativ
			außen	positiv	positiv	negativ
HF 2	20	25	innen	positiv	positiv	positiv
			außen	positiv	positiv	leicht
		45	innen	positiv	positiv	positiv
			außen	positiv	positiv	leicht
	40	25	innen	positiv	positiv	positiv
			außen	positiv	positiv	positiv
		45	innen	positiv	positiv	positiv
			außen	positiv	positiv	positiv
C 1	20	25	innen	leicht	negativ	negativ
			außen	negativ	leicht	negativ
		45	innen	leicht	leicht	negativ
			außen	negativ	leicht	negativ
	40	25	innen	negativ	positiv	negativ
			außen	negativ	leicht	leicht
		45	innen	negativ	leicht	negativ
			außen	negativ	leicht	leicht

Am besten schnitt bei Zugabe von Pigmenten in die Beschichtungen auf Stärkebasis das Pigment Talkum ab. Im Fall der Stärke HF 2 wurde die Barriere immer durchdrungen.

5.6.2 Verklebbarkeit

Sowohl der Dispersionsklebstoff als auch der Schmelzklebstoff binden unter den untersuchten Bedingungen gut ab. Alle Proben, unabhängig der Zusammensetzung der Beschichtung und der Kombination der verklebten Seiten Oberseite (OS)-Oberseite (OS) bzw. Oberseite (OS)-Unterseite (US) zeigen nach Auseinanderreißen der Papierstreifen Faserausrisse bzw. regelrechten Abriss der Papiere an der "Klebegrenze". Wobei Abriss des Papiers an der Klebegrenze häufiger im Falle des Schmelzklebers auftritt. Im Falle des Schmelzklebers war die Kraftaufwendung beim Auseinanderreißen der Papierstreifen häufig höher als im Falle des Dispersionsklebstoffes. Dies konnte allerdings nicht eindeutig in Bezug zur Zusammensetzung der Beschichtung gebracht werden. Im Falle des Dispersionsklebstoffes fühlten sich die Proben nach 1 min Trocknung bei 105 °C im Trockenschrank noch leicht feucht an.

In **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** sind Bilder zur Verklebbarkeit mit Dispersionsklebstoff nach Zusatz von Salzen und in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** Bilder zur Verklebbarkeit mit Dispersionsklebstoff nach Zusatz von Pigmenten.

Die Verklebbarkeit mit Schmelzklebstoff ist in Bildern in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** nach Zusatz von Salzen und in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** nach Zusatz von Pigmenten dokumentiert.

5.7 Ökologische Aspekte

Im Sinne einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft ist die Recyclingfähigkeit von Produkten von entscheidender Bedeutung. Von Seiten der Papierindustrie besteht die Anforderung, dass die Altpapierstoffe in einer den anerkannten Regeln der Technik entsprechenden Altpapieraufbereitungsanlage aufbereitet werden können und der Altpapierstoff eine störungsfreie Herstellung eines qualitativ akzeptablen, altpapierhaltigen Neupapiers erlaubt. Die Wiederaufbereitung des Produkts soll nicht zu einer übermäßigen Erhöhung der Abfallmengen oder der Belastung der Kreislauf- und Abwässer führen.

Die Rezyklierbarkeit der erzeugten Muster wurden nach der Cepi Recyclability Test Method Version 2 (Standard Mill) untersucht und gemäß dem von 4evergreen entwickelten Recyclability Evaluation Protocol Beta Release bewertet.

Das Probenmaterial wird unter definierten Bedingungen mit einem Laboraufschlussgerät (Bauart: Standardaufschlussgerät, DIN EN ISO 5263- 1:2004-12) aufgeschlossen. Die Aufschlusszeit ist mit 10 Minuten festgelegt. Auf der Grundlage der Cepi Recycling Labortestmethode werden die Ausschussmengen mit einem Somerville-Fraktionator und zwei verschiedenen Siebstufen (Loch 5 mm und Schlitz 150 µm) bestimmt. Die Bewertung der Rezyklierbarkeit bezieht sich nicht nur auf die Stoff- und Ausschussmenge, sondern auch auf die Rezyklatqualität. Daher wird die Feinsortierung für die Erstellung von Laborblättern verwendet. Diese werden auf klebrige und visuelle Verunreinigungen untersucht.

Es wurde eine Auswahl von vier verschiedenen Mustern mit unterschiedlichen Stärken, unterschiedlichen Salzanteilen und unterschiedlichen Pigmenten zur Bewertung der Rezyklierbarkeit getroffen: S 1/PVOH=90/10 + 3% Na₃PO₄, A 1/+PVOH=90/10 + 40% Kaolin 1, HF 2/PVOH=90/10 + 40% Kaolin 2 und C 1/PVOH=90/10 + 40% Talkum. Tabelle 35 enthält einen Überblick über die Rezyklierbarkeit der Muster.

Tabelle 35: Bewertung der Rezyklierbarkeit nach Cepi Recyclability Test Method Version 2

	Muster 1	Muster 2	Muster 3	Muster 4
	S 1/PVOH =90/10 + 3% Na ₃ PO ₄	A 1/PVOH =90/10 + 40% Kaolin 1	HF 2/PVOH =90/10 + 40% Kaolin 2	C 1/PVOH =90/10 + 40% Talkum
5 mm Loch Rejekt	0,05 %	0,1 %	0,02 %	0,1 %
150 µm Schlitz Rejekt	0,02 %	0,0 %	0,04 %	0,02 %
aufgelöste und kolloidale Substanzen	142,2 mg/g Fasersuspension	96,2 mg/g Fasersuspension	95,6 mg/g Fasersuspension	89,6 mg/g Fasersuspension
Chemischer Sauerstoffbedarf (COD)	175,4 mgO ₂ /g Fasersuspension	118,6 mgO ₂ /g Fasersuspension	118,6 mgO ₂ /g Fasersuspension	114,1 mgO ₂ /g Fasersuspension
Erste visuelle Beurteilung (Accept <u>G</u>robsortierung)				
klebende Verunreinigungen	abwesend	abwesend	abwesend	abwesend
visuelle Verunreinigungen	Level 1	Level 1	Level 1	Level 1
Zweite visuelle Beurteilung (Accept <u>F</u>einsortierung)				
klebende Verunreinigungen	abwesend	abwesend	abwesend	abwesend
visuelle Verunreinigungen	Level 1	Level 1	Level 1	Level 1

Alle vier Muster zeigten eine vollständige Zerfaserbarkeit. Bei der Grobsortierung (5 mm Lochplatte) blieben Rückstände von 0,02 % bis 0,1 % Stippen und bei der Feinsortierung (150 µm Schlitzplatte) Rückstände von 0,02 % bis 0,04 % Stippen. Die aufgelösten und kolloidalen Substanzen befanden sich in einem Bereich von 89,6 mg/g bis 142,2 mg/g Fasersuspension und der Chemische Sauerstoffbedarf bei 114,1 mgO₂/g bis 175,4 mgO₂/g Fasersuspension.

Die Prüfblätter der Grobsortierung und der Feinsortierung zeigten bei allen Mustern keine klebenden Verunreinigungen. In Bezug auf optische Inhomogenitäten wurden alle Muster mit Level 1 bewertet.

Anhand der durchgeführten Untersuchungen und entsprechend den Kriterien der CEPI-Rezyklierbarkeitsprüfmethode – Standard Papierfabrik, 4Evergreen Version wurden die untersuchten Muster als rezyklierbar eingestuft.

6 Zusammenfassung

6.1 Arbeitshypothesen

Im Antrag zu diesem Projekt wurden fünf Hypothesen aufgestellt, welche im Folgenden abschließend bewertet werden:

Nr.	Hypothese	Bewertung
1	Beschichtungen auf der Basis von Stärkeprodukten ergeben eine ähnlich hohe Barriere gegenüber Aromastoffen wie Beschichtungen auf Basis fossiler Polymere, wie PVOH oder EVOH. Wie die beiden letztgenannten Polymere verfügen Stärken über eine hohe Polarität, die zu einer geringen Löslichkeit und damit niedrigen Permeationsrate von Aromastoffen führen.	Gegenüber der als Referenz verwendeten BOPP-Folie konnten bei den Beschichtungen auf der Basis von Stärkeprodukten vielfach niedrigere Permeationsraten ermittelt werden.
2	Beschichtungen auf Basis von Stärkeprodukten können so formuliert werden, dass sie eine für die Verarbeitung ausreichende Flexibilität besitzen, d. h. es entstehen keine Risse oder Defekte durch Falzen, welche die Barrierewirkung stark reduzieren. Durch Zugabe von PVOH und Salzen soll die notwendige Flexibilität erreicht werden. Dabei wird von einer Störung der teilkristallinen Bereiche in den Stärke-PVOH-Filmen und einer Erhöhung des Wasseranteils durch die Zugabe von Salzen ausgegangen.	Die Auswertungen der Falzversuche nach Zugabe von Salzen zeigten häufig keine Pinholes, was beweist, dass die notwendige Flexibilisierung durch Zugabe von Salzen gegeben war.
3	Wasserbasierte Beschichtungen auf Basis von Stärkeprodukten können mit Hilfe plättchenförmiger Pigmente in ihrer Barrierewirkung gegenüber Aromastoffen deutlich verbessert werden. Die Hypothese baut auf Tortuositätseffekte, die in ähnlichem Umfeld, d. h. bei modifizierten Cellulosederivaten und unpolaren Mineralölkohlenwasserstoffen (MOSH, MOAH), von der Forschungsstelle 1 in einem früheren Projekt [19] bereits nachgewiesen werden konnten.	Die Mineralölbarriere war deutlich besser als die Aromabarriere, was vermutlich an der Molekülgröße liegt. Die Methoden waren ähnlich, aber nicht gleich. Die Pigmentproben waren Proben 3.31 ff. Davon wurden 5 Proben gemessen (Tabelle 29). 3.31 war in etwa so wie BOPP, die anderen Proben waren besser. Es kann nicht eindeutig gesagt werden, ob es durch den Tortuositätseffekt der Pigmente kommt, oder ob die Morphologie der Beschichtung dichter war.
4	Basierend auf Daten zur Sauerstoffstoff- oder Mineralölpermeation, Molekülgröße, Polarität, Diffusions- und Verteilungskoeffizienten ausgewählter Aroma-Leitsubstanzen kann ein Modell zur Abschätzung der Barrierewirkung gegen Aromastoffe entwickelt werden. Die theoretischen und empirischen Ansätze dazu sind verfügbar und müssen in geeigneter Weise auf den vorliegenden Fall angewendet werden.	Da die Diffusion der Aromasubstanzen nicht streng den Fick'schen Gesetzen folgt, konnte eine allgemeine Abschätzung (oder Modellierung) der Barrierewirkung der Stärkebeschichtungen nicht erfolgen. Aus den experimentellen Permeationsraten kann jedoch die Barriere durch die Beschichtungsmaterialien vorhergesagt werden. Diese hängt aber von der Konzentration der Substanz und auch von der Schichtdicke ab. Davon ausgehend, dass die Konzentration linear und die Schichtdicke quadratisch in die Permeationsrate eingeht, können auch andere Schichtdicken und Konzentrationen vorhergesagt werden.

- 5 Das Scalping von Aromastoffen führt bei stärkebasierten Beschichtungen zu vertretbar geringen Aromastoffverlusten, weil aufgrund der geringen Polarität der Aromastoffe mit wenig Absorptionseffekten in den Beschichtungen zu rechnen ist.
- Aufgrund der speziellen Morphologie der Beschichtungen konnte die Permeation nicht in Diffusion und Sorption aufgetrennt werden. Dadurch ist eine Aussage zum Scalping schwierig. Geringes Scalping kann entweder durch geringe Diffusion oder aber durch geringe Sorption (oder beides) hervorgerufen werden. Welcher der beiden Mechanismen eintritt, kann aus den experimentellen Daten nicht abgeleitet werden.

6.2 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Tabelle 36 enthält eine Eigenschaftsmatrix der im Projekt bewerteten Beschichtungen auf der Basis von Stärkeprodukten. Zum besseren Überblick wurden zur Bewertung der Eigenschaften Flexibilität, Aromabarriere, Sauerstoffdurchlässigkeit, Wasserdampfdurchlässigkeit, Fettdurchschläge und Verarbeitung folgende Abkürzungen verwendet:

- + sehr gute Barrierebeschichtung
- 0 keine eindeutige Aussage zur Barrierebeschichtung möglich
- schlechte Barrierebeschichtung

Mit den Ergebnissen des Projektes wurde vorwettbewerblich eine Basis für den Einsatz stärkebasierter Beschichtungen zur Erzielung einer Aromabarriere geschaffen. Für die industrielle Anwendung sind noch weitere Entwicklungen nötig. Diese sollten auf konkrete Anwendungsfälle und konkrete Verpackungsgüter bezogen sein.

Da Stärke ein hydrophiles Polymer ist, können Beschichtungen auf Stärkebasis keine Barriere gegenüber Wasserdampf ausbilden.

Als Basis für weitere Forschung ist das Stärkeprodukt A 1 zu erwähnen, welches bei der Bewertung der Beschichtungen positiv hervorsteht. Hier könnte eine Umsetzung in die Praxis erfolgen.

Tabelle 36: Eigenschaftsmatrix der stärkebasierten Beschichtungen

Musterbezeichnung	Flexibilität	Aromabarriere	Sauerstoffdurchlässigkeit	Wasserdampfdurchlässigkeit	Fettdurchschläge	Verarbeitung
S 1/PVOH=90/10 + NaCl	+	0	-	-	0	+
S 1/PVOH=90/10 + CaCl ₂	+	0	-	-	0	+
S 1/PVOH=90/10 + KNO ₃	+	-				+
S 1/PVOH=90/10 + Na ₃ PO ₄	+	0				+
S 1/PVOH=90/10 + Pigment	+	0				+
A 1/PVOH=90/10 + NaCl	+	0	0	-	0	+
A 1/PVOH=90/10 + CaCl ₂	+	+	+	-	0	+
A 1/PVOH=90/10 + KNO ₃	+	0				+
A 1/PVOH=90/10 + Na ₃ PO ₄	+	0				+
A 1/PVOH=90/10 + Pigment	+	+				+
HF 2/PVOH=90/10 + NaCl	-	-	-	-	-	+
HF 2/PVOH=90/10 + CaCl ₂	-	-	-	-	-	+
HF 2/PVOH=90/10 + KNO ₃	0	-				+
HF 2/PVOH=90/10 + Na ₃ PO ₄	0	-				+
HF 2/PVOH=90/10 + Pigment	-	-				+
C 1/PVOH=90/10 + NaCl	+	-				+
C 1/PVOH=90/10 + CaCl ₂	0	-				+
C 1/PVOH=90/10 + KNO ₃	+	-				+
C 1/PVOH=90/10 + Na ₃ PO ₄	0	0				+
C 1/PVOH=90/10 + Pigment	+	-				+

7 Literaturverzeichnis

- [1] "Programm und Vorträge auf dem PTS-Streicherei-Symposium 2019 in München," [Online]. Available: <https://www.streicherei-symposium.de/programm-2019.html>.
- [2] J. Betz, "Mondi Extrusion Coatings, Vortrag anlässlich des Iran Summit 2017, Teheran 13./14.10.2015," [Online]. Available: https://www.briglbergmeister.com/fileadmin/files/Dokumente/IranSummit2015/IranSummit2015_04.pdf .
- [3] "Barrier Paper for Food Packaging, Informationsbroschüre der Mitsubishi HiTec Paper Europe GmbH," [Online]. Available: https://www.mitsubishi-paper.com/fileadmin/user_upload/downloads/Barricote/barricote_Barrier_Paper_EN_8_2019.pdf.
- [4] "Informationsflyer zu LEIPAbARRIER und LEIPAbARRIER plus," [Online]. Available: https://leipa.com/files/cto_layout/downloads/Produktinformationen/Flexibles/LEIPA_Flexibles_LEIPAbARRIER_Flyer_DE_INT.pdf .
- [5] "Technical Bulletin No. 190: FLAVOR AND AROMA BARRIER PROPERTIES OF EVAL™ RESINS, Technische Daten zu EVAL Harzen," [Online]. Available: http://www.eval-america.com/media/36919/tb_no_190.pdf .
- [6] D. T. Roick, "Gewinnung eines wasserlöslichen Ballaststoffkonzentrates aus dem Prozesswasser einer Weizenstärkefabrik und Betrachtung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens," Dissertation, Technische Universität Berlin, 2009.
- [7] "Webseite der Fa. Seelution zu Renewable barriers (verschiedene Sorten von Skalax)," [Online]. Available: <https://seelution.se/products/renewable-barriers/> .
- [8] P. Chaliar, A. B. Arfa and N. v. Guillard, "Gontard, Moisture and temperature triggered release of a volatile active agent from soy protein coated paper: Effect of glass transition phenomena on carvacrol diffusion coefficient.," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, p. 658–665, 2009 (57).
- [9] R. Auras, B. Harte and S. Selke, "Sorption of ethyl acetate and d-limonene in poly(lactide) polymers," *Journal of the Science of Food and Agriculture*, pp. 648-656, 2006, 86.
- [10] G. Colomines, S. Domenek, V. Ducruet and A. Guinault, "Influences of the crystallisation rate on thermal and barrier properties of polylactide acid (PLA) food packaging films," *Int J Mater Form*, pp. 607-610, 2008.
- [11] R. Franz, "Permeation of volatile organic compounds across polymer films – Part I: Development of a sensitive test method suitable for high barrier packaging films at very low permanent vapour pressures," *Packaging Technology and Science* , pp. 91-102, 6 1993.

- [12] "Daten (Ergebnisse Tenax-Test) zu AVALESCO® (stärkebasierte Beschichtung) der swissGEL AG," [Online]. Available: <https://swissgel.ch/assets/ProductDatasheetAvalescoE.pdf> .
- [13] P. Boonsong, N. Laohakunjit, O. Kerdchoechuen and P. Tusvil, "Properties and permeability of aroma compounds in food through plasticized cassava films," *International Food Research Journal*, pp. 97-103, 16 2009.
- [14] "Technisches Datenblatt der Fa. Solam zu Solcoat P30 (hydroxypropylierte Stärke)," Auf Anfrage erhältlich bei Solam GmbH, Hagenstrasse 14-18, D-48529 Nordhorn, [Online]. Available: <https://www.solam.com/contact/> .
- [15] D. Rengstl, "Entwicklung von Sperrschichtkonzepten gegenüber Mineralölbestandteilen auf Basis von Stärke für alt-papierstoffhaltige Lebensmittelverpackungspapiere (Stärke/Mineralölmigration)," [Online]. Available: https://www.ptspaper.de/fileadmin/PTS/PTSPAPER/06_Forschung/Dokumente/Forschungsprojekte/IGF_17676.pdf.
- [16] A. Javed, H. Ullsten, M. Ernstsson and L. Järnström, Study of starch and starch-PVOH blends and effects of plasticizers on mechanical and barrier properties of coated paperboard, 2016.
- [17] A. Fazilah, M. Maizura, A. Abd Karim, K. Bhupinder, B. Rajeev, U. Uthumporn and S. H. Chew, "Physical and mechanical properties of sago starch – alginate films incorporated with calcium chloride 18(3): 1027-1033," [Online]. Available: [http://www.ifrj.upm.edu.my/18%20\(03\)%202011/\(25\)IFRJ-2010-274.pdf](http://www.ifrj.upm.edu.my/18%20(03)%202011/(25)IFRJ-2010-274.pdf).
- [18] X. Jiang, T. Jiang, L. Gan, X. Zhang, H. Dai and X. Zhang, "The plasticizing mechanism and effect of calcium chloride on starch/poly(vinyl alcohol) films," vol. 90(4), pp. 1677-1684, 26 Jul 2012.
- [19] M. Kleebauer and A. Harling, "Verbesserung der Wirkung von Barrierebeschichtungen gegenüber unerwünschten Inhaltsstoffen durch den effektiven Einsatz von anorganischen Pigmenten und geeigneten Bindemitteln Strukturoptimierung/ Barrierestrich PTS-Forschungsbericht 08/17 Dezember 2017," [Online]. Available: https://www.ptspaper.de/fileadmin/PTS/PTSPAPER/06_Forschung/Dokumente/Forschungsprojekte/IGF_18656.pdf.
- [20] M. Kleebauer and A. Harling, "Verbesserung der Wirkung von Barrierebeschichtungen gegenüber unerwünschten Inhaltsstoffen durch den effektiven Einsatz von anorganischen Pigmenten und geeigneten Bindemitteln Coating 6/2018," [Online]. Available: https://www.ptspaper.de/fileadmin/PTS/PTSPAPER/01_Ueber_uns/Dokumente/Veroeffentlichungen/20180619_Coation_International_Kleebauer_Harling_Verbesserung_der_Wirkung_von_Barrierebeschichtungen_engl_deu.pdf.
- [21] Y. D. Zhu, G. C. Allen, J. M. Adams, D. I. Gittins, J. J. Hooper and D. R. Skuse, Barrier Properties of Latex/Kaolin Coatings Polymer Chemistry, The Royal Society of Chemistry, 2013.

- [22] O. G. Piringer and A. L. Baner, *Plastic Packaging Materials for Food - Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance, and Legislation*, Wiley-VCH Verlag, ISBN 978-3-527-28868-7 (1., Aufl., Erscheinungsjahr: 2000).
- [23] J. Ewender, R. Franz and F. Welle, "Permeation of mineral oil components from cardboard packaging materials through polymer films," *Packaging Technology and Science*, vol. 26 (7), pp. 423-434, 2013.

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Modell des Tortuositätseffekts nach Yano et al.	7
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Permeation eines Stoffes durch eine homogene Barrierschicht (rechts) und der permeierten Menge (links) bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes („steady state“).	8
Abbildung 3: Automatischer Filmziehtisch mit Rakel.	13
Abbildung 4: Beurteilung des Pinhole-Tests	14
Abbildung 5: Prüfung der Fettdichtigkeit: links mit Erdnussöl bestrichene Prüfflächen, rechts Rückseite mit Fettdurchschlägen nach der Lagerung	15
Abbildung 6: Falztest: a) gerollte Papierprobe, b) Überrollen der Papierprobe mit einer 2 kg Hartgummirolle, c) und d) gefalzte Papierprobe.	15
Abbildung 7: Test zur Verklebbarkeit a) Auftrag des Dispersionsklebstoffs, b) Auflegen des 2. Probestreifens, c) Abdeckung mit Makulatur, d) Überrollen mit einer 2 kg Hartgummirolle, e) Entfernen der Makulatur, f) Trocknung im Trockenschrank..	16
Abbildung 8: Gaschromatogramm der ausgewählten Aromasubstanzen	17
Abbildung 9: Experimentelle Diffusionskoeffizienten bei 15 °C bis 40 °C an der 37.5 µm BOPP Folie in Abhängigkeit der Temperatur und des Molekulargewichts der Aromasubstanz.	18
Abbildung 10: Permeationsraten von S 1, A 1 und HF 2 unter Zugabe von PVOH	21
Abbildung 11: Permeationsraten mit S 1/PVOH=90/10 und 1 %, 2 % bzw. 3 % Zugabe NaCl bzw. CaCl ₂	27
Abbildung 12: Permeationsraten mit A 1/PVOH=90/10 und 1 %, 2 % bzw. 3 % Zugabe NaCl bzw. CaCl ₂	28
Abbildung 13: Permeationsraten mit HF 2/PVOH=90/10 und 1 %, 2 % bzw. 3 % Zugabe NaCl bzw. CaCl ₂	29
Abbildung 14: Permeationsraten mit S 1/PVOH=90/10 und Zugabe von Pigmenten	37
Abbildung 15: Permeationsraten mit A 1/PVOH=90/10 und Zugabe von Pigmenten	38
Abbildung 16: Permeationsraten mit HF 2/PVOH=90/10 und Zugabe von Pigmenten	39
Abbildung 17: Permeationsraten mit C 1 und Zugabe von Pigmenten	40
Abbildung 18: Gaschromatogramm der ausgewählten Modellschubstanzen für Mineralöle.	42

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ergebnisse der Vorversuche zu Flexibilisierung mittels PVOH und CaCl ₂	7
Tabelle 2: Eingesetzte und untersuchte Stärkeprodukte im Projektverlauf.....	11
Tabelle 3: Eingesetzte und untersuchte Substrate im Projektverlauf	12
Tabelle 4: Eingesetzte und untersuchte Aromasubstanzen für die Bestimmung der Barriereeigenschaften.....	12
Tabelle 5: Vorgelegte Konzentrationen [mg/l] der Aromasubstanzen bei den Permeationsmessungen	18
Tabelle 6: Grundrezepturen und deren Applikationseigenschaften.....	19
Tabelle 7: Pinhole-Test an Grundrezepturen	19
Tabelle 8: Untersuchte Muster der Grundrezepturen	20
Tabelle 9: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$] bei 40 °C durch Musterserie 1.1 bis 1.6 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz	21
Tabelle 10: Ergebnisse der Sauerstoffdurchlässigkeit in [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \text{ d bar})$] bei 23 °C/50 % rel. Feuchte; die beschichtete Seite wurde in Richtung Trägergas eingelegt	22
Tabelle 11: Wasserdampfdurchlässigkeit in [$\text{g}/(\text{m}^2 \text{ d})$] bei 23 °C/85 % \rightarrow 0 % rel. Feuchte; je Muster 4 Proben, die beschichtete Seite wurde in Richtung Trockenmittel eingelegt.....	23
Tabelle 12: Ergebnisse der Fettdichtigkeitsprüfung bei 23 °C/50 % rel. Feuchte; je Muster 3 Proben mit je einer Fläche von 7.5 cm x 7.5 cm	23
Tabelle 13: Pinhole-Test nach Zugabe von Salzen.....	25
Tabelle 14: Untersuchte Muster der Rezepturen mit Zusatz der Salze NaCl und CaCl ₂	26
Tabelle 15: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$] bei 40 °C durch Musterserie 2.1 bis 2.6 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz.....	27
Tabelle 16: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$] bei 40 °C durch Musterserie 2.7 bis 2.12 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz.....	28
Tabelle 17: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$] bei 40 °C durch Musterserie 2.13 bis 2.18 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz.....	29
Tabelle 18: Untersuchte Muster der Rezepturen mit Zusatz von Salzen (Proben in kursiv wurden nicht gemessen).....	30
Tabelle 19: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$] bei 40 °C durch Muster 3.2, 3.5, 3.8, 3.11, 3.14 und 3.17 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz	31
Tabelle 20: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$] bei 40 °C durch Muster 3.20, 3.23, 3.26 und 3.29 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz.....	31
Tabelle 21: Sauerstoffdurchlässigkeit, Wasserdampfdurchlässigkeit und Fettdichtigkeit der Muster 2.1 bis 2.18	33
Tabelle 22: Sauerstoffdurchlässigkeit und Fettdichtigkeit der Muster 3.2, 3.5, 3.8, 3.11 und 3.29	34
Tabelle 23: Pinhole-Test nach Zugabe von Pigmenten.....	35
Tabelle 24: Untersuchte Muster der Rezepturen mit Zusatz von Salzen und Pigmenten (Proben in kursiv wurden nicht gemessen)	36
Tabelle 25: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$] bei 40 °C durch Muster 3.31, 3.33 und 3.35 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz.....	37
Tabelle 26: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$] bei 40 °C durch Muster 3.35, 3.37, 3.39, 3.40, 3.41 und 3.42 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz	38
Tabelle 27: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$] bei 40 °C durch Muster 3.43, 3.45, 3.47, 3.49, 3.51 und 3.53 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz	39
Tabelle 28: Sauerstoffdurchlässigkeit und Fettdichtigkeit der Muster nach Zusatz von Pigmenten	41
Tabelle 29: Eingesetzte und untersuchte Modellsubstanzen für die Mineralölpermeation.....	43
Tabelle 30: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g}/\text{d dm}^2$] bei 40 °C der Muster 1.3, 1.4, 1.8, 2.3, 2.9, 2.10 und 2.11 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz	44

Tabelle 31: Maximale Permeationsraten [$\mu\text{g/d dm}^2$] bei 40 °C bei Muster 3.5, 3.8, 3.11, 3.31, 3.39, 3.40, 3.41 und 3.42 im Vergleich zu 37.5 μm BOPP als Referenz	45
Tabelle 32: Falzest nach Zugabe von Salzen	46
Tabelle 33: Falzest nach Zugabe von Salzen	47
Tabelle 34: Falzest nach Zugabe von Pigmenten	48
Tabelle 35: Bewertung der Rezyklierbarkeit nach Cepi Recyclability Test Method Version 2 ...	50
Tabelle 36: Eigenschaftsmatrix der stärkebasierten Beschichtungen	54