



Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Förderschwerpunkt „Bindemittel und Klebstoffe“ (2015-2019)
im BMEL-Förderprogramm „Nachwachsende Rohstoffe“

BioPSA: Haftschmelzklebstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe

Laufzeit: 01.02.2016 bis 31.01.2018

Teilvorhaben 1: Herstellung und Testung der Klebstoffe, FKZ 22026814

Ausführende Stelle: Jowat SE

Projektleiter: Dr. Hartmut Henneken

Kontakt: hartmut.henneken@jowat.de

Teilvorhaben 2: Weiterentwicklung eines PLA-basierten Basispolymers
und Anpassung der entwickelten Grundformulierungen
von Haftklebstoffen, FKZ 22004015

Ausführende Stelle: Logo tape Gesellschaft für Selbstklebebänder mbH & Co. KG

Projektleiter: Udo Dominikat

Kontakt: Ulrich.Wesselmann@logotape.de (Dr. Ulrich Wesselmann)

Teilvorhaben 3: Anwendungsuntersuchungen, FKZ 22004115

Ausführende Stelle: Henkel AG & Co. KGaA

Projektleiter: Dr. Eckhard Pürkner

Kontakt: Benjamin.Brammertz@henkel.com (Benjamin Brammertz)

Teilvorhaben 4: Rückgratpolymere, FKZ

Ausführende Stelle: Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik

Projektleiter: Dr. Inna Bretz

Kontakt: inna.bretz@umsicht.fraunhofer.de

Teilvorhaben 5: Formulierung und Optimierung von Klebstoffsystemen,
FKZ 22004315

Ausführende Stelle: Westfälische Hochschule Gelsenkirchen, Bocholt,
Recklinghausen, Fachbereich Wirtschaftsingenieurwesen in
Recklinghausen

Projektleiter: Prof. Dr. Klaus-Uwe Koch

Kontakt: klaus-uwe.koch@w-hs.de

Abschlussbericht: <https://www.fnr.de/index.php?id=11150&fkz=22026814>

Projektbeschreibung

Das Verbundvorhaben BioPSA wurde in Zusammenarbeit der beteiligten Industriepartner Jowat SE, Logo tape Gesellschaft für Selbstklebebänder mbH & Co. KG und Henkel AG & Co. KGaA mit den Forschungsstellen Westfälische Hochschule Gelsenkirchen/Bocholt/Recklinghausen, Fachbereich Wirtschaftsingenieurwesen und dem Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT (Fraunhofer UMSICHT) durchgeführt.

Als Folgeprojekt des Verbundvorhabens "Entwicklung eines auf Basis von Poly-L-Milchsäure hergestellten Haftklebstoffes" (FKZ: 22015408) sollte die Entwicklung der Grundformulierung von Haftklebstoffen auf Basis nachwachsender Rohstoffe fortgeführt werden. Die Anpassung der Basispolymere und der darauf basierenden Klebstoffe an die ausgewählten Anwendungsbereiche des Klebebands (Tape) und der Etikettierung (Labelling) sowie und die Umsetzbarkeit im Hinblick auf eine großtechnische Herstellung waren Bestandteile des Projektplans.

Projektergebnisse

Teilvorhaben 1 (Jowat SE, FKZ: 22026814)

Ziel des Teilvorhabens war die Herstellung und Prüfung der Klebstoffe auf PLA-Basis für die Anwendungsbereiche Labelling- und Tape-Klebstoffe. Dies beinhaltet eine Charakterisierung und Eignungsprüfung der PLA-Muster, die als wesentlicher Bestandteil der biobasierten Formulierung eingebracht werden sollten. Mit Hilfe diverser analytischer Methoden (DMA, TGA, DSC) und labortechnischen Methoden (Verträglichkeitsprüfungen mit gängigen Rohstoffen, Fingertack, Beurteilung der Kohäsion, Elastizität usw.) wurde eine Vorauswahl der hergestellten PLA-Muster getroffen, die dann in einer Klebstoffformulierung eingesetzt werden sollten. Mit branchenspezifischen Methoden (Scherfestigkeit, Loop tack, Schälfestigkeit, SAFT-Test, usw.) wurden die neuen Klebstoffformulierungen geprüft und mit bereits etablierten Klebstoffsystemen verglichen. Eigenschaften wie Wärmestand, Klebkraft und Stabilität sollten mit Sicht auf das Vorprojekt maßgeblich verbessert werden. Zuzüglich dessen sollte ein Scale-Up ausgesuchter Klebstoffformulierungen im Technikumsmaßstab gefertigt werden.

Alle erhaltenen PLA-Muster wurden seitens der Jowat SE auf ihre Eignung als Rohstoff in einer Klebstoffformulierung untersucht. Eine Verträglichkeitsprüfung (Transparenzprüfung) aller erhaltenen PLA-Muster zeigte, dass diese Typen nur mit wenigen gängigen Rohstoffen der Klebstoffformulierung verträglich sind. Dabei zeigte sich das Labormuster PEU-Polyol-004 durch seine elastisch-kohäsiven Eigenschaften sehr vielversprechend. Der mit dem Muster PEU-Polyol-004 entwickelte Labelling-Klebstoff „Bio25“ wies zunächst in Punkten Klebrigkeit, Elastizität und Wärmestand große Ähnlichkeit zum Referenzklebstoff auf. Aufgrund einer mangelnden Viskositätsstabilität bei thermischer Belastung wurde durch Additivierung versucht, die Formulierung zu stabilisieren. Demnach ist eine signifikante, jedoch noch nicht ausreichende Verbesserung der Viskositätsstabilität mit einem Phosphitstabilisator zu erzielen. Die Labelling-HM-Rezeptur „Bio45“ verbindet mit dem Einsatz von zwei unterschiedlichen PLA-Typen elastifizierende und klebrigmachende Eigenschaften und verbessert die Rezeptur maßgeblich. Leider zeigte das zum Laborprodukt PEU-Polyol-004 entsprechende Scale-Up-Muster PEU-POL-2-SC aufgrund eines thermisch induzierten Polymerabbaus bei der Herstellung deutlich schlechtere Eigenschaften. Die erreichte Performance der Formulierung „Bio45“ konnte somit mit dem Scale-Up-Muster nicht wiedergespiegelt werden. Weitere Versuche mit den Scale-Up-Mustern wurden dann unter Einsatz eines weiteren TPU als Backbone-Unterstützung durchgeführt und zeigten generell interessante klebtechnische Eigenschaften. Jedoch wurde auch hier eine mangelnde thermische Stabilität nachgewiesen und die Klebstoffe sind daher nicht industriereif. Beim Upscaling der Klebstoffformulierungen wurde besonders auf eine temperaturschonende Herstellung geachtet. Das Produkt JuwenoL HM12 zeigt jedoch bei Temperaturbelastung ebenfalls einen starken Abfall der Viskosität und damit eine unzureichende Stabilität.

Für die Untersuchungen bei dem Projektpartner Logo tape wurde auch ein Tape-Hotmelt entwickelt und im Technikumsmaßstab hergestellt. Aufgrund dessen, dass für das Upscaling keine ausreichende Menge des verwendeten TPU 1 zur Verfügung stand, wurde die Formulierung JuwenoL HM12 mit einem TPU2 hergestellt. Leider konnte die Performance der Formulierung nicht an diejenige mit TPU1 anknüpfen, dennoch sind prinzipiell anwendungsgerechte Klebkraftwerte vorhanden. Aufgrund der fehlenden Performance bei den geprüften Scherfestigkeiten sind die klebtechnischen Eigenschaften für die ausgewählte Anwendung in ihrer Gesamtheit noch nicht ausreichend.

Teilvorhaben 2 (Logo tape, FKZ 22004015)

Gemäß den Anforderungsprofilen, die in AP 1 entwickelt wurden, wurden in kleintechnischen Produktionsanlagen bei Jowat und Henkel unterschiedliche Musterchargen abgemischter Haftklebstoffe hergestellt und auch getestet. Die Aufgaben von Logo tape sollten im Wesentlichen darin bestehen:

1. die Beschichtungsfähigkeit und Extrusionsfähigkeit der Klebstoff-Musterchargen zu beurteilen,
2. die Verarbeitbarkeit auf den verschiedenen Trägerfolien aus nachwachsenden Rohstoffen zu untersuchen,
3. die Kompostierbarkeit der gefertigten Klebebänder und Etiketten zu überprüfen und
4. die anwendungstechnische Eignung für bestimmte Anforderungen zu klären.

Dem Projektpartner Logo tape konnte für die Herstellung eigener Klebebänder im Berichtszeitraum seitens der Projektpartner keine ausreichenden Mengen an formuliertem PLA-Klebstoff bereitgestellt werden. Daher hat sich Logo tape intensiv mit der Optimierung des Substrats für ein auf Basis von Poly-L-Milchsäure hergestellten Klebebands beschäftigt und somit wesentliche Vorarbeiten geleistet. Diese Arbeiten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die Anforderungsprofile für Klebebänder aus Basis nachwachsender Rohstoffe unterscheiden sich grundsätzlich nicht von den Anforderungsprofilen konventioneller Klebebänder. Die spezifischen Eigenschaften biobasierter Polymere, wie z. B. die Wasseraufnahmefähigkeit, die Wärmeempfindlichkeit, die mechanischen Eigenschaften, als Beispiel seien hier die Höchstzugkraft, die Reißdehnung und der E-Modul genannt, passen nur bedingt in das Eigenschaftsprofil erdölbasierter Folien und lassen es nicht zu, dass diese Produkte analog zu etablierten Folien verarbeitet werden können. Es wurde eine Marktübersicht über biobasierte Folien erstellt und Muster wurden nach definierten Parametern geprüft sowie bewertet. Mit einigen ausgewählten Folien der Firmen Innovia und Taghleef liegen Basisfolien für die Herstellung von Klebebändern aus nachwachsenden Rohstoffen vor, deren Eigenschaften die Verwendung in Klebebändern in einem breiten Anwendungsgebiet zulassen. Als besonders geeignet kristallisierten sich die PLA-basierten Folien der Typen NTSS und NBSS des Herstellers Taghleef Industries heraus. In mehreren Versuchen wurde die Verarbeitung der im Vergleich zu ölbasierten Produkten empfindlichen biobasierten Folien so weit optimiert, dass eine stabile Produktion von Klebebändern mit diesen Folien möglich ist. Untersuchte und bewertete Punkte waren neben der Findung eines stabilen Produktionsfensters:

- Herstellung der Farbhafung
- Klebstoffhaftung
- Trennmittelauswahl
- Temperaturverhalten unter Wärmeeintrag (Einrollen, Schrumpfen)
- Wasserbeständigkeit
- Alterungsstabilität
- Temperaturlagerungen
- Manuelle und maschinelle Weiterverarbeitung der Klebebänder

In der Verarbeitung von Klebebändern auf Basis einer biologisch abbaubaren Folie konnten demnach wesentliche Fortschritte erzielt werden. Die Produktion von Klebebändern für den Einsatz als Kartonverschlussband oder als Kennzeichnungsband und Vormaterial für die Etikettenherstellung ist

stabil möglich. Es wurde eine neue Produktgruppe kreiert und im Markt eingeführt (Bio tape BT 1350). Der dazu eingesetzte Klebstoff wird derzeit noch aus fossilen Rohstoffen hergestellt. Eine weiterführende Vermarktung dieser Produktgruppe wird jedoch erst mit einem Klebstoff aus regenerativen Quellen gelingen.

Erste abgemischte Rezepturen innerhalb des Projektes konnten bei der Fa. Henkel positiv beschichtet werden und die Beschichtungsbesuche wurden aktiv begleitet. Ein marktreifer Klebstoff in Bezug auf die Anwendungsfelder bei Logo tape konnte noch nicht entwickelt werden. Die klebtechnischen Eigenschaften erfüllen noch nicht die gewünschten Anforderungen.

Teilvorhaben 3 (Henkel, FKZ 22004115)

Das im Vorprojekt entwickelte PLA-Rückgratpolymer mit den besten Eigenschaften (projektinterne Benennung: "PLAColl-1") wurde im Labormaßstab weiter modifiziert und optimiert und im Hinblick auf eine mögliche großtechnische Herstellung untersucht. Da insbesondere der zu niedrige Wärmestand des neu entwickelten Rückgratpolymers zu verbessern war, wurden neben den weiteren Formulierungsansätzen auch die Eigenschaften des Basispolymers noch weiterentwickelt und optimiert. Es wurde eine Maßstabsübertragung des Herstellungsverfahrens (Scale-Up) aus dem Labor in den industriellen Maßstab durchgeführt. Gleichzeitig wurden die Formulierungsversuche basierend auf den Erkenntnissen des Vorprojektes weitergeführt. Zur effizienteren Eigenschaftsoptimierung wurden gezielt Design Of Experiments (DOE) Methoden im Bereich der Klebstoffformulierung eingesetzt. Auch der Themenkomplex der Bioabbaubarkeit wurde im Rahmen dieses Vorhabens bearbeitet.

Das Ergebnis des Projektes zeigt, dass mit den zur Verfügung gestellten PLA-Typen ein Haftschmelzklebstoff mit einem Anteil von 90 % an nachwachsenden Rohstoffen gefertigt werden kann. Werden die Isocyanate und Antioxidantien noch mit einkalkuliert, ergibt sich ein effektiver Anteil nachwachsender Rohstoffe von 78,5 %. Die Haftwerte sind durchaus vergleichbar mit dem Referenzklebstoff TM PS 8746, nur die reduzierte Wärmestandfestigkeit (SAFT) wirkt sich negativ auf die Beurteilung der Beispielformulierungen aus. Der Einsatz von biobasierten Polymeren erfordert weitere Entwicklung, doch sowohl aus zukunftsweisendem ökonomischen und ökologischen Interessen ist es zielführend, in diesen Markt zu investieren.

Teilvorhaben 4 (Fraunhofer UMSICHT, FKZ 22004215)

Ziel des Teilvorhabens war es, die Herstellung des Rückgratpolymers PLAColl-1 auf Basis von Milchsäure in den industriellen Maßstab zu übertragen. Zusätzlich erfolgten eine Anpassung der Rückgratpolymere auf Basis der Ergebnisse aus dem vorherigen Projekt sowie die Synthese von Rückgratpolymeren auf Basis von Recycling-Produkten (PLA-Produktionsabfälle) als alternativem Herstellungsverfahren. Um klebtechnische Anforderungen besser erfüllen zu können, sollte die Struktur des Rückgratpolymers angepasst werden. Zum Beispiel können durch ein verzweigtes Diol eingebrachte Verzweigungen zu einem besser verarbeitbaren Material mit einer erhöhten Schmelzestufigkeit führen. Als Bewertungskriterien wurden die Zusammensetzung und die molekularen Parameter des entwickelten Rückgratpolymer PLA-Coll-1 festgelegt. Die erhaltenen polymeren Materialien sollten durch das modifizierte Polymerrückgrat die klebtechnisch wichtigen elastomeren Eigenschaften sowie die Kohäsion in dem gewünschten Bereich aufweisen. Für die am besten geeigneten Rückgratpolymeren sollte eine Übertragung der Synthese vom Labormaßstab in den technischen Maßstab erfolgen. Die Herstellungsverfahren sollten hinsichtlich ihrer technischen Realisierbarkeit eingeschätzt werden. Für diese Synthesen im größeren Maßstab (> 2,5 kg) war vorgesehen, dass Fraunhofer UMSICHT die im Labor- und Technikum entwickelten Syntheseparameter an einen industriellen Unterauftragnehmer weitergibt und die Polymere dort fertigen lässt. Die Bearbeitung der Arbeitsschritte des Teilvorhabens sollte durch die polymeranalytische und physikalische Charakterisierung der Ausgangskomponenten und der synthetisierten Produkte unterstützt werden.

Die Ergebnisse aus dem vorherigen Verbundvorhaben wurden zunächst in Form einer Anforderungsmatrix zusammengefasst und analysiert. Anhand dieser Analyse wurden die Stoffparameter und Zielwerte definiert, um einen Versuchsplan erstellen zu können. Die klebtechnischen Eigenschaften eines Klebstoffs werden durch das Rückgratpolymer und die Formulierung bestimmt. Hier wurde auf das Rückgratpolymer intensiv eingegangen. Im Laufe des Projekts wurden verschiedene Syntheserouten verfolgt und untersucht. Es wurde festgestellt, dass durch Einbindung eines langkettigen biobasierten Dimerdiols auf Basis von Rapsöl im Vergleich zum ursprünglich eingesetzten 1,2-Hexandiol Rückgratpolymere mit verbesserten klebtechnischen Eigenschaften erhalten werden konnten. Des Weiteren wurden Polyesterurethane auf Basis von OH-terminierten Oligomilchsäure, bestehend aus einem Dimerdiol, Milchsäure und einem kommerziell verfügbaren Polyetherpolyol, ebenfalls erfolgreich synthetisiert. Rückgratpolymere auf Basis von Milchsäure, 1,2-Hexandiol, Dimersäure und Diisocyanat wurden als Weichmacher in den neu entwickelten Klebstoffformulierungen eingesetzt. Drei ausgewählte Rückgratpolymere wurden im Unterauftrag im technischen Maßstab hergestellt und an die Partner weitergeleitet. Obwohl sich charakteristische Kennwerte der Materialien aus dem Scale-Up-Versuch von den Labormustern unterscheiden, wurden sie von den Projektpartnern in Klebstoffformulierungen als Rohstoffe eingesetzt.

Teilvorhaben 5 (WHS, FKZ 22004315)

Ziel des Teilprojektes war es in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern Rückgratpolymere für die Scale-Up-Versuche zu identifizieren. Des Weiteren stand die Entwicklung von Haftschnmelzklebstoffsystemen mittels Design of Experiments im Vordergrund. Ziel war es biobasierte Klebstoffsysteme zu entwickeln, die den verarbeitungs- und anwendungstechnischen Anforderungen genügen. Hierbei wurde zunächst das Klebstoffsystem mittels statistischer Versuchsplanung durch Formulierung mit geeigneten Bindemitteln im Hinblick auf seine klebtechnischen Eigenschaften und den Wärmestand optimiert. Im Anschluss erfolgte die Entwicklung eines Stabilisierungskonzepts gegen eine thermische Belastung während des Produktions- und Verarbeitungsprozesses.

Durch die rheologischen Untersuchungen konnte ein Screening Verfahren entwickelt werden, um geeignete Rückgratpolymere für die Klebstoffformulierung schnell zu identifizieren. Es wurden 120 PLA-basierte Polymere rheologisch mittels Dynamisch-Mechanischer-Analyse (DMA) untersucht. Die Ergebnisse fanden, durch die enge Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut UMSICHT, Verwendung im Teilvorhaben 4. Des Weiteren wurde ein polymilchsäurebasiertes Klebstoffsystem unter dem Arbeitsnamen »JuwenoL HM13« entwickelt. Dieser Haftschnmelzklebstoff erfüllt die Anforderungen, die im Vorfeld der Entwicklungsarbeit gemeinsam mit den Industriepartnern des Verbundvorhabens definiert wurden:

- Klebkraft bei Raumtemperatur, die vergleichbar mit einem Referenzklebstoff ist
- Thermische Stabilität während der Verarbeitung für 6h bei 160°C, so dass die Viskosität bei 140°C oberhalb von 5000 mPa·s erhalten bleibt
- Erhalt der Klebkraft bis mind. 60°C (SAFT- Shear Adhesion Failure Test – Temperature)

Die Klebstoffentwicklungsarbeiten wurden mittels statistischer Versuchsplanung durchgeführt. Durch Miniaturisierung und Parallelisierung der Ansätze konnte die Effizienz der Formulierungsarbeiten weiter gesteigert werden. Zum Erhalt der thermischen Stabilität wurde ein Additivierungskonzept entwickelt, das von den Industriepartnern übernommen werden konnte. Mit JuwenoL HM13 ist es erstmalig gelungen ein Klebband mit einem Haftschnmelzklebstoff auf Basis von Polymilchsäure (PLA) herzustellen.