



**Entwicklung von Trägersystemen aus Naturfasern für den  
materialeffizienten Einsatz flüssiger oder feinteiliger Additive  
für industrielle Anwendungen**

Projektphase1 - Labor

**Abschlussbericht**

Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Aktenzeichen: 26690

von

Dr. Hans-Georg Brendle

J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co., D-73494 Rosenberg

Juni 2010

**Projektkennblatt**

der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



<b>Az</b>	<b>26690</b>	<b>Referat</b>	<b>22</b>	<b>Fördersumme</b>	<b>122.775,00</b>
<b>Antragstitel</b>	„ Entwicklung von Trägersystemen aus Naturfasern für den materialeffizienten Einsatz flüssiger oder feinteiliger Additive für industrielle Anwendungen“				
<b>Stichworte</b>	Funktionelle Additive, (Ligno-)Cellulose, Carrier, Oleophobie, Hydrophobie, Flammwidrigkeit, Biozide Wirkung, Volumenstabilität, Witterungsbeständigkeit, Verringerung CO <sub>2</sub> -Emission, Verringerung Energieverbrauch, Verringerung Frischwasserbedarf, höhere Stoffauslastung, höhere Produktivität				
<b>Laufzeit</b>	<b>Projektbeginn</b>	<b>Projektende</b>	<b>Projektphase(n)</b>		
<b>18 Monate</b>	<b>22.10.2008</b>	<b>21.04.2010</b>	<b>Phase I.</b>		
<b>Zwischenberichte</b>	1. Zwischenbericht zum 22.04.2009		dann alle 6 Monate		
<b>Bewilligungsempfänger</b>	J. Rettenmaier & Söhne GmbH & Co. KG Holzmühle 1 73494 Rosenberg			<b>Tel</b>	07967 /1520
				<b>Fax</b>	07967/ 152222
				<b>Projektleitung</b>	Dr. Hans Georg Brendle
				<b>Bearbeiter</b>	Betha Häfele
<b>Kooperationspartner</b>	Keine Kooperationspartner im eigentlichen Sinn, aber enge Kontakte zu den Rohstoff-Lieferanten (u.a. Ciba, Solvay, Clariant, Hercules) sowie zur Papiermühle Grünewald.				
<b>Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens</b>					
<p>Ziel des Projektes ist die Entwicklung von Trägersystemen aus cellulosischen Fasern für flüssige und feinteilige Additive für die weiterverarbeitende Industrie (insbesondere Papier- und Kunststoffindustrie), samt rationeller umwelt- und ressourcenschonender Produktionstechnik (einschließlich Scale-Up), der Verarbeitungstechnologie bei unseren Kunden und die Evaluierung geeigneter Prüfmethode für die Trägersysteme.</p> <p>Dabei sollen die Additive auf der Oberfläche der Faser so fixiert werden, dass bei den Endprodukten neue bzw. stark verbesserte Eigenschaften erzielt werden (Fett- und Aromadichtigkeit, Hydrophobie, Flammwidrigkeit, mechanische Festigkeit, Volumen- und Verwindungsstabilität, Resistenz gegen mikrobiellen Befall, Witterungs- und Farbtonbeständigkeit, weitere Parameter).</p>					
<b>Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden</b>					
<p>Zum Erreichen des Projektzieles sind zunächst die geeigneten Faserstoffe und Additive auszuwählen. In orientierenden Laborversuchen werden Verfahren erarbeitet, mit denen die Fixierung der Additive bestmöglich gelingt. Zur Charakterisierung der Eigenschaften dieser Trägersysteme werden mittels (N)IR-Spektroskopie sowie einem optischen Verfahren (SEM) geeignete, sich ergänzende Prüfmethode erarbeitet.</p> <p>Im zweiten Schritt werden die erzielten Ergebnisse dahingehend präzisiert, dass eine Festlegung der benötigten Additivmengen und der optimalen „Reaktionsparameter“ erfolgt. Die Zielkriterien werden verifiziert und Lagertests durchgeführt.</p>					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • <a href="http://www.dbu.de">http://www.dbu.de</a>					

## **Ergebnisse und Diskussion – Berichtszeitraum 05.10.2009 bis 22.04 2010**

Die besten Ergebnisse wurden im **Papierbereich** erzielt. Hierbei wurde über Masseinsatz z.B. gute bis ausgezeichnete Retention von Fluorcarbon und **Fettdichtigkeit** bei Grammaturen 35 - 80 g/m<sup>2</sup> erzielt, unter Einsparung der Menge an Fluorcarbon und Einhaltung der wirtschaftlichen Zielgrößen. Es ist gelungen, telomerhaltige Fluorcarbon-Cellulose-Compounds für fettdichte Papiere im kg-Maßstab darzustellen.

Es wurden Laborblätter mit **Biozid-Ausrüstung** erhalten. Dazu wurden Cellulosefasern der Faserlänge 200 µm mit mikroverkapselten Octylisothiazolinon-Bioziden der Größe < 10 µm in gleicher Weise gecoatet wie oben beschrieben. Dadurch konnte beim Masseinsatz der Produkte auf dem Blattbilder das Biozid weitgehend retendiert werden. Nach Beimpfung der Laborblätter in Anlehnung an SN 195921-1994 (auf Nähragarplatten mit Testpilzen) zeigte sich die antimykotische Wirkung des Materials nach Bebrütung dadurch, dass die Zone auf der Nähragarplatte, die mit der Probe in Kontakt stand (Kontaktzone), pilzfrei ist. Im Einzelfall hatte sich am Rand der Probe eine weitere Hemmzone ausgebildet. Für die Prüfung wurden *Aspergillus Niger* und *Candida albicans* Pilz- bzw. Hefen-Stämme verwendet. Alle technischen Vorgaben werden erfüllt.

Es wurden Laborblätter mit **flamwidriger Einstufung** erhalten, ebenfalls über rationellen Masseinsatz. Grundlage sind phosphat- und phosphonathaltige Cellulose-Compounds, welche glasartige Überzüge auf der Papierfaser liefern, die den Sauerstoffangriff im Feststoff blockieren und selbstverlöschende Eigenschaften garantieren. Alle Proben haben nach Kantenzündung den B 1 Vortest bestanden. Allerdings wurde ein hoher Füllstoff-Gehalt > 28% und hohe Grammaturn > 160 g/m<sup>2</sup> eingesetzt, typisch für kalandriertes SC-A Papier sind mittlerweile 28 - 38 % Asche und Grammaturn um 80 g/m<sup>2</sup>.

Die **stärkehaltigen Compounds für Papier- und Kartonfestigkeit** konnten bei gleichzeitiger Erhöhung des Papiervolumens um bis zu 15% den Mullen Burst Index nach Tappi 403 / 807 konstant halten, allerdings keine zusätzliche grammatur-unabhängige Festigkeit generieren. Pregelatinierte stärkehaltige Getreideprodukte konnten die Berstfestigkeit bei steigendem Volumen konstant halten, dieses Ziel wurde erreicht. Wirtschaftliche Vorteile bei Einsatz der Stärke-Cellulose-Compounds konnten bisher nicht erarbeitet werden, das Potential ist dagegen gross; Preisschwankungen bei den stärkehaltigen Rohstoffen erschweren hier den Marktzugang.

Es wurden im Labormaßstab **WPC-Profile** mit 70 % Holzcompound-Gehalt in Gegenwart von Polypropylen und 3 % Koppler extrudiert, welche die bisherigen Marktvorgaben des Gütesiegels Qualitätsgemeinschaft Holzwerkstoffe bezüglich physikalischer Eigenschaften wie z.B. Wasserlagerung erfüllen. Die selbstgestellten strengeren JRS- und Projektzielvorgaben für Hydrophobie und Flamwidrigkeit jedoch konnten nur teilweise erfüllt werden.

**Hydrophobie.** Für Außenanwendung haben sich Holzfaser-Compounds mit Faserlänge 100 - 400 µm, einem Holzanteil von 40 - 80 % sowie einem Beladungsgrad mit hydrophobem Additiv von bis zu 10 % als optimal erwiesen. Die Zielvorgaben für den Kochwassertest (Längenausdehnung max. 0,4 %, Breitenausdehnung max. 1,0 %, Dickenausdehnung max. 3 % sowie Wasseraufnahme max. 5 %) wurden nur teilweise erreicht, wobei Additive auf Harzbasis, Wachs-basis sowie Imprägnierungen geprüft wurden:

Das Leimungsmittel Alkylketendimer AKD migriert bei Lagerung der Formteile an die Oberfläche, liefert Verfärbungen und Schlieren und ist deshalb unbrauchbar.

Längen- und Breitenausdehnung wurden bei den WPC Teilen zuverlässig erfüllt, insbesondere bei dem Holzfaser-Compound mit dem Sofortleimungsmittel Alkylbernsteinsäureanhydrid ASA. Hier eignet sich ein Holzfaser-Compound mit 0,5% ASA, diese Vorgabe wurde erreicht, die Vorgabe zur Längenausdehnung wird knapp erreicht, die übrigen Werte wurden dagegen nicht erreicht.

Zur Einhaltung der Volumenstabilität eignen sich bevorzugt N-Methylolharze zur Einhaltung der Volumenstabilität bei Wasserlagerung, allerdings nehmen diese Formteile zuviel Wasser auf - die Ursache ist die Fixierung des Lumens gequollenen Holzfasern durch reaktive N-Methylolharze. Auch die Hybridharz-Imprägnierung SW (z.B. Remmers-Avenarius) lieferte keine nennenswerte Verbesserung der Kochwasserdaten.

**Flammwidrigkeit.** Wie bekannt, brennt ein PVC-Formteil mit 25 % unbehandelter Holzfaser nicht, sondern erst ab 40 - 50 % Holzfasergehalt. Es wurden Trägersysteme mit Phosphaten, Phosphonaten und Boraxprodukten untersucht. Modifizierte Fasern wurden mit und ohne pulverförmigem Thermoplast zu dünnen Formkörpern verpresst und 15 Sekunden mit einer Bunsenbrenner-Flamme beflammt, in Anlehnung an UL 94-V. Nach Entfernen der Zündquelle wurde das Brandverhalten beurteilt. Die WPC-Presskörper mit Holzfaser-Borat-Compound waren bei 4 % Boratgehalt selbstverlöschend, unterhalb der Erweichungstemperatur - markttypisch für flammwidrige Cellulosefaser-Pulvermischungen für Isolierung, Bühnendeko und dergleichen sind 6 - 14 % flammwidriges Additiv.

Aufgrund dieser Vorversuche wurden insbesondere dehydatisierte Holzfaser-Borax-Decahydrat-Compounds hergestellt und mit Thermoplast verarbeitet. Die Herstellung dieser WPC-Formkörper erfolgte wiederum mit Hilfe eines Extruders. Es wurde eine Standard-Rezeptur in folgender Zusammensetzung gewählt: 70 % modifizierte Faser, 27 % Polypropylen und 3 % Koppler. Die abschließende Prüfungen von Hydrophobie und Flammwidrigkeit wurden nach Gütesiegel Qualitätsgemeinschaft Holzwerkstoffe und nach Norm WPC European Standards prEN 15534 durchgeführt.

Erreicht wurde eine LOI-Erhöhung von 20,5% absolut (Zielvorgabe: 25%). Es wurde festgestellt, dass steigende Borax-Beladung der Holzfaser und erhöhte Kristallwassergehalte die Extrusionsleistung [kg/Std.] um ca 20 % verringert und tendenziell rauhere Oberflächen generiert, so dass es ein Optimum der Borat-Beladung im unteren %-Bereich gibt. Risse und Wellbereiche im Profil erhöhen die Wasseraufnahme im Kochwassertest. Idealerweise sollte die Feuchte der Holzfaser während der Extrusion bei etwa 3 % liegen. Leider konnten die guten Flammwidrigkeits-Ergebnisse vom Vortest noch nicht im extrudierten WPC-Formteil nachgewiesen werden. Wir gehen davon aus, dass durch Optimierung der Extrusionsbedingungen sowie der Qualität der hergestellten WPC-Formkörper die Zielvorgabe erreicht werden kann.

### **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Eigene Vorarbeiten hat die JRS bereits vorgestellt unter

- 1.) Zellcheming Expo 26.-28. Juni 2007 in Wiesbaden, „Das ARBOCELPLUS Konzept“
- 2.) Pulp & Paper, Febr. 2007, AKD-oversized Fibers for Paper Sizing, Autor: Herr Dr. Alex Ozersky
- 3.) Kunststoff-Kompetenz Treffen 2008: Naturfaser Compoundierung für die Chemische Industrie, Hannover November 2008, WIP / IG BCE/ Nova Institut, Vortragender: Herr Andreas Kampf
- 4.) Vortrag WPC beim 4th Wood Fiber Polymer Composites 2009
- 5.) Vortrag JRS-Seminar BU Chemie/BU Industrie am 26./27.05.2010 in Rosenberg  
Website [www.jrs.de](http://www.jrs.de)

### **Fazit**

Im Bereich der Papieranwendungen konnte die Zielvorgaben weitestgehend erreicht werden, im Kunststoff-Bereich nur teilweise. Es ist daher geplant, in einem Anschlussprojekt die Ergebnisse aus dem Papierbereich auf einen größeren Maßstab zu übertragen und mit einem geeigneten Projektpartner aus der Papierindustrie in der Praxis hinsichtlich der Umweltentlastung, der qualitativen sowie der Kostenaspekte zu überprüfen.

## INHALTSVERZEICHNIS:

1. Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen.....	6
2. Verzeichnis von Begriffen und Definitionen.....	7
3. Zusammenfassung .....	8
4. Einleitung und Aufgabenstellung .....	9
5. Ergebnisse .....	11
5.1. Einzelergebnisse Bereich Papier und Karton .....	11
5.1.1. Fluorcarbon-Compound für oleophobe (fettichte) Papiere .....	12
5.1.2. Stärke-Compound für erhöhte Festigkeit .....	14
5.1.3. Compound für flammwidrige Papiere .....	18
5.1.4. Biozid-Compound für Gipskartonpapier .....	20
5.2. Einzelergebnisse Bereich Holz-Kunststoff .....	23
5.2.1. Hydrophobes Compound für WPC .....	23
5.2.2. Flammwidriges Compound für WPC .....	25
6. Fazit und Ausblick .....	27

## 1. Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen

Nr.	Art	Unter- bzw. Überschrift	Seite
1	Bild	Konventionelle Papieradditive	9
2	Bild	Faser-basierte Papieradditive ARBOCELPLUS®	9
3	Zeichnung	Alkyl Ketene Dimer	10
4	Zeichnung	Ammoniumsalz einer perfluorierten Carbonsäure	12
5	Bild	Fluorcarbon-Partikel 1-3 µm diskontinuierlich verteilt	13
6	Bild	Gleichmäßiges und dauerhaftes Fluorcarbon-Coating	13
7	Tabelle	Kenndaten Laborblatt 44 g/m <sup>2</sup>	14
8	Zeichnung	Struktur Kationischer Stärke	15
9	Grafik	Papierfestigkeit: Grammatunabhängiger Burst-Index nach Mullen	17
10	Zeichnung	Precursor-Strukturen für glasartige Polyborat-Überzüge	18
11	Tabelle	Ergebnisse Fraktionierung flammwidriges Laborblatt und Oxidasche-Bestimmung	19
12	Tabelle	Ergebnisse B 1 Vortest von flammwidrigem Papier mit ARBOCEL	19
13	Tabelle	Kenndaten Mikroverkapselte Biozid-Cellulose-Compounds	22
14	Bild	Wassertest Naturbelassene Holzfaser	24
15	Bild	Wassertest hydrophobe Holzfaser	24
16	Bilder	WPC Flammtest in Anlehnung an UL 94	25

## 2. Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

AKD	Leimungsmittel Alkylketendimer-Wachs, für Hydrophobie
ASA	Leimungsmittel Alkylbernsteinsäureanhydrid (flüssig), für Hydrophobie
B 1 Vortest	Test in Anlehnung DIN 4102-1 für schwer entflammbare Baustoffe
Bulk	Papiervolumen [dm <sup>3</sup> /g]
BSB <sub>5</sub>	Biologischer Sauerstoffbedarf [mg/dm <sup>3</sup> ] von Abwasser nach 5 Tagen
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf [mg/dm <sup>3</sup> ] von Abwasser
FC	Fluorkohlenwasserstoff-Additiv für Fettdichte Papiere
Grammatur	Flächengewicht von Papier [g/m <sup>2</sup> ]
Mullen Burst	Berstdruckmesswert von Papier [Pa]
Mullen Burst Index	Berstdruckmessung von Papier, grammatur-unabhängiger Wert [Pa/g]
Kit-Wert	Messzahl für die Leimungsgüte fettdichter Papier [dimensionslos]
LOI	Sauerstoffindex, Messzahl für Brennbarkeit bei Kunststoffen
PFOA	Perfluorooctansäure, ein persistentes polares Perfluortensid
PVC	Polyvinylchlorid
SW	Hybridharz für Holzimpregnierung (Surface Wood Resin)
UL94-V	Flammwidrigkeitstest Underwriter Lab. UK, Beflammung vertikale Probe
WDVS	Wärmedämmverbundsystem
WPC	Holz-Kunststoff-Compound auf Basis Thermoplast, Granulat oder Werkstoff

### 3. Zusammenfassung

Ziel des Projektes war die Entwicklung von Trägersystemen aus cellulosischen Fasern für flüssige und feinteilige Additive (z. B. Fluorcarbon, pregelatinierte Stärke, Biozide, Phosphate...) als Zwischenprodukte für die weiterverarbeitende Industrie, insbesondere für den Papier- und Thermoplastbereich. Hierzu sollten geeignete Verfahren zur kostengünstigen Herstellung sowie Methoden zur Charakterisierung dieser Trägersysteme entwickelt werden. Die Funktionalität der Additive sollte durch die modifizierte Darreichungsform deutlich verbessert und damit die Handhabung vereinfacht werden. Zusätzlich sollten Verfahrenskosten durch Trocknung oder Kreislaufwasser-Aufbereitung verringert und die Kontamination der Umwelt durch die chemischen Additive weitestgehend unterbunden werden.

Die ökologisch und betriebswirtschaftlich besten Ergebnisse wurden im Papierbereich erzielt; in den Teilbereichen „Fettdichte Papiere“, „Flammwidrige Papiere“ sowie „Gipskartonplatten“ konnten mittels spezieller Mahlverfahren (Prallzerkleinerung mit Sichtung bei gleichzeitiger Homogenisation und Trocknung) Trägersysteme auf Basis von Fluorcarbon, Phosphaten und mikroverkapselten Bioziden dargestellt und charakterisiert werden, welche eine ausgezeichnete Retention der Additive sowie eine signifikant höhere Funktionalität dieser Additive ermöglichen. Lediglich im Bereich der stärkehaltigen Compounds für Papier und Karton konnte keine zusätzliche grammaturunabhängige Festigkeit generiert werden.

Für WPC-Anwendungen wurden hydrophob bzw. flammwidrig ausgerüstete Trägersysteme entwickelt und charakterisiert. Damit wurden WPC-Profile extrudiert, welche die Vorgaben des Gütesiegels Qualitätsgemeinschaft Holzwerkstoffe bezüglich physikalischer Eigenschaften wie z.B. Wasserlagerung erfüllen. Trotz feststellbarer Verbesserungen wurden die strengeren Zielvorgaben des Projekts nur teilweise erfüllt. Weitere Optimierungen erscheinen aber möglich.

In allen Fällen wurde neben der Auswahl der geeignetsten Additive und Trägerstoffe die Optimierung des Beladungsgrades sowie der Herstellparameter vorgenommen. Durch Lagertests konnte gezeigt werden, dass die hergestellten Trägersysteme über mind.

12 Monate lagerstabil sind.

Berechnungen zur Wirtschaftlichkeit liegen vorrangig im Papierbereich vor. Die Umweltentlastung rechnet sich bei Fluorcarbon, Biozid, flammwidrigem Papiere und WPC.

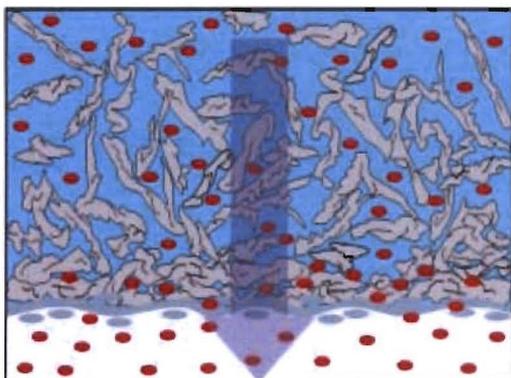
Die Übertragung der im Papierbereich erzielten Laborergebnisse auf den Großmaßstab unter Praxisbedingungen soll in einer Fortführung des Projekts zusammen mit einem potentiellen Anwender erfolgen.

## 4. Einleitung und Aufgabenstellung

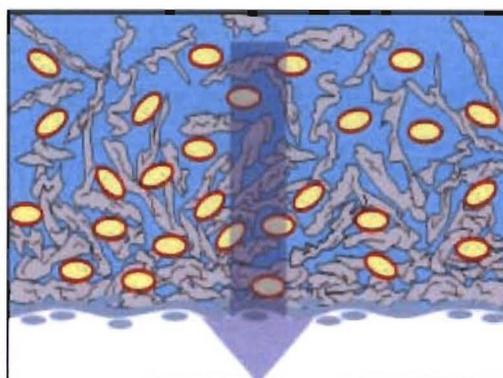
Etliche Prozesschemikalien, die im Bereich Papier, Kartonage, Bauprodukte und Kunststoff eingesetzt werden, können nur unzureichend in den Endprodukten retendiert werden oder ihre Effektivität nimmt zu schnell ab; dadurch kann eine Vielzahl von Folgekosten und Folgeschäden entstehen. Funktionelle Compounds auf Basis von Holz und Cellulose, welche den Einsatz, die Performance und ggf. das Recycling dieser Chemikalien steuern, sind derzeit auf dem Markt noch nicht verfügbar.

Nachdem cellulosische Fasern von JRS seit vielen Jahren unter dem Markennamen ARBOCEL<sup>®</sup> bei der Papierherstellung eingesetzt werden (Abstandhalter für Durchschreibepapier, Erhöhung der Porosität bei Faltschachtelkarton, erhöhtes Volumen, bessere und schnellere Entwässerung), war das Ziel des Projektes die Entwicklung von Trägersystemen aus cellulosischen Fasern für flüssige und feinteilige Additive als Zwischenprodukte für die weiterverarbeitende Industrie.

Hierzu sollte die Funktionalität der Additive deutlich verbessert, die Handhabung vereinfacht, Verfahrenskosten (z. B. Trocknung, Aufbereitung Kreislaufwasser) verringert sowie eine Kontamination der Umwelt durch die chemischen Additive weitestgehend unterbunden werden. Die Fasern ermöglichen aufgrund ihrer Partikelgröße (typisch größer 50 µm), dass die auf ihnen befindlichen Additive erheblich besser retendiert werden. Hierzu müssen die Additive auf der Oberfläche der Fasern fixiert werden. Das Prinzip ist nachfolgend dargestellt.



Konventionelle  
Papieradditive

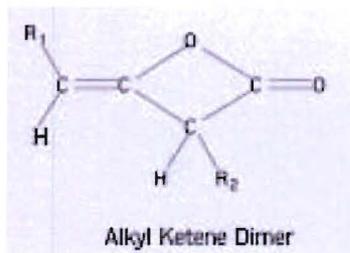


Faser-basierte Papieradditive  
**ARBOCELPLUS<sup>®</sup>**  
Chemikalien auf Celluloseträger

Die Fixierung der Additive muss in einem Maße gegeben sein, dass sie nicht vorzeitig von der Faser abgelöst werden, wie es durch Scherkräfte, Entwässerung oder pH möglich ist. Damit soll eine Überdosierung und der Einsatz zusätzlicher Retentionsmittel überflüssig werden. Die Additive sind in der angestrebten Darreichungsform unabhängig von äußeren Einflüssen (Rezepturbestandteile, pH, ...) einfach und genau dosierbar sowie lange haltbar.

Unerwünschte Verluste durch Auswaschungen und Emissionen sind minimiert, so dass neben der gesteigerten Effektivität auch eine drastische Verringerung von Umweltbelastungen in Form von Abwasserfrachten, Abluft etc. erreicht wird.

Schwerpunkt sind bei Papier und Karton die Funktionalitäten Oleophobie (fettichte Papiere), Festigkeit, Biozid-Ausrüstung und Flammwidrigkeit.



Zu Beginn des Projekts gab es bereits Vorversuche für ein erstes Trägersystem, nämlich mittels **Alkylketendimer** (AKD) hydrophobierte Fasern, für Papieranwendungen.

Diese AKD-haltigen Fasern können zur Fertigung von schwerer Schuhgelenkappe, Photo- und Banknotenpapier sowie graphischem Papier eingesetzt werden, um spezifische Nachteile der AKD-Emulsion (schlechte Retention, Leimungsverlust des Papiers bei Lagerung, keine Sofortleimung, pH- und Temperaturempfindlichkeit, geringe Lagerstabilität der Emulsion) zu eliminieren.

Eine Zugabe von etwa 5 % dieser ARBOCEL<sup>®</sup>-Fasern liefert neben den bekannten Effekten eine bessere Retention des Papieradditives AKD auf der Papiermaschine und (damit verbunden) auch eine deutlich bessere Hydrophobierung. Es konnte nachgewiesen werden, dass AKD-Trägersysteme bei Lagerung über ein Jahr nur in untergeordnetem Umfang hydrolysieren, während flüssige AKD-Emulsionen über 20 Gew.-% stabilisierende Zusätze enthalten und innerhalb von 30 Tagen aufgebraucht werden müssen.

Für thermoplastische Anwendungen sollten die zu entwickelnden Trägersysteme nicht nur eine einfache Handhabung dieser Additive ermöglichen; insbesondere sind die Additive in der neuen Darreichungsform wesentlich effektiver, da sie sich in konzentrierter Form genau dort befinden, wo ihre Wirkung benötigt wird, nämlich auf der Faseroberfläche (und nicht in der gesamten Rezeptur verteilt). Dort könnten sie - zum Beispiel bei Thermoplast-Außenanwendung - eine Quellung oder Längenausdehnung verhindern.

## **5. Ergebnisse**

Zunächst wurden im Labormaßstab geeignete Faser-Rohstoffe und Additive ermittelt und ausgewählt. Es wurden verschiedene Additive auf der Oberfläche der Faser so fixiert, dass bei den Endprodukten neue bzw. stark verbesserte Eigenschaften erzielt werden.

Es wurden Herstellverfahren im kg-Maßstab sowie geeignete Prüfmethode für die Trägersysteme entwickelt. Die Wirksamkeit und Umweltentlastung wurde anhand der Endprodukte im Labormaßstab nachgewiesen und dokumentiert. Die chemische Analyse wurde mittels IR-Spektroskopie durchgeführt, die Charakterisierung der Compound-Oberflächen mittels Rasterelektronenmikroskop.

### **5.1. Einzel-Ergebnisse Bereich Papier und Karton**

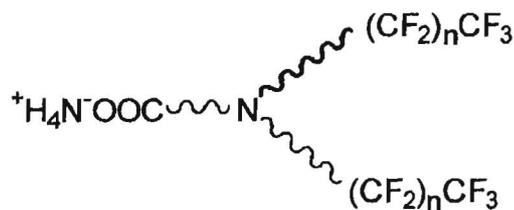
Neben cellulosischen Fasern werden zur Papier- und Kartonherstellung aus verschiedenen Gründen feinteilige oder flüssige Additive wie Hydrophobierungsmittel, Stärke, mineralische Additive wie Calciumcarbonat, Kaolin, Titandioxid, darüber hinaus Oleophobierungsmittel, flammhemmende Additive, Biozide (insbesondere für Gipskarton und Wellpappen-Rohpapier) sowie optische Aufheller eingesetzt.

Ziel ist beispielsweise eine Erhöhung der Hydro- bzw. Oleophobierung, der Lagen- oder der Reißfestigkeit, der Weiße sowie der Opazität. Aufgrund ihrer geringen Partikel- oder Tröpfchengröße werden diese Produkte schlecht retendiert und sehr leicht aus der Papierbahn ausgewaschen. Dadurch wird die Effektivität der jeweiligen Additive begrenzt.

### 5.1.1. Fluorcarbon-Compound für oleophobe (fettichte) Papiere

Die Retention der Fluorcarbon-Polymere (FC) bei Herstellung oleophober Papiere in europäischen Papiermühlen beträgt derzeit nur ~ 60 %, wenn der Einsatz über die Masse erfolgt. Es handelt sich um kostspielige Kohlenwasserstoffe, die zudem schwer abbaubar sind. Da die Anwendung ein graphisches Papier mit Lebensmittelkontakt ist, kommt als Trägerstoff nur reiner Zellstoff in Frage.

Als Optimum hat sich Hartholzcellulose mit Faserlänge um 200 µm herausgestellt - diese liefert ein die besten Werte bei FC-Retention und Formation des Blattes. Von den geprüften 26 Additiven eignen sich nur anionische verzweigte Fluorkohlenwasserstoffe, die z. B. auch Ammoniumgruppen aufweisen können, siehe nachfolgende Abbildung. Anionische Produkte, die im Textilbereich etabliert sind, eignen sich hingegen nicht.



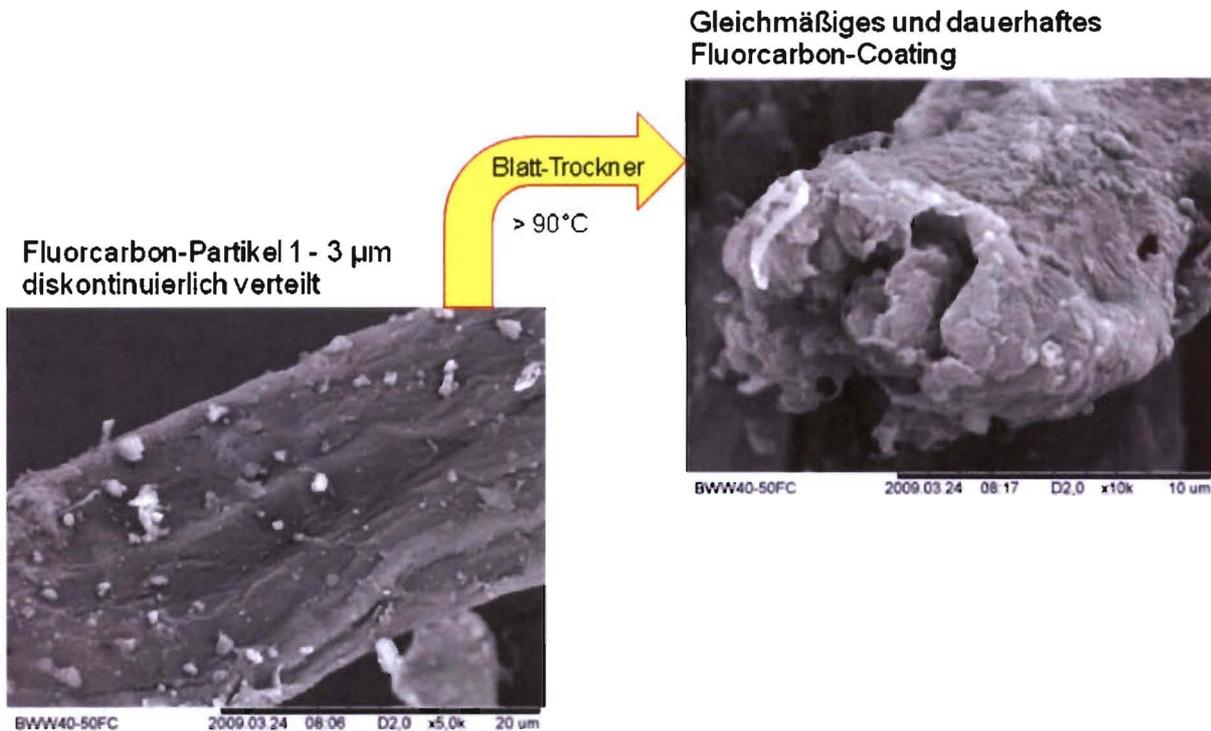
Ammoniumsalz einer perfluorierten Carbonsäure  
als Oleophobierungsmittel in der Papierindustrie

Die angestrebten Projektziele bei oleophoben Papieren wurden erreicht. Es ist gelungen, telomerhaltige Fluorcarbon-Cellulose-Compound für fettichte Papiere im kg-Maßstab darzustellen.

Das Compound ist eine modifizierte Pulvercellulose, die sich bezüglich Verarbeitung und Benetzbarkeit in Wasser von unmodifizierter Cellulose deutlich unterscheidet. Es konnten Beladungsgrade bis zu 45-50 Gew.-% Fluorcarbon erreicht werden. Am Ende des Prozesses erhält man ein Trägersystem mit einem Schüttgewicht von 120 - 190 g/L und einem Feuchtegehalt unter 10 %.

Lagertests haben gezeigt, dass das Produkt mindestens 12 Monate lagerstabil ist. Es wurde über REM-Aufnahmen nachgewiesen, dass auch Fluorcarbon-Verbindungen - ähnlich wie

AKD-Wachs - in der Trocknerpartie migrationsfähig sind. Deshalb ist das Konzept für die Masseanwendung in der Papierfabrik geeignet.



Die Migration der oberflächlich fixierten Fluorkohlenwasserstoffe des Compounds auf andere ungeleimte Cellulosefasern der Papierpulpe während der Blatt-Trocknung bei 90-130 °C ist eine Voraussetzung für sehr gute Oleophobierung.

Der Fluorkohlenwasserstoff ist zwar kein „Wachs“ wie die Papierchemikalie Alkylketendimer, allerdings sind Fluorkohlenwasserstoffe plastisch verformbar und migrationsfähig - mit der Besonderheit, dass in der Hitze eine permanente Filmbildung auf der Faser eintreten kann, wodurch die Migrationsfähigkeit verschwindet.

Unzureichende Migration zeigt sich in einem stellenweise oleophoben (gesprenkelten) Laborblatt nach Ölzugabe. Sehr gute Migration zeigt sich in einer hohen Oleophobie. Die Messung erfolgte mittels Tropfenzugabe unterschiedlicher Lösemittel (Kit-Wert). Bei dieser Untersuchungsmethode ist die Abstufung (nicht die Empfindlichkeit) am größten. Zudem ist das Prüfverfahren in der Branche etabliert.

Im Blattbildungsversuch auf dem Rapid-Köthen-Laborblattbildner konnte in einem 80 g/m<sup>2</sup> Laborblatt ein Kit-Wert von 7-9 erreicht werden (Tappi 559), bei 44 g/m<sup>2</sup> noch Kit 7-8. Die Retention beträgt bei geringem Zusatz von Retentionsmittel Polymin SK etwa 93-97 Gew.-%

(Nachweis über Fluor-Elementanalyse). Die FC-Einsparung gegenüber konventioneller Zugabe für gleichen Fettdichtigkeitswert liegt bei mind. 30 %, das Ziel wurde also erreicht.

Weiterhin stehen auch telomerfreie (PFOA-freie) Compounds für Lebensmittel- und Petfood-Verpackungen für Prüfzwecke zur Verfügung, welche ebenfalls positiv geprüft und freigegeben wurden. Auf dem Laborblattbildner wird die Abwasserfracht deutlich verringert. Die relative CSB-Verringerung beträgt 31-47 %.

		BWW 40-50 FC	BWW 40-50 FC	BWW 40-50 FC	Flüssiges Lodyne 2000
FC-Compound	%	5,50	5,00	3,70	0
Fluorpolymer	%	0,53	0,48	0,37	0,53
Tappi Test KIT	No.	8	7-8	6	2
Oil Test 5 min		sehr gut	gut	gut	schlecht

Kenndaten Laborblatt 44 g/m<sup>2</sup>, Einsatzmenge 5 % FC-Compound (entspricht 0,53 % Lodyne 2000)  
 Trocknungszeit 3 min / > 92°C

Die Umweltentlastung rechnet sich betriebswirtschaftlich bei dem Fluorcarbon-Compound ab 15 Gew.-% Mengeneinsparung beim Kunden. Es werden die Rohstoff- und Herstellungszusatzkosten der Compounds gegen die Einsparung beim Kunden gerechnet:

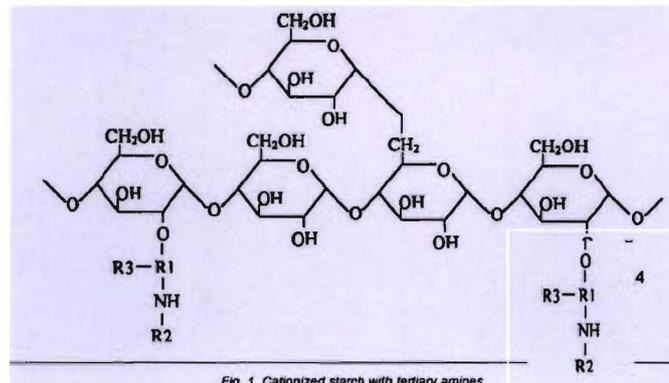
Für 1 Tonne oleophobes Papier werden 25,0 kg wässriges flüssiges Fluorcarbon mit TS 18-19 %. Bei einem Einkaufspreis von 18,80 €/kg Lodyne 2000 und einer Einsatzmenge von 2,5 % entstehen Additiv-Kosten von 470 €.

Alternativ werden vorraussichtlich 16,4 kg Fluorcarbon-Cellulose-Compound mit TS 92 % benötigt. Bei Herstellkosten von ca. 21-23 €/kg ARBOCEL BWW 40 FC und einer Einsatzmenge von 1,8 % ergeben sich Additiv-Kosten von 360 €. Daraus resultiert eine Einsparung von 110 €/to Papier beim Kunden, bei einer FC-Mengeneinsparung von 30 % Wirkstoff absolut. Das weltweite Marktpotential beträgt über 2.000 to pro Jahr.

### 5.1.2. Stärke-Compound für erhöhte Festigkeit

Um die Retention von feinen Additiven im Papier zu erhöhen, werden verschiedenste Methoden angewandt, die alle mit erhöhtem Aufwand an Chemikalien- und Energieeinsatz,

erhöhten Kosten und aufwändiger Handhabung verbunden sind. So findet man z. B. den Einsatz zusätzlicher Retentionsmittel. Stärken müssen kationisiert werden oder in einem Zusatzverfahren wie der batchweisen Kochung in Jetkochern aufbereitet, um zur Erhöhung der Festigkeit beizutragen.



Struktur Kationische Stärke

Keine Papiermühle ist in der Lage, mehr als 5 % Stärke über die Masse zu dosieren, da die Wasserkreisläufe sehr empfindlich auf den Stärkeeintrag reagieren. Feinteilige Additive führen teilweise zu einer erhöhten Abwasserbelastung aufgrund der notwendigen Überdosierung. Kochstärken sind aufgrund ihrer Darreichungsform als Emulsion oder Suspension nur begrenzt haltbar. Zudem variiert bei Papieradditiven die Effektivität stark in Abhängigkeit der Rahmenbedingungen wie pH-Wert, Zetapotential und Additivierung.

Ziel war die Erhöhung der Festigkeit um mind. 25 % bei Verpackungskarton, Gelenkpappe und Linerboard, ohne Stärkekochung und ohne Verwendung chemisch modifizierter Stärke. Es handelt sich bei den Endprodukten meist um Graukarton, Wickelpappe, Wellenstoff (Flutingstoff), LWC-Karton und kaschierte Produkte, die im Inneren Holzschliff und Holzfaser enthalten dürfen. Trägerstoff war deshalb bevorzugt eine kubische Weichholzfaser, bevorzugt Fichtenholzfaser.

Native Weizenstärken lieferten auf einem Labor-Walzenstuhl zusammen mit Holzfaser eine brauchbare Verkleisterung. Allerdings ist das Risiko erheblich, dass Stärkepartikel untereinander plastifizieren und dadurch zur Steigerung der Papierfestigkeit nichts mehr beitragen können.

Die beste Methode zur Darstellung von Stärke-Compounds ist das Aufkaschieren von stärkehaltigen Additiven mittels mechanischem Druck, z. B. über Kompaktierwalzen. Hierbei sind

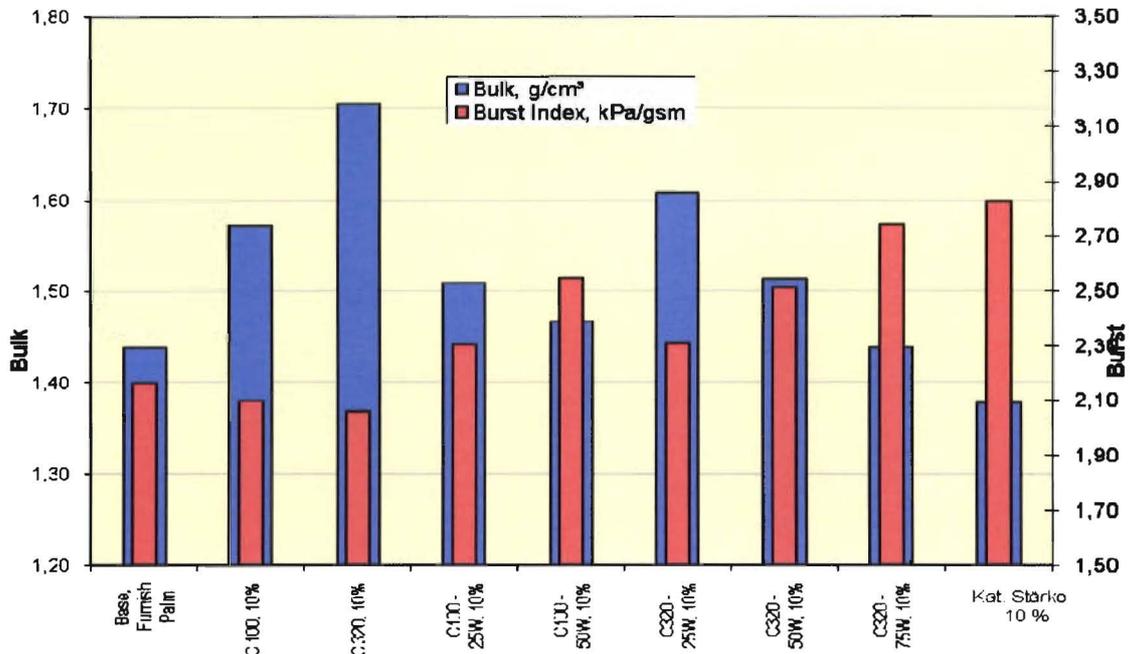
die Parameter Druck, Verweilzeit und Feuchtigkeit entscheidend für die Frage, inwieweit es gelingt, die im Additiv enthaltene Stärke zu pregelatinieren und damit zu aktivieren. Die besten Ergebnisse wurden bei Fichtenholzfaser mit Partikelgröße um 100 µm, Feuchte um 5-9 % und einer Beladung von 75 % Weizengetreide erzielt, das entspricht etwa 52 % Stärkegehalt. Die Verarbeitungsfeuchte beträgt etwa 15-30 %, die Walzen besitzen einen merklichen Anteil an Friktion. Mit dem beschriebenen Verfahren wurden Beladungsgrade von 20-80 % Stärke-Protein-Rohfaser-Zusatz auf der Lignocellulose erreicht. Die Compound ist oberflächlich mit Stärke gecoatet, der Stärke-Verkleisterungsgrad beträgt etwa 60-80 %, die Kaltwasserlöslichkeit liegt unter 2 Gewichts-%.

Weizengetreide in purer Form lässt sich mit dem genannten Verfahren über Riffel- und Kompaktorwalzen nicht verarbeiten, da sofort eine Plastifizierung eintritt und grobe Partikel mit mehreren Zentimeter Durchmesser entstehen.

Die Anfärbung mit Kongorot macht das Ausmaß der Stärkekorn-Verkleisterung unter dem Lichtmikroskop sichtbar, Zielgröße ist hier 50-80 %, wobei alle Partikel zumindest teilweise gequollen sein sollten. Bei über 80 % Verkleisterung liegen bereits Anteile in nicht-partikulärer gelöster Form vor, was für die Retention nachteilig ist. Durch Anfärbemethoden und REM-Mikroskopie wurde die Migration der pregelatinieren Stärke im Blatt nachgewiesen.

Allerdings gelang eine Erhöhung des Burst-Index bei Verpackungskarton, Gelenkpappe und Linerboard nicht im erforderlichen Umfang, obwohl im Rahmen des Projekts verschiedenste stärkehaltige Materialien untersucht wurden. Das Spektrum der Additive reicht von nativer Stärke bis Brau- und Futterweizen.

Pregelatinieren stärkehaltige Getreideprodukte konnten die Berstfestigkeit bei steigendem Volumen konstant halten, das Ziel wurde erreicht. Der grammaturunabhängige Mullen Burst-Index nach Tappi 403 / 807 wird dagegen bei Zusatzmengen bis 10 % nicht erhöht. Die zusätzliche Vorgabe einer Erhöhung des Papiervolumens um bis zu 15 % bei konstantem Burst-Index bei einer Einsatzmenge von 3-8 % wurde erreicht.



Papierfestigkeit: Grammatur-unabhängiger Burst-Index nach Mullen, 120 g/m<sup>2</sup> Grauer Stoff, 35 °SR

Im Mullen-Index-Chart ist zu erkennen, dass der Zusatz von 10 % kationischer Stärke den höchsten Festigkeitsgewinn generiert. Es muss also der zusätzliche Energieaufwand bei der thermomechanischen Getreide-Verkleisterung der großtechnischen Fertigung kationischer Stärke gegenüber gestellt werden, wobei insbesondere die Trocknungskosten differieren. Bislang gibt es kein Compound in diesem Projekt, das gleichermaßen Volumen (Bulk) und Festigkeit erhöht. Volumen und Festigkeit sind tendenziell gegenläufig:

Die Umweltentlastung rechnet sich betriebswirtschaftlich bei einem Stärke-Compound nur bedingt. Insbesondere die schwankenden Getreidepreise erschweren die Planung. Es wurden die Rohstoff- und Herstellungs-Zusatzkosten der Compounds gegen die Einsparung beim Kunden gerechnet.

Aufgrund der stark schwankenden Getreidepreisen und Ernteerträgen, dem Wettbewerb zu anderen Anwendungen wie z. B. Tierfutter sowie vor allem der mäßigen Performance der Stärke-Compounds ist keine geeignete Basis für eine Weiterarbeit erkennbar.

### 5.1.3. Compound für flammwidrige Papiere

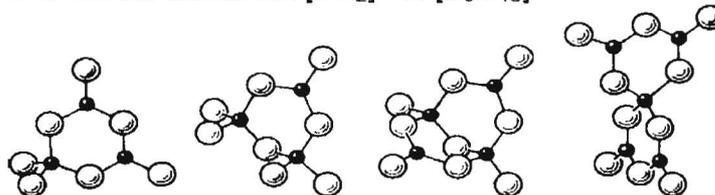
Im Bereich Innenausbau, Kaufhaus- und Werbepapiere sind graphische und (hell)graue Papiere erforderlich, welche die Brandschutzklasse B 1 erfüllen.

Flammschutz-Additive sind sehr gut wasserlöslich und nicht permanent; sie müssen deshalb auf Cellulose fixiert werden, die neutral oder schwach kationisch sein sollte. Bisher arbeiten europaweit nur 2 Papiermühlen mit Flammschutz in der Masse, dadurch entsteht hohe Aufsatzung im Kreislauf- und im Abwasser sowie Korrosionsprobleme. Wird über eine Presse gearbeitet, entstehen erhebliche Verfahrens- und Trocknungskosten.

Die Ausrüstung von grauen füllstoffhaltigen Streichrohpapieren erfordert hohe Borat- und Phosphatanteile, weiterhin Aluminiumoxid-Füllstoff. Ungefüllte Papiere sind nur über flammwidrige Streichmassen selbstverlöschend einstellbar. Die gestrichenen Papiere erfüllen bei einer Grammatur von 80-120 g/m<sup>2</sup> die Brandschutzklasse B 1 (selbstverlöschend, DIN 4102) bzw. den entsprechenden Tappi-Test „T 461-on84“.

Ziel war eine um mind. 10 % reduzierte Einsatzmenge an Flammschutzmittel im Vergleich zu konventioneller Additivzugabe. Hierzu wurde ein Cellulose-Phosphat-Compound, eine Cellulose mit hohem Mahlgrad sowie Frischfaser eingesetzt. Das Konzept geht von glasartigen oder teilkristallinen Überzügen auf den cellulosischen Fasern aus, die Flammwidrigkeit, und ggf. auch Witterungsstabilität und Schutz gegen Pilzbefall garantieren. Basis hierfür sind Salze, die z. B. als Hepta- oder Dodecahydrat auf den Mahlanlagen in der Hitze unter Wasserabspaltung mesoporöse Kondensate auf der Holzfaser liefern:

V/K: Schicht-Borate mit komplexen Gruppen  $[B_x(O,OH)_y]$   
V/L: Gerüst-Borate mit  $[BO_2]^-$  ...  $[B_6O_{10}]^{2-}$



Precursor-Strukturen für glasartige Polyborat-Überzüge (Beispiele)

Die Migration und Entwässerung der Compounds unter Ausbildung glasartiger Überzüge, die vor Sauerstoffangriff schützen, erfolgt wiederum in der Trocknerpartie nach der Blattbildung. Es wurde Altpapier mit 6,2 % Oxidasche eingesetzt.

Wird ein 160 g/m<sup>2</sup> AP-Blatt mit 30,0 % Boratsalzgehalt (Oxidasche 80,6 % auf TS), Mahlgrad um 43 °SR und Oxidasche um 29 % vermahlen und die Fasern fraktioniert, wird eine relativ einheitliche Ascheverteilung erhalten, die Retention des Borats liegt bei etwa 75,7 % (berechnet) bzw 70,2 % (chem. Nachweis):

Laborblatt grau 160 g/m <sup>2</sup>	Fraktionierung Muster Nr. 1	Fraktionierung Muster Nr. 2	Fraktionierung Muster Nr. 3	Fraktionierung Muster Nr. 4
Faser-Fraktion	0-250 µm	250-500 µm	500-1000 µm	1000-4000 µm
Faserausbeute %	10.7	49.1	34.2	6.0
Oxidasche 850°C	34.2	30.9	26.1	19.0

Ergebnisse Fraktionierung Flammwidriges Laborblatt und Oxidasche-Bestimmung

Entscheidend in der Papiermühle wiederum sind Retention, Fertigungskosten und Abwassersituation. Der Masseinsatz von flammwidrigen Compounds hat gut funktioniert (die derzeit auf dem Markt befindlichen flammwidrigen Papiere sind bekanntlich gestrichene Papiere). Die hergestellten Proben haben den B 1 Vortest bestanden, allerdings bei hohem Füllstoffgehalt (typisch für SC-A max. 38 % Asche, ideal < 28 %) und hoher Grammatür (> 160 g/m<sup>2</sup>). Die Papiermuster zeigen nach DIN 4102 B 2 folgende Brennergebnisse:

		<u>Nachflamzeit</u>	<u>Erreichen der Messmarke</u>
Rez. 1	Kantenzündung	brennt ab	in 17 s
	Flächenzündung	brennt ab	in 25 s
Rez. 2	Kantenzündung	brennt ab	in 30 s
	Flächenzündung	10 s	nicht erreicht

Ergebnisse B 1 Vortest von flammwidrigem Papier mit ARBOCEL bei Fa. Schill + Seilacher

Die Papier-Rezeptur 1 enthält 14,9 % eines Compounds aus einer feinen Holzfaser mit 64 % Beladung Phosphatsalz mit Feuchte 11 %. Die Papier-Rezeptur 2 enthält 16,6 % flüssiges Phosphat-Additiv von Schill + Seilacher. Entscheidend ist, dass der Masseinsatz neben ökologischen Vorteilen auch merkliche Kostenvorteile zu konventionellen gestrichenen flammwidrigen Papieren liefert, z. B. über die Trocknungskosten und die Maschinengeschwindigkeit. Die Laborergebnisse zeigen, dass beim Compound bis zu 40 % Phosphat-Rohstoffeinsparung sowie deutlich weniger Trocknungskosten durch Eliminierung der Streichanlage möglich sind.

Neben den Investkosten von mehrere Mio € für eine betriebstaugliche mittelgroße Streichanlage (d. h. Faktor > 4 zur Vestra-Anlage der PTS München) sind Peripheriekosten, Personalkosten, Betriebskosten und Unterhaltskosten zu berücksichtigen. Neueste stärkehaltige Streichfarbenrezepturen weisen Feststoffgehalte bis maximal 74 % (bislang 45 %) auf, bei borathaltigen Streichfarben ist die Situation aber deutlich schlechter, dort liegen die Feststoffgehalte unter 50 %. Mindestens 80 % der Betriebskosten sind erfahrungsgemäß reine Trocknungskosten. Hohe TS im Strich (durch verdickende Füllstoffe) machen die Trocknung aufwendiger und teurer, auch wenn bei konstanter Verdampfungsleistung die relativen Energiekosten pro m<sup>2</sup> sinken. Im Papierstrich sind reinweiße nichtabrasive Füllstoffe mit 90% kleiner 2 µm zulässig, im Einzelfall max. 6 µm, eventuell auch 10 µm - sodass sich nicht jede Rohstoff-Feinheit eignet. Borat- und Phosphatsalze haben typischerweise Körnungen bis 500 µm, manchmal bis mehrere mm.

Eine genaue Aufschlüsselung der einzelnen Kostenblöcke beim Kunden ist derzeit noch nicht möglich. Es lässt sich jedoch sagen, dass das Einsparpotential durch verringerte Einsatzmengen der Additive mindestens so groß ist wie die Zusatzkosten für die Herstellung der Trägerstoffe. Insgesamt wird sich daher auf jeden Fall eine Kostenverbesserung für den Kunden ergeben. Das Marktpotential wird auf mehr als 5.000 to pro Jahr geschätzt.

#### **5.1.4. Biozid-Compound für Gipskartonpapiere**

Für Gipskartonplattenpapier (GK) wird - vor allem in USA - wasserlösliches Borat eingesetzt, welches unter 8 % Retention auf der Maschine aufweist und im Verdacht steht, das Pflanzenwachstum zu behindern. Ziel ist die Fertigung von Gipskartonplatten, ohne dass nennenswerte Mengen an Borat oder Biozid ins Abwasser gelangen.

Borat ist als Biozid vergleichsweise unspezifisch, Borsäure ist als Arbeitsstoff in der EU nicht unkritisch. Mikroverkapselte organische Biozide lassen sich mit natürlichem oder synthetischem Latex an Cellulosefasern fixieren. Das Verfahren wird in einem Sägezahn-Mischer (ähnlich wie Fließbett-Mischer) durchgeführt, eine Trocknung ist nicht erforderlich. Entscheidend für das GK-Papier ist Schutz vor Pilzbefall sowie der Schutz vor bakteriellen Sulfatreduktanten. Kritisch ist allerdings generell die Arbeitshygiene durch lungengängige Stäube, wenn z. B. Gipskartonplatten gesägt werden.

Auch Biozide mit Empf. 36 können prinzipiell Kontaktallergie auslösen. JRS hat deshalb Latexemulsion zur Fixierung der mikroverkapselten Biozide auf der Cellulose eingesetzt, so dass die Biozide noch besser eingebunden sind und die Freigabe gleichmäßig über längere Zeit erfolgt.

Das Biozid migriert nachweislich gleichmäßig und weitgehend unabhängig vom pH-Milieu der Umgebung aus der Mikrokapsel, hat also eine Retard-Wirkung. Konventionelles Biozid kann hingegen ausgewaschen werden. Die neue Darreichungsform liefert über 30 Gew.-% Einsparung bei der nötigen Einsatzmenge an Biozid. Mikroverkapselte Biozide weisen eine Vielzahl an Vorteilen auf:

Neben einer hohen fungiziden und algiziden Effizienz bei geringerem Gesamtwirkstoffgehalt zeigen sie eine verzögerte gleichmäßige Wirkstoff-Freigabe sowie verbesserte Stabilitäten gegenüber alkalischem Milieu, UV-Licht und Temperatur. Hinzu kommen reduzierte Umwelt- und Humantoxizitäten und damit ein verbesserter Arbeitsschutz sowie eine hohe Verfahrenssicherheit.

Im Projekt wurde die Oberfläche von Cellulosefasern mit mikroverkapselten Octylisothiazolinon-Bioziden der Größe  $< 10 \mu\text{m}$  gecoatet. Es wurde mikroverkapseltes Octylisothiazolinon-Biozid mit Wirkstoffgehalt 8 % (OTA 8) sowie mit 20 % (OTA 20) eingesetzt. Von allen Celluloseprodukten hat sich eine weitestgehend ligninfreie Hartholz-Cellulosefaser mit Faserdurchmesser um  $20 \mu\text{m}$  als Optimum herausgestellt. Die Beladung dieser Cellulosefaser mit Faserlänge  $200 \mu\text{m}$  war 25 Gew.-% der mikroverkapselten Acticide OTA Marken; dies liefert im Blatt das Optimum bei antimykotische Wirkung und Retention.

Das optimale Herstellverfahren besteht aus einem Knetprozess mit 5 % Latexemulsion (Styrol-Acrylat) in Gegenwart der Pulvercellulose und des mikroverkapselten Biozids. Neben den Knetprozessen eignen sich bevorzugt aber auch Nassmahl- und Coatingverfahren. Dadurch konnte beim Masseinsatz der Produkte im  $80 \text{ g/m}^2$  Laborblatt das Biozid zu über 80 % retendiert werden.

Die Evaluierung des Prüfverfahrens erfolgte mittels Schwarzpilzbeimpfung der Laborblätter. Die biozide Wirkung wird in Anlehnung an Tappi 449 gemessen. Bei Fa. Thor wurden die Laborblätter in Anlehnung an SN 195921-1994 beimpft, das Testmaterial wurde auf Nähragarplatten mit Testpilzen beimpft. Die antimykotische Wirkung des Materials zeigt sich nach Bebrütung dadurch, dass die Zone auf der Nähragarplatte, die mit der Probe in Kontakt

stand (Kontaktzone), pilzfrei ist. Gegebenenfalls kann sich am Rand der Probe eine weitere Hemmzone ausbilden. Es wurde das Auswerteschema der DIN 53931 (Schimmelpilzfestigkeit von Textilien) verwendet. Für die Prüfung wurden Aspergillus Niger und Candida albicans Pilz- bzw. Hefen-Stämme verwendet.

Der Nachweis der Homogenität erfolgte über REM-Mikroskopie, der Retention des Biozids über das (N)IR-Spektrum; die Wirksamkeit gegen Schwarzpilz-Beimpfung wurde über die Ausbildung von Hemmhöfen nachgewiesen. Die Beladungsgüte und die Wirkstoff-Freigabe über die Zeit entspricht.

Das Ziel eines um mind. 30 % verringerten mikrobiologischen Bewuchses im Vergleich zu einer konventionellen Biozidzugabe wird eingehalten.

		Cellulose-Comp. 1	Mikrokapsel 1	Cellulose-Comp. 2	Mikrokapsel 2
		BWW 40-25 mit ACTICIDE OTA 8	ACTICIDE OTA 8 Mikrokapsel	BWW 40-25 mit ACTICIDE OTA 20	ACTICIDE OTA 20 Mikrokapsel
Biozid-Wirkstoff		<b>2.0</b>	<b>8.0</b>	<b>5.0</b>	<b>20.0</b>
Cellulose	%	70		70	
Biocide OIT	%	25	100	25	100
Latex Binder	%	5		5	
Einsatzmengen	%	5,00	1,25	5,00	1,25
Compound/Kapsel	%	0,10	0,10	0,25	0,25
Biozid im Blatt					
<b>Bewuchstest</b> nach SN 195921-1994		<b>Keinerlei Bewuchs</b>		<b>Keinerlei Bewuchs</b>	
<b>Fungizide</b> <b>Filmkonservierung</b>		<b>Geringfügiges Pilzwachstum</b>	Pilzwachstum und Befall	<b>frei von Befall</b>	Pilzwachstum und Befall
Hemmhof nach Schwarzpilz- Beimpfung	cm	4,5 cm	0 cm Befall	5,8 cm	0,5 cm

Kenndaten Mikroverkapselte Biozid-Cellulose-Compounds

Die Wirkstoff-Freisetzung erfolgt über längeren Zeitraum deutlich gleichmäßiger, weiterhin sind bis zu 40 % weniger Biozid-Wirkstoff erforderlich, um die gleiche Performance zu erhalten. Die Retention der Biozid-Compounds im Laborblatt ist gewährleistet, es entsteht nach Schwarzpilz-Beimpfung ein Hemmhof um die ausgerüsteten Blätter, dies ist insbesondere interessant für Gipsprodukte im Innenbereich.

Als Additive eignen sich neben den mikroverkapselten Biozide auch konventionelle, z. B. Phosphonat-Biozide von Schill + Seilacher.

Die Umweltentlastung rechnet sich betriebswirtschaftlich insbesondere bei mikroverkapseltem Biozid-Cellulose-Compound auf Basis konventioneller Biozide. Ein erheblicher Kostenblock sind die Fertigungskosten des OIT-Biozids und die Kosten für die Mikroverkapselung. Typischerweise kosten die Biozide um 25 - 80 €/kg Trockenstoff. Die weiteren Kosten für den cellulosischen Träger, für das Latex und das Co-Processing (max. 3 €/kg) fallen daher kaum ins Gewicht und werden durch die Einsparungen an Biozid mehr als überkompensiert.

## **5.2. Einzelergebnisse Bereich Holz-Kunststoff**

Aus Gesprächen mit Additivlieferanten und Kompressions-Vorversuchen im Labor konnten für die jeweiligen Fasermodifikationen hinsichtlich Hydrophobie und Flammwidrigkeit mehrere geeignete Additive gefunden werden. Additive und Faserstoffe wurden vorab mit verschiedenen Labormischern, Knetern und Aggregaten (z. B. Mullen Mixer, ein Zwangsmischer mit max. 60 Liter Fassungsvermögen) bei unterschiedlichen Einstellungen diskontinuierlich gemischt. Die Qualität der Fasermodifikation wurde mit Hilfe von speziell für diesen Anwendungsbereich entwickelten Labormethoden wie Wassertest und Flammtest, aber auch mit Mikroskopie und (N)IR-Messungen untersucht. Für den Bereich Hydrophobie wurden einige Additive auf Harzbasis, Wachsbasis und Imprägnierungsmittel als geeignet befunden. Für den Bereich Flammwidrigkeit wurden überwiegend Phosphate, Phosphonate und Boraxprodukte untersucht.

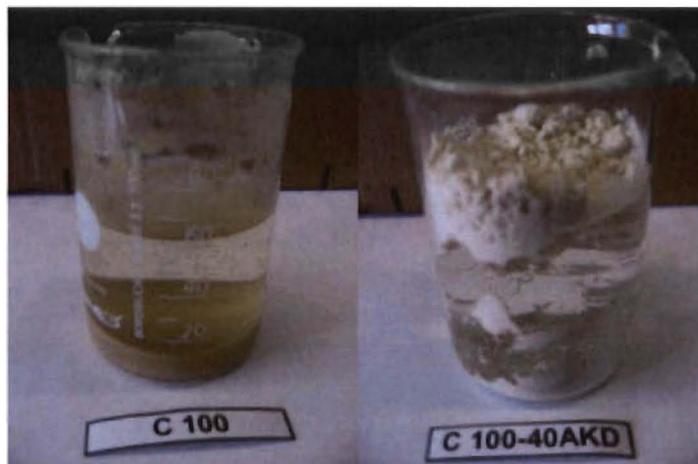
### **5.2.1. Hydrophobe Compounds für WPC**

Es wurden Faserstoffe unterschiedlicher Faserlängen im Bereich von 30-700 µm und fasrige und kubische Strukturen untersucht. Als geeignete Faser für die notwendige Modifikation und Verwendung in WPCs wurde eine Weichholzfaser der Länge 70-150 µm mit kubischer Struktur gewählt. Diese zeigte zusammen mit flüssigen und festen Additiven die besten Hydrophobierungsergebnisse.

Erste Versuche, Additive mit Hilfe einfacher Labormischer homogen auf Faserstoffe aufzubringen, waren wenig erfolgreich. Daher wurde über weitere Versuchsreihen die bereits beschriebene Technologie entwickelt, die Additive homogen über eine schnelllaufende Rotormühle auf den Faserstoff aufzubringen.

Die Temperaturbeaufschlagung selbst ist bei manchen Additiven auch notwendig, um diese zu aktivieren oder durch Aufschmelzen homogen auf der Oberfläche zu verteilen und dort zu fixieren.

Die Hydrophobie wurde mit Hilfe des Becherglas-Wassertests geprüft. Dabei gehen unbehandelte Holzfasern (C 100) in Wasser nach kurzer Zeit vollständig unter und benetzen relativ schnell. Hydrophob eingestellte Fasern (C 100-40 AKD) schwimmen auf und gehen je nach Beladungsgrad und Beladungsgüte der Holzfaser erst nach einer längeren Zeit gar nicht oder nur teilweise unter:

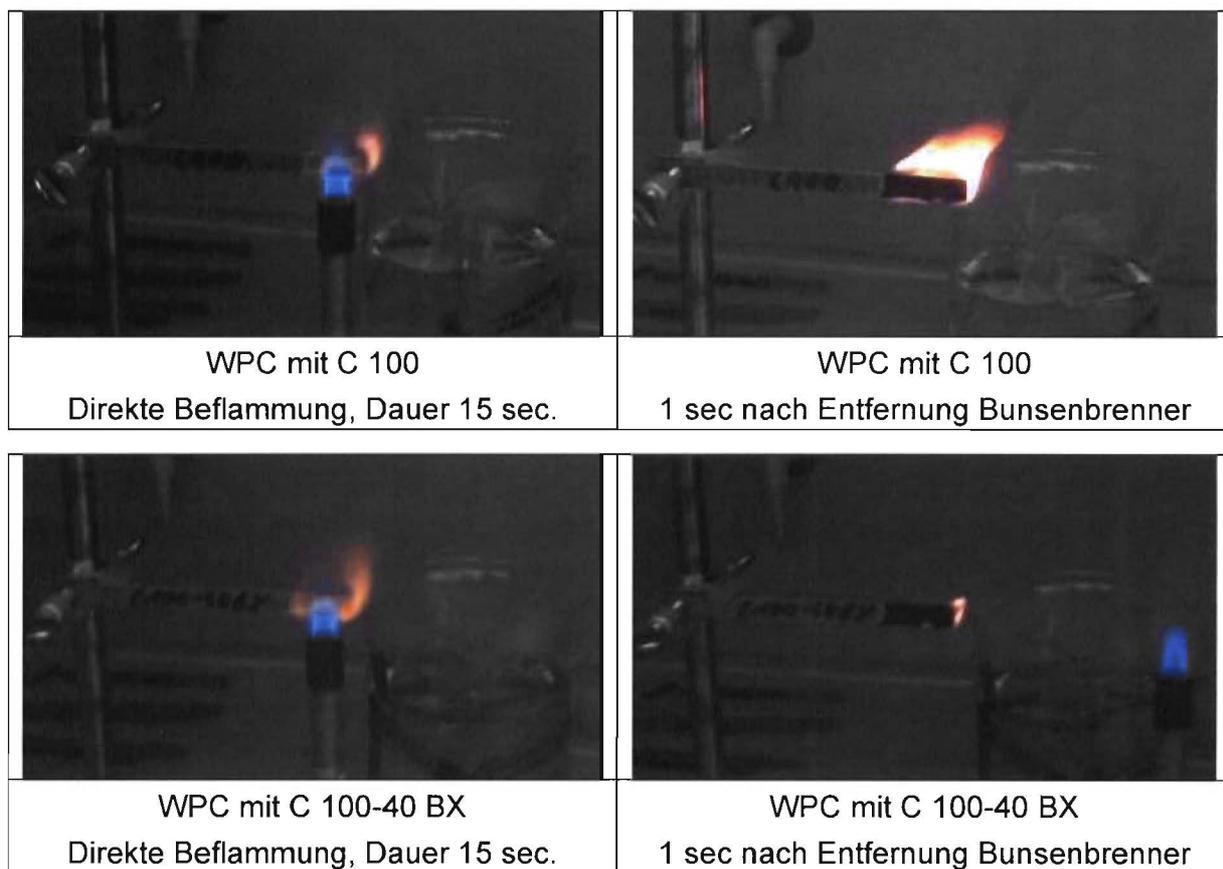


Wassertest: Naturbelassene Holzfaser (links), hydrophobe Holzfaser (rechts)

Resultierend aus den Ergebnissen der zahlreich durchgeführten Laboruntersuchungen hinsichtlich Machbarkeit der Additivierung von Faserstoffen sowie Nachweis der geforderten hydrophoben Eigenschaften konnten die geeignetsten Additive und Einsatzmengen festgelegt werden. Die besten Ergebnisse wurden mit 4 % Alkylketendimerwachs (AKD), 0,5 % Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) bzw. 10 % einer Imprägnierung auf Hybridharzbasis (SW) erzielt. Aufgrund der geringen Einsatzmenge weist ASA das beste Preis-Leistungs-Verhältnis auf.

### 5.2.2. Flammwidrige Compounds für WPC

Die Herstellung der flammwidrigen Fasern erfolgte analog der Herstellung von hydrophoben Fasern. Anschließend wurden diese flammwidrig eingestellten Fasern mit pulverförmigem Thermoplast zu dünnen Formkörpern verpresst und die mögliche Flammwidrigkeit mit Hilfe des Flammtests im Labor untersucht. Hierbei wird der Formkörper für eine gewisse Zeit (15 s) mit einer Bunsenbrenner-Flamme beflammt. Nach Entfernen der Zündquelle wird das Brandverhalten beurteilt.



WPC-Flammtest in Anlehnung an UL 94, allerdings horizontale Einspannung

Resultierend aus den Ergebnissen der zahlreich durchgeführten Laboruntersuchungen hinsichtlich Machbarkeit der Additivierung von Faserstoffen sowie Nachweis der geforderten flammwidrigen Eigenschaften konnten die geeignetsten Additive und Einsatzmengen festgelegt werden. Letztendlich erwies sich eine Beladung der Holzfasern mit 4-10 % Borax Decahydrat (BX) als optimal.

Um die Eigenschaften der modifizierten Fasern auch in der Anwendung Thermoplast/WPC prüfen zu können, wurden Formkörper aus modifizierten Fasern und Thermoplast hergestellt. Die Herstellung dieser WPC-Formkörper erfolgte mit Hilfe eines Extruders. Es wurde eine Standard-Rezeptur in folgender Zusammensetzung gewählt: 70 % modifizierte Faser, 27 % Polypropylen und 3 % Koppler (MSA-gepropftes PP). Die abschließende Prüfungen von Hydrophobie und Flammwidrigkeit wurden nach Gütesiegel Qualitätsgemeinschaft Holzwerkstoffe und nach Norm WPC European Standards prEN 15534 durchgeführt.

Leider konnten die guten Labortest-Ergebnisse der modifizierten Fasern noch nicht 1:1 im extrudierten WPC-Formteil nachgewiesen werden. Die hydrophob und flammwidrig behandelten Holzfaserstoffe waren bei der WPC-Herstellung und den eingestellten Standardparametern schwieriger zu extrudieren als die unbehandelten Holzfaserstoffe. Dies machte sich dahingehend bemerkbar, dass die Oberflächengüte der hergestellten WPC-Formteile nicht dem üblichen Qualitätsstandard entsprach. Da entstandene Risse und Wellbereiche im WPC-Profil z. B. die Wasseraufnahme im Kochwassertest begünstigen, konnten unsere gesetzten Grenzwerte für Wasseraufnahme und Dickenausdehnung in ersten Messungen nicht eingehalten werden (alle anderen Kennwerte lagen im angestrebten Bereich). Ebenso war die geforderte Flammwidrigkeit mit einem Sauerstoffindex (LOI) von 20,5 noch nicht im festgelegten Bereich (mind. 25). Erhöhte Kristallwassergehalte verringern die Extrusionsleistung, idealerweise sollte die Feuchte der Holzfaser in der Extrusion bei etwa 3 % liegen. Der Kristallwassergehalt sowie die Art und Weise, wie das Kristallwasser in der Beschichtung vorliegt, hat somit Einfluß auf die Durchsatzleistung des Extruders, auf die Oberflächenrauigkeit der Profile und die Dimensionsstabilität nach der Abkühlung. Diese Parameter sollten durch Optimierung Extrusionsparameter und der Qualität der hergestellten WPC-Formkörper eingestellt werden können. Es sind daher weitere Extrusionsversuche nötig, um eine einwandfreie Profil zu erhalten bzw. unserer gesetzten Zielkriterien einzuhalten.

Umweltentlastung rechnet sich insbesondere auch bei WPC und bei Recycling-PVC. Es wurden die Rohstoff- und Herstellungs-Zusatzkosten der Compounds gegen die Einsparung beim Kunden gerechnet. Da das Einsparpotential beim Kunden sehr stark von der Rezeptur (Recyclat oder Neuware, Holzfaseranteil) und der Verarbeitungstechnologie abhängig ist, müssen die mäßig guten Ergebnisse der ersten Extrusionsversuche relativiert werden. Wir

gehen davon aus, dass durch Verfahrensoptimierungen bei der Herstellung von WPC die wichtigen Kennwerte weiter verbessert und eine Marktakzeptanz erreicht werden kann.

Da die von uns angestrebten WPC-Qualitäten derzeit nicht auf dem Markt verfügbar sind, ist es schwierig, eine konkrete Vergleichsrechnung zu erstellen. Das Marktvolumen für unsere Trägersysteme im Bereich WPC schätzen wir mittelfristig auf > 10.000 to pro Jahr.

## 6. Fazit und Ausblick

Im Rahmen des Förderprojekts wurden Herstellverfahren für cellulosische Trägersysteme entwickelt. Diese Systeme konnten mittels REM und IR-Spektroskopie, ergänzt durch weitere analytische Verfahren, charakterisiert werden. In allen angedachten Anwendungen wurden anwendungstechnische Parameter untersucht und mit dem Stand der Technik verglichen.

Die bisherigen Untersuchungen erbrachten die besten Ergebnisse im Papierbereich. Verbesserungen in der Funktionalität, Reduzierung von Einsatzmengen, geringere Umweltbelastungen und Kostenvorteile konnten in den Bereichen Fettdichte Papiere, Flammwidrige Papiere und Biozid-Compounds für Gipskarton herausgearbeitet werden. Im Kunststoffbereich wurden ebenfalls Verbesserungen erzielt, die aber noch nicht ausreichen, um marktfähig zu sein. Daher ist geplant, in einem Anschlussprojekt diese Ergebnisse auf einen größeren Maßstab zu übertragen und mit einem geeigneten Projektpartner aus der Papierindustrie in der Praxis hinsichtlich der Umweltentlastung, der qualitativen sowie der Kostenaspekte zu überprüfen. Aufgrund der derzeit vorliegenden Daten weisen die zur Fertigung der Trägerstoffe vorgesehenen Produktionsverfahren einen zusätzlichen Energieaufwand zwischen 300 und maximal 4000 KWh pro Tonne Trägersystem auf; im Durchschnitt rechnen wir mit 500-700 KWh pro Tonne. Weitere Umweltbelastungen sind nicht zu erwarten. Bei allen Verfahren entstehen keinerlei Abwasserbelastungen. Die mit Hilfe der Trägersysteme zu erwartenden Einsparungen übersteigen in der Regel die Herstellkosten, so dass aus dieser Sicht die Vermarktung der Produkte erfolversprechend erscheint. Auch die Mengenpotentiale im Papier- und Kunststoffbereich sind hoch genug, um diese Marktsegmente als interessant erscheinen zu lassen. Bislang lassen sich für die entwickelten Trägersysteme für den Papierbereich die folgenden Fakten belegen:

### Umweltvorteile:

- höhere Effektivität durch bessere Retention im Papier; geringere Einsatzmenge möglich (Resourcenschonung)
- durch die hohe Retention ist Verzicht auf den Einsatz von speziellen Retentionsmitteln durch den Papiermacher möglich (Resourcenschonung)
- aufgrund hoher Retention des Additivs kaum Belastung des Wasserkreislaufs (weniger Frachten, weniger CSB, weniger BSB<sub>5</sub> bei gleicher Hydraulik)
- geringere Empfindlichkeit gegenüber bestimmten Rahmenbedingungen wie pH-Wert, Temperatur usw. bei der Papierherstellung; damit geringere Ausschussrate (weniger Abfall)
- schnellere Wirksamkeit des Additivs, so dass Qualitätsabweichungen schneller erkannt und entsprechend gegengesteuert werden kann; geringere Ausschussrate (weniger Abfall, weniger Betriebsdauer, weniger Kohlendioxid)
- Umweltvorteile während der Lebenszyklen der Produkte in der Endanwendung, insbesondere Gebrauchsdauer (insbesondere Resourcenschonung)
- Neue ökologisch verträglichere Produktgruppen, z. B. dünnere oleophobe Bäckereipapiere (Resourcenschonung, Energie, Emissionen, Abwasser, Abfall)

### Umweltnachteile:

- etwas höherer Energieeinsatz zur Herstellung der Trägersysteme

Alle angedachten Anwendungen der neuen Trägersysteme sollen recycelbare Produkte liefern. Cellulosefasern sind kompostierbar, deponierbar, biologisch abbaubar und könnten auch problemlos verbrannt werden. Recycling im Papierbereich sowie ein stoffliches Recycling im Kunststoffbereich liefert neue Vermarktungsmöglichkeiten.