

Ersatz synthetischer Bindemittel durch vernetzbare Pflanzenöle für den Einsatz auf zellulosehaltigen Substraten

Substitution of Synthetic Binders with Crosslinkable Vegetable Oils for Use on Cellulosic Substrates

Projektleiterin

Project leader:

Dr. Christiane Swaboda

Projektbearbeiterinnen

Person in-charge:

Petra Schulz

Fördermittelgeber

Co-funded by:

FNR

Projektpartner

Project partner:

Papiertechnische Stiftung
Heidenau (PTS)**EINLEITUNG**

Angesichts der aktuellen Auseinandersetzung mit Kunststoffverpackungen suchen die Hersteller nach Alternativen wie Packmitteln aus Papier und anderen zellulosehaltigen Fasern. Um diese widerstandsfähiger gegenüber Umwelteinflüssen aber auch gegen die Durchdringung mit gasförmigen oder flüssigen Medien zu machen, müssen sie beschichtet werden. Bei den zur Oberflächenveredelung von Papieren verwendeten Streichfarben handelt es sich in der Regel um wässrige Suspensionen mit einem hohen Anteil an Wasser, die energieintensiv getrocknet werden müssen. Den Großteil an Beschichtungsbindemitteln mit > 63 % bilden dabei Styrol-Butadien (SB) und Styrol-Acrylat (SA), beides Produkte der Petrochemie [i].

ZIELSTELLUNG

Ziel des Projektes war die Entwicklung von Papierstreichfarben auf der Basis verschiedener Pflanzenöle, die sich entweder thermisch oder mittels UV-Strahlung aushärten ließen.

Dabei wurden Fragen zur Rohstoffauswahl in Bezug auf erforderliche technologische Eigenschaften (Viskosität, Oberflächenenergie, Vernetzbarkeit mit UV, UV-LED-Technologie, Mischbarkeit mit wässrigen Pigmentslurries, Vermeidung eines Hold-out auf Papiersubstraten) bearbeitet sowie zu

INTRODUCTION

In view of the current debate on plastic packaging, manufacturers are looking for alternatives, such as packaging made of paper and other cellulosic fibres. In order to make them more resistant to environmental influences but also to penetration by gaseous or liquid media, they must be coated. The coating inks used for the surface finishing of paper are usually aqueous suspensions with a high proportion of water, which have to be dried in an energy-intensive manner. Styrene-butadiene and styrene-acrylate, both petrochemical products, make up the majority of coating binders at 63 % [i].

OBJECTIVE

The aim of the project was to develop paper-coating inks based on various vegetable oils that could be cured either thermally or by UV radiation.

Questions regarding the selection of raw materials with regard to the required technological properties (viscosity, surface energy, crosslinkability with UV, UV-LED technology, miscibility with aqueous pigment slurries, avoidance of hold-out on paper substrates) as well as the properties of the coated surfaces (barrier against water, grease, printability and gluability, foldability and creasability) and health safety were investigated. This was then used to derive a utilisation profile for the respective variants.

erzielende Eigenschaften der beschichteten Oberflächen (Barriere gegen Wasser und Fett, Bedruck- und Verklebbarkeit, Falz- und Rillbarkeit) und gesundheitliche Unbedenklichkeit ermittelt. Daraus wurde ein Nutzungsprofil für die jeweiligen Varianten abgeleitet.

VORGEHENSWEISE UND ERGEBNISSE

Um brauchbare, in der Papierindustrie einsetzbare Beschichtungsrezepturen entwickeln zu können, war es zunächst notwendig, aus der Vielzahl naturbasierter Ölbindemittel geeignete Varianten herauszufiltern, die mit den üblichen Verfahren wie dem Blade-Coating applizierbar wären und möglichst geringe Aushärtezeiten aufweisen sollten. Ausgewählt wurden zwei prinzipiell gangbare Beschichtungsvarianten:

1. wässrig basiertes Hydroöl, thermisch härtend
2. 100 %-epoxidiertes Pflanzenöl, UV-/UV-LED-härtend

Es gelang, die für die Applikationsform des Bladecoatings erforderlichen viskoelastischen Eigenschaften einzustellen und mittels Laborcoater homogene Schichten auf Faltschachtelkarton (Grammatur 250 g/m²) mit Schichtdicken von bis zu 15 µm zu applizieren. Um ein Durchschlagen der Öle durch das Substrat zu verhindern, war das Aufbringen eines Vorstriches notwendig.

Für eine spätere Verwendung als Verpackung waren besonders die Barriereigenschaften interessant. Der KIT-Test liefert eine Aussage zur Fettdichtigkeit einer Schicht und liegt bei guter Fettdichtigkeit > 9 [ii]. Der Petfoodtest wird eingesetzt, um Barrieren gegenüber besonders aggressiven Fetten, z. B. aus Tier-

APPROACH AND RESULTS

In order to be able to develop useful coating formulations for use in the paper industry, it was first necessary to filter out suitable variants from the large number of natural-based oil binders, which could be applied using conventional processes, such as blade coating, and should have the shortest possible curing times.

Two principally feasible coating variants were selected:

1. aqueous based hydro-oil, thermally curing
2. 100 % epoxidised vegetable oil, UV/UV LED-curing

It was possible to adjust the viscoelastic properties required for the application form of the blade coating and to apply homogeneous layers on folding boxboard (grammage 250 g/m²) with layer thicknesses of up to 15 µm using laboratory coaters. In order to prevent the oils from penetrating through the substrate, it was necessary to apply a primer.

The barrier properties were of particular interest for later use as packaging. The KIT test provides a statement on the grease tightness of a layer and is > 9 [ii] with good grease tightness. The pet food test is used to test barriers against particularly aggressive greases, e.g., from animal feed. Values, such as microhardness, modulus of elasticity, foldability and creasability, provide information on the durability and closedness of the cured coatings and the quality of the composite of substrate and primer (Tab. 1). Non-pigmented hydro-oil is suitable as a functional coating with barrier properties against grease and water and can also be applied to folding boxboard without primer. It can be thermally cured with industry-like

futter, zu testen. Werte wie die Mikrohärt, E-Modul, Falz- und Rillbarkeit geben Auskunft über die Strapazierfähigkeit und Geschlossenheit der ausgehärteten Beschichtungen und die Güte des Verbundes aus Substrat und Vorstrich (Tab. 1). Nicht pigmentiertes Hydroöl eignet sich als Funktionsstrich mit Barriereigenschaften gegenüber Fetten und Wasser und ist auch ohne Vorstrich auf Faltschachtelkartons applizierbar. Es kann mit industrieähnlichen Parametern thermisch ausgehärtet werden und liefert dünne Schichten, die sich auch gut zum Falzen und Rillen eignen. Die Beimischung von wässrigen Pigmentslurries zu Hydroöl ist möglich, verschlechtert aber die Barriereigenschaften erheblich in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge. Im Sinne einer weiterführenden Nutzung ist daher die Verwendung reiner nicht pigmentierter Hydro-Öle als Beschichtung anzuraten. Das UV-Öl eignet sich nicht zur Herstellung von Streichfarben, da sich hier die wässrig basierten Pigmentslurries nicht einarbeiten ließen. Es kann jedoch bei entsprechendem Bedarf als hydrophobierende Deckschicht eingesetzt werden. Die Aushärtung kann mittels UV oder UV-LED unter Zusatz kationischer Fotoinitiatoren erfolgen, benötigt jedoch wesentlich länger als in der Papierindustrie üblich. Das UV-Öl bildet etwas sprödere Schichten als das Hydroöl und lässt sich daher weniger gut weiterverarbeiten. Die Barrierewirkung gegen Wasser und Fette sinkt mit abnehmender Schichtdicke stark ab. Aufgrund des noch relativ hohen Mobilisierungsgrades von organischen Substanzen aus den gehärteten Oberflächen sollten die getesteten Öle im Lebensmittelbereich nicht eingesetzt werden. Die Anforderungen an die Migration von Schwermetallen nach EN 71-3

parameters and provides thin layers which are also suitable for folding and creasing. The addition of aqueous pigment slurries to hydro-oil is possible, but it will considerably worsen the barrier properties depending on the quantity added. For further use, the use of pure, non-pigmented hydro-oils as a coating is therefore recommended. The UV oil is not suitable for the production of coating inks, since the water-based pigment slurries could not be incorporated here. However, it can be used as a hydrophobic topcoat if required. Curing can be carried out by means of UV or UV LED with the addition of cationic photo-initiators, but takes considerably longer than usual in the paper industry. The UV oil forms somewhat more brittle layers than the hydro-oil and is therefore less suitable for further processing. The barrier effect against water and greases sinks considerably with decreasing layer thickness. Due to the still relatively high degree of mobilisation of organic substances from the hardened surfaces, the oils tested should not be used in the food sector. However, the requirements for the migration of heavy metals according to EN 71-3 (safety of children's toys) are safely met. Development potential lies in the use of further adapted binders and additives, which can produce an even more elastic polymer network and a better bond to the substrate. There is yet potential to optimise the technological parameters.

Tab. 1: Oberflächeneigenschaften an optimierten Hydro- und UV-Öl-Varianten nach Auftrag mit dem Laborcoater der Firma Sumet

Tab. 1: Surface properties of optimised hydro-oil and UV-oil variants after application by way of the laboratory coater made by Sumet

Parameter Parameter	Anforderungswerte Required value	Hydroöl ohne Pigment auf Vorstrich Hydro-oil without pigment on primer	UV-Öl mit Reaktiv- verdünner ohne Pigment auf Vorstrich UV-oil with reactive thinner without pigment on primer
Oberflächenenergie gesamt (dispers // polar) Surface energy total (dispersed // polarised)	25 bis 50 [mN/m]	21,1 (10,5 // 10,6) [mN/m]	30,8 (9,7 // 21,1) [mN/m]
Kontaktwinkel H ₂ O Contact angle H ₂ O	> 75°	87,4°	80°
Pet Food Test (24h) Pet Food Test (24h)	Note 1 bis 2 (mit Druck nach 24h) Grade 1 to 2 (with pressure after 24h)	Note 1 bis 2, Note 4 (mit Falz) Grade 1 to 2, Grade 4 (with crease)	Note 2 bis 3, Note 4 (mit Falz) Grade 2 to 3, Grade 4 (with crease)
KIT Test KIT Test	> 9	> 16	14
Wasserdampfdurchlässigkeit WVTR (gravimetrisch) Water-vapour permeability WVTR (gravimetric)	15 g/m ² *d	43 g/m ² *d	32 g/m ² *d
Rillbarkeit Creasability	gut rillbar, kein Strich- bruch, keine Risse Well creasable, no cre- ase rupture, no cracks	rillbar, kein Bruch Creasable, no rupture	begrenzt rillbar, Haar- risse Creasable to a limited extent, hair cracks
Mikrohärte Microhardness	k. A.	150 N/m ²	47 N/m ²

- [i] Holik, H., Handbook of Paper and Board, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Neuauflage 2013
- [ii] N.N., Fettdichte Barrierepapiere, 2015, https://www.verpackungsgrundschau.de/nachrichten/newskategorien/produkte/fettdichte+barrierepapiere.126505.htm#.XF1CB_Cc2w
- [i] Holik, H., Handbook of Paper and Board, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Reissue 2013
- [ii] N.N., Greaseproof barrier papers, 2015, <https://www.verpackungsgrundschau.de/new+barriers.126439.htm#.XNUqoNgbhE>

(Sicherheit von Kinderspielzeug) werden jedoch sicher eingehalten. Entwicklungspotenzial liegt in der Verwendung weiter angepasster Bindemittel und Additive, die ein noch elastischeres Polymernetzwerk und einen besseren Verbund zum Substrat herstellen können. Auch die Optimierung der technologischen Parameter ist noch möglich.