

FNR-Seminarreihe „Biobasierte Verpackungen“ | Seminar „Papier – Verpackungsmaterial mit großer Zukunft“

Recyclingfähige und bioabbaubare Verpackungsmaterialien durch Beschichtung von Papier

| | | |
|--------------------|--|------------|
| Christoph Bantz | Fraunhofer-Institut für Mikrotechnik und Mikrosysteme IMM | (Mainz) |
| Dr. Dr. Uwe Bölz | HPX Polymers GmbH | (Tutzing) |
| Dr. Kerstin Müller | Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV | (Freising) |

Motivation: Novelle des deutschen Verpackungsgesetz

Im Januar 2024 ist das deutsche VerpackungG an die Stelle der VerpackungV getreten

-> Aktuell werden 1,4 Mrd. € von der BRD dafür aus Steuergeldern an die EU „abgeführt“

- Hintergrund: Die EU-Verpackungsverordnung löst 2024 die bisherige Richtlinie für Verpackungen und Verpackungsabfälle ab
- Ziel der Verordnung ist es, die negativen Auswirkungen von Verpackungen auf die Umwelt wirksamer zu minimieren, indem die Hersteller noch stärker als bisher zu verantwortungsvollem Handeln verpflichtet werden.
- Deshalb steht die Recyclingfähigkeit von Verpackungen mit folgenden Schwerpunkten/Zielen im Mittelpunkt:
 - Ressourcenschonung
 - Reduzierung von Abfall
 - Umweltschutz
 - Kreislaufwirtschaft
 - Verbraucherpräferenzen
 - Nachhaltige Langzeit-Investitionen

Prinzipiell verschiedene Lösungsansätze zur Erfüllung der gestiegenen Anforderungen realisierbar

-> Von diesen Ansätzen kann aktuell aber nur Papier (als Basismaterial) eine praktikable/wirtschaftliche Lösung mit ausreichend vorhandenen Kapazitäten anbieten!

Beschichtung von Papier als Verpackungsmaterial / Packkonzept

Grundvoraussetzungen und Herausforderungen

Grundvoraussetzung: Die Papierqualität ist entscheidend für die Eignung als Basismaterial für alternative Barriereverpackungen.

- Eigenschaften des Papiers als Träger (Basismaterial für Beschichtungen):
 - Grundsätzlich bringt Papier im Wesentlichen nur Festigkeit, aber keine Barriere-Eigenschaften mit
 - Gut benetzbar mit wässrigen Dispersionen, aber hohe Saugfähigkeit und Unebenheit des Untergrunds (Porosität/Rauigkeit)

-> Herausforderungen an alternative Verpackungslösungen mit Papier als Basismaterial:

1) Eigenschaften der Beschichtungsmaterialien/Polymere:

- Filmbildung, Feststoffgehalt/Viskosität -> relevant für Trocknung und Eindringen in das Papier
- Verfilmung -> Filmbildungstemperatur der Formulierung im Trockner sollte < 120°C sein

2) Auftragsverfahren

- Standard: Rasterwalze -> ist für sehr hochviskose (Schellack, PVOH) und gefüllte Systeme (PVOH-Mischung) nicht oder nur begrenzt einsetzbar

3) Verpackungskonzepte -> Schichtaufbauten

- Mehrschichtige Konzepte erlauben durch geeignete Kombination von Wasserdampf- und Sauerstoffbarriereschichten sehr gute Gesamtbarrieren auch auf Papier

Kooperationsprojekt BioPack

Projektziele



Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Projektziele

- Recyclingfähige und bioabbaubare Verpackungsmaterialien auf Basis nachwachsender Rohstoffe
- Funktionalisierung von Papiersubstraten (Papier, Pappe oder Karton → PPK)
 - Ziel: Verbesserung der Barriereigenschaften und Siegelbarkeit von Papiersubstraten
 - Bedingung: Erhalt der Recyclingfähigkeit und Bioabbaubarkeit
- Substitution von Kunststoffverpackungen fossilen Ursprungs

Projektidee, Konzept

- Entwicklung von Lacken (bzw. eines Lacksystems) auf Basis von Biopolymerpartikel-Dispersionen
- Etablierung eines nasschemischen Beschichtungsverfahrens, um möglichst geringe Auftragsgewichte auf Papier zu realisieren

Kooperationsprojekt BioPack

Übersicht der Teilprojekte

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Teilvorhaben 1a: Entwicklung der Biopolymer-Dispersion und einer Einheit zur Aufkonzentrierung der Dispersion



Teilvorhaben 1b: Entwicklung der Produkt-angepassten Schichtarchitektur und der Applikationstechnik zur nasschemischen Beschichtung, grundlegende Testung der Recyclingfähigkeit des Verbundmaterials



Teilvorhaben 2: Skalierbare Herstellung der Biopolymer-Dispersion und grundlegende Testung der Bioabbaubarkeit des Verbundmaterials



Teilvorhaben 3: Veredlung der Biopolymer-Dispersion zum applizierbaren Lack



Teilvorhaben 4: Begleitung des Entwicklungsprozesses und Hochskalierung der optimierten Auftragstechnik in den industriellen Maßstab

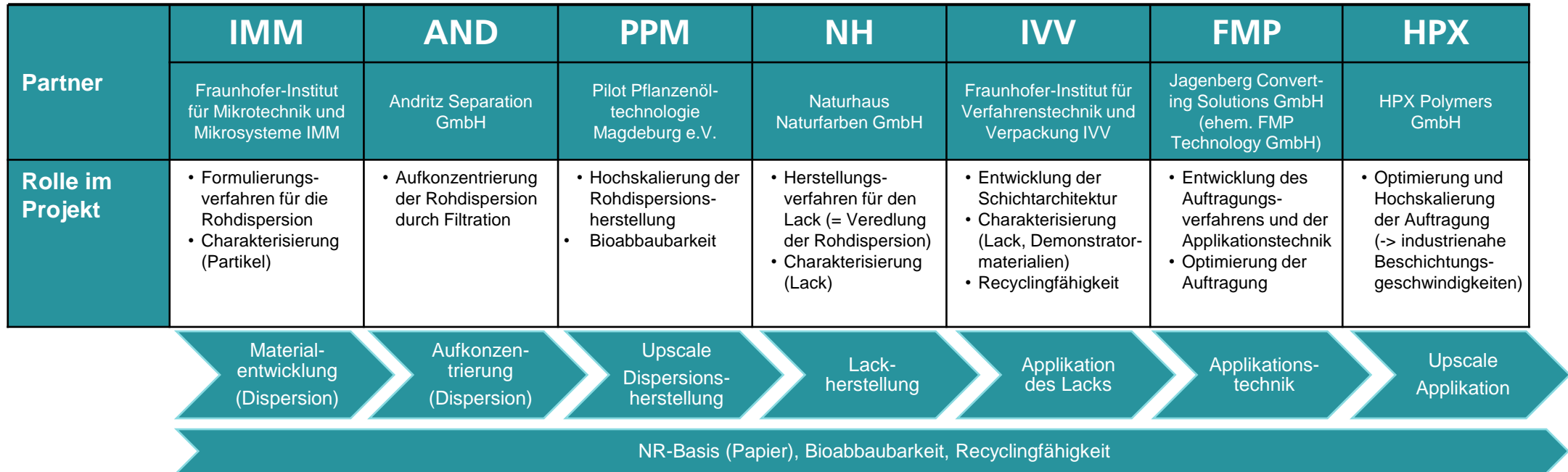


Kooperationsprojekt BioPack

Rollen im Projekt (inkl. Unterauftragnehmer)



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Herausforderungen an alternative Verpackungslösungen mit Papier als Basismaterial:

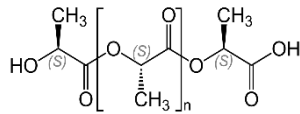
- 1) **Eigenschaften der Beschichtungsmaterialien / Polymere**
- 2) **Auftragsverfahren**
- 3) **Verpackungskonzepte → Schichtaufbauten**

Projekt BioPack: Entwicklung eines Formulierungsverfahrens

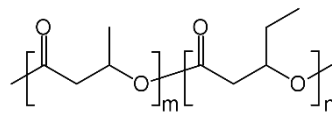
Test verschiedener polymerer Grundmaterialien und Formulierungs-/Dispergierungstechniken

(Bio-)Polymere:

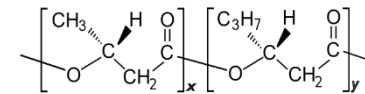
Polymilchsäure
PLA



Poly-(hydroxybutyrat-co-hydroxyvalerat)
PHBV

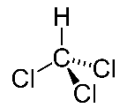


Poly-(hydroxybutyrat-co-hydroxyhexanoat)
PHBH / P(HB-HH)_x

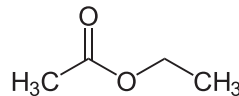


Lösungsmittel/Tensid:

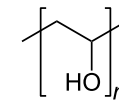
Chloroform + Wasser



Ethylacetat + Wasser



Polyvinylalkohol (PVA)



Techniken zur Herstellung der Polymerpartikel-Dispersion (Formulierungs-/Dispergierungstechniken):

Ultraschall

Hochdruck-Homogenisator

Ultra-Turrax®

Eigenschaften eingesetzter Polymere zur Dispersionsherstellung

| Polymer | Bezeichnung | Molekulargewicht M_w [g/mol] | Glasübergang T_g [°C] | Schmelzpunkt T_m [°C] | Kristallinität [%] | Filmbildung [°C] |
|------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------|---------------------|
| PLA | Luminy LX 975 Luminy LX 930 | 180.000 160.000 | 60 | 130*** | 0 | 90 |
| PHBV | PHI 003 | 300.000 | 0 | 165 | 86* | 170 |
| PHBH | X331N | 190.000 | 0 | 135 / 150 | 40** | 160 |
| P(HB-HH _x) | - | 185.000 | 0 | 63 / 105 | 15** | 90 |

* ΔH_{ref} (PHBV) = 109 J/g, ** ΔH_{ref} (PHBH) = 146 J/g, ***Fließpunkt

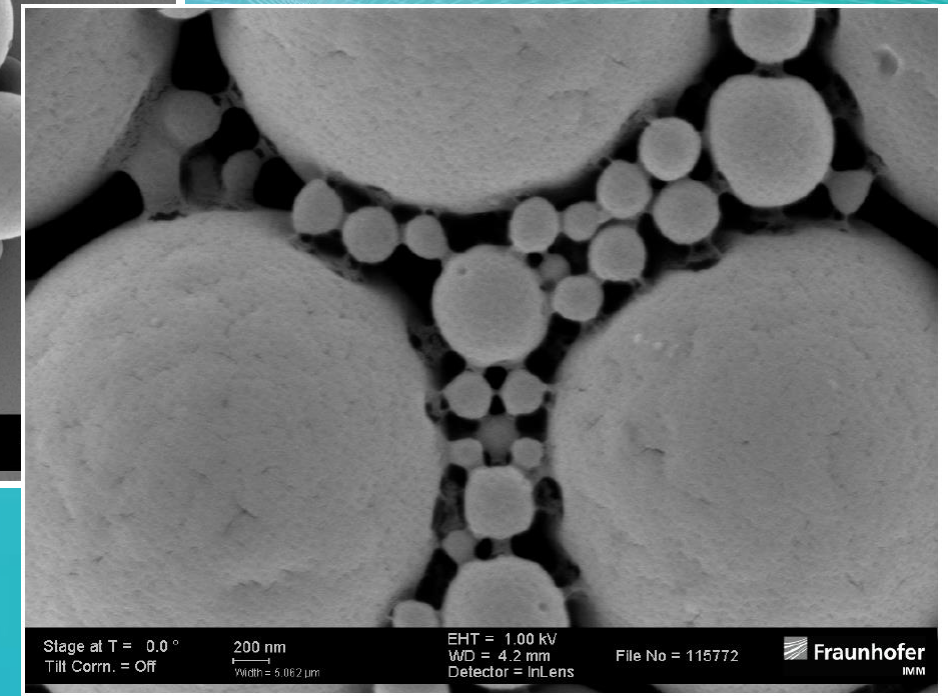
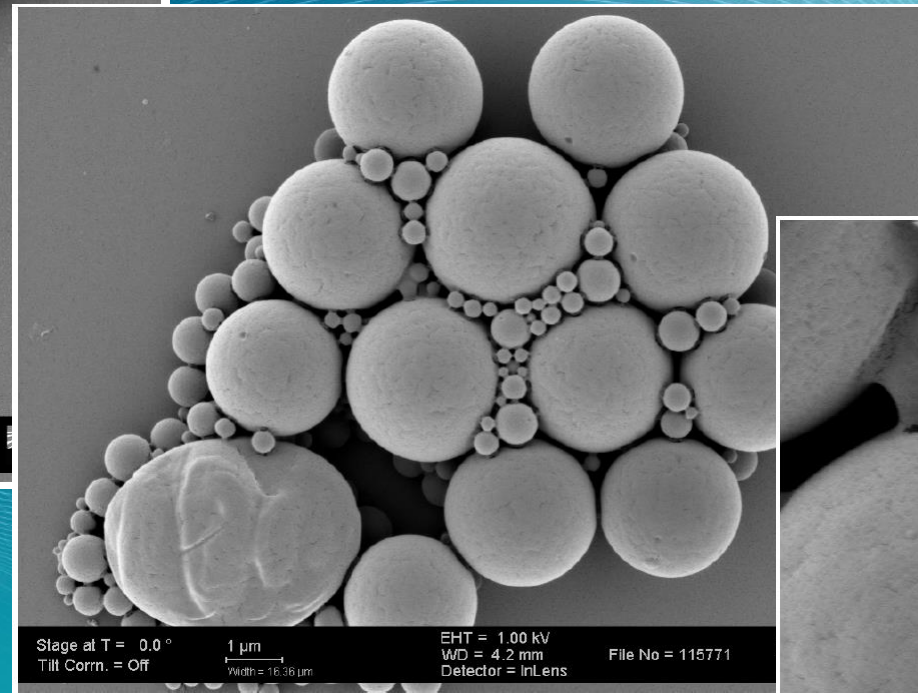
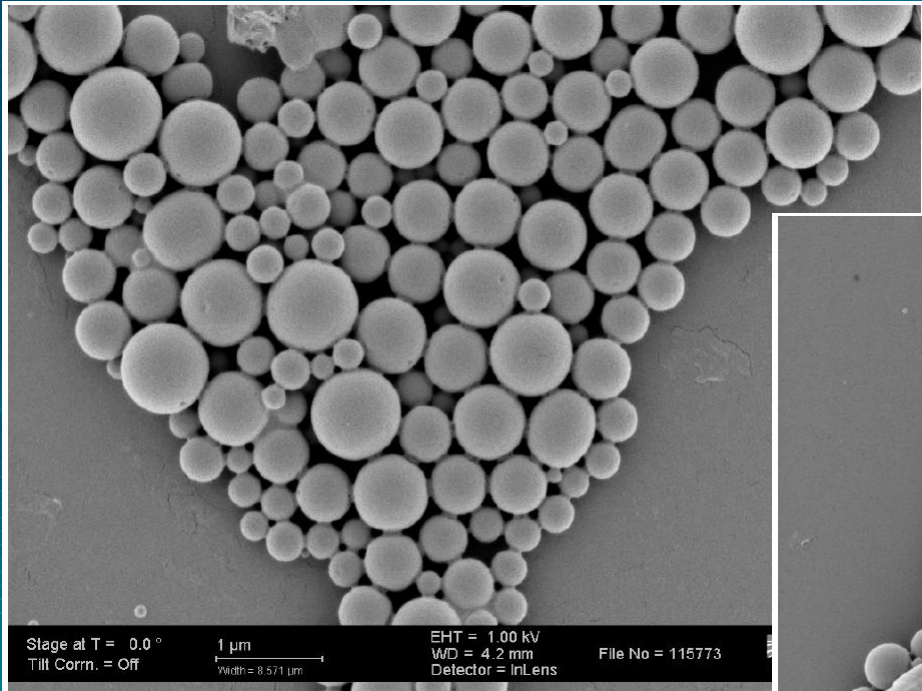
Eigenschaften eingesetzter Biopolymer-Dispersionen

Übersicht verschiedener Polymerpartikel-Dispersionen:

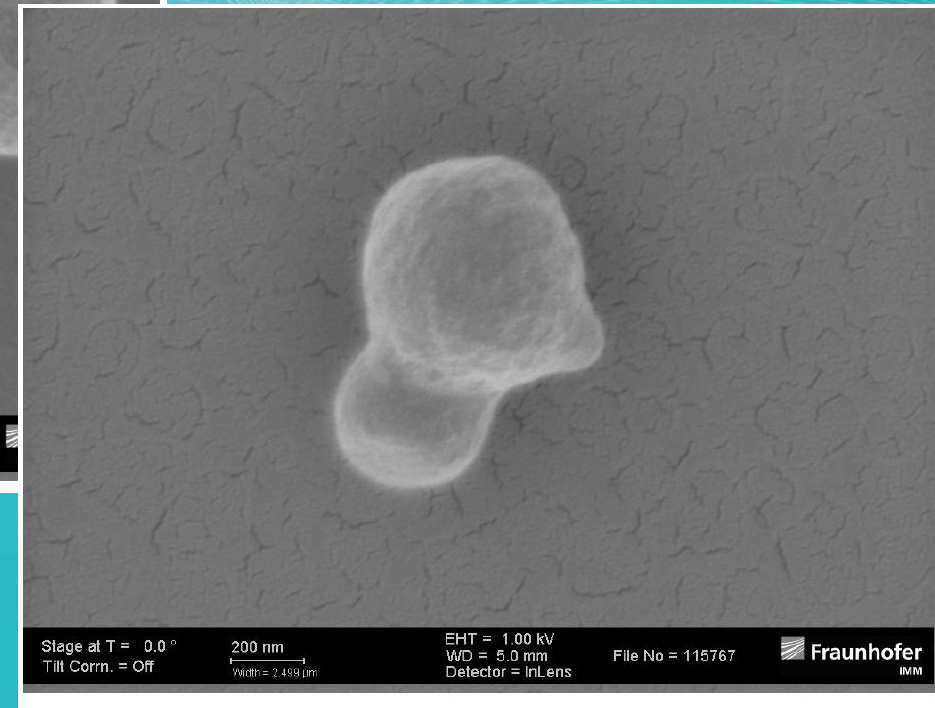
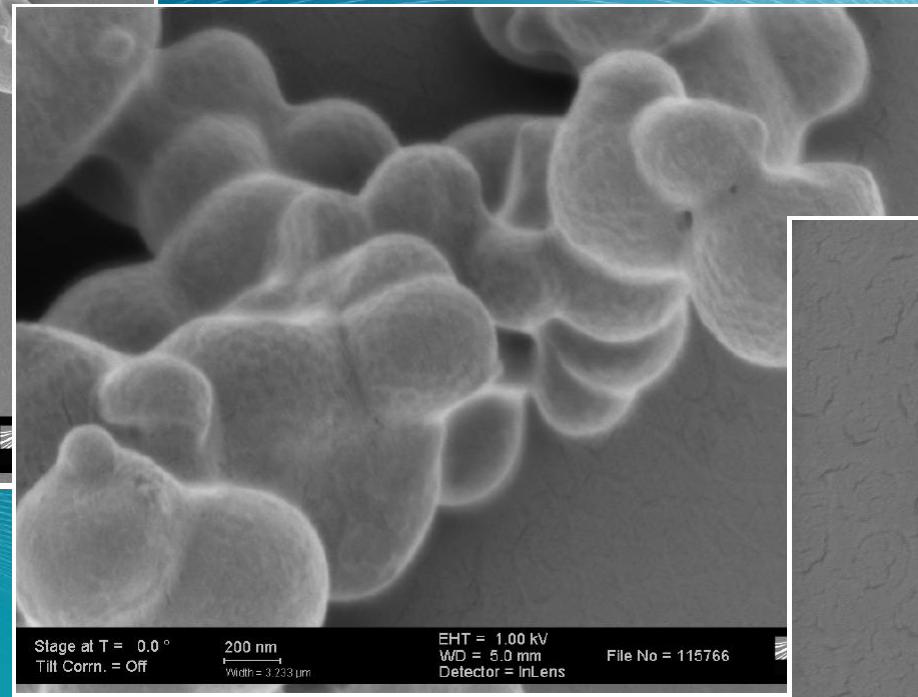
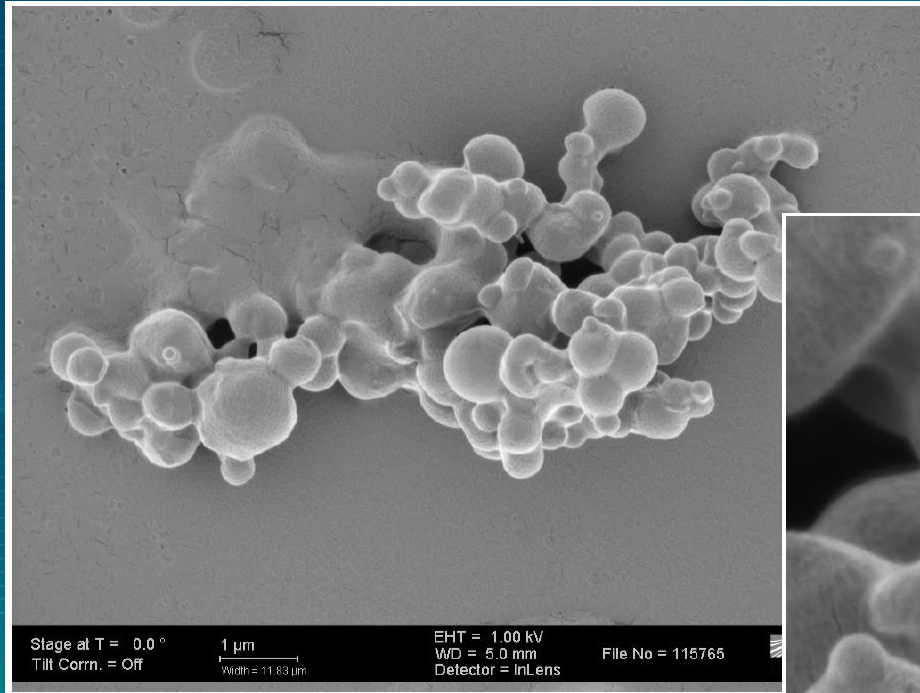
| Material | Lieferung | Dispergierung | Feststoffgehalt | Partikelgröße | REM |
|--------------------|-----------|---------------|-----------------|---------------|-----|
| | | | / Gew.-% | (DLS) / nm | |
| PLA | 2022-08 | Ultraschall | 13,6 | 311 | ✓ |
| PHBV | 2022-08 | Hochdruckhom. | 16,9 | 1097 | ✓ |
| PHB(HH)x | 2022-12 | Ultraschall | 3,1 | 365 | ✓ |
| PHBH | 2023-02 | Ultraschall | 12,5 | 649 | ✓ |
| PHBH/PLA (1:1) | 2023-02 | Ultraschall | 12,5 | 634 | ✓ |
| PHBH/PLA (3:1) | 2023-02 | Ultraschall | 12,5 | 536 | ✓ |
| PHBH/PLA (1:3) | 2023-02 | Ultraschall | 12,5 | 579 | ✓ |
| PHB(HH)x | 2023-06 | Ultraschall | 17,0 | 457 | ✓ |
| PHB(HH)x/PLA (2:1) | 2023-06 | Ultraschall | 14,0 | 602 | ✓ |
| PLA+PVOH | 2024-01 | Ultraschall | 21,7 | 688 | ✓ |
| PLA | 2024-01 | Ultraschall | 45,0 | 542 | ✓ |



Rasterelektronenmikroskopie: PLA

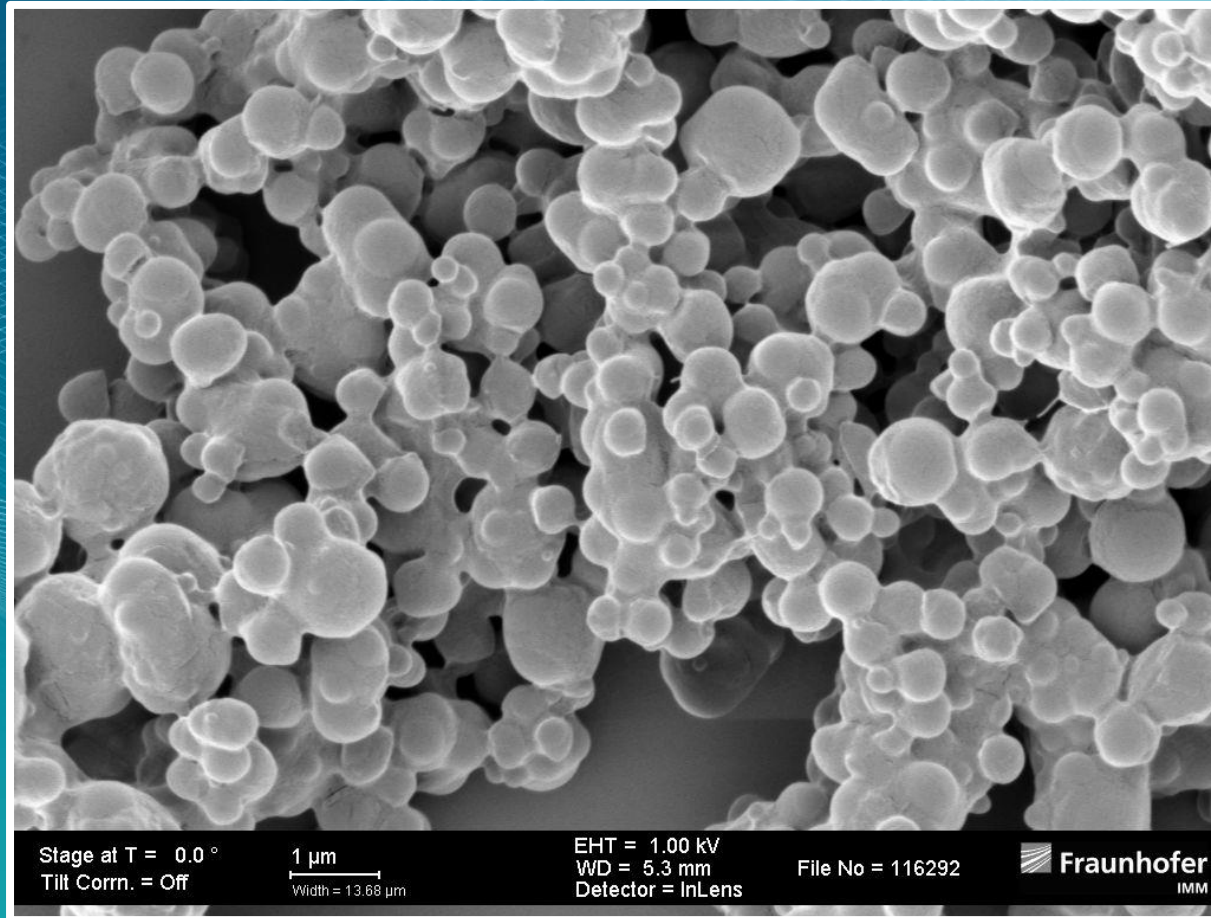


Rasterelektronenmikroskopie: P(HB-HH_x)



Rasterelektronenmikroskopie:

P(HB-HH_x)/PLA 2:1 (2023-06 → 14 Gew.-%, 579 nm)



Eigenschaften eingesetzter Biopolymer-Dispersionen

Übersicht verschiedener Polymerpartikel-Dispersionen:

| Material | Lieferung | Dispergierung | Feststoffgehalt | Partikelgröße | REM |
|--------------------|-----------|---------------|-----------------|---------------|-----|
| | | | / Gew.-% | (DLS) / nm | |
| PLA | 2022-08 | Ultraschall | 13,6 | 311 | ✓ |
| PHBV | 2022-08 | Hochdruckhom. | 16,9 | 1097 | ✓ |
| PHB(HH)x | 2022-12 | Ultraschall | 3,1 | 365 | ✓ |
| PHBH | 2023-02 | Ultraschall | 12,5 | 649 | ✓ |
| PHBH/PLA (1:1) | 2023-02 | Ultraschall | 12,5 | 634 | ✓ |
| PHBH/PLA (3:1) | 2023-02 | Ultraschall | 12,5 | 536 | ✓ |
| PHBH/PLA (1:3) | 2023-02 | Ultraschall | 12,5 | 579 | ✓ |
| PHB(HH)x | 2023-06 | Ultraschall | 17,0 | 457 | ✓ |
| PHB(HH)x/PLA (2:1) | 2023-06 | Ultraschall | 14,0 | 602 | ✓ |
| PLA+PVOH | 2024-01 | Ultraschall | 21,7 | 688 | ✓ |
| PLA | 2024-01 | Ultraschall | 45,0 | 542 | ✓ |

Grundsätzliche Herausforderungen:

- Hochskalierung des Formulierungsverfahrens zur Herstellung der Polymerpartikel-Dispersion
- Aufkonzentrierung der Rohdispersion



Projekt BioPack: Papiervorbehandlung

Hohe Saugfähigkeit des Cellulose-basierten Trägermaterials PPK (Papier, Pappe, Karton):

→ Entwicklung eines mehrschichtigen Lacksystems notwendig, um volle Performance der Barriere zu erreichen (Polymerpartikel-Dispersionen alleine nicht ausreichend und nicht wirtschaftlich)

Zur Erfüllung der Nachhaltigkeitsziele des Projekts Verwendung von biobasierten Komponenten:

- Schellack-Lösungen (ursprünglich zur Testung der Applikationstechnik zu Projektbeginn, potenziell auch als Komponente der Deckschicht)



Eigenschaften eingesetzter Dispersionen/Lösungen zur Papiervorbehandlung

| Polymer | Bezeichnung | Molekulargewicht M_w [g/mol] | Vorbarriere- wirkung | Farbe/Geruch | Produktart | Filmbildung; Oberfläche |
|---------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|---|------------|--|
| Stärke (Polysaccharid) | Skalax | n.a. | OTR 20 - 40 | weiss/neutral | Lösung | Filmbildung gut; glatte, glänzende Oberfläche |
| PVOH | HPX 30 PVOH- MT-NP-L | 30.000 | OTR 2 - 30 | weiss/neutral | Lösung | Filmbildung sehr gut; glatte, glänzende Oberfläche |
| Chitosan | Sperrgrund | n.a. | OTR 13 – 30 (auf PET) | weiss/neutral | Lösung | Filmbildung gut; glatte, glänzende Oberfläche |
| Schellack | - | n.a. | WVTR 25 - 70 | gelblich bis bräunlich/ lackartig | Lösung | Filmbildung sehr gut; glatte, glänzende Oberfläche |

Projekt BioPack: Papiervorbehandlung

Hohe Saugfähigkeit des Cellulose-basierten Trägermaterials PPK (Papier, Pappe, Karton):

→ Entwicklung eines mehrschichtigen Lacksystems notwendig, um volle Performance der Barriere zu erreichen (Polymerpartikel-Dispersionen alleine nicht ausreichend und nicht wirtschaftlich)

Zur Erfüllung der Nachhaltigkeitsziele des Projekts Verwendung von biobasierten Komponenten:

- Schellack-Lösungen (ursprünglich zur Testung der Applikationstechnik zu Projektbeginn, potenziell auch als Komponente der Deckschicht)

Grundsätzliche Herausforderungen:

- Lagerfähigkeit der Schellack-Lösungen
→ Einsatz von Konservierungsstoffen
- Volatilität des Weltmarkts
→ Erschließen von neuen Bezugsquellen notwendig
→ Prüfung, ob geringere Qualität auch ausreichend



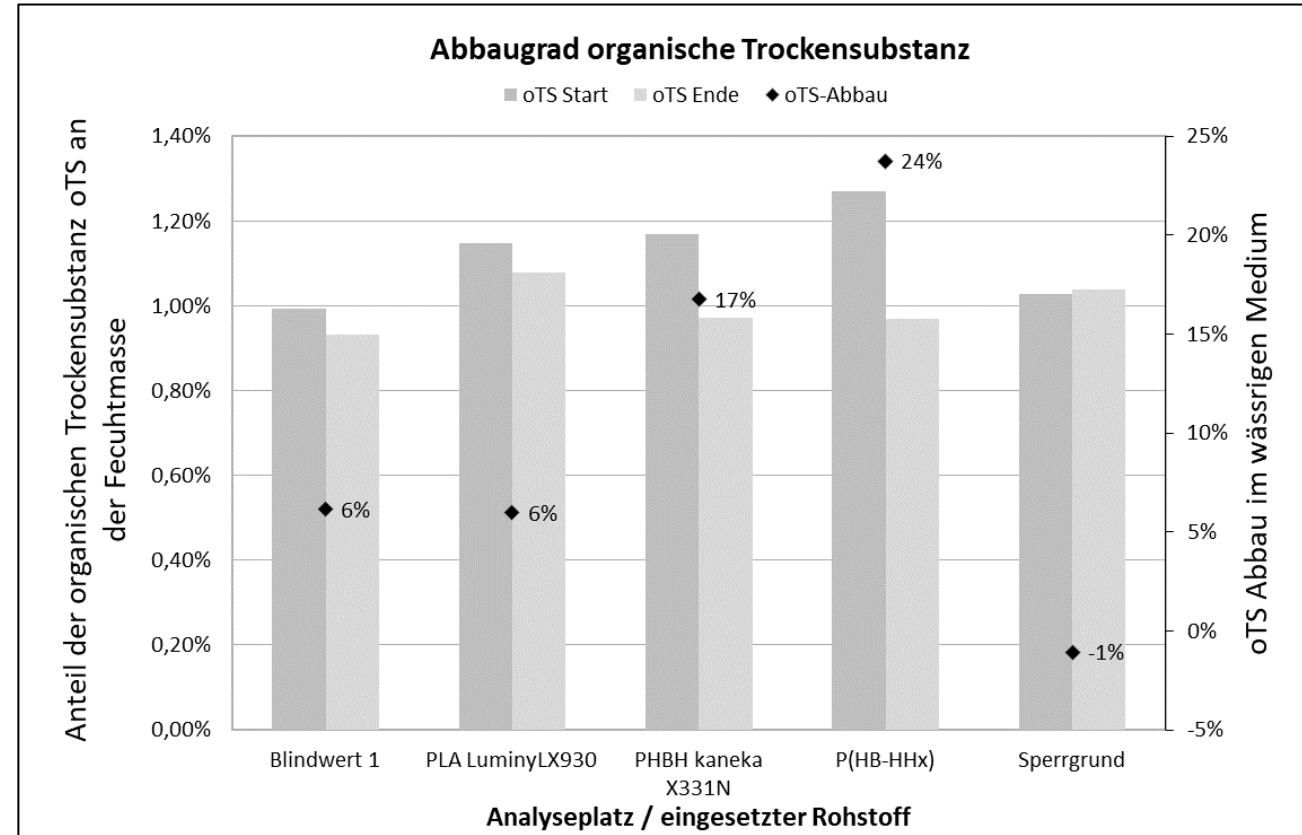
Projekt BioPack: Testung der Bioabbaubarkeit

Versuchsaufbau:

- Adaption der Mikroorganismen erfolgt
- Abbauprobieren mit Reinmaterialien erfolgreich (Polymere, Papier, Träger) → Unterschiede im Abbauverhalten klar erkennbar

Grundsätzliche Herausforderungen:

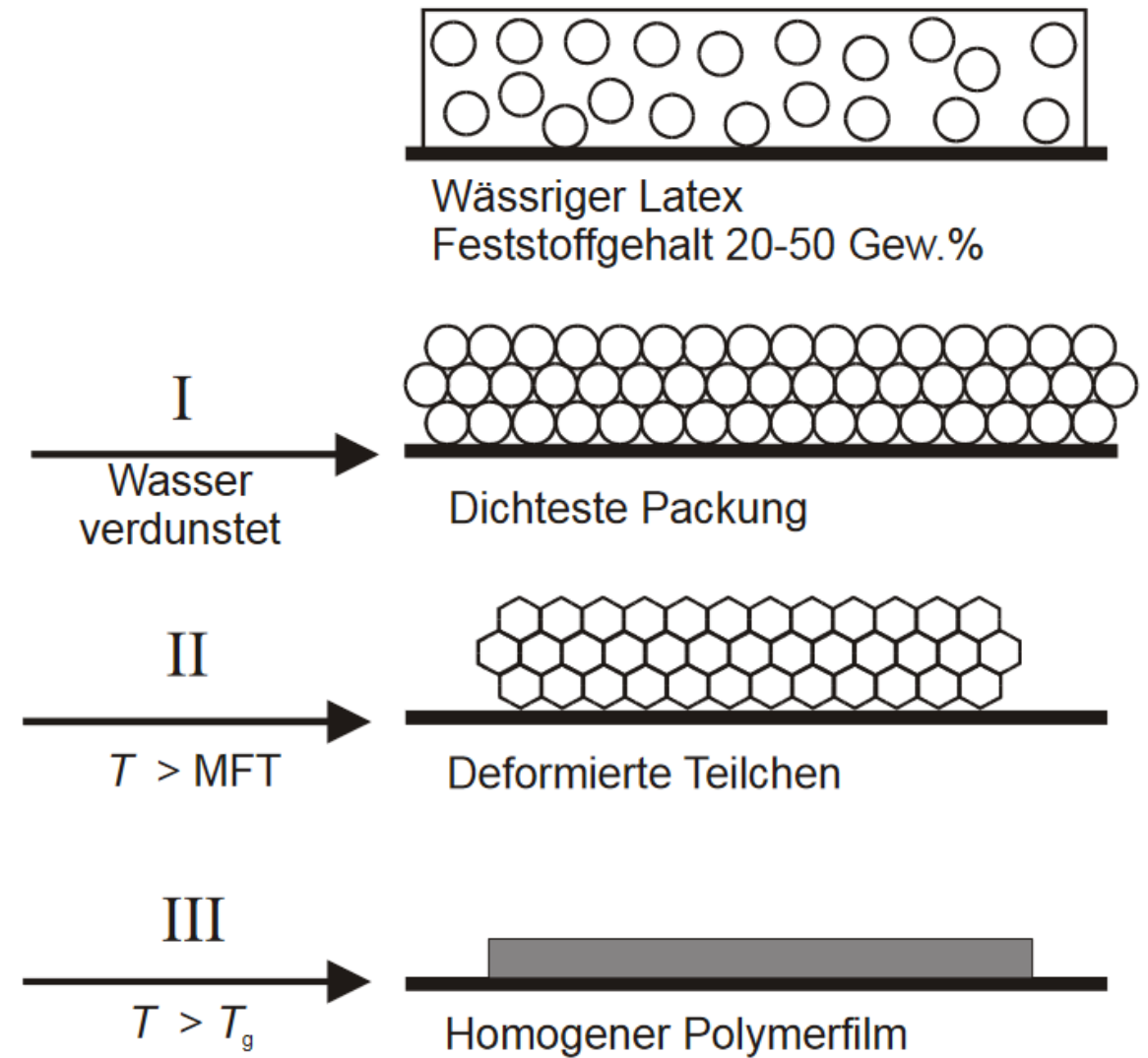
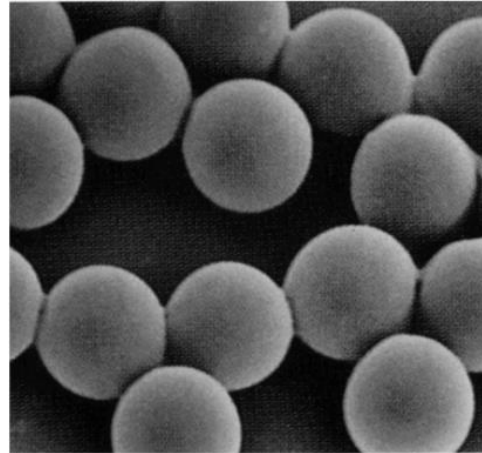
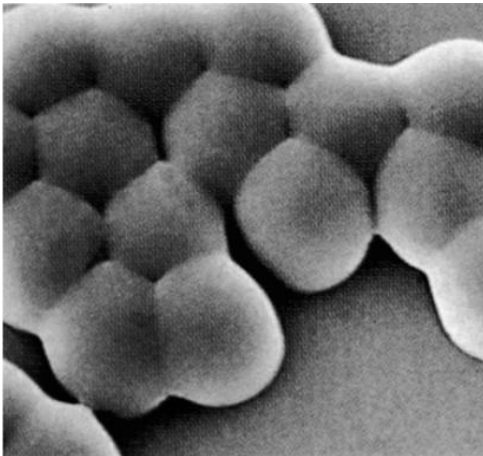
- Zerkleinerungsgrad
- Gasprobenahme
- Reproduzierbarkeit



Herausforderungen an alternative Verpackungslösungen mit Papier als Basismaterial:

- 1) Eigenschaften der Beschichtungsmaterialien / Polymere
- 2) Auftragsverfahren
- 3) Verpackungskonzepte → Schichtaufbauten

Filmbildung von Polymerdispersionen



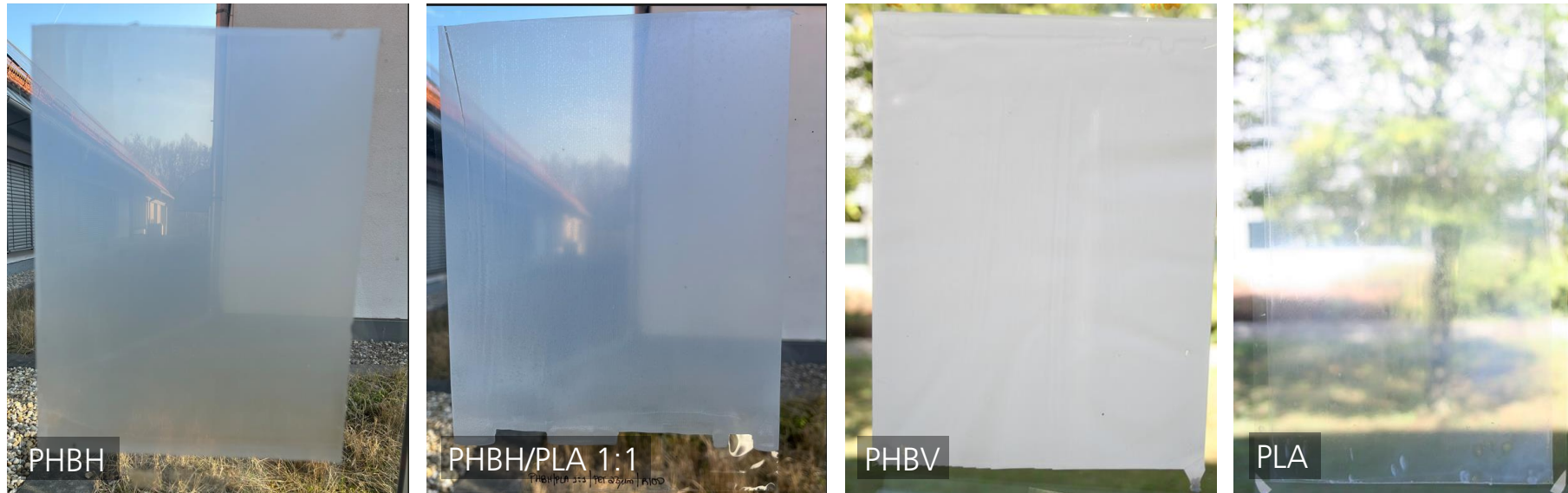
R. Müller-Mall , Polymerdispersionen - Verbinden, Schützen, Veredeln in Kolloide - Vorstoß in die Nanowelt, Broschüre der BASF AG (Eds.), Ludwigshafen (1993)

M.A. Winnik , The Formation and Properties of Latex Films in Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, P.A. Lovell und M.S. El-Aasser (Eds.), Wiley, New York, S. 467 (1997)

Filmbildung (Beispiele aus dem Projekt BioPack)

Bewertung der Qualität der gebildeten Filme

Erste Bewertung durch Prüfung des makroskopischen Erscheinungsbilds:



Weitere Bewertung:

- Prüfung von Oberflächen und Querschnitten (Mikrotomschnitt) im optischen Mikroskop (Durchlicht, Auflicht)
- Quantitative Bestimmung der Filmdicke
- Bestimmung der Permeationseigenschaften

Eigenschaften eingesetzter Polymere zur Dispersionsherstellung

→ Meilenstein M1: „Eingrenzung auf vielversprechende Polymere“

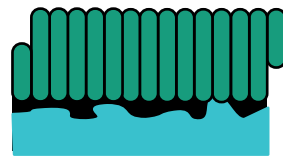
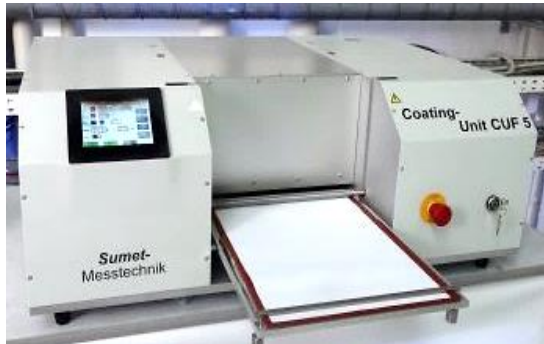
| Polymer | Bezeichnung | Molekulargewicht M_w [g/mol] | Glasübergang T_g [°C] | Schmelzpunkt T_m [°C] | Kristallinität [%] | Filmbildung [°C] |
|------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------|---------------------|
| PLA | Luminy LX 975 Luminy LX 930 | 180.000 | 60 | 130 ^{***} | 0 | 90 |
| PHBV | PHI 003 | 300.000 | 0 | 165 | 86 [*] | 170 |
| PHBH | X331N | 190.000 | 0 | 135 / 150 | 40 ^{**} | 160 |
| P(HB-HH _x) | - | 185.000 | 0 | 63 / 105 | 15 ^{**} | 90 |

* ΔH_{ref} (PHBV) = 109 J/g, ** ΔH_{ref} (PHBH) = 146 J/g, ***Fließpunkt

Projekt BioPack: Beschichtungsverfahren am Fraunhofer IVV

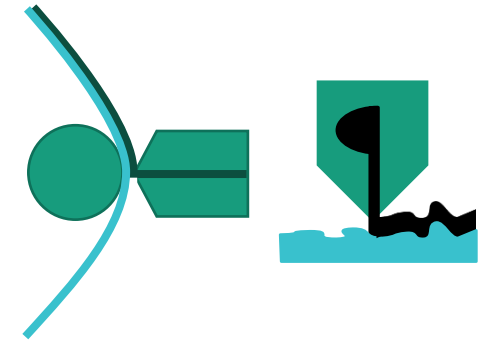
Labor- bis Pilotmaßstab

Handbeschichtung (Rakelauftrag):



- Einfluss auf Beschichtungsgüte und Barriere-Performance (Rauheit des Substrats, Pinholes/Cracks in Beschichtung)
- Vorbeschichtungen auf gestrichenem Papiersubstrat vorteilhaft

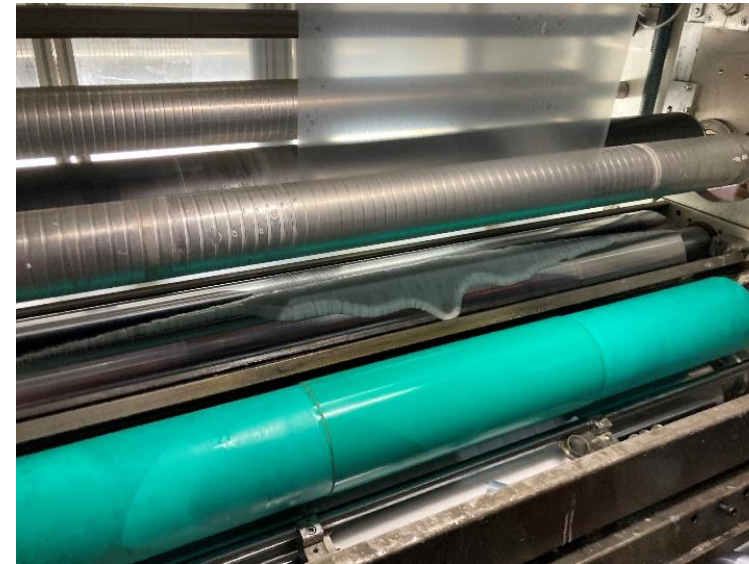
Rolle-zu-Rolle Beschichtung (slot die, bead mode):



Projekt BioPack: Beschichtungsverfahren bei HPX Polymers GmbH

Pilot- bis Produktionsmaßstab

Rolle-zu-Rolle Beschichtung mit Rasterwalze bzw. Glattwalze:

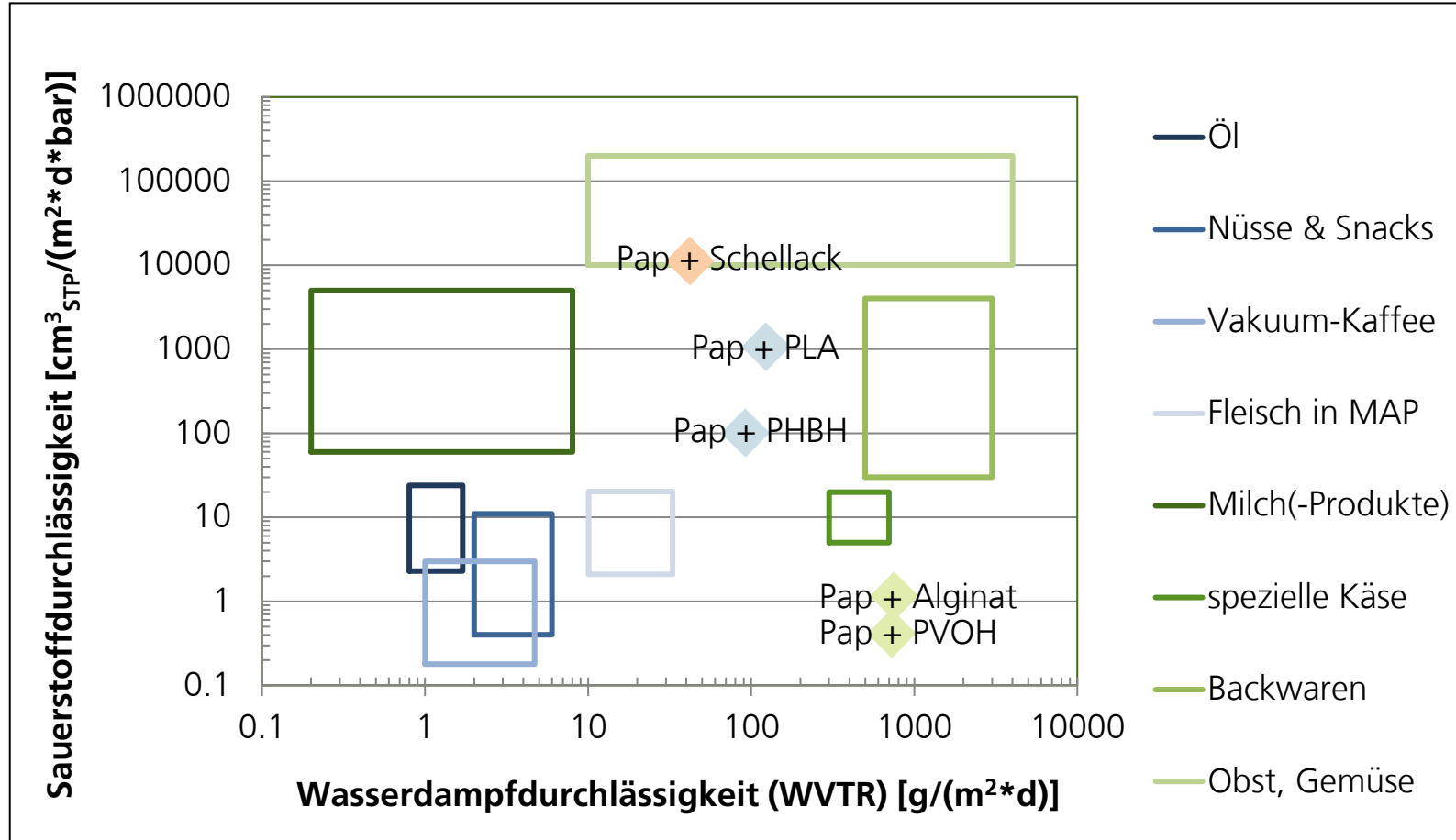


- Einfluss auf Beschichtungsgüte und Barriere-Performance (Rauheit des Substrats, Pinholes/Cracks in Beschichtung)
- Vorbeschichtungen auf gestrichenem Papiersubstrat

Herausforderungen an alternative Verpackungslösungen mit Papier als Basismaterial:

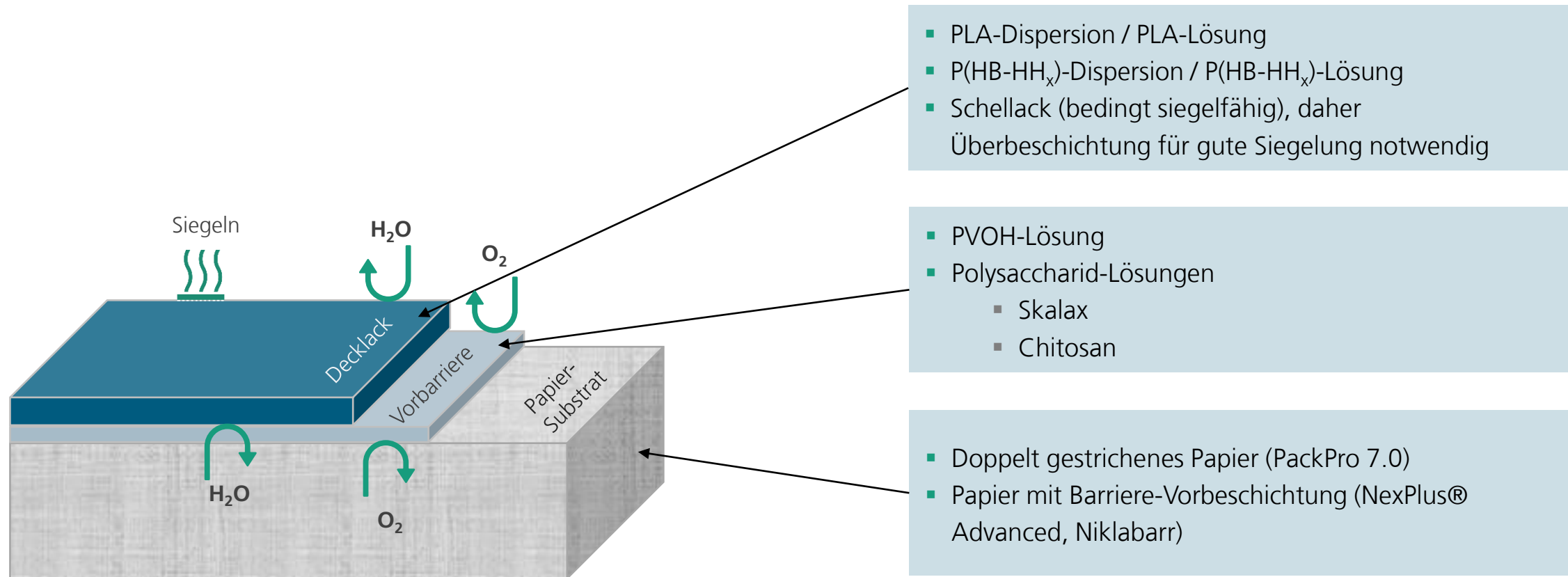
- 1) Eigenschaften der Beschichtungsmaterialien / Polymere
- 2) Auftragsverfahren
- 3) Verpackungskonzepte → Schichtaufbauten

Barriere- und Siegeleigenschaften - allgemeine Anforderungen



Projekt BioPack: Produktangepasste Schichtarchitektur

(Konzept)



Schichtarchitektur für gut siegelfähige Barriereverpackungen

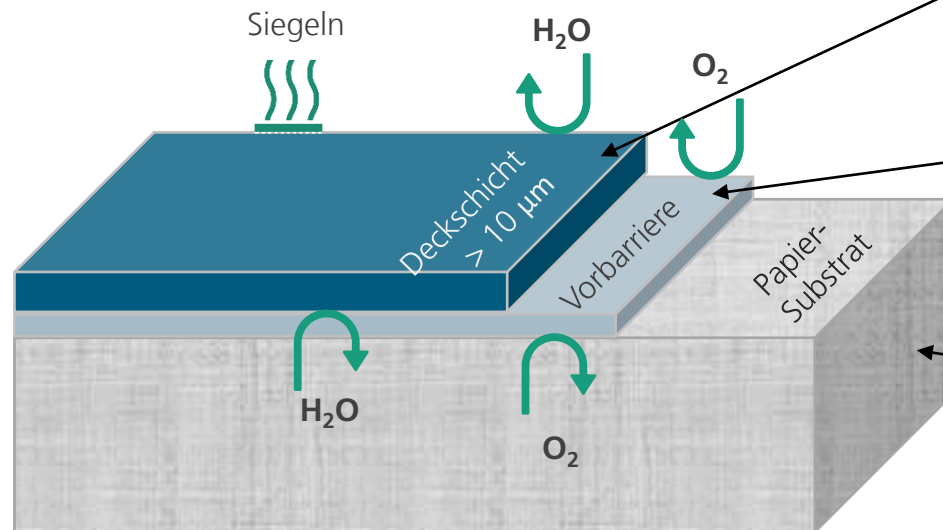
(Beispiel)

Barrierelaminat für kleine bis mittlere Produktmengen (inkl. Portionsverpackungen)

-> für trockene und/oder fettige, empfindliche Lebensmittel - z. B. Tee, Nüsse, Snacks

- Variante A: OTR = 10 - 30, WVTR = 10 - 30
- Variante B: OTR = 3 - 5, WVTR = 3 - 5

- PHA-Dispersion / PHA-Lösung oder PVOH-Lösung
- Biofolienkaschierung oder Extrusionsbeschichtung



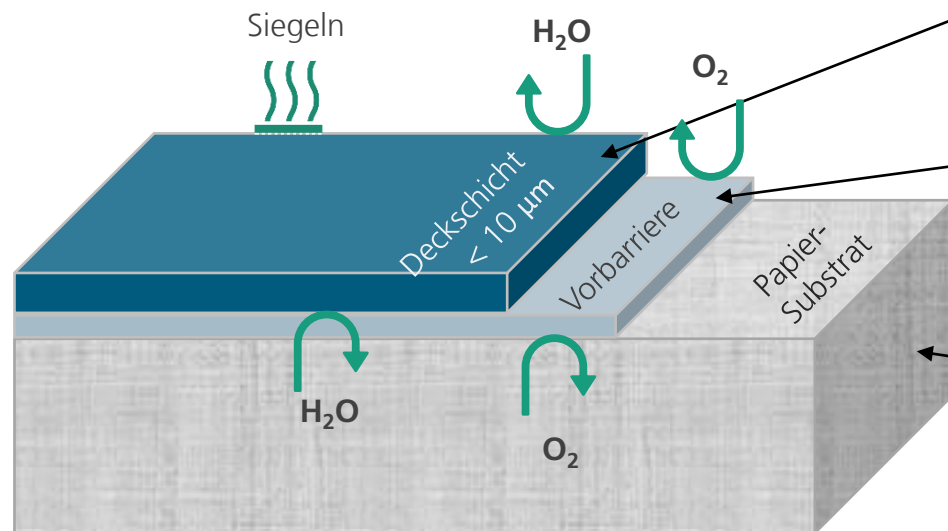
- PVOH-Lösung

- Variante A: Doppelt gestrichenes Papier (PackPro 7.0)
- Variante B: Papier mit Barriere-Vorbeschichtung (Niklabarr)

Schichtarchitektur für einfache, optional siegelfähige Barriereverpackungen (Beispiel)

Barrierelaminat für leichte Siegelung oder Einwickler
-> trockene, fettende Lebensmittel - z. B. Gebäck

- Variante A: OTR = 30 - 50, WVTR = 100 - 1000
- Variante B: OTR = 10 - 30, WVTR = 30 - 50



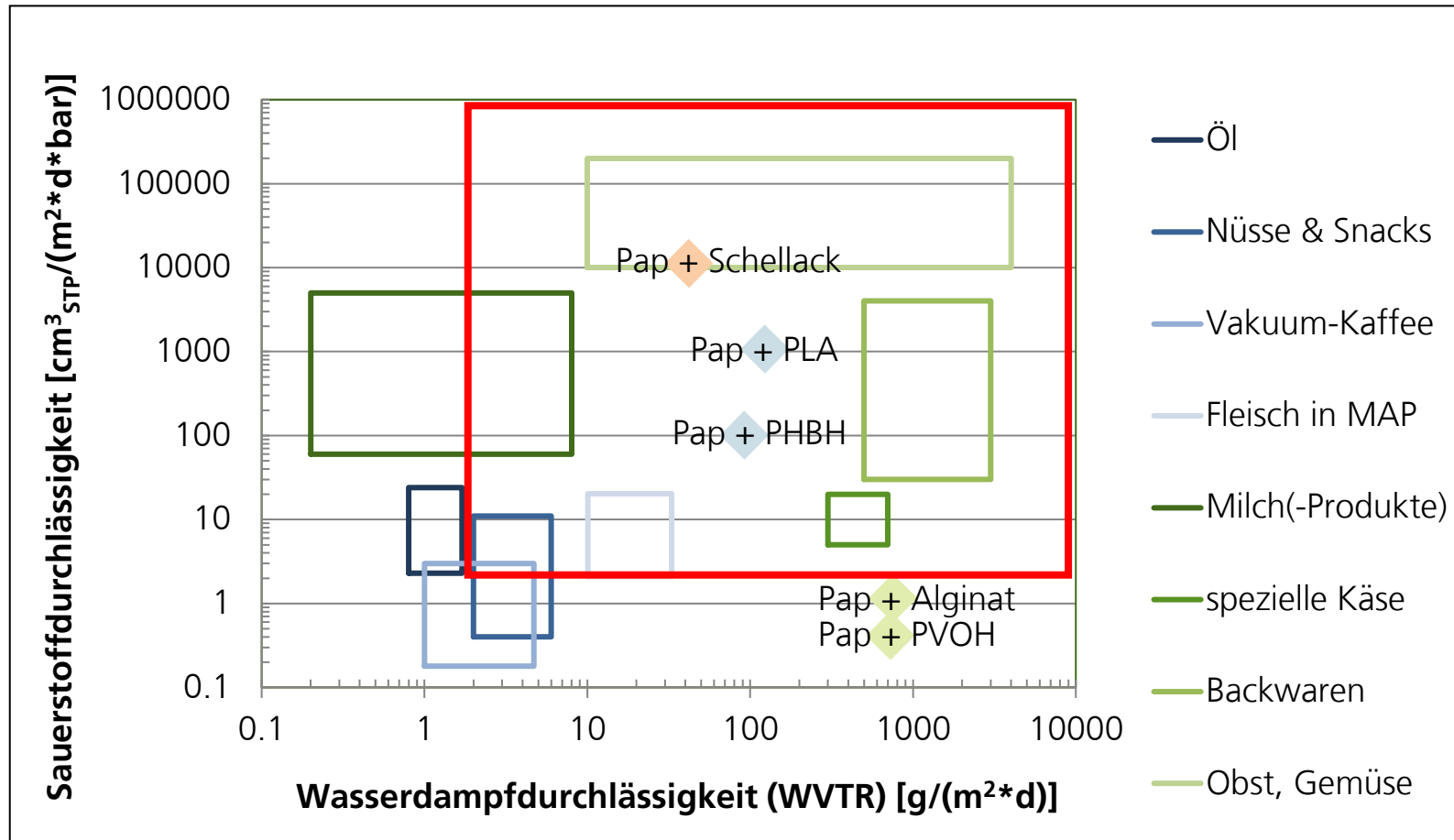
- P(HB-HH_x)-Dispersion / P(HB-HH_x)-Lösung
- PVOH
- > Deckschicht optional – nur für gesiegelte Varianten

- PVOH-Lösung oder Skalax

- Variante A: Doppelt gestrichenes Papier (PackPro 7.0)
- Variante B: Papier mit Barriere-Vorbeschichtung (Niklabarr)

Projekt BioPack: Produktangepasste Schichtarchitektur

(Konzept)



Realisierbare Barrierewerte des Verpackungskonzepts, das im Rahmen des Projekts BioPack erarbeitet wurde

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Christoph Bantz

Fraunhofer-Institut für Mikrotechnik und
Mikrosysteme IMM
Bereich Chemie, Gruppe Micro- and Nanoparticle Engineering

Carl-Zeiss-Straße 18-20
55129 Mainz, Germany
Tel.: +49 (0) 6131 990 245

christoph.bantz@imm.fraunhofer.de
www.imm.fraunhofer.de

Dr. Dr. Uwe Bölz

HPX Polymers GmbH

Ziegeleistraße 1
82327 Tutzing, Germany
Tel.: +49 (0) 8158 9075 400

info@hpx-polymers.de
www.hpx-polymers.de

Dr. Kerstin Müller

Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und
Verpackung IVV
Bereich Materials Development, Gruppe Bio-Based Materials

Giggenhauser Straße 35
85354 Freising, Germany
Tel.: +49 (0) 8161 491 200

kerstin.mueller@ivv.fraunhofer.de
www.ivv.fraunhofer.de

Dr. Sebastian Brück

NATURHAUS Naturfarben GmbH

Eichenstraße 8
83083 Riedering, Germany
Tel.: +49 (0) 8036 300 50

sebastian.brueck@naturhaus.net
www.naturhaus.net

Dr. Katharina Haupenthal

Pilot Pflanzenöltechnologie Magdeburg (PPM) e.V.

Berliner Chaussee 66
39114 Magdeburg, Germany
Tel.: +49 (0) 391 8189 166

haupenthal@ppm-magdeburg.de
www.ppm-magdeburg.de