

PVC-Substitution in der Tapetenbranche durch Biokunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen

Abschlußbericht

Zu dem von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt
geförderten gleichnamigen Forschungsvorhaben

Antragsteller: Tapetenfabrik Gebr. Rasch GmbH & Co. KG

Projektleitung: Bernd Brückmann

September 2003

Inhaltsangabe

Vorwort	3
Teil I	5
Beschreibung der Arbeiten und Ergebnisse des bei der Fa. Rasch durchgeführten Projektteils	5
Zielsetzungen und Anlaß des Vorhabens	5
Chronologische Darstellung	8
In welchem Stadium befand sich das Projekt zum Zeitpunkt der Auslagerung eines Teils der Projektarbeiten an das IKT?	12
Teil II	13
Bericht zu dem wissenschaftlichen Projektteil am IKT	13
1. Einleitung	13
2. Materialauswahl und Werkstoffcharakterisierung	14
2.1 Thermische Analysen	17
2.2 Rheologische Untersuchungen	22
2.3 Morphologische Analysen	26
3. Modifizierung des Grundmaterials	29
3.1 Einsatz von Additiven	29
3.2 Compoundgenerierung	30
3.3 Compound-Eigenschaften	33
4. Extrusionsbeschichtung von Tapeten-Rohpapier	35
4.1 Anlagentechnik	35
4.2 Systemverhalten	35
4.3 Beschichtungs-/Kaschierversuche	37
5. Eigenschaften der innovativen PVC-freien Tapeten	40
<hr/>	
PVC-Substitution in der Tapetenbranche durch Biokunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen	1

6. Zusammenfassung und Ausblick	44
7. Literatur	45
Teil III	46
Rückführung zur Fa. Rasch und abschließende Arbeiten	46
Warum wurde eine Verlängerung des Projektes beantragt?	46
Abschließende Arbeiten bei Rasch	47
Zusammenfassung und Ausblick, insbesondere unter Berücksichtigung der Umsetzung der Projektergebnisse	49
Kostenvergleich einer Heißprägetapete aus Biokunststoff mit einer herkömmlichen PVC-Tapete	49
Marktchancen des neu entwickelten Produktes	50
Zusätzliche Ergänzung des Berichtes durch Tapetenmuster mit Gegenüberstellung von Mustern in Originalausführung auf Pasis PVC und in Substitutausführung auf Basis Stärke	51
Anlagen:	51
Anlagen:	52
Anlage 1: Bericht zu den Beschichtungsversuche mit bioabbaubarem Polymer bei der Firma Caplast in Nordkirchen	52
Anlage 2: Maschinenparameter Beschichtungsanlage Caplast	54
Anlage 3: Abschließende Material- und Qualitätsüberprüfungen	57
Anlage 4: Patentschrift „Tapete bzw. Wandbekleidung aufweisend mindestens eine Schicht aus biologisch abbaubaren Werkstoffen	67

Vorwort

Antragsteller des zur Diskussion stehenden Forschungsvorhabens war die Tapetenfabrik Gebr. Rasch GmbH & Co. Aus den nachstehend dargelegten Gründen musste das Vorhaben an das Institut für Kunststofftechnologie (IKT) der Universität Stuttgart verlagert werden.

In den Jahren 1993 bis 1998 entwickelte sich der Rasch-Umsatz in Osteuropa und speziell in den GUS-Staaten rasant (vgl. Bild 0). Das Wachstum von RASCH in dieser Periode kam ausschließlich aus Osteuropa.

Besonders erfolgreich waren Flachvinyl- und Relieftapeten, mit denen nicht nur höhere Preise, sondern auch höhere Deckungsbeiträge erzielt werden konnten.

Mit der Verhängung eines Moratoriums der russischen Regierung am 17. August 1998 begann eine Finanzkrise, die nicht nur einen drastischen Rubelverfall und den Zusammenbruch des Bankensystems zur Folge hatte, sondern das Rasch-Geschäft mit Russland wurde von einem Tag auf den anderen abgeschnitten. Auch die übrigen GUS-Staaten bzw. andere osteuropäische Staaten wurden von dem Zusammenbruch betroffen.

Von einem Tag auf den anderen wurden dem Hause RASCH – auf nicht absehbare Zeit – ca. 30-35% des Umsatzes entzogen.

Damit stand plötzlich die Zukunft der gesamten Firma auf dem Spiel. Nur einschneidende und sofortige Maßnahmen konnten das Unternehmen retten. Zu diesen Maßnahmen zählten:

- Der drastische Abbau von Mitarbeitern (130 Mitarbeiter von 500) in Verbindung mit der Erstellung eines Sozialplans.
- Stornierung und Nichtrealisierung von Investitionen.
- Ausgabenstop für alle nicht zwingend notwendigen Vorhaben.
- Aussetzung oder Stop von diversen Projekten.
- Eiserne Spardisziplin, um in jedem Bereich Kosten zu senken.

Unter diese Maßnahmen fiel auch die Beendigung bzw. die temporäre Aussetzung des Projektes „PVC-Substitution durch Biokunststoffe“.

Gemeinsam mit den am Projekt beteiligten Rasch-Mitarbeitern sowie in Abstimmung mit der Umweltstiftung und dem IKT Stuttgart wurde ein Konzept erarbeitet, wie die Kostenbeteiligung für die Firma Rasch drastisch reduziert werden könnte (dies war auch eine Forderung des Betriebsrates während der Aushandlung eines Interessenausgleichs und des Sozialplans), eine Weiterführung des zukunftssträchtigen Projektes aber gewährleistet würde. Die Projektweiterführung wurde demzufolge vom IKT übernommen und, wie wir heute wissen, auch zu einem erfolgreichen Abschluss gebracht.

Tapetenfabrik Gebr. Rasch GmbH & Co. KG

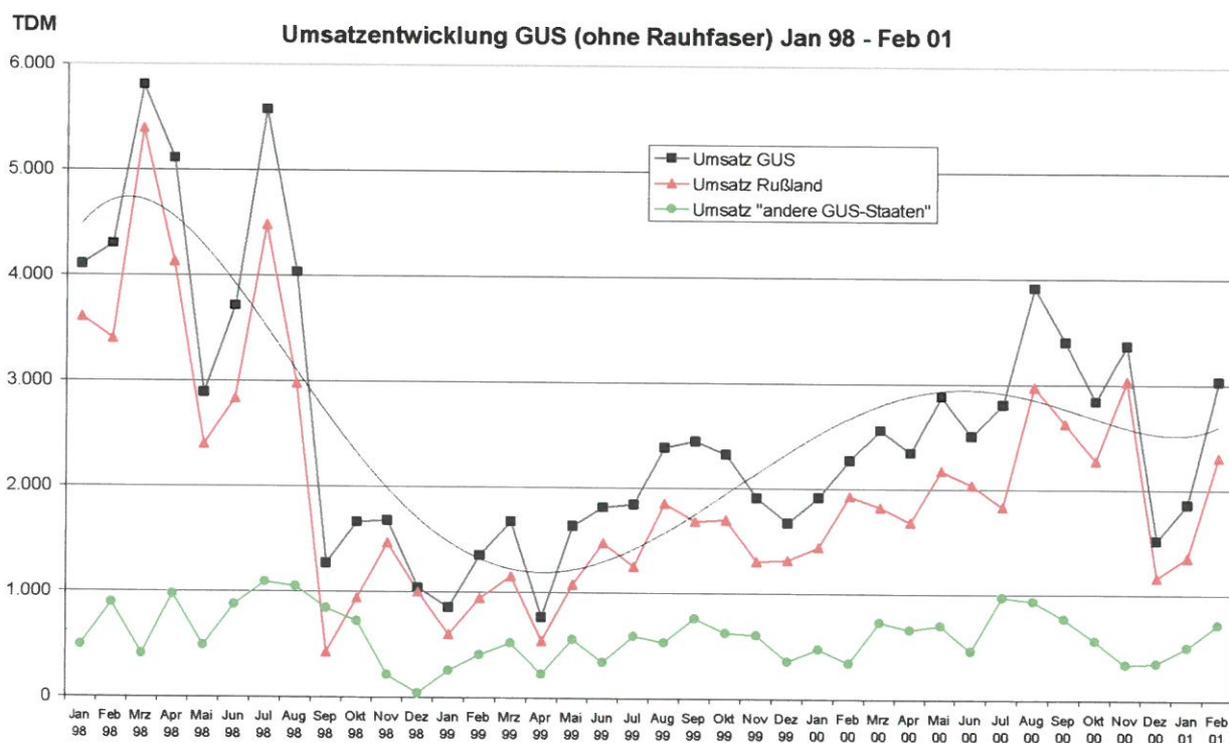


Bild 0: Umsatzentwicklung der Fa. RASCH mit den GUS-Staaten

Teil I

Beschreibung der Arbeiten und Ergebnisse des bei der Fa. Rasch durchgeführten Projektteils

Zielsetzungen und Anlass des Vorhabens

Die Entwicklung einer PVC-freien Wandbekleidung unter Verwendung vollständig biologisch abbaubarer Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen als Substitutionsmedium für 2500jato PVC sowie einer geeigneten Verpackung auf Basis desselben Rohstoffes war oberstes Ziel dieses Projektes. Energieeinsparungen im Produktionsprozess durch Verzicht auf thermische Nachverbrennung und eine deutliche Reduktion der Verarbeitungstemperaturen sowie die Reduktion des Entsorgungsaufwandes im Herstellungs- und Wiederaufarbeitungsprozess waren weitere Ziele dieses Vorhabens.

Eines der entscheidenden Kriterien für die spätere Akzeptanz des neuartigen Werkstoffes Stärke war die Adaption an die durch die PVC-Plastisoltechnologie vorgegebenen optischen und haptischen Eigenschaften. Da sich nun die Verarbeitungsweise eines Biopolymers signifikant von der einer emulgierbaren PVC-Type unterschied, lag der erste Schritt in der Verfügbarkeit einer leicht zu verarbeitenden Rohstoffvariante, der zweite in der Bereitstellung einer Inline-Prozessführung mit räumlich kurzen Wegen. Nachdem verschiedene Angebote von Maschinenherstellern für die Beschichtung von Papier mit Stärkeblends vorlagen, stellte sich heraus, dass der Weg in der direkten Beschichtung von Papier mit frisch extrudiertem Material zu suchen ist. Es wurde das Unternehmen Windmüller & Hölscher in Lengerich beauftragt, kurzfristig ein Angebot für das Inline-Konzept und gleichzeitig Berechnungen für eine optimale Schneckenengeometrie zur schonenden Plastifizierung von Stärkeblends zu erstellen. Ein erster Maschinenversuch am 24.10.97 vor Ort hatte gezeigt, dass eine grundsätzliche Verarbeitbarkeit auf klassischen PE-Extrudern möglich war.

Parallel dazu hatte der Rohstofflieferant, die Firma Biotec, ein sogenanntes Weißbatch entwickelt, welches von Beginn an dem Rohstoff die optischen Eigenschaften verleihen sollte, die einmal gefordert sein werden.

Alle noch zu erwartenden Modifikationen am Rohstoff selbst sollten mit dieser Ausrüstung vorgenommen werden.

Die bisherigen Ergebnisse und Erkenntnisse in Kurzform:

Stärke war extrudierbar auf klassischen PE-Extrudern; notwendig war eine Minimierung des Energieeintrages durch die Konzeption einer kurzen Förderschnecke mit geringen Scherkräften.

Die direkte Beschichtung von Papier mit frischem Extrudat war möglich. Zu ermitteln war im nächsten Schritt, unter welchen Prozessbedingungen eine kontrollierte Verbundhaftung von Papiertypen mit Stärke durch angehängtes Kalandrieren oder Laminieren zu erzielen war.

Die bis dato „klebrigen“ Eigenschaften von extrudierten Stärkefolien sollten durch Abrollen auf matten Walzen – Mikrorauigkeit im Bereich von 3μ durch Sputterverfahren – eliminiert werden. Die dadurch erzeugten Oberflächen wären in bezug auf ihre Ebenmäßigkeit gleichwertig mit denen aufgetragener PVC-Plastisolbeschichtungen gewesen, so dass eine gute Bedruckbarkeit grundsätzlich zu erwarten gewesen wäre.

Die ersten praktischen Ergebnisse unterstützten die theoretisch fundierten Annahmen, dass Stärke in modifizierter Form für kommende Prozess- und Produktionstechnologien ein ernst zu nehmender Werkstoff werden konnte.

Rasch hatte, bedingt durch die hohen Umsatzverluste in Folge der Russlandkrise, am 30.09.1998, in Zusammenarbeit mit der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, ein Konzept mit deutlich reduziertem Eigenkapitalanteil erarbeitet. Die wesentliche Änderung gegenüber der alten Projektplanung bestand bei diesem Konzept darin, die Entwicklung des Beschichtungsverfahrens zur Erzeugung einer Rohtapete nicht wie bisher auf dem Extruder der Firma Windmüller & Hölscher, sondern auf einem kleineren Laborextruder durchzuführen. Die dabei eingesparten Rohstoffmengen reduzierten den Förderanteil und in Folge auch den Eigenkapitaleinsatz. Der Projektleiter hatte auf der Suche nach einem solchen Extruder mit dem Leiter des Instituts für Kunststofftechnologie (IKT) der Universität Stuttgart Kontakt aufgenommen, mit dem Ziel, das dort vorhandene Extruderequipment für

die genannten Zwecke zu nutzen. Der Institutsleiter hatte nach Absprache eine Alternativversion zur Fortführung der Beschichtungsversuche unter Institutsbedingungen für einen Zeitraum von 18 Monaten vorgelegt. Dieses Konzept zielte im wesentlichen darauf ab, die Prozessbedingungen der Extrusion für ein kunststoffbeschichtetes Tapetenpapier im kleinen Maßstab zu ermitteln und auf produktionstechnische Konditionen hochzurechnen. Die so erzeugten Papiere sollten im Hause Rasch regelmäßig in Druck- und Prägeversuchen auf ihre Tauglichkeit hin überprüft werden.

Chronologische Darstellung

Anfang 1997

- Entstehung des Rasch-Entwicklungsvorhabens „PVC-Substitution“
- Gespräche mit der Firma Mitsui Toatsu Chemicals Inc., Tokio, Japan, wegen des Einsatzes eines von der Firma Mitsui entwickelten abbaubaren Kunststoffes MTC's Polymer in der Tapete
- Gespräche mit der Firma Henkel KgaA, Düsseldorf, bzgl. der Entwicklung biologisch abbaubarer Tapeten
- Gespräche mit der Firma Bayer AG, Leverkusen, wegen des Einsatzes von Polyesteramid BAK 1095 für die PVC-Substitution durch nachwachsende Rohstoffe (Geheimhaltungsvereinbarung). Beschichtungsversuche bei der Firma Bayer AG und der Firma Wolff, Walsrode
- Gespräche mit der Firma BASF, Ludwigshafen, wegen des Einsatzes des Co-Polyesters Ecoflex für die PVC-Substitution mit nachwachsenden Rohstoffen.
- Gespräche mit der Firma Biotec GmbH, Emmerich, über den Einsatz der Biotec Stärkeprodukte für die PVC-Substitution mit nachwachsenden Rohstoffen.

März 1997

- Entwurf eines Pflichtenheftes in Form eines Frage-Antwortkataloges
- Roh-Entwurf einer Patentanmeldung für Wandbekleidungen „Vollständig kompostierbarer mehrlagiger Wandbekleidungsverbund und Verfahren zu dessen Herstellung“

- April 1997

 - Erstellung der Projektunterlagen
 - Offizieller Projektantrag an die Deutsche Bundesstiftung Umwelt
 - Entscheidung für die Firma Biotec GmbH als Projektpartner
- Juli 1997

 - Beschichtungsversuche mit dem Produkt Bioplast GF 102/14 auf der Technikumsanlage bei Biotec
- August 1997

 - Vorbereitung für einen Kooperationsvertrag mit der Firma Biotec GmbH
- Herbst 1997

 - Sondierungsgespräche mit den Extruderanlagenherstellern Battenfeld, Windmüller & Hölscher und Reifenhäuser
 - Entscheidung für Windmüller & Hölscher als Kooperationspartner für die Extruderauslegung.
- 01. 10.1997

 - Offizieller Projektbeginn
- 15.12.1997

 - Beschichtungsversuche bei der Firma EC-Erdölchemie
- Herbst 1997 – März 1998

 - Diverse Extrusionsbeschichtungen im W & H-Technikum
- 07.01.1998

 - Beschichtungsversuche bei der Bayer AG
- 29.01.1998

 - Entwicklungsaktivitäten der Bayer AG
- 04.02.1998

 - Heißprägeversuche bei Rasch mit BAK 1095
- 18.06.1998

 - Deutsche Patentanmeldung „Tapete bzw. Wandbekleidung aufweisend mindestens eine Schicht aus biologisch abbaubaren Werkstoffen“

- August/September 1998

 - Erweiterung des Projektes

- August 1998

 - Russlandkrise, Wegfall von ca. 1/3 des Umsatzes bei der Firma Rasch. Erstellung eines Maßnahmen- und Sozialplanes. Forderung des Betriebsrates nach Stilllegung des Förderprojektes.

- 02.09.1998

 - Kooperationsvertrag mit Biotec

- Oktober 1998

 - Internationale Patentanmeldung „Tapete bzw. Wandbekleidung aufweisend mindestens eine Schicht aus biologisch abbaubaren Werkstoffen“

- Herbst 1998

 - Diverse Gespräche mit der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU), Biotec und dem Institut für Kunststofftechnologie (IKT) in Stuttgart über die Möglichkeit der Fortführung des Projektes.

- 21.04.1999

 - Forschungs- und Entwicklungsvertrag mit dem IKT zur Fortführung des Förderprojektes

- August 1999

 - Offenlegung der deutschen Patentanmeldung 19805672.9 „Tapete bzw. Wandbekleidung aufweisend mindestens eine Schicht aus biologisch abbaubaren Werkstoffen“

- 14.02.2000

 - Internationale Patent-Veröffentlichung „Tapete bzw. Wandbekleidung aufweisend mindestens eine Schicht aus biologisch abbaubaren Werkstoffen“ (Veröffentlichungs-Nr. WO 98/58798)

- 29.11.2000

 - Antrag zur Verlängerung des Förderprojektes

- 08.12.2000

 - Vorversuch zur Extrusionsbeschichtung bei der Firma EC-Erdölchemie in Köln

- 21.12.2000

 - Bewilligung der Verlängerung

- Februar 2001
- Rückführung des Projektes zur Fa. Rasch
- 20.02.2001
- Beschichtungsversuche mit bioabbaubarem Polymer bei der Firma Caplast in Nordkirchen ¹
- März
- Weiterverarbeitung des beschichteten Materials auf den Produktionsmaschinen bei Rasch
 - Abschließende Material- und Qualitätsüberprüfungen ²
- März 2001
- Veröffentlichung des IKT „Möglichkeiten der PVC-Substitution auf dem Tapetensektor“
- 01.04.2001
- Projektende

¹ s. Anlage 1

² s. Anlage 2

In welchem Stadium befand sich das Projekt zum Zeitpunkt der Auslagerung eines Teils der Projektarbeiten an das IKT?

Die Versuche auf dem Extruder der Firma Windmüller & Hölscher führten zum Ergebnis, dass eine Extrusionsbeschichtung von Tapetenrohpaper möglich ist. Für die Verarbeitung des gedachten Biokunststoffes konnten Extruder des klassischen Polyolefin-Standards eingesetzt werden. Ein geeigneter Extruder konnte also aus vorhandenen Modulen zusammengestellt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Verarbeitungsbedingungen des Biokunststoffes zur Bildung eines festen Materialverbundes in einem großen Temperaturbereich liegen können.

Erste Prägetests am reinen Rohstoff zeigten gegenüber PVC ein gleichwertiges Verhalten. Im Brandtest und hinsichtlich der Scheuerbeständigkeit war der Biokunststoff dem PVC geringfügig überlegen. Die Nutzung eines kleinen Extruders gestattete zahlreiche Rezepturvariationen, die alle in Drucktests überprüft werden mussten. Der Biokunststoff sollte auch zum Zwecke der preislichen Konkurrenzfähigkeit mit diversen Füllstoffen ausgerüstet werden, dadurch würde sich die Qualität der Prägungen sowie deren Verarbeitungsbedingungen erheblich verändern.

Teil II

Bericht zu dem wissenschaftlichen Projektteil am IKT

1. Einleitung

Bei der Herstellung hochwertiger Tapeten werden heute treibmittelfreie oder treibmittelhaltige PVC-Plastisole auf Papier- bzw. Vliesstoffbahnen aufgerakelt oder unter Verwendung des Rotationssiebdruckverfahrens aufgedruckt. Nachfolgend können derartige Plastisolstrukturen aufgeschäumt, bedruckt und/oder einem Prägeprozess unterzogen werden.

Sowohl beim Entfernen von Alttapeten als auch bei der Neuapplikation (Verschnitt) fallen PVC-belastete Abfallmengen an, die als Altpapier bedenkenlos der Müllverbrennung zugeführt werden. Die zu entsorgenden PVC- und Weichmachermengen sind dabei keinesfalls unbedeutend klein: Immerhin kommen in der Bundesrepublik Deutschland pro Jahr rund 25.000 t PVC-Plastisole bei der Produktion geschäumter Vinyl-Tapeten zum Einsatz. Angesichts der öffentlichen Unsicherheit, die eng mit der Diskussion über Grenzwerte bezüglich Umweltschädlichkeit und Gesundheitsgefährdung verknüpft ist, müssen gerade auch zahlreiche Tapetentypen aufgrund ihrer Zusammensetzung und angewandten Produktionstechnik als innovationsbedürftig gelten. Dies gilt umso mehr, als ein werkstoffliches Recycling derartiger Abfallstoffe aufgrund ihres punktuellen Kleinmengenanfalls derzeit nicht praktikabel erscheint [1-3].

Vor diesem Hintergrund bestand das Oberziel des am IKT Stuttgart durchgeführten und von der **Deutschen Bundesstiftung Umwelt** finanzierten Forschungsvorhabens in der Entwicklung, Fertigung und Erprobung von PVC-freien Tapeten, die hinsichtlich ihres Eigenschaftsprofils (Bedruckbarkeit, Oberflächenresistenz, Wasserdurchlässigkeit) dem aktuellen Stand der Technik entsprechen, aber sich in einer adäquaten Umgebung noch zusätzlich als biologisch abbaubar erweisen. Die Selektion alternativer Polymerwerkstoffe zieht dabei zwangsläufig die Abwandlung der bislang gebräuchlichen Tapetenproduktionsverfahren nach sich:

Eine mittels Breitschlitzdüsenextrusion erzeugte Feinfolie wird nunmehr unter Verwendung eines Kühl-/Laminierwalzwerks mit der Trägerbahn unlöslich verbunden. Mit derartigen Verbundstrukturen werden anschließend in Ein- oder Zweistufenprozessen die eingangs erwähnten Folgeoperationen durchgeführt.

In Rahmen dieses Projekts werden die Werkstoffauswahl, die Werkstoffmodifikation, sowie der Extrusions- und Beschichtungsvorgang analysiert und erörtert. Die resultierenden Eigenschaftsprofile der neuartigen Tapetenkonzepte werden vorgestellt und an denen von Standardprodukten gespiegelt. Abschließend wurden Versuche in Pilot-Maßstab durchgeführt, um eine Tapete mit Standard-Dimensionen zu erhalten. Damit war die Möglichkeit gegeben, weitere Verarbeitungsschritte auf einer Produktionsanlage im Hause RASCH durchzuführen.

2. Materialauswahl und Werkstoffcharakterisierung

Als Substitutionswerkstoffe für PVC-Rezepturen und PVC-Plastisole kommen solche Polymere in Frage, die problemlos energetisch zu rezyklieren oder im Zuge eines Kompostierschrittes biologisch abbaubar sind. Darüber hinaus werden von diesen Kunststoffen eine hinreichende Wärmeformbeständigkeit, eine hohe Abriebfestigkeit und UV-Beständigkeit, eine optimale Bedruckbarkeit sowie eine hohe Wasserdampfdurchlässigkeit erwartet. Zweiphasenwerkstoffe, die aus einer synthetischen, aber bioabbaubaren kontinuierlichen Polymermatrix und einer darin mikrodispers verteilten Sekundärphase bestehen, können diese Kriterien erfüllen.

Als synthetische, biodegradable Matrixkomponenten sind prinzipiell folgende Hochpolymere denkbar: Polyesteramid, Polylactid, Poly(ϵ -Caprolacton) und teilaromatische Polyester. Poly(ϵ -Caprolactone) scheiden aufgrund ihrer unzureichenden Wärmeformbeständigkeit, Polylactid und Polyesteramid aufgrund ihrer hohen Steifigkeit aus. Unter dem Aspekt ihrer mechanisch/physikalischen Stoffeigenschaften sowie ihres Materialpreises stellen teilaromatische Co-Polyester ein prädestiniertes Matrixmaterial dar. Bild 1 zeigt die chemische Struktur eines derartigen teilaromatischen Polyesters.

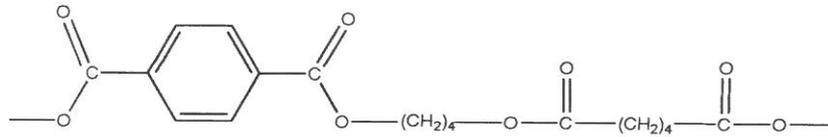


Bild 1: Chemische Struktur des teilaromatischen Polyesters

Als disperse Phase soll auf thermoplastische Stärke (TPS) zurückgegriffen werden, welche die Rolle eines Funktionswerkstoffs übernimmt. Über die TPS-Zugabe lässt sich sowohl der Permeationskoeffizient für Wasserdampf als auch die Abbaugeschwindigkeit des Polymerblends festlegen, da sie für die Bakterien als zusätzliche Kohlenstoffquelle dient.

Bei der Polysaccharid-Destrukturierung wird die kristalline Struktur der Gleichgewichtsfeuchte aufweisenden nativen Stärke unter Zugabe von ca. 20 phs Glycerin und unter Einleitung von Scherenergie praktisch aufgelöst. Bild 2 zeigt die relevanten Prozessparameter, die den erzielbaren Stärkedestrukturierungsgrad unter Verwendung eines gleichsinnig drehenden Zweischneckenextruders bestimmen. Letzterer lässt sich mittels DSC-Messungen oder durch bildanalytische Auswertung lichtmikroskopischer Aufnahmen, welche die aus den kristallinen Stärkeanteilen resultierenden sog. Malteserkreuzstrukturen zeigen, recht genau quantifizieren [4].

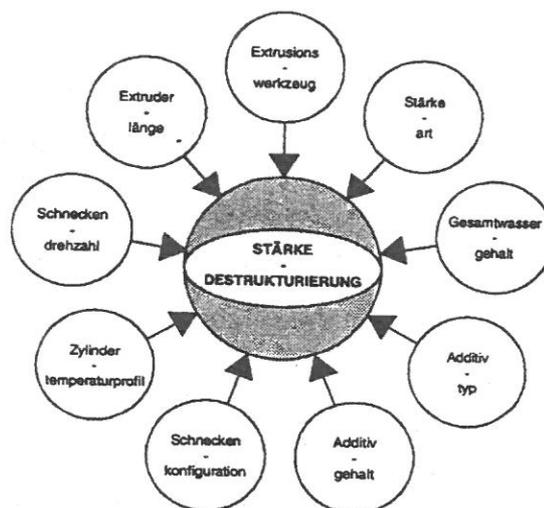


Bild 2: Einflussgrößen auf die Effizienz des Stärke-Destrukturierungsprozesses

Für die Grundsatzuntersuchungen zur Abklärung der Frage einer potentiellen PVC-Substitution auf dem Tapetensektor kamen zunächst die folgenden vier Basismaterialien zum Einsatz:

Bioflex GF102, ein Blend aus Polycaprolacton und chemisch modifizierter thermoplastischer Stärke.

Bioplast GF103/11, ein Blend aus teilaromatischem Polyester und chemisch modifizierter thermoplastischer Stärke.

Bioplast GF103/51, ein Blend aus teilaromatischem Co-Polyester und chemisch modifizierter thermoplastischer Stärke.

Ecoflex, ein teilaromatischer Polyester.

Alle Polymerblends stammen von der Firma BIOTEC Biologische Naturverpackungen GmbH, während Ecoflex ein BASF-Produkt darstellt.

Zunächst wurden diese vier Materialtypen auf ihre thermischen, rheologischen und morphologischen Eigenschaften hin untersucht. Ecoflex als Matrix der beiden BIOTEC-Produkte diente als Referenzmaterial.

2.1 Thermische Analysen

2.1.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Für (teilkristalline) Thermoplaste stellt das DSC eine der aussagekräftigsten Untersuchungsmethoden dar. Mit ihrer Hilfe können Thermoplaste über die Bestimmung des Schmelzpunktes und der Glasübergangstemperatur identifiziert werden.

Das Verfahren dient zur Messung der aufgenommenen und abgegebenen Energie (endo- und exotherme Reaktionen) einer Probe und die aufgenommene und abgegebene Energie einer Referenz bei der gleichmäßigen Erwärmung. Sowohl die Probe wie auch die Referenz werden mit einem definierten Temperaturprogramm beaufschlagt. Die Aufnahme des DSC besteht aus einer Kurve, wobei die Enthalpieänderung auf der Ordinate und die Temperatur auf der Abszisse aufgetragen wird. An charakteristischen Kurvenverlaufsmerkmalen können Aussagen über die Kristallisationskinetik, den thermisch-oxidativen Abbau und über Zersetzungsprozesse gemacht werden.

Das erste Thermoprogramm wird durchgeführt um das thermische Erinnerungsvermögen des Materials auszulöschen. Das zweite Thermoprogramm, welches die Schmelztemperatur (endotherme Reaktion) deutlich sichtbar werden lässt, wird von einem Abkühlprozess gefolgt, um die Rekristallisationstemperatur (exotherme Reaktion), zu detektieren (Bilder 2, 3, 4, 5).

Alle Messungen wurden mit einem Netzsch DSC 200, bei 10K/min unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Das Ergebnis ist ein entscheidendes Kriterium bei der Auswahl des Kunststoffes, da der Schmelzpunkt für den Verwendungszweck der Tapetenherstellung nicht zu niedrig sein darf.

In Tab.1 sind die Schmelzbereiche der Materialien zusammengefasst.

Material	Probenmenge (mg)	Schmelzbereich (°C)	Bemerkungen
Bioflex GF102	13.8	45 - 70	Schmelzpunkt bei 60°C Kristallisation bei 70°C
Bioplast GF103-11	9.6	95 - 140	Schmelzpunkt bei 115.3°C Kristallisation bei 45.5°C
Bioplast GF103-51	12.6	130 - 180	Mehrere Schmelzpunkte bei 130, 163.3°C Kristallisation bei 71°C
Ecoflex	11.4	110 - 150	Schmelzpunkt bei 125°C Kristallisation bei 41.3°C

Tab.1: Schmelzbereiche der ausgewählten bioabbaubaren Kunststoffe

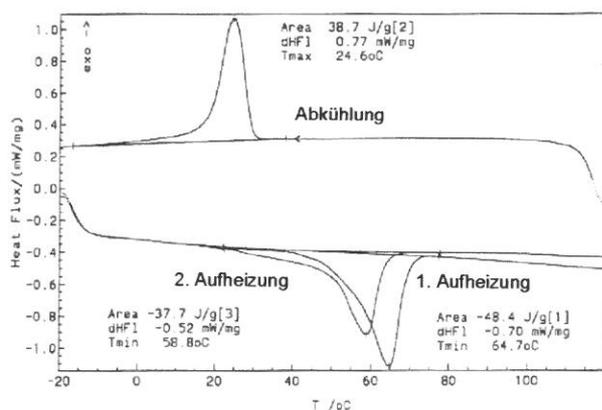


Bild 2: DSC-Plots von Bioflex

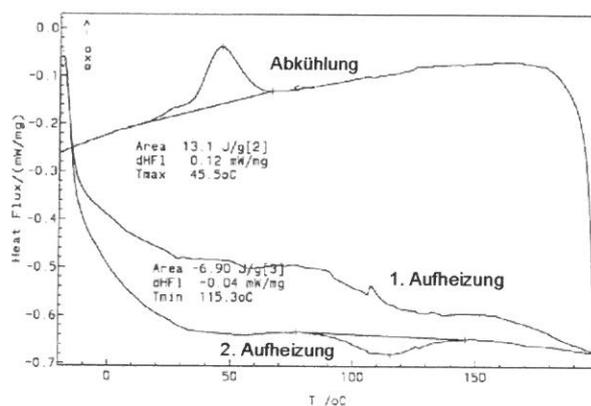


Bild 3: DSC-Plots von Bioplast GF 103/11

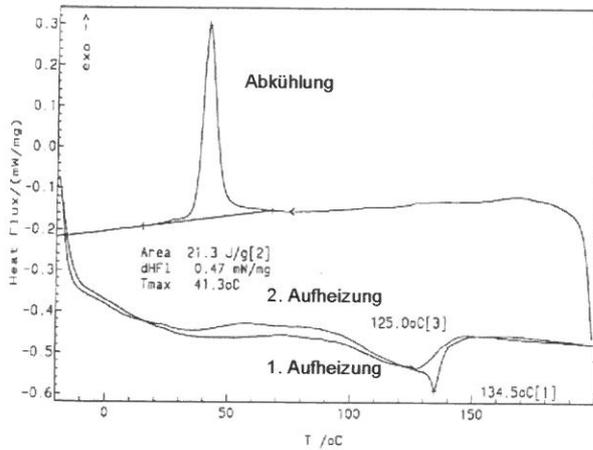


Bild 4: DSC-Plots von Ecoflex

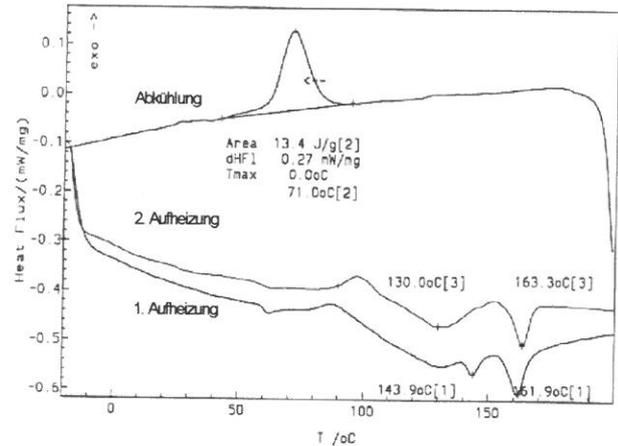


Bild 5: DSC-Plots von Bioplast GF 103/51

Wie aus Tab.1 und Bild 2 hervorgeht, ist die Schmelztemperatur für Bioflex GF102 ($T_m \approx 60^\circ\text{C}$) zu niedrig für die vorgesehene Anwendung. Die direkte Sonneneinstrahlung würde das Material bereits erweichen lassen.

Für Bioplast GF103/11 existiert kein definierter Schmelzpunkt, vielmehr ein Schmelzbereich, welcher aus dem DSC-Plot (Bild 3) ersehen werden kann. Der Ecoflex-Plot zeigt einen eher konventionellen Verlauf. Die Bioplast GF103/51-Kurve zeigt zwei Schmelztemperatur-Peaks auf, welche die Anwesenheit von einer dritten Komponente in diesem Blend eindeutig zeigen. Bioplast GF103/51 schmilzt bei ca. 163°C . Um die thermische Analyse zu vervollständigen wurden noch thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt.

2.1.2 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Als Messgröße wird bei der Thermogravimetrie die Masseänderung einer Probe als Funktion der Temperatur bzw. der Zeit bis zur kompletten Degradation unter Vorgabe einer konstanten Heizrate erfasst. Die Probe befindet sich dabei in einer definierten Gasatmosphäre (O_2 , N_2). Während des Versuches kann diese auch geändert werden.

Die Hauptanwendungen der TGA bei der Prüfung von Kunststoffen liegen in der Bestimmung von Zersetzungstemperaturen und von Anteilen flüchtiger Substanzen oder Füllstoffen.

Alle Messungen wurden mit einem Netzsch TG 209, bei 20K/min durchgeführt.

TGA-Studien wurden mit allen vorgenommenen Materialien durchgeführt (vgl. Bilder 6 - 9).

Bioflex GF102 setzt sich aus den Bestandteilen Poly(ϵ -Caprolacton) und Stärke in der Größenordnung von 68% zu 28% zusammen.

Bioplast GF103/11 zeigt eine TGA-Kurve, welche auf zwei Komponenten eindeutig, deren Zerfallstemperaturen bei 299.6°C und 394.3°C liegen und auf Masseanteile von 38.3% Stärke und 60% Polyester hindeuten.

Bioplast GF103/51 scheint, ebenso wie Bioplast GF103/11, aus zwei Hauptkomponenten zu bestehen. Die erste Hauptsubstanz zerfällt bei 318°C und macht ca. 28% der gesamten Masse aus. Die zweite Komponente zersetzt sich bei 418°C bei einem Masseanteil von 64.5%. Man kann daraus ableiten, dass der 64.5%-Anteil für den teilaromatischen Polyester und der 28%-Anteil für die thermoplastische Stärke steht.

Bei Ecoflex wurde keine Anwesenheit von Zusatzstoffen detektiert.

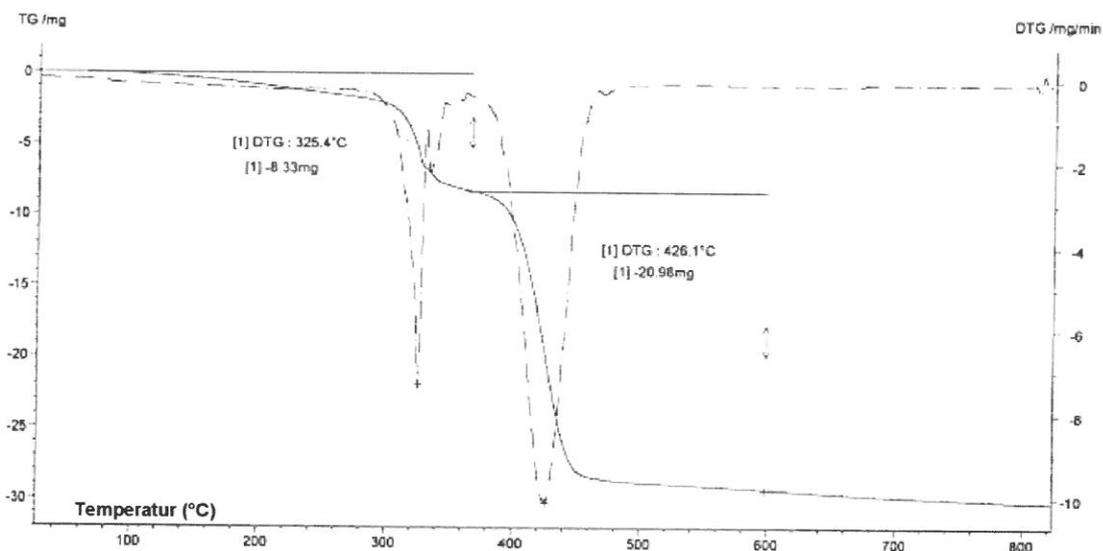


Bild 6: TGA-Plots von Bioflex

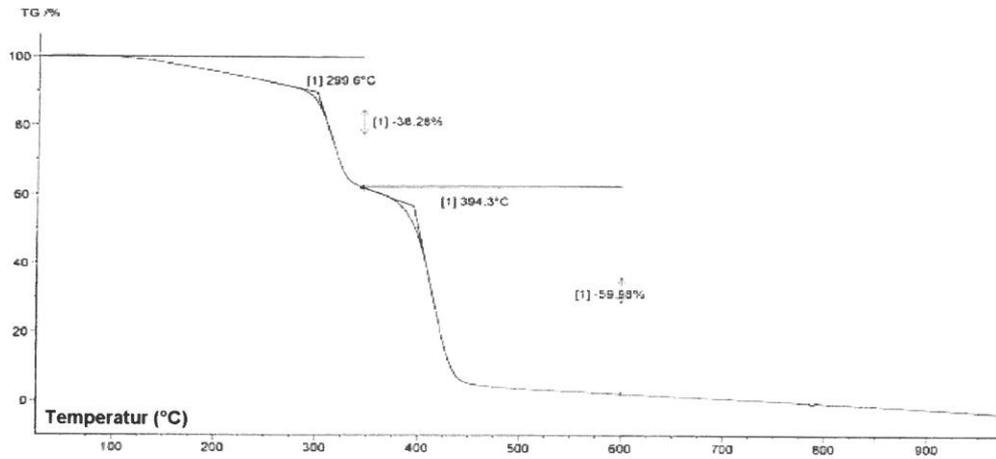


Bild 7: TGA-Plots von Bioplast GF 103/11

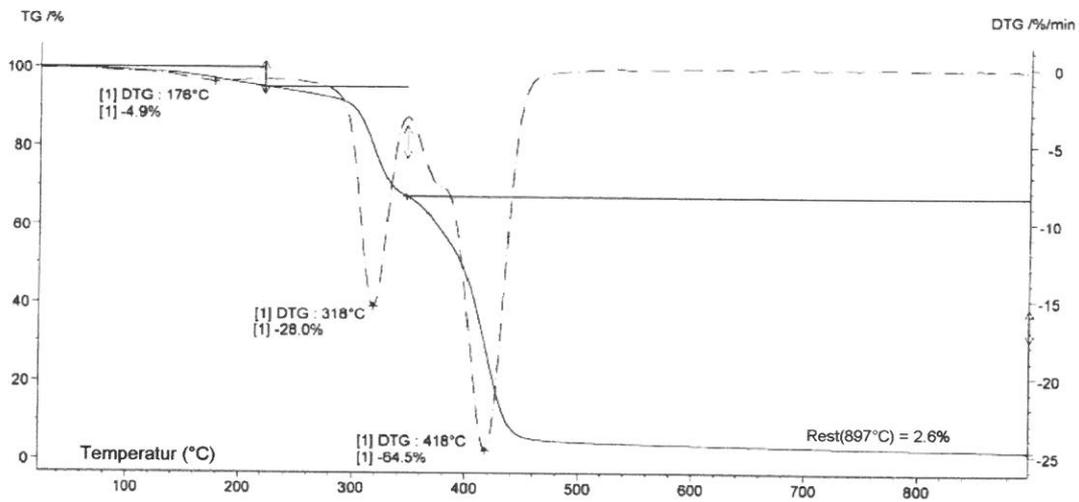


Bild 8: TGA-Plots von Bioplast GF 103/51

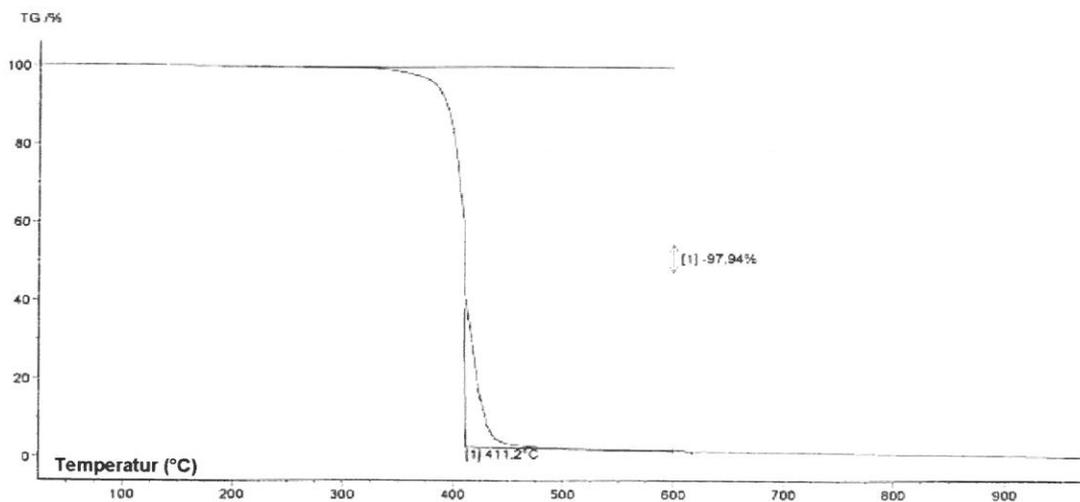


Bild 9: TGA-Plots von Ecoflex

2.2 Rheologische Untersuchungen

2.2.1 Kapillarrheometrie

Das Kapillarrheometer wird benutzt, um die Viskositätsfunktion von Hochviskosen Medien, wie beispielsweise Polymerschmelzen oder zeolithischen Formmasse zu ermitteln. Das erschmolzene Material wird mit Hilfe eines Kolbens bei einer konstanten Kolbenvorschubgeschwindigkeit durch eine Kapillare extrudiert. Der Druck entlang der Kapillare wird mit Hilfe von Druckaufnehmern gemessen. Aus den Vorgabe- und Messgrößen Volumenstrom und Druckgradient lassen sich die Zielgrößen Schergeschwindigkeit und Schubspannung ermitteln.

Da bei dieser Testmethode ein ständiger Austausch der Prüfsubstanz stattfindet, kann bis zu sehr hohen Schergeschwindigkeiten gemessen werden ($1 \leq \dot{\gamma} \leq 10^5 \text{ s}^{-1}$). Diese Charakterisierungsmethode kann damit eine gute Vorstellung über das Fließverhalten des Materials bei Extrusionsprozessen liefern.

Für alle Untersuchungen stand ein Rheograph 2000 der Göttfert Feinwerktechnik GmbH zur Verfügung. Die Viskositätsfunktion wurde unter Anwendung Weissenberg/Rabinowitsch-Korrektur ermittelt und anschließend mit Hilfe des Carreau-Ansatzes approximiert:

$$\eta = \frac{a}{(1 + b \cdot |\dot{\gamma}|)^c} \quad (1)$$

Darin bedeuten η die Viskosität, a die Nullviskosität, b eine stoffcharakteristische Größe und c die Steigung der Viskositätsfunktion bei größeren Schergeschwindigkeiten (Bild 10).

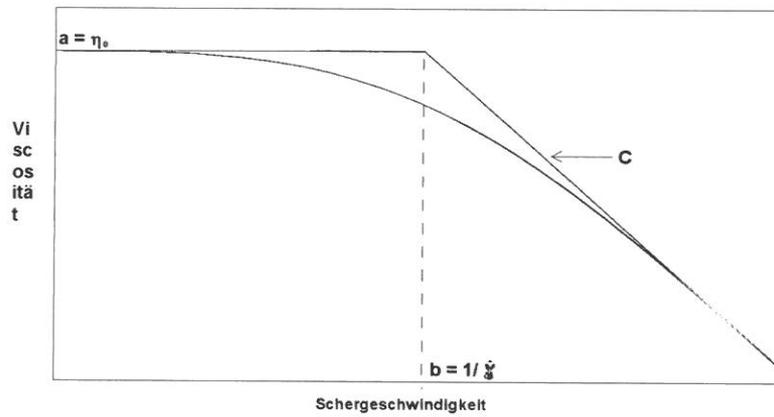


Bild 10: Anpassungsparameter beim Carreau-Ansatz

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist bei allen Materialien deutlich ausgeprägt, die allesamt auch ein strukturviskoses Verhalten zeigen (Bilder 11 - 14).

Bei dem Blendtyp Bioplast GF103/51 fällt die Viskositätsfunktion $\eta(\dot{\gamma})$ für eine Temperatur von 170°C deutlich anders aus als für niedrigere Prüftemperaturen. Eine Begründung ergibt sich aus dem DSC-Plot, der einen partiellen Aufschmelzvorgang bei 163°C erkennen lässt.

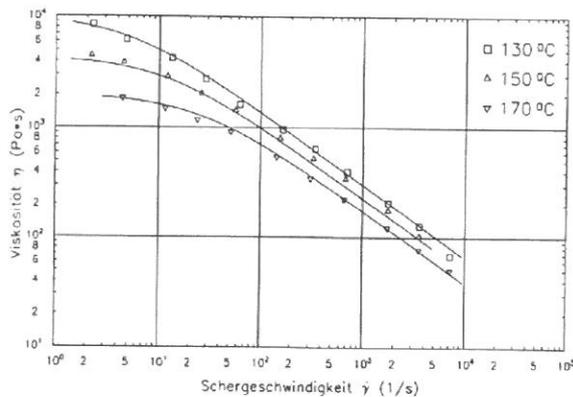


Bild 11: Viskositätsfunktionen von Bioflex

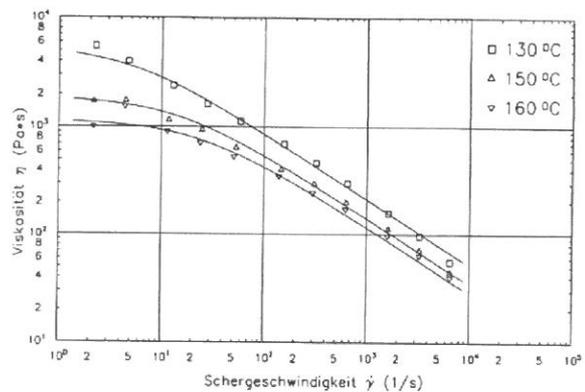


Bild 12: Viskositätsfunktionen von Bioplast GF 103/11

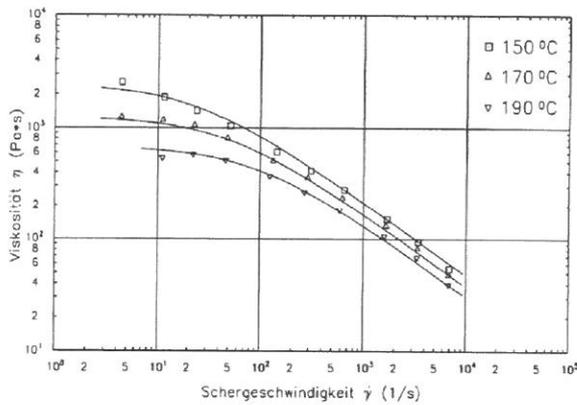


Bild 13: Viskositätsfunktionen von Ecoflex

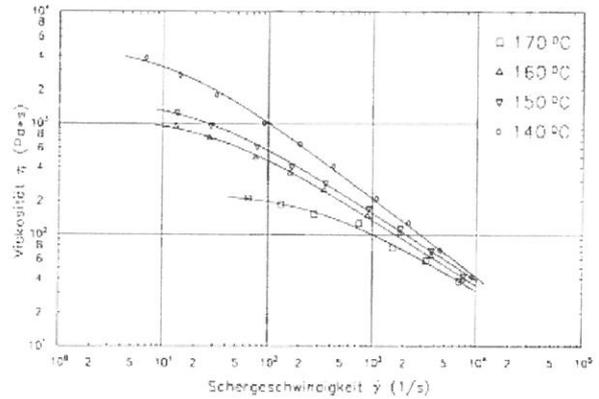


Bild 14: Viskositätsfunktionen von Bioplast GF 103/51

Die ermittelten Carreau-Parameter wurden für die vier Materialien bei einer Temperatur von 150°C in Tab.2 zusammengestellt.

Probe	Carreau-Parameter (150°C)		
	a (Pa*s)	b (s)	c
Bioflex GF102	4070	0,052	0,68
Bioplast GF103/11	1890	0,051	0,62
Bioplast GF103/51	1630	0,047	0,61
Ecoflex	2410	0,032	0,65

Tab.2: Carreau-Parameter für die vier untersuchten Materialien

Als optimale Plastifikattemperaturen für Compoundier- und Extrusionsprozesse ergeben sich demnach Temperaturwerte zwischen 140° und 170°C.

2.2.2 Rotationsrheometrie

In einem Platte-Platte-Rotationsrheometer wird die Probe durch die Drehbewegung der Oberplatte geschert, wobei die Testprozedur unter stationärer oder oszillierender Drehbewegung erfolgen kann. Die ausgewählten Proben wurden im Oszillationsversuch unter Stickstoffatmosphäre geprüft. Dabei wird eine oszillatorische Scherung aufgetragen und die

resultierenden Schubspannungen in der Probe gemessen. Diese Schubspannungen sind mit den Materialeigenschaften korrelierbar: Der Schubmodul ist der Quotient von Schubspannung und Scherung. Das Komplexschubmodul kann in einen Real- und in einen Imaginärteil aufgeteilt werden und zwar in:

- das Speichermodul G' , welches das elastische Verhalten des Materials charakterisiert,
- das Verlustmodul G'' , welches für das viskose Fließen des Materials steht.

Das komplexe Modul G^* ist wie folgt berechnet:

$$G^* = G' + iG'' \quad (2)$$

Die komplexe Viskosität wird anschließend wie folgt bestimmt:

$$\eta^* = \frac{G^*}{i\omega} = \frac{G''}{\omega} - \frac{iG'}{\omega} = \eta'' - i\eta' \quad (3)$$

worin ω für die Frequenz steht.

Die Schergeschwindigkeiten in einem Rotationsrheometer liegen zwischen 10^{-5} und 10^2 s^{-1} .

Zwei Prüfmethoden wurden praktiziert:

- der *Time Sweep*, um die chemische und thermische Stabilität des Materials zu überprüfen. Dabei wird die Viskosität bei konstanter Frequenz ($\omega = 1 \text{ s}^{-1}$), Spannung und Temperatur während einer langen Zeit (30 min) gemessen, und
- das *Frequency Sweep*, wo mit dem die komplexe Viskositätsfunktion $\eta^*(\omega)$ ermittelt wird.

Die Messungen wurden mit Hilfe eines Dynamic Stress Rheometers (DSR) der Firma Rheometrics durchgeführt.

Die ermittelten Funktionen $\eta^*(\omega)$ für die Bioplast-Probe sind schlecht reproduzierbar, da das in der Stärke enthaltene Wasser bei der Prüftemperatur von 150°C verdampft. Dadurch entstehen Blasen in der Probe, die eine Abnahme der Viskosität vortäuschen. Die Rotationsrheometrie ist für solche Blends demnach nicht geeignet.

Andererseits wurden erfolgreiche Messungen mit dem teilaromatischen Copolyester Ecoflex durchgeführt, welcher eine gute Langzeitstabilität sowohl bei 150°, 170° als auch bei 190°C zeigt. Die Bilder 16 und 17 stellen als Beispiel die *Time Sweep*- und *Frequency Sweep*-Plots für eine Prüftemperatur von 150°C dar (Material: Ecoflex).

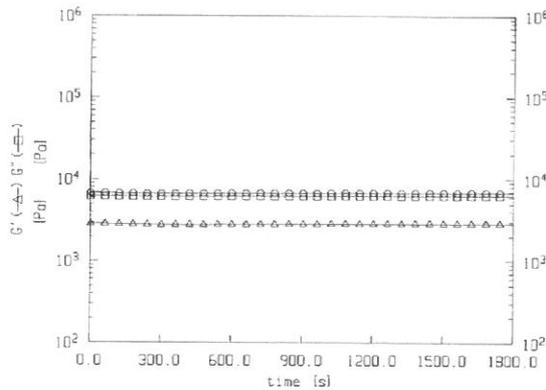


Bild 16: *Time Sweep*-Messung (Ecoflex)
(30 min, $\omega = 1s^{-1}$, 150°C)

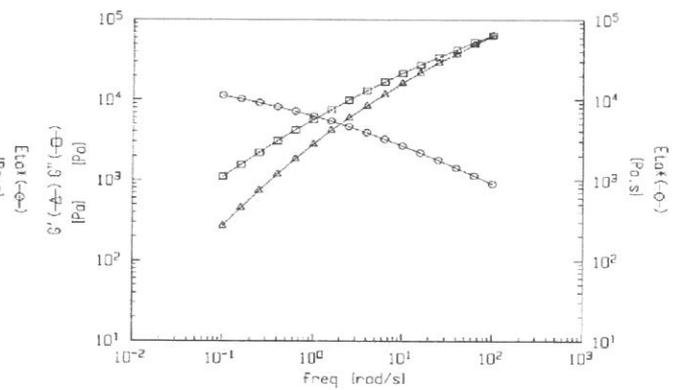


Bild 17: *Frequency Sweep*-Messung (150°C)
(Ecoflex)

2.3 Morphologische Analysen

Die morphologischen Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops durchgeführt. Dazu werden die spritzgegossenen Proben in flüssigen Stickstoff getaucht und anschließend gebrochen, um die Bruchfläche analysieren zu können. Die Stärke wird mittels Dimethylsulfoxid (DMSO) aus der Matrixkomponente herausgelöst. Auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen geben die Hohlräume die Konturen der Stärkepartikeln wieder (Bild 18 - 21). Daraus können die Verteilung und die mittlere Partikelgröße der thermoplastischen Stärke in der Matrix quantitativ ermittelt werden (Tab.3).

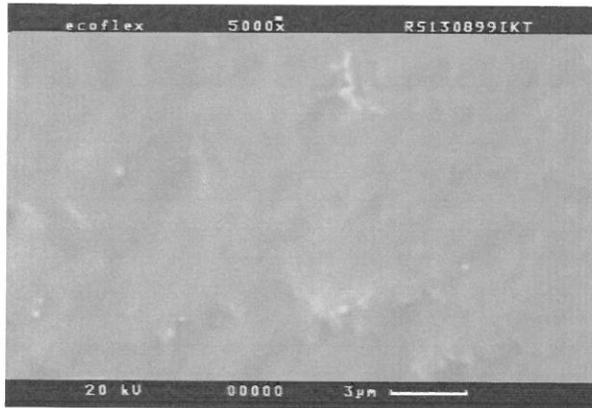


Bild 18: REM-Aufnahme von Ecoflex-Bruchfläche (geätzt)

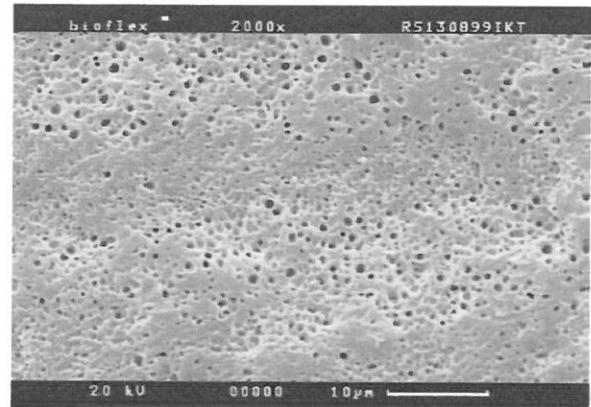


Bild 19: REM-Aufnahme von Bioflex-Bruchfläche (geätzt)

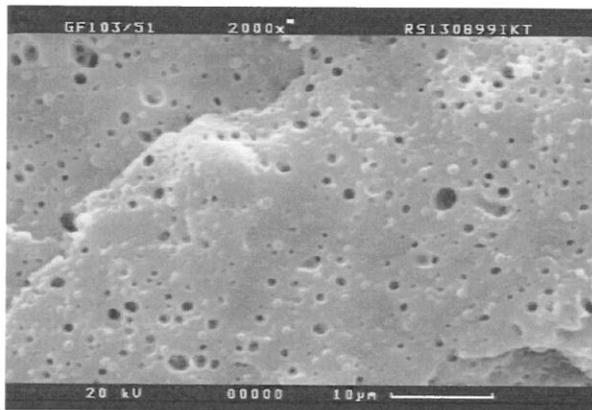


Bild 20: REM-Aufnahme von Bioplast GF 103/51-Bruchfläche (geätzt)

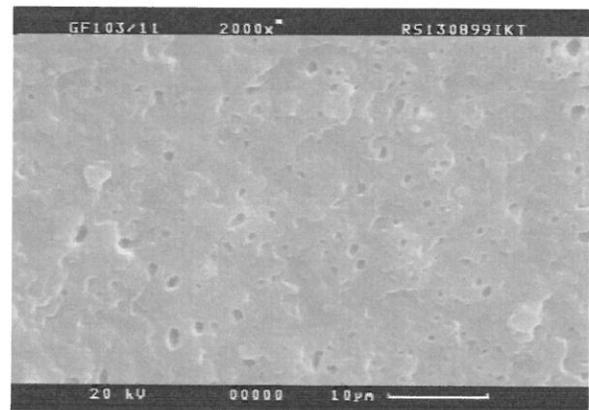


Bild 21: REM-Aufnahme von Bioplast GF 103/11-Bruchfläche (geätzt)

Probe	Bioplast GF103/11	Bioplast GF103/51	Bioflex
Partikeldurchmesser (μm)	0,3 – 1,2	0,1 – 2,8	0,1 – 1,2

Tab. 3: Partikelgrößenverteilung der thermoplastischen Stärke in den Blends

Aufgrund dieser thermischen, rheologischen und morphologischen Untersuchungen kamen nur noch die beiden Bioplast-Typen für die weiter Versuche in Frage. Gleichzeitig konnten auch die Maschinenparameter für die Extrusionsversuche definiert werden. Ausgehend von diesen Grundlagen wurde ein Beschichtungstest mit den Bioplast-Materialien durchgeführt, um das Extrusions- –und Beschichtungsverhalten der Produkte zu überprüfen. Dabei konnte eine deutlich bessere Verarbeitbarkeit von Bioplast GF 103/51 beim Kaschieren beobachtet werden. Bioplast GF 103/11 neigte dazu, auf der Walze zu kleben und sich daher vom Papier zu lösen. Aus diesem Grund wurde Bioplast GF 103/51 für alle weiteren Versuche ausgewählt.

3. Modifizierung des Grundmaterials

3.1 Einsatz von Additiven

Zur definierten Abstimmung der mechanischen Compouneigenschaften sowie zur Absenkung der Materialeinstandskosten wurden der Bioplastmatrix unterschiedliche Füllstoffe in differenten Masseanteilen zuaddiert. Erprobt wurden die in Tab.4 näher spezifizierten **mineralischen Füllstoffe**:

Füllstoffe	Kreide	Talkum	Magnesiumoxid
Chemische Struktur	CaCO ₃	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	MgO
Dichte (g/cm ³)	2,71	2,58 – 2,83	3,6
Brechungsindex	1,59	1,54	1,736
Härte (Mohs)	3	1	2,5
Partikelgröße (µm)	0,2 - 5	0,3 - 8	≤ 1
Lieferant	Alpha	Naintsch	Fluka

Tab.4 : Potentielle Füllstoffe und deren Eigenschaften

Für das spätere Bedrucken und Prägen bedarf die polymere Filmschicht i.a. einer Weißfärbung. Von den hierfür einsetzbaren Pigmenten erwartet man einen hohen Weißgrad, eine herausragende Opazität, einen Glanzeffekt sowie eine gute UV-Absorption im Sinne einer UV-Stabilisierung des Polymers. Als Additive zum Erreichen dieser Ziele wurden Titandioxid und Lithopone studiert, deren Eigenschaftsprofile in Tab.5 wiedergegeben sind. Als optischer Aufheller kam ®Uvitex OB der Fa. Ciba Speciality Additives zum Einsatz, der aufgrund seiner Konstitution (fluoreszierende organische Verbindungen) in der Lage ist, ultraviolettes Licht zu absorbieren und sichtbares Licht zu emittieren, woraus der erwünschte Aufhellungseffekt bzw. eine Verstärkung des Weißgrades resultiert. Allerdings sind derartige Aufheller nicht bioabbaubar, werden jedoch der Rezeptur nur in sehr geringen Anteilen (0,01 - 0,02 Gew. %) zuaddiert. Diese Mengen sind trotz der Anwesenheit des TiO₂, welches auch UV-Licht absorbiert und damit die Effizienz des Aufhellers reduziert, vollkommen ausreichend [6].

Eigenschaft	Titandioxid (Rutil)	Lithopone DS
Chemische Struktur	TiO ₂	ZnS (29%) × BaSO ₄ (70%) [ZnO (1%)]
Dichte (g/cm ³)	4,2	4,3
Brechungsindex	2,6 – 2,7	1,64 (v. BaSO ₄)
Härte (Mohs)	6 – 6,5	2,9
Partikelgröße (µm)	0,2 – 0,3	0,1 - 1
Lieferant	Fa. Alpha	Fa. Sachtleben Chemie

Tab.5: Einsetzbare Weißpigmente und deren Eigenschaftsprofile

Für die Verwendung von Titandioxid sprechen die Höchstwerte in bezug auf Weißgrad, Opazität und Glanz. Der aus einer TiO₂-Zugabe resultierende abrasive Verschleiß an Extruder- und Werkzeugsystem muss durch verfahrenstechnische Maßnahmen minimiert werden. Die Zugabe von Lithopone verbessert die rheologischen und optischen Eigenschaften, bewirkt eine Verschleißminderung und senkt die Materialeinstandskosten, erfordert andererseits aber um 30% höhere Dosiermengen um vergleichbare Opazitätswerte zu erzielen.

3.2 Compoundgenerierung

Auf der Grundlage der vorgestellten Grund- und Zuschlagsmaterialien wurden unter Verwendung eines gleichsinnig drehenden dichtkämmernden Zweischnellenextruders (ZSK 25, L/D=40) eine Vielzahl unterschiedlicher Compounds aufbereitet, die sich hinsichtlich Füllstoffart und -anteil, sowie bezüglich der Weißpigmentart und -zugabemenge unterscheiden. Die Füllstoffanteile variieren zwischen 10 und 40 phr, während die Weißpigmentzusätze mit Anteilen von 1 bis 10 Gew. % zudosiert wurden. In Tab.6 sind die unterschiedlichen Rezepturen für den Compoundierprozess zusammengestellt.

Rezeptur	Bioplast %	TiO ₂ %	Lithopone %	Kreide %	Talkum %	MgO %
B51	100					
B51Ti8	92	8				
B51Ti4	96	4				
B51Lit10	80		10			
B51K30	70			30		
B51K30Lit10	60		10	30		
B51K35Lit10	55		10	35		
B51K40Lit10	50		10	40		
B51Tk10	90				10	
B51Tk20	80				20	
B51Tk30	70				30	
B51Tk20Ti4	76	4			20	
B51Mg30	70					30
B51Mg30Lit10	60				10	30

Tab.6: Rezepturen der hergestellten Compounds

Aufgrund des hohen Wasseranteils von Bioplast GF 103/51, der eine Schaumbildung des Compounds beim Extrudieren verursacht, wurden zwei Lösungsansätze verfolgt: Nämlich eine Vortrocknung des Materials im Vakuumofen und den Einbau einer Entgasungszone vor der Düse. Bild 22 zeigt den Feuchtgehalt als Funktion der Zeit, getrocknet im Vakuumofen bei 105°C. Man kann eine drastische Abnahme der Feuchte schon nach einer Stunde Trocknungszeit registrieren.

Die Vortrocknung bewirkt jedoch eine Änderung der Werkstoffzusammensetzung, weil dabei ein Teil des Stärkeplastifizierungsmittels (z.B. Glycerin) extrahiert wird. Dieser Effekt wird durch einen Anstieg der Viskositätswerte bestätigt (Bild 23).

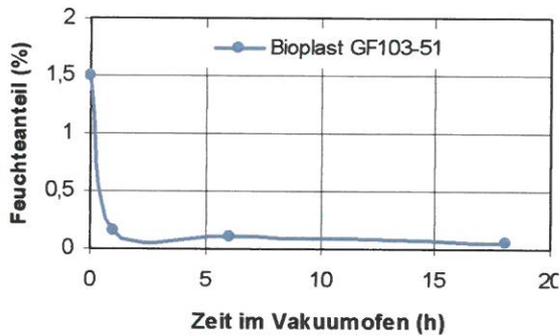


Bild 22: Feuchteanteil in Abhängigkeit von der Zeit im Vakuumofen

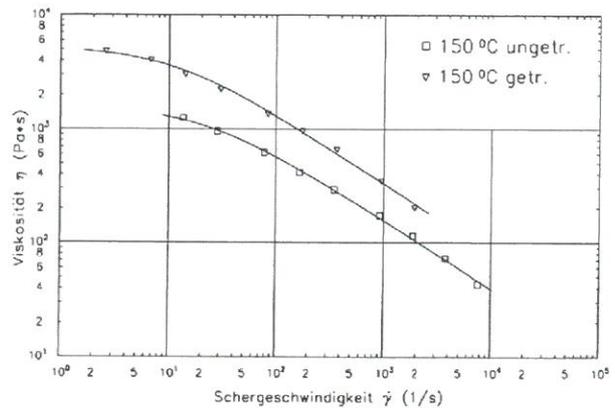


Bild 23: Viskositätsfunktionen von getrocknetem und ungetrocknetem Bioplast GF 103/51-Probe

Bild 24 zeigt schematisch die bei diesen Compoundierstudien angewandte Verfahrens- und Prozesstechnik. Das vorgetrocknete Bioplast-Material wird gravimetrisch dosiert, der ZSK 25 (Fa. Werner&Pfleiderer) zugeführt und auf den ersten 8D Schneckenlänge erschmolzen. Der vierte Gehäuseschluss ist mit einem zweiwelligen Seitenstromdosierer verflanscht, der den Füllstoff, das Weißpigment und den optischen Aufheller, allesamt gravimetrisch vorgelegt, in den Hauptstrom einträgt. In den stromabwärts positionierten Knetblöcken und distributiven Mischteilen erfolgt die Agglomeraterlegung und die homogene Verteilung der Einzelkomponenten in der Polymermatrix. Verbleibende Restfeuchte wird im Zuge eines Entgasungsvorgangs extrahiert. Die Prozessparameter Schneckendrehzahl ($n = 100 \text{ min}^{-1}$) und Massedurchsatz ($\dot{m} = 4,0 \text{ kg/h}$) wurden bei allen Compoundierversuchen konstant gehalten.

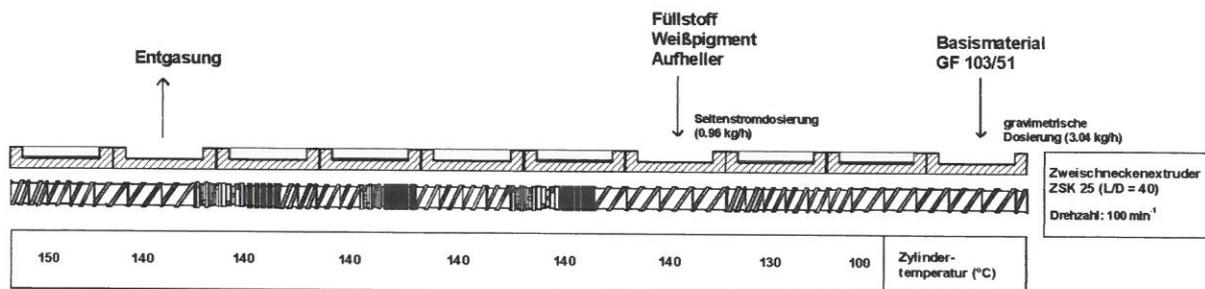


Bild 24: Verfahrens- und Anlagentechnik für die Compoundgenerierung

3.3 Compound-Eigenschaften

In Tab.7 sind die wichtigsten mechanischen Kennwerte derartiger gefüllter Systeme zusammengestellt, die an 200 μ dicken Flachfolien in der Längsrichtung gemessen wurden. Diese mechanischen Eigenschaften wurden mittels einer Zugprüfmaschine Zwick 1455 unter Normbedingungen von EN ISO 527-3 durchgeführt.

Rezeptur	E-Modul (MPa)	Zugfestigkeit (Mpa)	Bruchspannung (Mpa)	Bruchdehnung (%)
B51	18,8	17,6	15,1	787,8
B51.4Ti	18	14	14,1	638
B51.8Ti	23,8	15,8	14,8	674,8
B51.10Lit	21,5	16,9	15,9	700,8
B51K30	28,5	8,9	5,8	143,4
B51K30Lit10	28,4	8,5	6,7	62
B51K35Lit10	20,9	8,3	4,6	53,6
B51K40Lit10	20	9	8,6	24,8
B51Tk10	23	12,2	11,1	494,6
B51Tk20	27,7	12,1	9,6	106,4
B51Tk30	31,8	14,7	8,9	39,7
B51Mg30	34,5	13	12,7	16,6
B51Mg30Lit10	25,7	9,7	9,6	11,1

Tab.7: Mechanische Eigenschaften der mit den Compounds hergestellten Folien

Die mit Magnesiumoxid gefüllten Compounds wurden nicht weiter untersucht und verwendet, da dieser Füllstoff eine zu hohe Foliensteifigkeit verursacht.

Aus dem breiten Spektrum verifizierter Compoundrezepturen sollen exemplarisch die Eigenschaftsprofile solcher Formulierungen beleuchtet werden, bei denen das Massenverhältnis Bioplast:Talkum zwischen 70:30 und 90:10 systematisch variiert wurde. Die Ergebnisse sind in Bild 25 dargestellt. Wie bei allen derartigen Verbundwerkstoffen wächst der E-Modul mit zunehmendem Füllstoffgehalt signifikant an, während die Bruchdehnung dramatisch absinkt. Zugfestigkeit und Bruchspannung verbleiben hingegen auf bemerkenswert hohem Niveau.

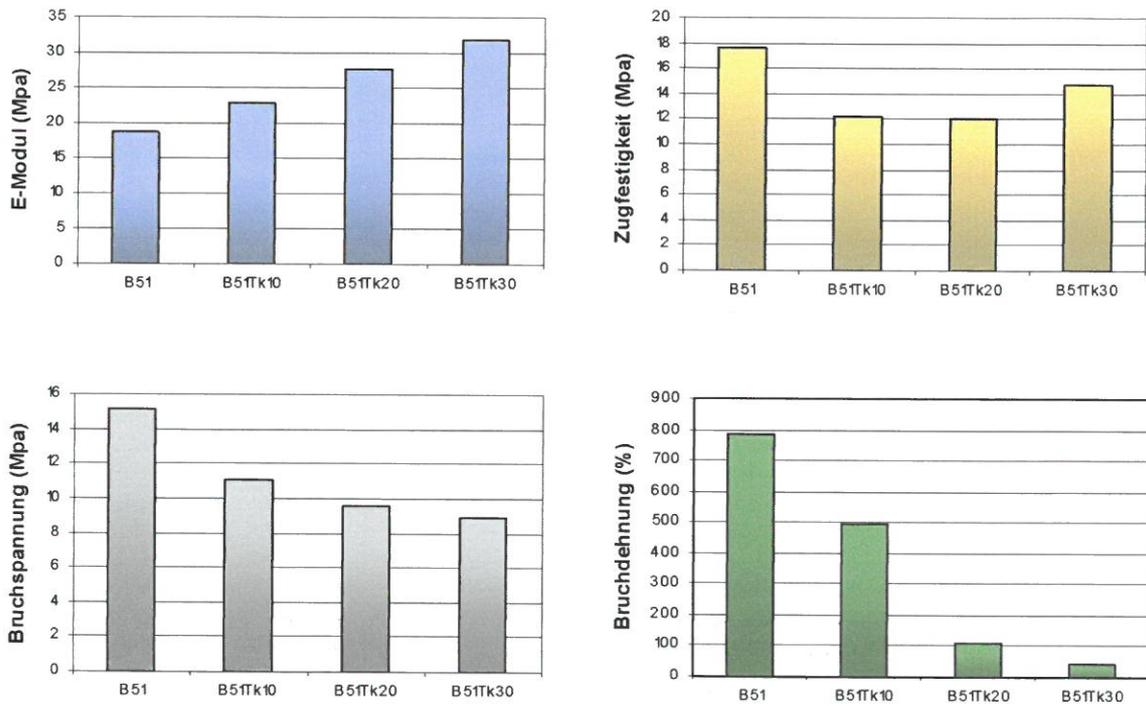


Bild 25: Mechanische Eigenschaften der Folien mit den hergestellten Talkum-Compounds

Mit einer Reihe derartiger Compounds wurden anschließend Beschichtungsversuche von Rohpapierbahnen durchgeführt, die nachstehend für eine Rezeptur die sich in besonderem Maße bewährt hat, näher beschrieben werden.

4. Extrusionsbeschichtung von Tapeten-Rohpapier

4.1 Anlagentechnik

Für die Durchführung von Flachfolienextrusions- und Rohpapierbeschichtungsversuchen stand eine Flachfolienextrusions- und Laminieranlage, Bauart Collin, zur Verfügung (Bild 26). Sie umfasst einen Einschneckenextruder ($D=30\text{ mm}$, $L/D=25$), der wahlweise mit glatter oder genuteter Einzugszone betreibbar und mit einer Breitschlitzdüse ($B=250\text{ mm}$) gekoppelt ist, eine Papierabroll- und Vorwärmstation sowie ein Kaschier-, Kalibrier- und Kühlwalzwerk, welches der Verbundgenerierung und der Geometriefixierung dient.

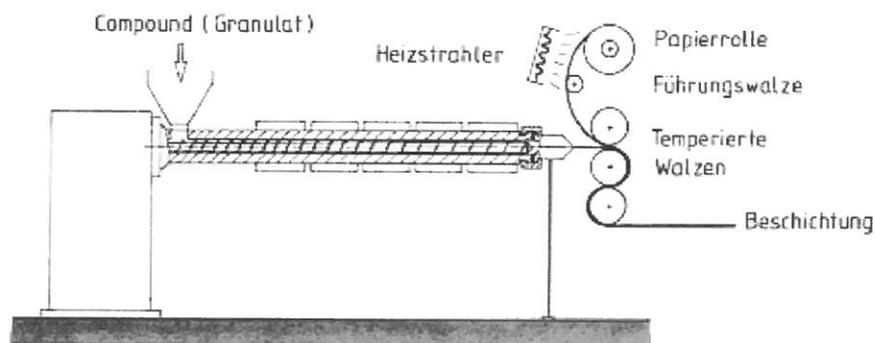


Bild 26: Laborflachfolienanlage zum Herstellen und Kaschieren von Polymerfilmen auf Papierunterlagen

4.2 Systemverhalten

Das Systemverhalten der Anlage wurde mit dem Basismaterial Bioplast GF 103/51 untersucht, während bei den Kaschierversuchen Compounds der vorbeschriebenen Art zum Einsatz kamen.

Wie aus Bild 27 hervorgeht, liefert der konventionelle Einschneckenextruder einen zur Schneckendrehzahl proportionalen Massendurchsatz. Die Plastifikattemperatur wächst aufgrund des zunehmenden spezifischen Energieeintrags sowie bedingt durch die

Strukturviskosität des Polymers degressiv an, wobei die thermische Homogenität des Plastifikats im gesamten durchfahrenen Drehzahlbereich zufriedenstellend ausfällt.

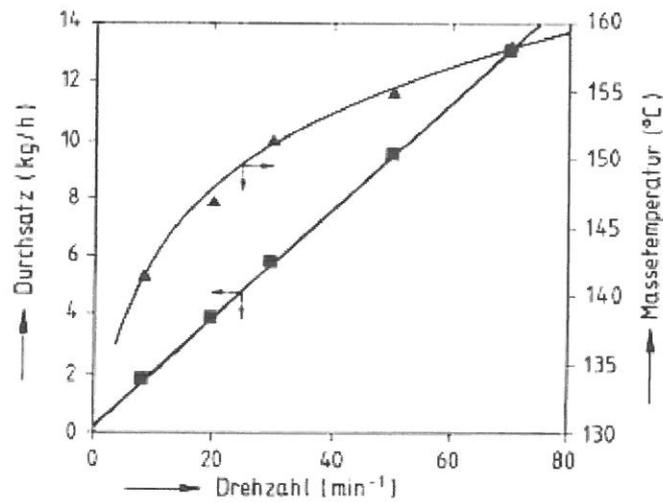


Bild 27: Extruderkennlinien mit Bioplast GF 103/51

Durch schrittweises Verstellen des Düsenlippenspaltes von $S_D = 1,5$ mm um über $1,0$ mm auf schließlich $0,4$ mm konnten die Werkzeug (k_i)- und Schneckenkennlinien (n_i) ermittelt und in einem $\dot{m}(p)$ -Diagramm dargestellt werden (Bild 28). Mit abnehmendem Düsenleitwert k_i fällt für $n_i = \text{konst.}$, der Massedurchsatz geringfügig ab, was mit einer Verbesserung der thermischen und mischtechnischen Schmelzeshomogenität verknüpft ist. Für die Beschichtungsversuche empfehlen sich Austrittsspalte im Bereich von $0,3 \leq S_D \leq 0,5$ mm.

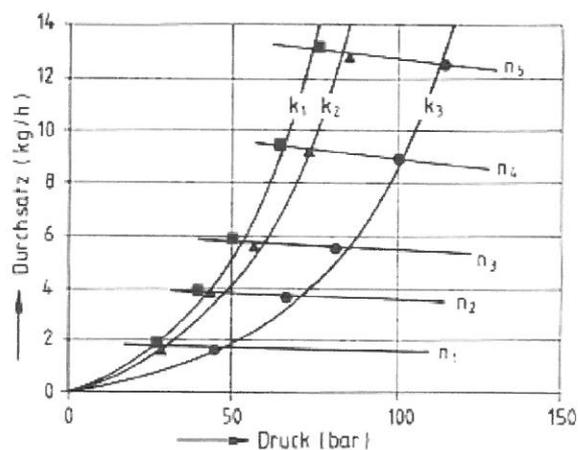


Bild 28: Schnecken- und Werkzeugkennlinien der eingesetzten Laborflachfolienextrusionsanlage

4.3 Beschichtungs-/Kaschiersversuche

4.3.1 Beschreibung

Wie aus Bild 26 erkennbar ist, wird das Rohpapier (80 g/m^2) zwischen Abrollstation und dem Beschichtungsspalt mittels eines IR-Strahlers definiert vorgewärmt. Die beiden Kalibrier- und Kühlwalzen bestehen aus Stahl, während die obere Anpresswalze einen Hartgummimantel trägt. Als geeignete thermische Randbedingungen haben sich Walzentemperaturen von $T_W = 50^\circ\text{C}$ erwiesen. Die Auftragsfilmdicke ergibt sich aus Massedurchsatz und Walzenumfangsgeschwindigkeit. Durch deren Steigerung bei $\dot{m} = \text{konst.}$ lassen sich die angestrebten Beschichtungsdicken im Bereich von $100 \leq S_F \leq 200 \mu$ realisieren. Die bei dem Filmausformungs- und -verstreckprozess induzierten Orientierungsspannungen können, sofern sie im Extrudat fixiert werden, zu einer Rollneigung der Beschichtung führen. Deshalb empfiehlt es sich, einen Tempervorgang nachzuschalten.

Wie jüngste Experimentalstudien belegen, können der Compoundier- und Beschichtungsschritt zu einem Einstufenverfahren vereinigt werden. Eine derartige Prozessintegration bringt prozess-, energie- und qualitätstechnische Vorteile.

4.3.2 Prozessintegration

Die Aufbereitung der Ecoflex/TPS-Blends sowie die Papierbeschichtung können prinzipiell in Form eines Einstufenprozesses unter Einsatz eines Zweischnuckenextruders erfolgen. Bild 29 zeigt schematisch eine denkbare Verfahrens- und Anlagentechnik für eine derartige Compoundierung und -beschichtungsaufgabe. Native Stärke (Mais-, Weizen-, Kartoffelstärke) wird im gleichgewichtsfeuchten Zustand, gravimetrisch dosiert, dem Zweischnuckenextruder zugeführt. Die definierte Zugabe des Glycerins geschieht mittels einer Membranpumpe unter Verwendung einer Dosierlanze. Durch eine Abfolge unterschiedlicher Knetblöcke erfolgt ein entsprechend hoher Energieeintrag, der zu einer Plastifizierung und Destrukturierung des Polysaccharids führt. Im Zuge einer mehrstufigen Entgasung wird die überschüssige Feuchtigkeit extrahiert. Das Matrixpolymer, welches die

kontinuierliche Phase bildet, wird gleichfalls gravimetrisch dosiert, mittels eines zweiwelligen Seitenstromdosierers in das Hauptaggregat eingespeist. Die Massenanteile der polymeren Basiskomponenten Ecoflex/TPS liegen im Bereich von 70:30 bis 60:40. Nach dem Erschmelzen und der Morphologieausbildung können stromabwärts noch weitere Blendkomponenten bzw. Additive wie Füllstoffe (Kreide oder Talkum), optische Aufheller, UV- und Thermostabilisatoren zuaddiert werden. Solchermaßen generierte Mehrphasenwerkstoffe werden einer direkten Formgebung mit einer Breitschlitzdüse, unter Zwischenschaltung einer Zahnradpumpe, als Druckgenerator zugeführt. Die aufgeschmolzene Folie wird anschließend mit dem Papier zusammengeführt.

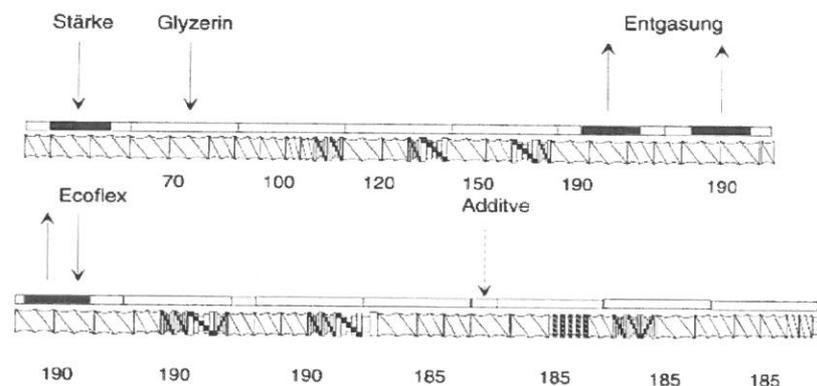


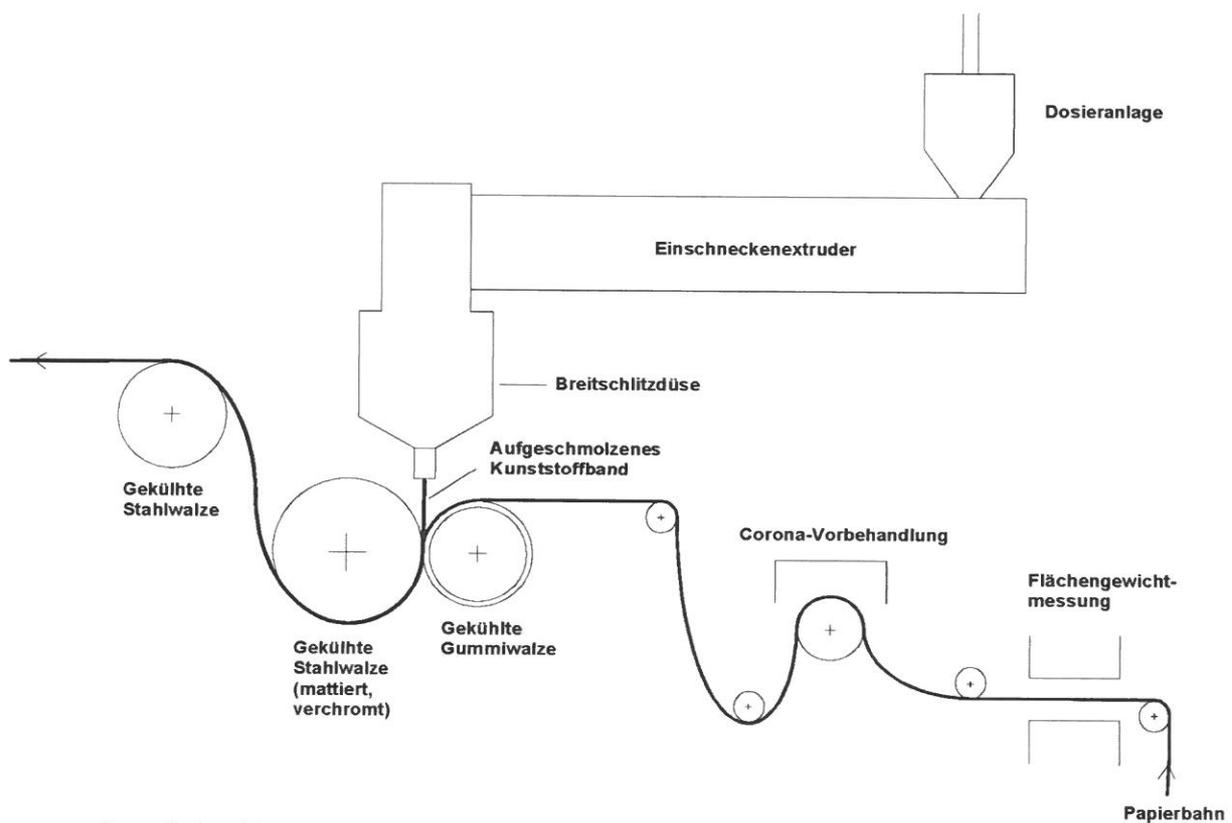
Bild 29: Verfahrens- und Prozesstechnik zur Herstellung von Polyester/Stärke-Blends als Einstufenprozess

4.3.3 Versuche in großem Maßstab

Um Tapetenrolle mit kommerziellen Maßen herstellen zu können und damit eine bessere Vorstellung über die Weiterverarbeitbarkeit des Materials zu gewinnen, wurden Beschichtungsversuche bei der Firma Caplast Kunststoffverarbeitungen GmbH durchgeführt. Das Bioplast/Talkum/Titandioxid-Compound wurde zunächst mittels eines Zweischnellenextruders ZSK 40 ($L/D = 56$) der Fa. Werner & Pfleiderer hergestellt. 10.000 Laufmeter Basispapier (90 g/m^2) wurden mit ca. $130\text{-}140 \text{ g/m}^2$ Bioplast/Talkum/Titandioxid-Compound auf einer Reifenhäuser Extrusionsbeschichtungsanlage beschichtet.

Die in Bild 30 schematisch dargestellte Reifenhäuser-Beschichtungsanlage besteht prinzipiell aus:

- einem Einschneckenextruder ($D=90\text{ mm}$), gekoppelt mit einer Breitschlitzdüse (Breite $B=1600\text{ mm}$; Lippenspalt $S_D=0,6\text{ mm}$). Um einen konstanten Materialausstoß zu gewährleisten, wurde die automatische Druck-Drehzahl-Regelung aktiviert.
- einem Monomatik Turret unwinder $\varnothing 1500\text{ mm}$
- einer Schichtdickenmessung WED Dresden System F2000
- einer Corona-Plus Vorbehandlung / Vetaphone
- einer Bahnkantensteuerung von E+L
- einer Kühl- / Zugwalzenstation



- einer Schneidgruppe
- einer Aufrollung, Umfangswickler mit automatischem Wickelwellenwechsel.

Bild 30: Schematische Beschreibung der Beschichtungsanlage

In Anlage 1 ist das Versuchsprotokoll wiedergegeben.

Diese hergestellten Rollen wurden anschließend im Hause RASCH weiterverarbeitet. Die Eigenschaften der resultierende Bioplast-Tapeten wurden abschließend quantifiziert.

5. Eigenschaften der innovativen PVC-freien Tapeten

Die neuentwickelten Tapetenkonzepte sind zu charakterisieren hinsichtlich

- ◆ der Polymerhaftung auf dem Rohpapier,
- ◆ der mechanischen Lamineigenschaften,
- ◆ der Wasserdurchlässigkeit,
- ◆ ihrer Bedruck- und Prägbarkeit,
- ◆ ihrer UV-Beständigkeit sowie
- ◆ ihrer Abriebfestigkeit und Waschbarkeit sowie
- ◆ ihrer Tapeziereigenschaften.

Die **Polymerhaftung** wird geprägt durch die initiierten Wechselwirkungen zwischen Polymermatrix und dem Rohpapier, sowie durch die Produktionsparameter Masstemperatur, Walzentemperatur, Walzenumfangsgeschwindigkeit und Massedruck im Walzenspalt. Sowohl für das reine Basismaterial als auch für die detailliert untersuchten Verbunde Bioplast/Talkum/Titandioxid ermittelte man Zeitintervalle bis zur Delamination nach dem Eintauchen in ein Wasserbad zwischen 5 und 10 Minuten. Sollte diese Zeitspanne zu kurz sein, so kann, wie Versuchsergebnisse belegen, die Haftwirkung durch Einsatz eines polymeren Haftvermittlers, durch Auftragen eines Primers auf das Substrat oder durch eine Corona-Vorbehandlung des Papiers, noch deutlich gesteigert werden. Außerdem entsteht keine Delamination bei bedruckten und geprägten Proben nach 15-minütiger Lagerung im Wasser.

Die **mechanischen Lamineigenschaften**, d.h. die Reißkraft und die Reißdehnung fallen unter Verwendung der beschriebenen Compounds höher aus als bei dem sog. Vinylpapier (vgl. Bild 31).

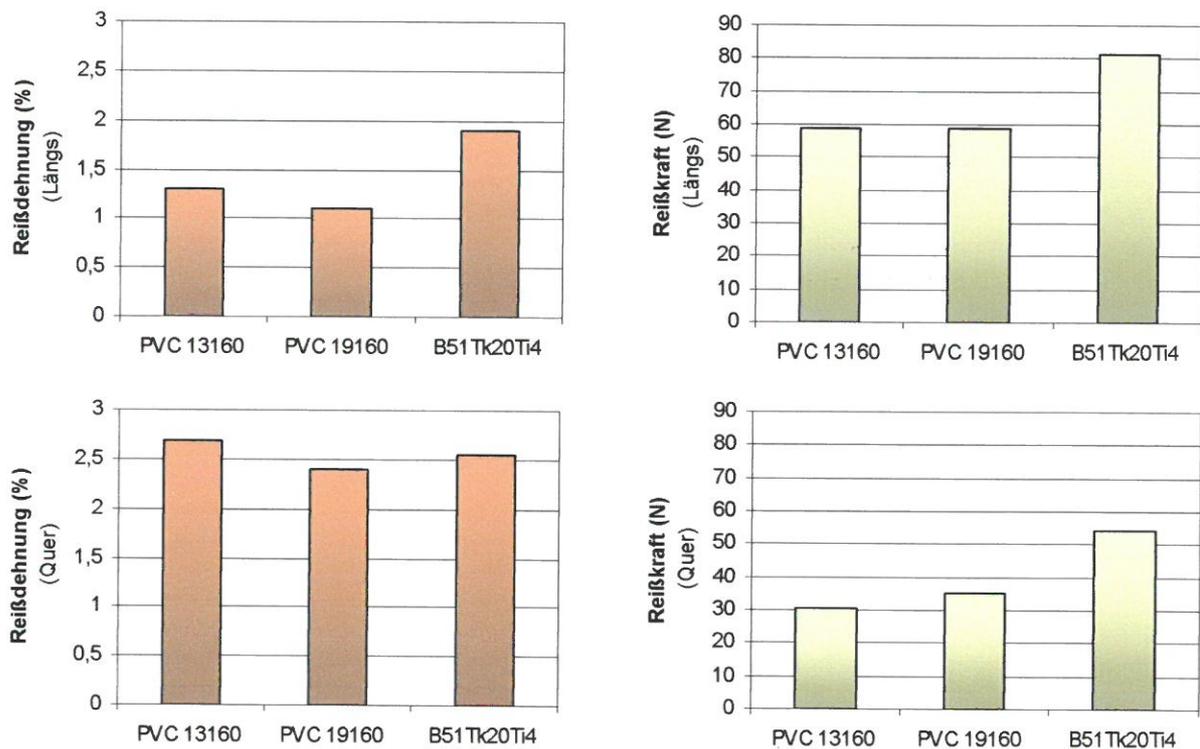


Bild 31: Vergleich des Reißverhaltens zwischen zwei PVC-Tapeten und einer neuartigen bioabbaubaren Tapete in den Längs und -Querrichtungen

Die **Wasserdurchlässigkeit** des Polyester/Stärke-Blends GF 103/51 ist bereits doppelt so groß wie die des PVC-Films einer herkömmlichen PVC-Tapete. Durch das Einbringen von Füllstoffen, die im Compound als Störstellen wirken, wächst der Permeationskoeffizient für Wasser des neuartigen Beschichtungsmaterials im Vergleich zur Matrix noch weiter an (Tab.7), wodurch eine schnellere Trocknung des Tapetenklebstoffs bewirkt wird.

Eigenschaft	B51	B51Tk20Ti4	PVC-Tapete
Wasserdampfdurchlässigkeit (g/m ² .d)	29 - 33	40 - 50	10 - 20
Glanzmessung	–	5 - 21	9,5

Tab.7: Eigenschaftsvergleich zwischen Bioplast GF 103/51 und PVC-Tapeten

Der **Glanzgrad** der Beschichtungen (vgl. Tab.7) wurde mit Hilfe eines “micro TRI gloss“-Gerätes unter einer 60°-Einstrahlung gemessen. Die Compoundbeschichtung zeigt überraschenderweise eine ortsbezogen große Streubreite der ermittelten Glanzwerte, die teilweise über, zum Teil aber auch unter denen des Vinylpapiers liegen. In diesem Punkt bedarf es einer weiteren Ursachenforschung.

Andrucktests zur Überprüfung der **Bedruckbarkeit** wurden sowohl mit wässrigen Farbsystemen (z.B. Styrol-Acrylat-Copolymere) als auch mit Farben auf Lösemittelbasis (z.B. Essigsäureethylester) durchgeführt, die in bezug auf Optik, Farbverlauf und Haftung vergleichbare Ergebnisse wie bei der Vinylpapierdekoration lieferten. Speziell bei der Formulierung B51/Tk20/Ti4 war das Druckbild sehr gleichmäßig, der Farbverlauf vergleichbar mit herkömmlichen PVC-Tapeten (Bild 33). Die Bedruckung wurde mit einer Geschwindigkeit von 160 m/min durchgeführt, die Trocknung bei einer Temperatur von 140°C.

Prägeprozesse ließen sich gleichfalls problemlos praktizieren. Die Kanaltemperatur betrug 145°C (160°C bei herkömmlichem Vinylpapier), die Geschwindigkeit 140 m/min. Wie aus Bild 32 hervorgeht ist die Prägung tiefer und konturschärfer bei der Bioplast-Tapete.

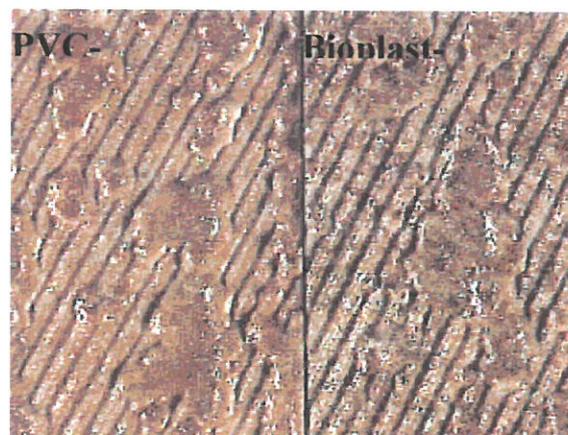


Bild 32: Prägertiefe von PVC-Standard (links) und Bioplast-Verbunde (rechts)

Die **UV-Beständigkeit**, charakterisiert nach einem 96-stündigen Xenon-Test, erwies sich als ausreichend.

In bezug auf **Waschbarkeit** und **Abriebfestigkeit** erwiesen sich die neuartigen Produkte im Vergleich mit PVC-Oberflächen als gleichwertig oder gar überlegen.

In der Praxis sind die neuartigen Tapeten, vor allem auf rauem Untergrund, leicht tapezierbar und nach der Trocknung wie PVC-Tapeten spaltbar.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Entwickelt und vorgestellt wurde ein bioabbaubarer Mehrphasenkunststoff, der das Potential besitzt, das PVC auf dem Tapetensektor zumindest partiell zu substituieren. Beschrieben wurde der Compoundier- und Beschichtungsprozess. Bedingt durch die neuartige Materialrezeptierung bedarf es einer deutlichen Modifikation des bislang gebräulichen Tapetenherstellprozesses: Kunststoffaufbereitung, Kunststoffverarbeitung sowie die Rohpapierbeschichtung lassen sich unter Einsatz eines Zweischnellenextruders, ausgerüstet mit einer Zahnradpumpe als Druckgenerator, im Zuge eines kostensparenden Einstufenverfahrens praktizieren. Die nach dieser Strategie generierten Tapeten weisen ein Eigenschaftsprofil auf, das dem herkömmlicher PVC-Tapeten mindestens gleichwertig oder gar überlegen ist. Entwicklungsarbeiten müssen noch durchgeführt werden, um aus den beschriebenen Mehrphasenwerkstoffen geschäumte Strukturpapeten herstellen zu können.

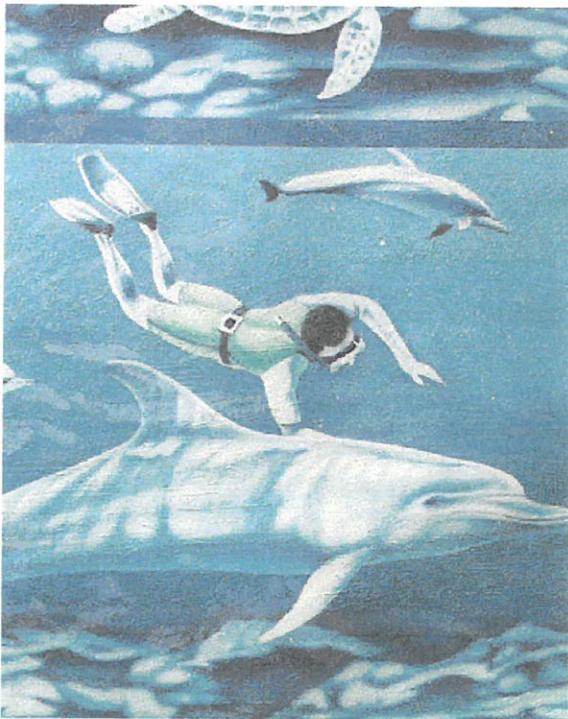


Bild 33: Neuartiger Tapentyp nach dem Bedrucken und Prägen

7. Literatur

- [1] Horst Pohle, *PVC und Umwelt – Eine Bestandaufnahme*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1997), ISBN 3-540-61705-1
- [2] Frank Claus, Henning Friege, Dieter Gremler, *Es geht auch ohne PVC – Einsatz, Entsorgung, Ersatz; Ein Ratgeber*, Rasch und Röhrling Verlag, Hamburg, (1990), ISBN 3-89136
- [3] Hans Thomass, *PVC-Folien – Rohstoffe, Herstellung, Eigenschaften, Prüfung, Weiterverarbeitung und Anwendung*, Carl Hanser Verlag, München, (1963)
- [4] Walter Aichholzer, *Herstellung, Verarbeitung sowie Charakterisierung von bioabbaubaren Verbundwerkstoffen auf Basis der nachwachsenden Rohstoffe Stärke und Flachs*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1999)
- [5] Harry S. Katz, John V. Milewski, *Handbook of fillers for plastics*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, (1987), ISBN 0-442-26024-5
- [6] Jiri Stepek, Hubert Daoust, *Additives for plastics*, Springer-Verlag, New York, (1983) ISBN 0-387-90753-X

Teil III

Rückführung zur Fa. Rasch und abschließende Arbeiten

Warum wurde eine Verlängerung des Projektes beantragt?

Der Stand des Projektes stellte sich Ende November 2000 wie folgt dar:

Die labormäßige Entwicklung der Rezepturen, die Optimierung der geforderten Eigenschaften, die anwendungstechnische Umsetzung im Labor- bzw. Technikumsmaßstab waren weitestgehend und erfolgreich abgeschlossen.

In der Zwischenzeit vom IKT durchgeführte Beschichtungen mit optimierter Rezeptierung des Compounds wurden zu diesem Zeitpunkt noch im Hause Rasch getestet. Als nächster Schritt war die Herstellung einer größeren Menge (mindestens 10.000 Laufmeter) Beschichtungsmaterial in Tapetenbreite notwendig. Nur mit diesem Material in ausreichender Menge, guter Qualität und tapetengerechten Abmessungen konnte dann in Hause Rasch die erforderliche Weiterverarbeitung in den beiden Arbeitsschritten Tiefdruck und Heißprägen erfolgen bzw. die Weiterverarbeitungsfähigkeit des Beschichtungsmaterials im Industriemaßstab erprobt werden.

Unsere Gespräche mit der Firma Bischof + Klein (B+K) in Lengerich über die Herstellung des notwendigen Beschichtungsmaterials waren ergebnislos. Aufgrund der von uns geforderten Schichtdicken von ca. 110 μ , hätte die Beschichtung nur auf einer kapazitätsmäßig voll ausgelasteten Doppelsextruderanlage durchgeführt werden können. Dies wäre nicht vor März/April 2001 möglich gewesen. Mit Hilfe des Extrusions- und Beschichtungsanlagenherstellers Windmüller + Hölscher, ebenfalls in Lengerich, nahmen wir Kontakt mit der Firma EC-Erdölchemie in Köln-Worringen auf. EC-Erdölchemie, eine gemeinsame Tochter von BP und Bayer, einer der größten deutschen Polyethylenhersteller, verfügte über eine hervorragend ausgestattete Technikumsbeschichtungsanlage in 800 mm Warenbreite mit 4 Extrusionsköpfen, auf der eine leistungsfähige, industrielle Beschichtung auch unseres Produktes möglich war. EC-Erdölchemie hatte uns, nach eingehender Prüfung unserer Anforderungen, eine Zusage zu Beschichtungsversuchen gegeben.

Aufgrund dieses Zeitplanes beantragten wir eine Verlängerung des Projektes bis Ende April 2001.

Bei einem Vorversuch am 08.12.2000 bei der EC-Erdölchemie stellte sich jedoch heraus, dass das Bio-Compound auf dieser Anlage nicht zu verarbeiten war. Dieses Ergebnis der Vorversuche ist nicht zu erklären, da ähnliche Vorversuche bei EC-Chemie (jedoch ohne unsere Anwesenheit) relativ positiv beurteilt wurden. Siehe hierzu in Anlage 3 den Versuchsbericht EC-Chemie mit den Extrusionsparametern.

Wahrscheinlich haben zwischenzeitliche technische Änderungen an der Extrusionsanlage und/oder Optimierungen in der Compoundrezeptierung zu dem abweichenden Versuchsergebnis geführt.

Auf Empfehlung der Firma Reifenhäuser nahmen wir Kontakt zur Firma Caplast in Nordkirchen auf. Dort wurden am 20.02.2001 auf einer Reifenhäuser Extrusionsbeschichtungsanlage 10.000 lfm PVC-Basispapier mit dem Stärkepolymer beschichtet.³ Das IKT stellte die notwendige Menge von 2.000 kg Compound zu diesem Versuchstermin bereit.

Abschließende Arbeiten bei Rasch

Nach Erhalt des Beschichtungsmaterials benötigten wir in unserem Hause nochmals ca. 2 Wochen für die Weiterverarbeitung im Tiefdruck und in der Heißpräge, sowie 2 Wochen für die Prüfung der fertigen Tapeten. Nach erfolgreicher Extrusionsbeschichtung mit Biokunststoff wurde Ende Februar 2000/Anfang März das beschichtete Material auf unserer Tiefdruckmaschine mit rein wässrigen Druckfarben bedruckt. Die Verarbeitbarkeit in der Tiefdruckmaschine war gut. Der automatische Ballenwechsel funktionierte sowohl am Butler, als auch an der Aufrollung. Das Laufverhalten in der Maschine war etwas unruhig (seitl. Wandern). Die Trocknung (140°C) und Bedruckbarkeit waren ebenfalls gut.

³ s. Anlage 1

Im zweiten Arbeitsgang wurde das Material dann heißgeprägt und konfektioniert. Dabei wurde mit einer Papiertemperatur von 145°C vor dem Prägespalt (160°C bei herkömmlichem PVC) und gleicher Geschwindigkeit (140m/min) in Register geprägt und ein sehr gutes Ergebnis erzielt. Die Laufeigenschaft des Papiers war auch in der Heißprägemaschine erstaunlich gut, wobei es zu leichten seitlichen Schwankungen kam, die vermutlich auf die ungleichmäßige Beschichtung zurückzuführen war. Gefertigt wurden ca. 250 Rollen. Diese Ware wurde anschließend eingehend auf alle für Tapeten qualitätsrelevanten Kriterien geprüft

Bei den Material- und Qualitätsüberprüfungen sowie bei den Probetapezierungen wurde lediglich eine höhere Einweichzeit der Heißprägetapete aus Biokunststoff gegenüber der Originaltapete festgestellt. Ansonsten gab es im Vergleich keine gravierenden Abweichungen.⁴

Die bessere Wasserdampfdurchlässigkeit (Faktor 2-3) des Biokunststoffs gegenüber PVC kommt nur indirekt und vor allem bei nicht saugenden Untergründen zum tragen.

Ansonsten liegen die Vorteile des neuen Materials klar im umweltfreundlichen Bereich:

- kein PVC-Einsatz (d.h. kein Einsatz von Chlorchemie)
- kein Weichmacher
- biologisch abbaubar
- Herstellung aus nachwachsenden Rohstoffen

⁴ s. Anlage 2

Zusammenfassung und Ausblick, insbesondere unter Berücksichtigung der Umsetzung der Projektergebnisse

Kostenvergleich einer Heißprägetapete aus Biokunststoff mit einer herkömmlichen PVC-Tapete

Beschichtungsmaterial:

	[DM/kg]		Biokunststoff [DM/kg]	PVC-Artikel (Nr. 406 832) [DM/kg]
Materialpreis Biokunststoff	7,90	76%	6,00	
Materialpreis TiO ₂	4,50	4%	0,18	
Materialpreis Talkum	0,25	20%	0,05	
<i>Gesamt</i>		<i>100%</i>	<i>6,23</i>	<i>1,65</i>
Compoundierungskosten, inkl. Schwund			0,45	0,10
<i>Materialpreis fertiges Compound</i>			<i>6,68</i>	<i>1,75</i>

Beschichtung:

	[DM/Rolle]	[DM/Rolle]
Papier, inkl. 5% Schwund	0,89	0,89
Biokunststoff, inkl. 5% Schwund	4,95	1,18
Fertigungskosten Caplast 1,50 DM/m ² x 5,33 m ² /Rolle	8,00	0,42
<i>Herstellkosten beschichtetes Material</i>	<i>13,84</i>	<i>2,49</i>

Tiefdruck/Heißpräge

	[DM/Rolle]	[DM/Rolle]
Beschichtetes Material (Papierkosten), inkl. 10%	15,23	2,74
Druckfarbe	0,40	0,40
Verpackung	0,12	0,12
MGK	0,25	0,25
<i>Materialkosten gesamt</i>	<i>16,00</i>	<i>3,51</i>
<i>Fertigungskosten gesamt</i>	<i>1,29</i>	<i>1,29</i>
<i>Herstellkosten gesamt</i>	<i>17,90</i>	<i>4,80</i>

Marktchancen des neu entwickelten Produktes

Wie Sie aus der Kalkulation leicht ersehen können, beträgt der Materialpreis des Biokunststoffes ca. das Vierfache des PVC-Preises. Dieses hohe Preisniveau für den Biokunststoff wird sich lt. Aussage der Hersteller in absehbarer Zeit auch nicht wesentlich nach unten verändern. Die Beschichtungskosten sind aufgrund der schwierigen Prozessbedingungen bei der Extruderbeschichtung (extrem langsame Bahngeschwindigkeiten) ebenfalls um ein Mehrfaches höher als bei der PVC-Beschichtung.

Diese extremen Preis-/Kostenunterschiede ergeben für das Substitutprodukt Herstellkosten von 17,90 DM/Rolle. Der Originalartikel auf Basis PVC hat heute Herstellkosten von 4,67 DM/Rolle.

Bei der heutigen, angespannten Marktsituation in unserer Branche sowie der bescheidenen Ertragslage unseres Unternehmens wurde entschieden, dass eine Umsetzung des Forschungsvorhabens in ein marktfähiges Produkt –zumindest vorerst- nicht möglich ist.

Anlagen:

Anlage 1: Bericht zu den Beschichtungsversuche mit bioabbaubarem Polymer bei der Firma Caplast in Nordkirchen

Bei Caplast wurden die Beschichtungsversuche mit dem Stärkepolymer am 20.02.2001 durchgeführt. Die Beschichtung erfolgte auf der Reifenhäuser-Extrusionsbeschichtungsanlage (siehe weitere Informationen in Teil 4.3.3, Seite 38 u. 39): Es wurden insgesamt ca. 10.000 Laufmeter Stärkepolymer auf 90 g/m² Kyro, holzhaltig (unser Standard PVC-Papier), beschichtet. Siehe hierzu auch detaillierten Versuchsbericht.

Die Beschichtung sah an sich gut aus, die Oberfläche war matt, das Ergebnis war deutlich besser als alles bisher gesehene Mustermaterial.

Es zeigten sich jedoch folgende Probleme und Schwierigkeiten:

- Wir erreichten nicht das gewünschte niedrige Beschichtungsgewicht von 120 g/m², sondern lagen mehr bei 140 g/m².
- Eine gleichmäßige Beschichtung innerhalb einer Toleranz von +/- 5g/m² in Breite und Länge war nicht zu erreichen. Die Beschichtungsgewichte schwankten um bis zu 60 g/m²
- Die Bahngeschwindigkeit war max. 11,3 m/min. Bei höheren Geschwindigkeiten stieg die Massetemperatur des Stärkepolymers durch die hohen Scherkräfte unkontrolliert nach oben, die Beschichtungsdicken schwankten dann noch mehr.
- Der max. Ballendurchmesser betrug ca. 600 bis 800 mm, dann begannen die Ballen zu teleskopieren.

Für die Zukunft (wenn wir mit dem Material etwas produzieren wollen) ergibt sich noch folgender Entwicklungsbedarf:

Das Material muss von Biotec „beschichtungsfreundlich“ modifiziert werden, vor allem müssen höhere Massetemperaturen angestrebt werden. Das Material ist nur für Folien entwickelt worden!

Die Schneckenkonstruktion muss den extrem hoch auftretenden Scherkräften angepasst werden.

Das produzierte Versuchsmaterial wird im Tiefdruck und in der Heißpräge zu Fertigware (im Vergleich zu PVC-Kompakt-Ware) verarbeitet und anschließend umfangreich überprüft.

Fazit:

Für eine erfolgreiche zukünftige Produktion und Verarbeitung des Biokunststoffes müssen noch Optimierungen in der Entwicklung der Rezepturen und der Anlagentechnik, insbesondere in der Auslegung von Extruder und Schneckenkonstruktion, erfolgen. Erfahrungsgemäß ist diese Optimierung nicht unter Technikums – bzw. Versuchsmaßstäben möglich, sondern kann erst unter Produktionsbedingungen erfolgreich durchgeführt werden.

Anlage 2: Maschinenparameter Beschichtungsanlage Caplast

Beschichtungsanlage Ca-Plast
 DATUM: 20.02.01 14:19:47 DATEI: P1

Seite 1

PRODUKTIONS DATEN LAMINATOR					
Geschwindigkeit					
Anlage	Anfahren m/min	Hand m/min	Automatik m/min	Istwert m/min	
	7.0	0.0	11.3	11.3	
	Istwert m/min	Strom %	Bahnzug Soll [N]	Bahnzug Ist [N]	Voreilung [‰]
Temperierwalze	11.3	5	100	101	
Stützwalze	25.3	5			
Laminatorwalze	11.3	22			
Nachkühlwalze 1	11.3	7			0.0
Schneideinricht.	0.0	2			
Nachkühlwalze 2	11.1	2	150	154	
Kasch. Abwickler		0	40	2	
Startdurchmesser:	780 mm		Durchmesseristwert :		780 mm
	Gewicht g/m ²	Durchsatz Soll [kg/h]	Durchsatz Ist [kg/h]	G/n	
Dosierpumpe A	70.0		60.0	3.759	
Extruder B	15.0		0.0	0.542	
Gesamtdurchsatz		60.0	60.0		
Folienbreite	1260	mm			
Flächengewicht Soll/Ist	70.0	1.6	g/m ²	Ein: 0	
Dickenreg. Stellgrö. Soll/Ist	0.0	0.0	%		
Drehzahl					
	Anfahren U/min	Hand U/min	Automatik U/min	Istwert U/min	Strom %
Extruder A	40.0	177.6	0.0	59.5	75
Dosierpumpe A	7.0	25.0	16.0	15.6	22
Extruder B	7.0	0.0	0.0	0.0	0
HKA - Temperaturen			Sollwert	Istwert	
Temperierwalze			60	14	gradC
Stützwalze			10	16	gradC
Laminatorwalze			10	12	gradC
Nachkühlwalze 1			10	11	gradC
Nachkühlwalze 2			10	11	gradC
Positionen Laminator			Sollwert	Istwert	
Presseur links			1.00	-3.88	mm
Presseur rechts				-4.33	mm
Fahrweg Laminator			50.00	80.00	mm
Höhe Laminator			115.00	115.00	mm
Extruderfahrwerk Hub/Posit.	2.00		0.00	0.00	mm
Andruck Presseur			Sollwert	Istwert	
Andruckbetrieb ("1" = EIN) :			%	N	
Presseur links			70.0	16757	
Presseur rechts			70.0	16757	
Startwert Andruck			1.00		

Reifenhaeuser GmbH & Co KG Maschinenfabrik D-53839 Troisdorf

PRODUKTIONS DATEN LAMINATOR				
Massetdrucke		Sollwert bar	Istwert bar	
Extruder A vor Siebwechsler				107
Extruder A Differenzdruck Sieb				33
Extruder A vor Dosierpumpe		80		74
Extruder A hinter Dosierpumpe				147
Extruder A Differenzdruck Dosierpumpe				73
Extruder B vor Siebwechsler				0
Duese				81
Massetdruckregelung Extr.A ("1"-EIN):1				
Massetemperaturen		Istwert gradC		
Extruder A			219	
Extruder B			122	
Temperaturen Extruder A		Sollwert	Istwert	Differenz
Zone	1.1	0	30	30
Zone	1.2	140	144	4
Zone	1.3	145	148	3
Zone	1.4	155	159	4
Zone	1.5	160	164	4
Zone	1.6	175	175	0
Keilverschluss	2.1	175	175	0
Siebwechsler	2.2	175	175	0
Siebwechsler	2.3	175	175	0
Anschlussstueck	3.1	175	175	0
Anschlussstueck	3.2	175	200	25
Anschlussstueck	3.3	175	175	0
Anschlussstueck	3.4	175	184	9
Anschlussstueck	3.5	175	175	0
Anschlussstueck	3.6	175	175	0
Anschlussstueck	3.7	175	175	0
Anschlussstueck	3.8	175	175	0
Temperaturen Extruder B		Sollwert	Istwert	Differenz
Zone	1.1	220	18	-202
Zone	1.2	230	19	-211
Zone	1.3	240	19	-221
Zone	1.4	250	19	-231
Keilverschluss	2.1	260	18	-242
Siebwechsler	2.2	260	18	-242
Anschlussstueck	3.1	260	19	-241
Anschlussstueck	3.2	260	21	-239
Anschlussstueck	3.3	260	25	-235
Anschlussstueck	3.4	260	49	-211
Anschlussstueck	3.5	0	999	999

Reifenhaeuser GmbH & Co KG Maschinenfabrik D-53839 Troisdorf

PRODUKTIONS DATEN LAMINATOR				
Temperaturen Duese		Sollwert	Istwert	Differenz
Duese	4.1	180	180	0
Duese	4.2	175	175	0
Duese	4.3	175	175	0
Duese	4.4	175	175	0
Duese	4.5	175	184	9
Duese	4.6	175	175	0
Duese	4.7	175	175	0
Duese	4.8	175	175	0
Duese	4.9	180	180	0

Produktkommentar	
Kommentar 1	: VS 190
Kommentar 2	: PAPIER 90 g
Kommentar 3	: mat: B 51 TR 20 Ti 4
Kommentar 4	: Corona : 2500
Kommentar 5	:
Kommentar 6	:
Kommentar 7	:
Kommentar 8	: RASCH / 20.02.01

Reifenhaeuser GmbH & Co KG Maschinenfabrik D-53839 Troisdorf

Anlage 3: Abschließende Material- und Qualitätsüberprüfungen

Das Biokunststoff-Material lag uns in den folgenden 3 Versionen vor:

1. beschichtet
2. bedruckt, aber noch nicht geprägt
3. bedruckt und geprägt

Der Vergleich wurde mit den Papiertypen 19160 (zugekauftes Vinylpapier) oder 13160 (selbstbeschichtetes Vinylpapier), beide Typen bestehend aus 90 g/m² Substrat u. 120 g/m² PVC-Beschichtung, durchgeführt.

Folgende Eigenschaften wurden getestet:

a) Gewicht

Flächengewicht Version 1:

Links [g/m ²]	Mitte [g/m ²]	Mitte [g/m ²]	Rechts g/m ²]
219	212	236	263
211	261	260	248
191	213	234	243
207	257	266	239
217	243	260	260
211	220	244	269

Flächengewicht Version 2:

Links [g/m ²]	Mitte [g/m ²]	Mitte [g/m ²]	Rechts g/m ²]
175	242	253	227
191	247	337	327
240	231	323	290

Flächengewicht Version 3:

Links [g/m ²]	Mitte [g/m ²]	Mitte [g/m ²]	Rechts g/m ²]
176	196	215	198
323	266	238	249

Erläuterungen zu den Flächengewichten:

- Alle Messungen wurden in Längsrichtung in einem Abstand von 45 cm durchgeführt in der Querrichtung in einem Abstand von 15 cm.
- Es wurden große Flächengewichtsunterschiede sowohl in Längs- als auch in Querrichtung festgestellt, die Ursachen hierfür liegen in der nicht optimalen Auslegung der Schneckenkonstruktion für das Stärkecompound. Dies führt zu Schwierigkeiten bei der Weiterverarbeitung im Druck- und Prägeprozeß (Bahnverläufe in der Maschine), zu partiell unterschiedlichen Prägeergebnissen, Opazitäten und Wasserdampfdurchlässigkeiten.
- Durch die großen Gewichtsunterschiede sind auch Schwierigkeiten beim Tapezieren zu erwarten.
- Zum Vergleich: Herkömmliche PVC-bedruckte Papiere haben eine maximale Flächengewichtsabweichung von $\pm 5\text{g/m}^2$ in Längs- und Querrichtung.

Rollengewichte Version 3:

1201, 1205, 1192, 1195, 1217, 1236, 1215, 1218 g

Das Ø Rollengewicht ist 1210 g, das bedeutet:

Ø 228 g/m² Gesamtgewicht

Ø 138 g/m² Beschichtung

90 g/m² Basispapier, 100 µ

Die Rollengewichte der fertigen Rollen sind ziemlich konstant.

Rollengewichte der PVC Rollen:

gefertigt auf 90 g/m² Basispapier mit 120 g/m² PVC – Beschichtung (19160)

1129, 1135, 1125, 1138, 1133 g

Das Ø Rollengewicht ist 1132 g, das bedeutet:

Ø 212 g/m² Gesamtgewicht

Ø 122 g/m² PVC - Beschichtung

90 g/m² Basispapier, 100 µ

b) Opazität

Version 1:

Die Opazität wurde visuell auf schwarz-weißem Untergrund geprüft und als vergleichbar mit dem PVC-Referenzprodukt beurteilt. Es gab jedoch Unterschiede aufgrund der unterschiedlichen Flächengewichte.

c) **Weißgrad**

Version 1:

Der Weißgrad des beschichteten Materials lag mit ΔE -Abweichung unter 0,5 bei dem von uns vorgegebenem Weißgrad. Der Weißgrad ist auch jederzeit rezepturmäßig z.B. durch TiO_2 -Zugabe beeinflussbar.

d) **Prüfung der Trocknungszeit des Tapetenkleisters bei der Verklebung der stärkebasierten Tapete (Version 3) auf abgesperrtem Untergrund**

Die Trocknungszeit lag bei dem Stärkeprodukt bei ca. 50 Stunden, bei der PVC-beschichteten Referenztapete bei ca. 70 Stunden.

e) **Reißfestigkeit (Prüfung nach DIN 53112)**

Version 1:

263 g/m² Längs : 8.1 kP Dehnung : 1.5 %

219 g/m² Längs : 7.0 kP Dehnung : 1.5 %

243 g/m² Quer : 5.6 kP Dehnung : 2.5 %

199 g/m² Quer : 5.5 kP Dehnung : 2.6 %

PVC-Papier 13160 (roh):

215 g/m² Längs : 6.0 kP Dehnung : 1.1 %

215 g/m² Quer : 3.1 kP Dehnung : 2.7 %

PVC-Papier 19160 (roh):

215 g/m² Längs : 6.0 kP Dehnung : 1.1 %

215 g/m² Quer : 3.6 kP Dehnung : 2.4 %

f) Waschbeständigkeit (Prüfung nach DIN EN 233)

Version 2:

Biokunststoff-Material: 3 Wellen, jedoch Blasenbildung bei der Prüfung

PVC-Papier 19160: 3 Wellen in Ordnung

Version 3:

Biokunststoff-Material: 3 Wellen (d.h. die zusätzliche Wärmebehandlung in der Heißpräganlage erhöht die Waschbeständigkeit)

PVC-Papier 19160: 3 Wellen

g) Lichtehtheit (Prüfung nach DIN EN 233)

Die Lichtehtheit des neuen Materials ist vergleichbar mit dem Referenzmaterial (Lichttest: 96 h Stufe 6).

h) Wasserdampfdurchlässigkeit (Prüfung nach DIN 53122), Version 1

Diese Messungen wurden von der Firma Kämmerer durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Wasserdampfdurchlässigkeit des Biokunststoff-Materials viel höher ist als die der PVC-Papiere 13160 bzw. 19160. Ein Zusammenhang zwischen Auftragsgewicht bzw. Schichtdicke und Wasserdampfdurchlässigkeit ist nicht erkennbar. Im Prinzip kann gesagt werden, dass das Biokunststoffmaterial ein schnelleres Trocknungsverhalten nach dem Tapezieren aufweist.

Ergebnisse der Prüfung der Wasserdampfdurchlässigkeit
(Prüfung nach DIN 53122) in Abhängigkeit zur Zeit in g/m² * d

Probe	02.03.01	05.03.01	06.03.01	07.03.01	08.03.01	09.03.01	12.03.01	13.03.01
13160	10,660	8,473	8,460	7,120	8,140	8,880	7,547	8,160
13160								
19160	19,220	15,953	14,300	12,640	12,340	12,980	11,020	11,380
19160								
1215 A 196	50,760	41,927	34,560	25,600	21,460	20,980	21,473	21,120
1215 A 196								
1404 A 226	48,100	39,993	33,720	25,080	21,200	22,240	21,373	21,820
1404 A 226								
1766 A 225	32,320	24,347	22,920	17,040	16,520	16,600	16,560	17,620
1766 A 225								
1287 B 200	53,700	40,787	34,520	24,840	21,320	21,360	21,067	21,680
1287 B 200								
1322 B 213	42,760	35,827	31,240	22,340	19,520	18,360	19,253	19,640
1322 B 213								
1411 B 228	48,880	39,000	33,200	24,460	20,600	20,880	20,920	21,240
1411 B 228								
1440 rechts	42,040	33,353	29,700	22,520	19,660	19,720	19,307	19,860
1440 rechts								
1265 links	50,060	39,500	34,380	26,920	23,180	23,840	21,887	22,880
1265 links								

Beim Tapezieren ist im allgemeinen ein relativ schneller Feuchtetransport des Wasseranteils im Klebstoff durch das Tapetenpapier erwünscht. Das gilt besonders beim Tapezieren von nicht saugfähigen Wänden. Je nach Art und Auftragsmenge der Spezialbeschichtungen (z.B. PVC – oder Acrylschaum) auf dem Trägermaterial (z.B. Tapetenroh papier) wird aber der Feuchtetransport, der im allgemeinen als Grad der Wasserdampfdurchlässigkeit gemessen wird, mehr oder weniger stark behindert.

Es war deshalb das Ziel der Entwicklungsarbeiten, durch den Einsatz von Biokunststoffen die Wasserdampfdurchlässigkeit der Tapeten zu erhöhen. Die beiliegenden Messwerte der Wasserdampfdurchlässigkeit nach DIN 53122 belegen, dass diese Zielstellung erreicht wurde. Für den Vergleich wurden die Messwerte nach 6 Tagen Prüfzeit (8.3.2001) herangezogen, da bei längerer Prüfzeit kein weiterer signifikanter Abfall der Messwerte festgestellt wurde. Im Vergleich zu den Referenzmustern 13160 und 19160 mit 8 bzw. 12 g/m² * d Wasserdampfdurchlässigkeit konnte bei den Entwicklungsprodukten die Durchlässigkeit mehr als verdoppelt werden.

i) **Delaminierung**

Verschiedene bedruckte aber nicht geprägte Materialien:

1. PVC-Papier 19160
2. Version 2, Biokunststoff bedruckt, nicht geprägt
3. Version 2, vorbehandelt im Trockenschrank (3 min, 130°C)
4. Version 2, vorbehandelt im Trockenschrank (15 sec, 205°C)

Prüfmethode: 5 min Wasser 35°C und nachtrocknen

1. Haftet gut
2. Keine Blasenbildung, delaminiert.
3. Blasenbildung, delaminiert
4. Haftet gut

Geprägte Materialien (Version 3) sind sogar nach 15 min Wasser 35°C noch gut.

Das Material zeigt ein geringfügiges Curling. Materialien mit höheren Auftragsgewichten haben stärkeres Curling.

j) Bruchkraft und Dehnung der Beschichtung nach Delaminierung

Muster	Bruchkraft L	Bruchkraft Q	Mittelwert L/Q	Dehnung L	Dehnung Q	Mittelwert L/Q
13160 PVC unbedruckt	0,935 kN/m	0,894 kN/m	0,915 kN/m	92,9 %	85,9 %	89,4 %
19160 PVC unbedruckt	0,548 kN/m	0,559 kN/m	0,554 kN/m	110,9 %	106,0 %	108,5 %
19160 PVC bedruckt	0,750 kN/m	0,754 kN/m	0,752 kN/m	70,0 %	30,3 %	50,2 %
19160 PVC bedruckt/geprägt	1,132 kN/m	1,006 kN/m	1,069 kN/m	83,0 %	69,4 %	76,2 %

Muster	Bruchkraft L	Bruchkraft Q	Mittelwert L/Q	Dehnung L	Dehnung Q	Mittelwert L/Q
Biokunststoff unbedruckt	1,089 kN/m	1,065 kN/m	1,077 kN/m	329,2 %	331,0 %	330,1 %
Biokunststoff bedruckt	0,918 kN/m	0,842 kN/m	0,880 kN/m	296,7 %	322,4 %	309,6 %
Biokunststoff bedruckt/geprägt	1,148 kN/m	0,850 kN/m	0,999 kN/m	2,4 %	3,3 %	2,9 %

k) Tapeziereigenschaften

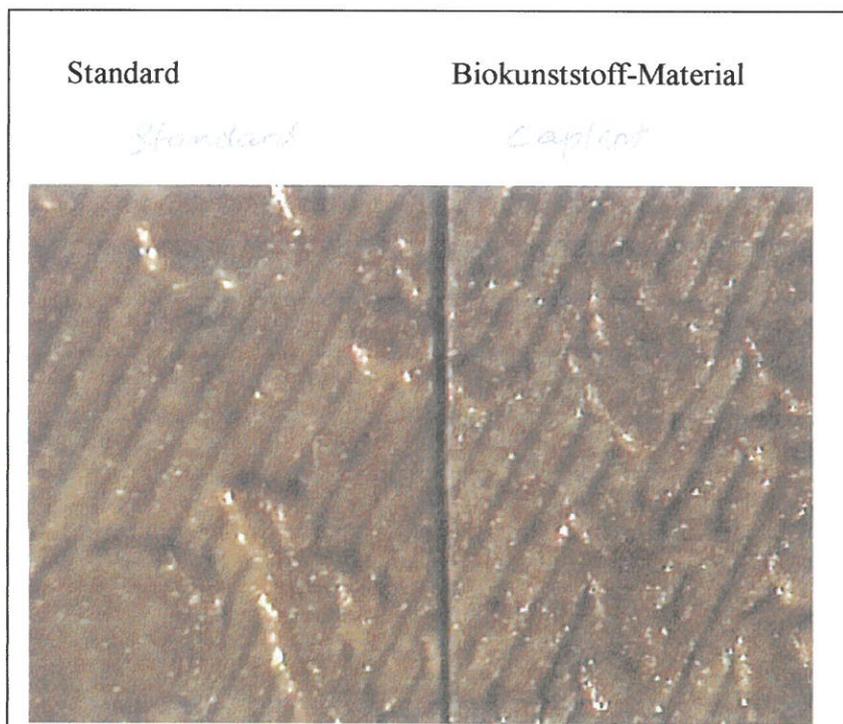
Die Tapezierversuche wurden auf verschiedenen Untergründen durchgeführt. Unter Einfluss von Feuchtigkeit dehnt sich das Biokunststoff-Material weniger schnell aus im Vergleich zum Referenz-Material. D.h. wird die Bahn nach 15 Minuten Weichzeit geklebt, dehnt sich die Bahn an der Wand noch.

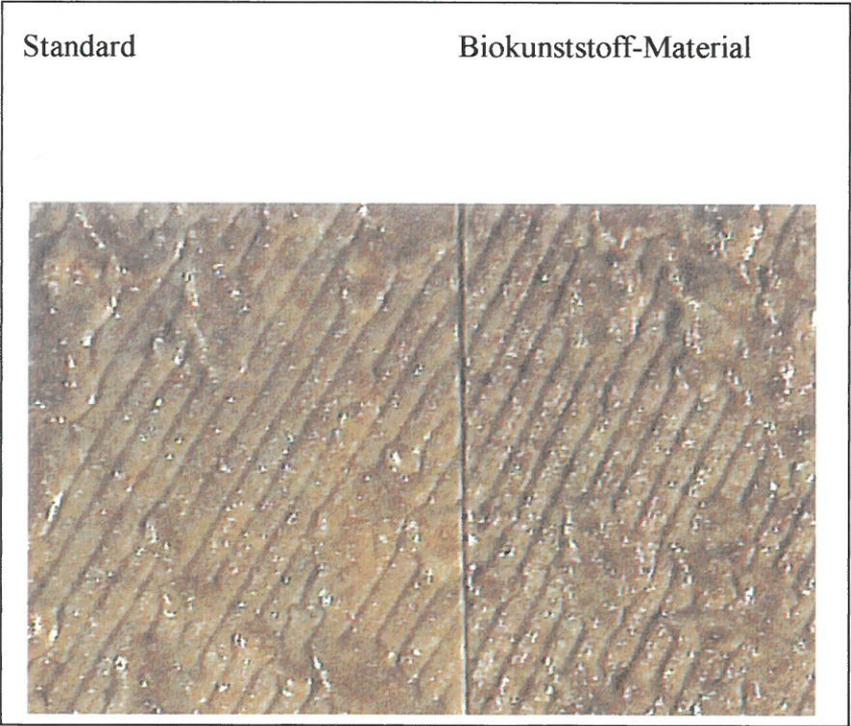
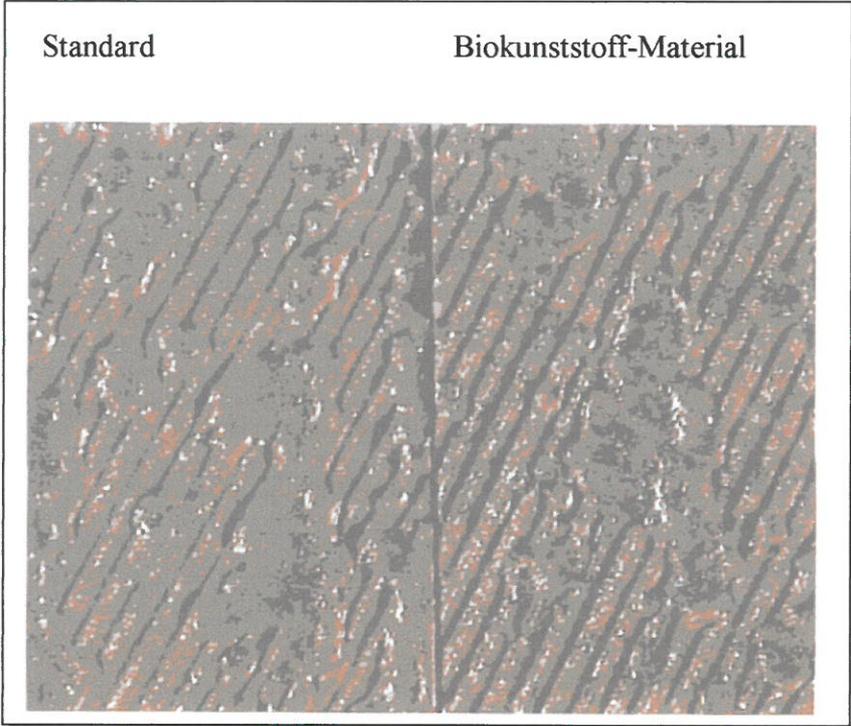
Folgende Feststellungen wurden bei den Probetapezierungen gemacht:

- Die Tapete wird durch das Einkleistern nicht weich, sondern bleibt steif und hart.
- Die Farben sind gegenüber dem Referenz-Produkt auf PVC-Basis etwas heller.
- Die eingekleisterte Tapete riecht etwas (anders).
- Es tritt eine häufige Blasenbildung beim Tapezieren auf. Auf saugfähigen Untergründen sind Blasen nach dem Trocknen des Kleisters weg.
- Die Tapete ist gut spaltbar (wie Referenzprodukt).
- Die Breitendehnung der Tapete nach dem Einkleistern erstreckt sich über eine Stunde!
- Die Trocknung des Tapetenkleisters erfolgt geringfügig schneller als bei dem Referenzprodukt auf PVC-Basis.

l) Prägetiefe

Je höher das Endgewicht, desto tiefer die Prägung. Hier wurden Fotos im Vergleich mit dem PVC-Standard-Material gemacht (rechts: Biokunststoff-Material, links: PVC 19160).





**Anlage 4: Patentschrift „Tapete bzw. Wandbekleidung aufweisend
mindestens eine Schicht aus biologisch abbaubaren Werkstoffen**

Europäisches Patent Nr. EP 0 991 520 A1

Anmeldetag: 18.06.1998

Anmeldenummer: 98923024.8

Veröffentlichungstag: 12.04.2000 Patentblatt 2000/15

Rechtsstand des Patent:

Das Patent ist nicht erteilt. Das Patent wurde beim europäischen Patentamt, München mit Wirkung zum 31.12.2002 erledigt.