Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

BioPSA: Haftschmelzklebstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe

Zuwendungsempfänger:

Jowat SE

Logo tape Gesellschaft für Selbstklebebänder mbH & Co. KG

Henkel AG & Co. KGaA

Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik

Westfälische Hochschule Gelsenkirchen, Bocholt, Recklinghausen, Fachbereich Wirtschaftsingenieurwesen

in Recklinghausen

Förderkennzeichen:

22026814

22004015

22004115

22004215

22004315

Laufzeit:

01.02.2016 bis 31.01.2018

Monat der Veröffentlichung:

11/2018

Gefördert durch:

Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Schlussbericht

I. Ziele

Im Rahmen des beantragten Folgeprojektes sollten die Grundformulierungen von Haftklebstoffen auf Basis nachwachsender Rohstoffe aus dem beendeten Verbundvorhaben "Entwicklung eines auf Basis von Poly-L-Milchsäure hergestellten Haftklebstoffes" (FKZ: 22015408) weiterentwickelt und an unterschiedliche Anwendungsbereiche angepasst werden. Das im Vorprojekt entwickelte PLA-Rückgratpolymer mit den besten Eigenschaften (projektinterne Benennung: "PLAColl-1") sollte dazu im Labormaßstab weiter modifiziert und optimiert werden und im Hinblick auf eine mögliche großtechnische Herstellung untersucht werden.

1. Aufgabenstellung

1.1 Voraussetzungen zur Durchführung des Vorhabens

Das Verbundvorhaben wurde in einer engen Zusammenarbeit von den beteiligten Industriepartnern Jowat, Logo tape und Henkel mit den Forschungsstellen Westfälische Hochschule Gelsenkirchen, Bocholt, Recklinghausen, Fachbereich Wirtschaftsingenieurwesen in Recklinghausen, Prof. Dr. Koch (WHS), und dem Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT (Fraunhofer UMSICHT) durchgeführt.

Das Verbundvorhaben beinhaltete folgende Teilvorhaben:

Jowat SE (**Jowat**)	Teilvorhaben 1: Herstellung und Testung der Klebstoffe **FKZ: 22026814**
Logo tape Gesellschaft für Selbstklebebänder mbH & Co. KG (**Logo tape**)	Teilvorhaben 2: Weiterentwicklung eines PLA-basierten Basispolymers und Anpassung der entwickelten Grundformulierungen von Haftklebstoffen **FKZ: 22004015**
Henkel AG & Co. KGaA (**Henkel**)	Teilvorhaben 3: Anwendungsuntersuchungen **FKZ: 22004115**
Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik (**UMSICHT**)	Teilvorhaben 4: Rückgratpolymere **FKZ: 22004215**
Westfälische Hochschule Gelsenkirchen, Bocholt, Recklinghausen, Fachbereich Wirtschaftsingenieurwesen in Recklinghausen (**WHS**)	Teilvorhaben 5: Formulierung und Optimierung von Klebstoffsystemen **FKZ: 22004315**

1.2 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt sollte in einem Verbund von Partnern durchgeführt werden, die zusammen über Kernkompetenzen in allen Bereichen verfügen, welche für den Erfolg des Projektes wichtig waren. Die Vorgehensweise bei der Erforschung und Entwicklung eines neuen Haftklebstoffes auf Basis eines neuen Rückgratpolymers erfolgte nach dem folgenden Schema:

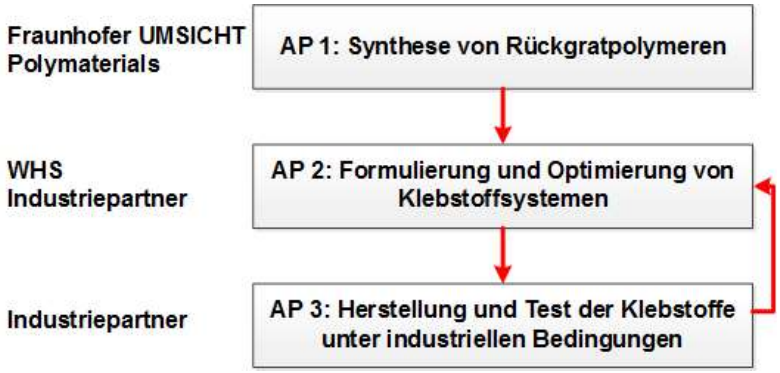


Abb. 1: Verteilung der Hauptverantwortlichkeiten für die einzelnen Arbeitspakete bei der Entwicklung eines neuen Haftklebstoffs auf Basis von PLA.

Folgende Ziele sollten in jeweils einzelnen Arbeitspaketen verfolgt werden:

- Im ersten Arbeitspaket sollte die Herstellung des Rückgratpolymers „PLAColl-1“ auf Basis von Milchsäure in den industriellen Maßstab übertragen werden. Parallel erfolgte eine Anpassung der Rückgratpolymere auf Basis der Ergebnisse aus dem vorherigen Projekt.
- Im zweiten Arbeitspaket sollten Haftklebstoffformulierungen auf Basis den Modellrezepturen aus dem Vorläuferprojekt entwickelt, d. h. spezielle Eigenschaftsmerkmale verbessert sowie alternative, ebenfalls biobasierte Rohstoffe als Klebstoffkomponenten getestet werden. Des Weiteren sollten die Eigenschaftsprofile der entwickelten Klebstoffe anhand der vordefinierten industriellen Anforderungen anwendungsorientiert optimiert werden.
- Im abschließenden dritten Arbeitspaket sollten die Klebstoffe unter industriellen Bedingungen hergestellt und getestet werden.

AP 1: Synthese von Rückgratpolymeren (Fraunhofer UMSICHT)

Ziel des ersten Arbeitspakets war es, die Herstellung des Rückgratpolymers PLAColl-1 auf Basis von Milchsäure in den industriellen Maßstab zu übertragen. Zusätzlich sollten 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 erfolgen.

Im Arbeitspaket 1 wurden folgende Arbeitsschritte bearbeitet:

- AS 1.1: Anpassung des Rückgratpolymers an die industriellen Anforderungen (Fraunhofer UMSICHT)
- AS 1.2: Synthese von Rückgratpolymeren im technischen Maßstab (Fraunhofer UMSICHT)
- AS 1.3: Analytik Rückgratpolymere (Fraunhofer UMSICHT, WHS)

AP 2: „Formulierung und Optimierung von Klebstoffsystemen (Jowat, Henkel, WHS)

Ziel des zweiten Arbeitspakets war die Erforschung und Entwicklung von Formulierungen für konkrete Anwendungen auf Basis von zuvor erarbeiteten Basisrezepturen.

Im Arbeitspaket 2 wurden folgende Arbeitsschritte bearbeitet:

- AS 2.1: Weiterentwicklung der Klebstoff-Basisrezepturen (Jowat, Henkel, WHS)
- AS 2.2: Erforschung und Entwicklung der Formulierung von Klebstoffen auf Basis der PLA-Rückgratpolymere (WHS, Jowat, Henkel)
- AS 2.3: Optimierung der Klebstoffformulierungen mithilfe von statistischen Methoden (WHS)

AP 3: Herstellung und Test der Klebstoffe unter industriellen Bedingungen (Jowat, Henkel, Logo tape)

Im dritten Arbeitspaket sollten die Klebstoffe unter industriellen Bedingungen hergestellt und getestet werden, mit dem Ziel, marktfähige Klebstoffe zu erhalten.

AP 4: Projektleitung, Berichterstellung und Ergebnispräsentation (Jowat)

In diesem Arbeitspaket waren die administrativen Projektaufgaben und die vorgesehenen Maßnahmen zur Ergebnispräsentation zusammengefasst.

Im Arbeitspaket 4 wurden folgende Arbeitsschritte bearbeitet:

- AS 4.1: Projektleitung und Projekttreffen (**Jowat**)
- AS 4.2: Berichterstellung und Veröffentlichungen (**Fraunhofer UMSICHT**, WHS, Jowat, Henkel, Logo tape)

Im Rahmen des Projektes wurden sechs Treffen mit den beteiligten Forschungseinrichtungen und Industrieunternehmen durchgeführt:

- Projekttreffen am 04.03.2016: Starttreffen; Jowat, Detmold
- Projekttreffen am 13.07.2016: Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen
- Projekttreffen am 23.11.2016: WHS, Recklinghausen
- Projekttreffen am 29.03.2017: Henkel, Düsseldorf
- Projekttreffen am 19.07.2017: Jowat, Detmold
- Projekttreffen am 10.01.2018: Abschlusstreffen Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen

Dabei wurden die Projektzielstellungen und jeweils nächsten Arbeitsschritte gemeinsam festgelegt.

Die Berichtserstattung gegenüber der FNR wurde von allen Projektbeteiligten fristgemäß durchgeführt.

2. Stand der Technik

Die Definition des Begriffes „Klebstoff“ erfolgt nach der DIN EN 923 und besagt, dass ein Klebstoff ein nichtmetallischer Stoff (ist), der Werkstoffe durch Oberflächenhaftung (Adhäsion) so verbinden kann, dass die Verbindung eine ausreichende innere Festigkeit (Kohäsion) besitzt. Nach dieser Norm versteht man unter Adhäsion einen Zustand, in dem Oberflächen durch Grenzflächenbindungen zusammengehalten werden und unter Kohäsion einen Zustand, in dem die Teile eines Stoffes durch primäre oder sekundäre Valenzkräfte zusammengehalten werden.

Die Abb. 2 stellt die Adhäsions- und Kohäsionskräfte einer Klebung schematisch dar.

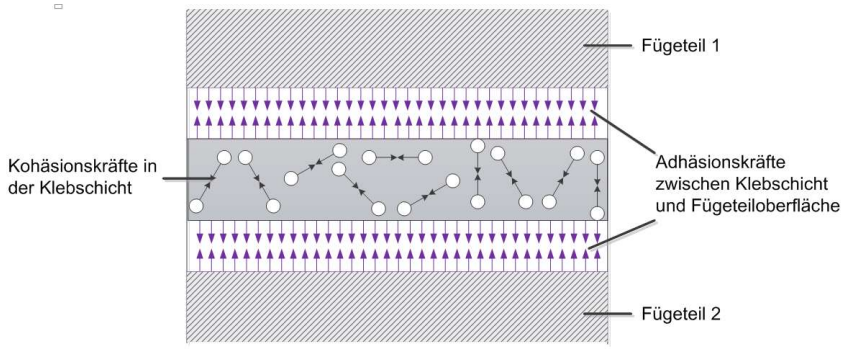


Abb. 2: Adhäsions- und Kohäsionskräfte in einer Klebung.

Die Klebstoffe können nach verschiedenen Systemen eingeteilt werden. z. B. nach der Kohäsion, nach der Art des Abbindemechanismus, nach Anwendungsgebieten sowie nach Art des Grundwerkstoffes (chemischer Basis). Eine häufig benutzte Klassifizierung ist die Einteilung nach der Aushärtungsart (Abbindemechanismus) (Abb. 3). Bei den physikalisch abbindenden Klebstoffen handelt sich um fertige Polymere, die ggf. vor der Verarbeitung in einem flüssigen Zustand überführt werden müssen oder durch Anpressdruck haften. Die chemisch härtenden Klebstoffe liegen als reaktionsbereite Monomere oder Oligomere vor, die in der Klebfuge durch eine chemische Reaktion aushärten.

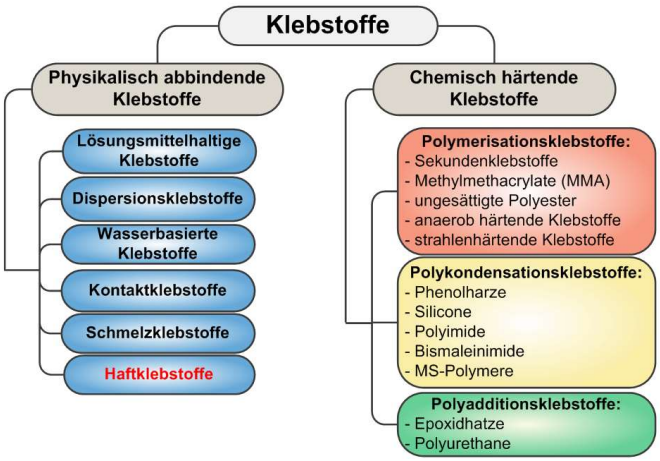


Abb. 3: Einteilung der Klebstoffe nach der Aushärtungsart.

Des Weiteren werden Klebstoffe nach speziellen Anwendungen benannt:

- nach dem Gebiet ihrer Anwendung (z. B. Schuhklebstoff, Verpackungsklebstoff);
- nach dem zu klebenden Werkstoff (z. B. Papierklebstoff, Holzklebstoff);
- nach dem Ort ihrer Anwendung (z. B. Montageklebstoff);
- nach ihrer Abbindegeschwindigkeit (z. B. Sekundenklebstoff);
- nach den Eigenschaften ihrer Klebungen (z. B. Strukturklebstoff);
- nach ihrer Form (z. B. Pulverklebstoff, Klebfolie für Klebstoffe in Filmform oder Klebstift für Klebstoffe in Stiftform);
- nach ihrem Aussehen (z. B. Weißleim).

Die Betrachtung der Klebstoffarten wurde in diesem Projekt auf die Haftschmelzklebstoffe begrenzt. Unter Haftschmelzklebstoffen werden viskoelastische Klebstoffe, die in lösungsmittelfreier Form bei 20 °C permanent klebrig sind und klebfähig bleiben, sowie bei geringer Substratspezifität bei leichtem Anpressdruck sofort auf fast allen Substraten haften verstanden. Die Haftklebstoffe finden

ihre Anwendung häufig in Selbstklebebändern und -etiketten und werden hierfür auf verschiedene Trägermaterialien aufgebracht.

Die Haftklebebänder lassen sich unterteilen in:

- Transferklebebänder
- Einseitige Klebebänder
- Zweiseitige Klebebänder
- Geschäumte Klebebänder

Die Klebkraft eines Haftschmelzklebstoffs hängt sowohl von der Adhäsion des Klebstoffs zu den zu verbindenden Substraten als auch von seiner inneren Festigkeit, also der Kohäsion ab. Ein Haftschmelzklebstoff wird aus einem Basispolymer als kohäsionsbestimmende Komponente, Harzen und Weichmacher als adhäsionsbestimmende Bestandteile und weiteren Zusatzstoffen als Substanzen für spezielle Eigenschaftsbildungen formuliert.

Die Haftklebstoffe können im Hinblick auf ihre Haftungseigenschaften (180°-Schälfestigkeit in N/25 mm als Merkmal) eingeteilt werden in:

- extrem dauerhaft (>14),
- dauerhaft (10…14),
- teilweise wieder ablösbar (6…8),
- wieder ablösbar und repositionierbar (2…4) und
- sehr gut wieder ablösbar (<1).

Für die Darstellung von Haftschmelzklebstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen ist die Wahl des Rückgratpolymers von sehr großer Bedeutung. Unter dem Aspekt der Verfügbarkeit, der Kosten, der Modifizierungsmöglichkeiten, der Nachhaltigkeit und der Verträglichkeit mit Trägersubstraten ist die Wahl im Konsortium auf Poly-L-Milchsäure (PLA) gefallen. Dies hat folgende Gründe:

1) Nicht-hochmolekulares PLA besitzt inhärent klebrige Eigenschaften.
2) Milchsäure und PLA werden im world-scale Maßstab produziert. Weitere Kapazitäten für Milchsäure und Lactid (Milchsäuredimer als Monomerbaustein für (Co-) Polymerisate) sind für die nächsten Jahre angekündigt.
3) PLA ist mit Kosten von ca. 1,50 bis 2,50 Euro/kg im Bereich der Preise fossil basierter Rückgratpolymere anzusiedeln.
4) Viele biologisch abbaubare Folien, die als potenzielle Substrate für Klebefilme, Klebebänder und Labels dienen können, enthalten PLA. Somit ist die prinzipielle Verträglichkeit mit dem Trägermaterial gegeben.
5) PLA wird aus nachwachsenden Rohstoffen produziert.

Der Stand der Technik hat sich durch das vorhergehende Projekt (FKZ: 22015408) dahingehend erweitert, dass in unserer Patentanmeldung erstmalig ein Haftschmelzklebstoff auf Basis von PLA beschrieben wird. Die Basisformulierung besteht aus den Komponenten Rückgratpolymer, Harz (Klebrigmacher /Tackifier) und Weichmacher. Die wichtigsten Gruppen der Rückgratpolymere im Markt der Haftschmelzklebstoffe sind heutzutage die Polyacrylate und die Styrol- Blockcopolymere. Im Verlauf der Forschungsarbeiten hat sich herausgestellt, dass unmodifiziertes PLA für den Einsatz in Haftschmelzklebstoffen ungeeignet ist. Anhand von DMA-Untersuchungen konnte gezeigt

werden, dass das für diesen Klebstofftyp wichtige Kautschuk-Plateau nach bisherigen Erkenntnissen nur durch eine Modifikation des Rückgratpolymers (PLA) erzeugt werden kann.

Als Harz werden unterschiedliche Typen verwendet. Typische Beispiele für Weichmacher sind Mineralöle, flüssige Polybutene oder Polyacrylate bei polareren Rückgratpolymeren auch Polyester. In dem abgeschlossenen Projekt konnten an dieser Stelle auch Weichmacher auf Basis nachwachsender Rohstoffe eingesetzt werden, wodurch auch der Anteil biobasierter Rohstoffe in der Gesamtrezeptur deutlich erhöht werden konnte. Gemeinsames Kennzeichen heutiger bekannter Haftklebstoffformulierungen ist der hohe Anteil an fossilen Rohstoffen.

Physikochemisch exakt definierte und aus molekularen Parametern ableitbare Größen gibt es bei den Haftschmelzklebstoffen nicht. Die Literatur erwähnt hierfür direkte und indirekte klebtechnische Anwendungseigenschaften unter Berücksichtigung der zu klebenden Substrate und entsprechende Testmethoden. Der Glaspunkt (T_g) und das elastische Modul (G´) eines Haftschmelzklebstoffes spielen eine übergeordnete Rolle, da sie die generellen temperaturabhängigen viskoelastischen Eigenschaften bestimmen (Dahlquist-Kriterium). Wichtige klebtechnische Eigenschaften bei Haftschmelzklebstoffen sind der Tack bzw. die Anfangsklebrigkeit und die Initialhaftung bei Raumtemperatur sowie der Schälwiderstand (180° Schälfestigkeit), die Scherfestigkeit (0° Hold Test) und die Klebrigkeit (Quick Stick; Rolling Ball Tack).

Ein Modell zur gezielten Weiterentwicklung des Einsatzes auf nachwachsenden Rohstoffen beruhender polarer Rückgratpolymere zur Formulierung von Haftschmelzklebstoffen existierte aber nach wie vor noch nicht. Das zugrundeliegende Rückgratpolymer in einer Haftschmelzklebstoffformulierung kann daher nicht *a priori* frei gewählt werden, sondern musste in Hinblick auf Größe, Bindungslängen, Beweglichkeit und Steifigkeit von Kettenbausteinen entwickelt werden (Packungslänge, Reptationsmodell), um intrinsisch oder im Zusammenspiel der Wechselwirkungen mit Tackifiern und Weichmachern innere Festigkeit und Benetzbarkeit von Substraten zu gewährleisten.

Ein sehr wirksames Instrument zur Entwicklung der Rezepturen ist eine statistische Versuchsplanung. Unter statistischer Versuchsplanung werden Methoden zur effizienten Planung und Auswertung von Versuchsreihen verstanden. Aufgrund der intensiven Arbeiten zur Entwicklung des Rückgratpolymers und der Basisrezeptur konnte auf die Rezepturentwicklung im Rahmen des abgeschlossenen ersten Projekts nicht hinreichend eingegangen werden. Da eine direkte Modellierung für komplexe Systeme nahezu unmöglich scheint und selbst Teilbereiche nur sehr schwierig modelliert werden können, bietet es sich an, nach Definition der Parameter und des relevanten Wertebereiches die Zielgrößen in ausgewählten Experimenten zu bestimmen. Die so erhaltenen Wertepaare werden mit Hilfe des Softcomputing in ein Modell eingefügt, das durch neue Wertepaare erweitert werden kann. Diese empirischen Entwicklungsmethoden ermöglichen es, durch Rezepturvorhersagen auf Basis des berechneten Modells, Optimierungsfragestellungen gezielt anzugehen.

Gezielte Literaturrecherche

Zu Beginn des Projekts wurde eine umfassende Literaturrecherche in verschiedenen Literaturdatenbanken zur Synthese von PLA-basierten Polyesterurethanen durchgeführt. Ziel war es, die Ergebnisse von thematisch ähnlich ausgerichteten wissenschaftlichen Arbeitsgruppen fortlaufend zu beobachten und auszuwerten. Die Literaturrecherche wurde auf die Jahre 2010ff begrenzt.

Es wurde in der SciFinder-Datenbank eine Recherche zu dem Begriff *„polyurethane“* durchgeführt. Es ergaben sich 258.947 Treffer. Dieser Satz wurde auf die Sprachen Deutsch und Englisch, sowie die Jahre 2010ff begrenzt. Hierbei blieben 34.169 Treffer. Die Verfeinerung nach Dokumententyp (Journal, Letter, Report, Review) ergab 19.029 Treffer. Dieser Datensatz wurde verfeinert mit dem

Begriff *„lactic acid“* beziehungsweise mit dem Begriff *„polylactide“*. Hierbei blieben nur noch 227 beziehungsweise 145 Treffer übrig. Die Verfeinerung mit dem Begriff *„adhesives“* lieferte 36 Treffer.

Inhaltlich von relevanter Bedeutung sind folgende ausgewählte Veröffentlichungen.

Biobasierte Polyurethane und Klebstoffe – aktueller Stand:

Gadhave et al. (Gadhave-2017) konzentrieren sich in ihrem Review auf den Fortschritt der Forschung zu biobasierten Materialien für die Klebstoffanwendung. Die Autoren haben sich auf die pflanzlichen Öle (wie Palmöl, Rizinusöl, Jatrophaöl oder Sojaöl), Milchsäure, Kartoffelstärke und Lignin als biobasierte Quellen für Polyurethan-Klebstoffe fokussiert. Die Produktion von bio-erneuerbaren Polyurethan-Klebstoffen (PU-Klebstoffen) aus biologischen Ressourcen wie Pflanzen, Holz und Algen wird als neues Forschungsgebiet dargestellt. Die Epoxidierung ist die Hauptroute für die Synthese von Polyolen aus Pflanzenölen gefolgt von Ringöffnungsreaktionen. Biologisch hergestelltes Diisocyanat, das aus Fettsäuren synthetisiert wird, ergibt Polyurethan (PU) mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften wie PU, das aus Rohmaterialien auf Erdölbasis stammt. Auf der anderen Seite bieten biobasierte PU-Klebstoffe angesichts sinkender fossiler Energieressourcen eine Lösung für zukünftige Herausforderungen, denn in Zukunft könnten neue Produkte für alle Branchen wie Beschichtung, Papier, Verpackung, Pharma und Textil entstehen. Einige der Chemieunternehmen hatten bereits vor Jahren mit der biobasierten Forschung begonnen und andere haben sogar den verstärkten Einsatz biobasierter Rohstoffe als zukünftige Strategie positioniert.

Ein kritisches Review über Schmelzklebstoffe (engl.: *hot-melt adhesives*, HMA) aus nachwachsenden Rohstoffen verfassten Utekar et al. (Utekar-2016). In diesem Review werden HMA auf Basis von biobasierten Polyamiden, Polymilchsäure, Sojaproteinen und Stärke diskutiert. Sie stellen fest, dass fossil basierte Tackifier und Wachse relativ einfach zu substituieren sind, aber fehlende biobasierte Basispolymere den kompletten Ausschluss von erdölbasierten Materialien einschränken. Bioabbaubare Schmelzklebstoffe müssen stabil während der Lagerung, Herstellung und Anwendung sein, aber auch schnell nach dem Zweckerfüllen abbauen. Während Copolyester zufriedenstellende Hafteigenschaften aufweisen, sind die thermischen Eigenschaften des Schmelzklebstoffes aufgrund der geringen thermischen Stabilität von PLLA für die Anwendung im Hot-Melt-Sektor begrenzt. Die Autoren fassen zusammen, dass es unwahrscheinlich ist, dass Biopolymere petrochemisch basierte Rohstoffe in allen Klebstoffformulierungen vollständig ersetzen werden. In einem plausiblen Szenario gehen sie aber davon aus, dass nachwachsende Rohstoffe die petrochemischen Ressourcen in hohem Maße ergänzen können. Ein Schmelzklebstoff, der wirtschaftlich ist und teilweise auf erneuerbaren Rohstoffen basiert, werde eine bedeutende Errungenschaft in Richtung Umweltfreundlichkeit und Nachhaltigkeit sein.

Lligadas et al. (Lligadas-2010) fassten in einem Review den Stand der Entwicklungen für Pflanzenöle als Plattformchemikalien für die Polyurethansynthese zusammen. Aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten zur chemischen Modifizierung von Pflanzenölen gibt es eine breite Palette von Strategien, deren Struktur mit Hydroxylgruppen zu funktionalisieren. Die Autoren geben einen Überblick über die neuesten Entwicklungen bei der Herstellung biobasierter Polyole aus Pflanzenölen, von allgemeinen Epoxidierungs- und Ringöffnungsreaktionen über neue Wege auf der Basis der Thiol-En-Klick-Chemie bis hin zu den Einflüssen der Polyole auf die Eigenschaften der Polyurethane.

Haftschmelzklebstoffe (engl.: *hot-melt pressure-sensitive adhesives*, PSA) mit einem hohen Biomassegehalt wurden von Gu et al (Gu-2014) untersucht. Bei der Synthese von Basispolymeren wurde ein Großteil der 2-Ethylhexylacrylat-Monomere durch ein Makromonomer (MM) auf Basis von L-Lactid und Caprolacton ersetzt, wobei keine Optimierung des Makromonomers oder des daraus hergestellten Basispolymers durchgeführt wurde. Es wurde festgestellt, dass das resultierende Basispolymer ein niedrigeres Molekulargewicht, höhere Glasübergangstemperatur und niedrigere

Schmelzviskosität als das fossile Referenzpolymer aufwies. Die Einführung des MM hatte einen geringen Einfluss auf die Klebkraft (Loop Tack-Werte), auf die Scherzeit und auf die SAFT-Werte (engl.: *shear adhesion failure temperature*). Die Schälfestigkeit nahm allerdings deutlich zu.

In einer weiteren Veröffentlichung haben Gu et al. (Gu-2014a) eine Reihe von Makromonomeren mit unterschiedlicher Anzahl an Milchsäure- und Caprolacton-Einheiten synthetisiert. 2-Ethylhexylacrylat in einer kommerziellen Formulierung wurde durch diese Makromonomere ersetzt. Die Ergebnisse zeigten, dass die Eigenschaften der Polymere stark vom Lactidgehalt in Makromonomeren abhängen. Das Polymer wird deutlich härter, je höher der Lactid-Anteil im Polymer ist, und die Kohäsion wird besser. Die Reduzierung des Lactid-Gehaltes im Polymer dagegen liefert weiche Polymere. Es wurde festgestellt, dass eine optimale Adhäsion ein Gleichgewicht zwischen diesen Tendenzen erfordert, die durch das Vorhandensein eines deutlichen Maximums sowohl in den Klebrigkeits- als auch in den Schäldaten angezeigt wird.

Lee et al. (Lee-2015) haben sich mit der Herstellung und Charakterisierung eines Haftklebstoffes (engl.: *pressure-sensitive adhesive*, PSA) auf Basis von ε-Decalacton, L-Lactid, epoxidiertem Sojabohnenöl und Kolophoniumester beschäftigt. Durch eine kontrollierte Ringöffnungspolymerisation von ε-Decalacton und L-Lactid mit Diethylenglycol als Initiator wurden drei verschiedene semikristalline Triblockpolyester vom ABA-Typ hergestellt. Diese Triblockcopolymere wurden mit 50 w.-% Tackifier und mit 15 bis 30 w.-% Weichmacher zu den Haftklebstoffen formuliert. Es wurde festgestellt, dass die Eigenschaften der formulierten Klebstoffe vergleichbar mit derzeit kommerziell verfügbaren thermoplastischen Elastomeren und PSA sind.

Synthese von Lactid-basierten Makrodiolen und Polyesterurethanen

Monga et al. (Monga-2016) haben sich mit der Optimierung der Prozessparameter zur Herstellung von Poly-L-Lactid-Diolen als Ausgangsstoffe für die Polyurethan-Synthese beschäftigt. Als Kettenverlängerer wurde 1,4-Butandiol eingesetzt. Es wurde festgestellt, dass der maximale Monomerumsatz von 89 % und das maximale Molekulargewicht (M_n) von 4800 g/mol mit 0,5 mol-% $SnOct_2$ und 1,0 mol-% 1,4-Butandiol (BDO) bei 145 ºC nach 24 h erreicht wurden. Neben 1,4-Butandiol wurden keine weiteren Diole getestet.

In einer weiteren Publikation haben Monga et al. (Monga-2016a) die oben beschrieben PLA-Diole zur Synthese von segmentierten Polyurethanen eingesetzt. Hierbei wurden PLA-Diole und 1,4-Butandiol (BDO) mit Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) umgesetzt. Das maximale Molekulargewicht (M_n) lag bei 9400 g/mol. Die TGA Untersuchungen haben gezeigt, dass das Polyurethan bestehend aus PLA-Diol:MDI:BDO im Verhältnis 1:4:3 das thermisch stabilste der untersuchten Polymere mit dem geringsten Masseverlust ist.

Báez et al. (Báez-2016) erforschten den Einfluss von linearen aliphatischen Diolen als Initiatoren auf die Eigenschaften von PLA-Diolen. Die Länge der linearen aliphatischen Diole wurde von 2 bis 12 variiert. Die Untersuchungsergebnisse weisen darauf hin, dass die lineare Alkylgruppe einen wichtigen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur (T_g) hatte. Ein relativ hoher Gehalt an Alkylgruppe erhöhte die Flexibilität des Polyesters. Es zeigte sich, dass der Wert von T_g umgekehrt proportional zu dem Gewichtsprozent der Alkylgruppe ist. Außerdem hatten die Alkylgruppen einen Einfluss auf die Kristallisationstemperatur (T_c), Schmelztemperatur (T_m) und Kristallinität (x_i).

Zhang et al. (Zhang-2012) untersuchten die Kettenverlängerung und Modifizierung von PLA mit Isophorondiisocyanat (IPDI) und Polyethylenglycolen (PEG) mit unterschiedlichen Molekulargewichten. Die Ergebnisse zeigen, dass bezüglich des Polymerisationsgrades und des Molekulargewichtes das Polymer PLA-IPDI-PEG-800, bei dem das Molekulargewicht von PEG 800 g/mol betrug, am besten war. Die T_g von PLA-IPDI-PEG-800 ist am niedrigsten und seine Hydrophilie ist besser als die der anderen PLA-IPD-PEGs und des reinen PLA.

Gardella et al. (Gardella-2014) haben neuartige Poly-L-Lactid (PLLA)/Poly-D-Lactid) (PDLA)/Polytetrahydrofuran (PTHF) Multiblockcopolymere mit spezifischer Molekularstruktur

synthetisiert. Die dihydroxyl-terminierten Pentamere wurden zu Multiblockcopolymeren durch Kettenverlängerung in der Schmelze mit Hexamethylendiisocyanat (HDI) umgesetzt. Es wurde festgestellt, dass die Stereokomplexbildung durch die Lösungs- und Schmelzkristallisation unterstützt wurde. Es wurden Materialien erhalten, die die hohe Steifigkeit und Festigkeit der harten Stereokomplex Kristallite mit der Flexibilität des weichen Blocks kombinieren.

Navarro-Baena et al. (Navarro-2016) führten systematische Untersuchungen der Kristallinität und der mechanischen Eigenschaften synthetischer linearer Triblockcopolymere auf der Basis von Polymilchsäure und Polycaprolacton sowie deren entsprechender Polyesterurethane durch. Die Verhältnisse zwischen kristalliner Struktur, thermischen und mechanischen Eigenschaften mit dem Molekulargewicht sowie mit dem relativen Gehalt jedes Comonomers in den Copolymeren und der Menge an HDI im Polyesterurethan wurden analysiert. Die Ergebnisse zeigen, dass diese Bio-Triblockcopolymere und die entsprechenden Polyesterurethane mit interessanten kristallinen und mechanischen Eigenschaften maßgeschneidert werden können. Zukünftige Anwendungen als Formgedächtnis-Systeme sind vorgesehen.

Radojčić et al. (Radojčić-2013) haben vollständig bio-basierte Polyolen, geeignet für die Herstellung von steifen Polyurethanen, aus Polyglycerin, Milchsäure und Fettsäuren synthetisiert. Um das Problem der Inkompatibilität von Lactid-Polyglycerinpolyolen mit Isocyanaten zu lösen, wurden Fettsäuren auf Pflanzenölbasis in die Polyolstruktur eingeführt. Gegossene duroplastischen Polyurethanharze wurden durch Umsetzen von Polyolen mit Diphenylmethandiisocyanat hergestellt. Polyurethane waren vernetzte glasartige amorphe Materialien mit einer Zugfestigkeit von ~ 60 MPa, einem Biegemodul von 0,9 bis 2,3 GPa und einer Kerbschlagzähigkeit nach Izod von 30 bis 80 J/m. Diese Polyurethane sind potentiell biologisch abbaubar.

Zusammenfassend gesehen wurden keine direkt relevanten Veröffentlichungen gefunden.

Patentrecherche

Es wurde eine Patentrecherche in der Datenbank PatBase (Minsoft Ltd) durchgeführt. Die folgende Liste zeigt die verwendeten Suchbegriffe inklusive der Anzahl der angezeigten Treffer.

1)TAC=(POLYURETHANE)	(244472)
2)(1) AND PD>1997	(171415)
3)(2) AND CC=(US OR EP OR WO OR DE)	(85572)
4)(3) AND IPC=(C08 OR C09)	(30429)
5)TAC=(LACTIC~ AND ACID~ AND POLYURETHANE~)) AND (PD>1997)	(1806)
6)(5) AND CC=(US OR WO OR EP OR DE)	(1689)
7)(6) AND IPC=(C08 OR C07 OR C09 OR B29)	(772)
8)(TAC=(POLYACTIDE~ AND POLYURETHANE~)) AND (PD>1997)	(66)
9)(8) AND IPC=(C08 OR B29 OR C07 OR C09)	(28)

WO2017003872 (Ostlund-2017) beschreibt einen zweiteiligen Laminierklebstoff, der eine Polyolkomponente und eine Isocyanatkomponente enthält. Die Polyolkomponente umfasst ein Polylactidpolyol als ein erstes Polyol und die Isocyanatkomponente umfasst ein Isocyanat-terminiertes Polyurethan Präpolymer. Der Klebstoff eignet sich zur Herstellung von flexiblen Laminaten zur Verwendung in Verpackungen einschließlich Lebensmittelverpackungen.

WO2014051160 (Makoto-2014) beschreibt einen Heißschmelzhaftklebstoff, der zum Etikettieren von Behältern (insbesondere PET-Flaschen), die für alkoholfreie Getränke verwendet werden, geeignet ist. Der Heißschmelzhaftklebstoff der vorliegenden Erfindung umfasst mindestens (A) ein Polymer auf Basis einer polaren funktionellen Gruppe, das auf einem konjugierten Dien basiert, (B) ein Harz auf Basis eines aliphatischen Polyesters und (C) einen Tackifier. Als Harz auf aliphatischer Polyesterbasis (B) können bekannte Harze verwendet werden. Unter diesen sind Harze auf der Basis von Polymilchsäure, Polybutylensuccinat und Polyhydroxybuttersäure bevorzugt. Diese

können alleine oder in Kombinationen von zwei oder mehr verwendet werden. Das obige Harz auf Polymilchsäurebasis ist ein Polymer, umfassend L-Milchsäure und / oder D-Milchsäure als Hauptbestandteile, und kann andere Copolymerisationskomponenten umfassen. Beispiele für solche anderen Komponenten sind mehrwertige Carbonsäuren, mehrwertige Alkohole, Hydroxycarbonsäuren und Lactone. Der Gehalt an solchen anderen Copolymerisationseinheiten als Milchsäure beträgt im Allgemeinen 0 bis 30 mol-% und vorzugsweise 0 bis 10 mol-%, bezogen auf 100 mol-% der gesamten Monomereinheiten.

WO2013156450 (Honcoop-2013) beschreibt ein Polyesterpolyol, das zur Verwendung bei der Herstellung eines Polyurethans geeignet ist, wobei das Polyesterpolyol eine ABA-Struktur aufweist, in der A ein Lactid-Oligomer darstellt und worin B einen Initiator repräsentiert. Das erfindungsgemäße Merkmal ist, dass der Initiator ein Reaktionsprodukt ist, das langkettige Dicarbonsäurekomponenten mit 18 oder mehr Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Dimersäuren, umfasst. Solche Komponenten zeigen einen hydrophoben Charakter. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Polyesterpolyols. Die Erfindung betrifft ferner Polyurethane, die das vorgenannte Polyesterpolyol enthalten, sowie die Verwendung dieser Polyurethane als Elastomer mit hoher Zähigkeit. Es wird angenommen, dass diese Zähigkeit von der Kombination des hydrophoben Charakters des Initiators und des hydrophilen Charakters der Lactidteile in der Polyolstruktur herrührt. Die Festigkeit der erfindungsgemäßen Polylactid-Polyurethanelastomere kann durch Einarbeiten eines Carbodiimids in das Elastomermaterial weiter verbessert werden.

US8962136 (Takahira-2010) beschreibt eine oberflächenschützende Haftklebefolie. Diese druckempfindliche Klebefolie umfasst ein Substrat und eine druckempfindliche Klebeschicht, die auf mindestens einer Seite des Substrats vorgesehen ist, und aus einer druckempfindlichen Haftmittelzusammensetzung auf Polyesterbasis hergestellt ist. Die Polyesterbasis enthält ein Vernetzungsmittel und einen Polyester, der aus mindestens einer Milchsäureeinheit, einer zweibasigen Säureeinheit und einer Glykoleinheit besteht. Die zweibasige Säureeinheit umfasst eine Dimersäure. Der Polyester hat ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 20.000 bis 200.000 und eine Glasübergangstemperatur von -70 bis -20 ° C, gemessen unter Verwendung eines Differential-Scanning-Kalorimeters bei einer Temperaturanstiegsrate von 20 K/min. Die auf Polyethylen basierende druckempfindliche Klebstoffzusammensetzung hat eine Hydroxylzahl von 20 bis 60 mg KOH/g und die druckempfindliche Klebstoffschicht hat eine Gelfraktion von 85 bis 99 w.-%. In der oberflächenschützenden druckempfindlichen Klebefolie enthält der Polyester vorzugsweise 10 bis 50 Mol-% der Milchsäureeinheiten und 50 bis 90 Mol-% der anderen Komponenten und das Molverhältnis der zweibasischen Säureeinheit zu der Glykoleinheit beträgt vorzugsweise 1: 0,8 bis 1: 1,2.

EP2492328 (Takahira-2010a) beschreibt eine thermisch entfernbare Haftklebefolie, die unter Verwendung eines pflanzlichen Ausgangsmaterials hergestellt wird, global umweltfreundlich ist, vor dem Aufschäumen durch Erwärmen eine stabile Haftung aufweist und nach dem Aufschäumen durch Erwärmen eine gute Schälbarkeit aufweist. Die thermisch entfernbare druckempfindliche Klebefolie umfasst ein Substrat und eine druckempfindliche Klebeschicht, die auf mindestens einer Seite des Substrats vorgesehen ist und aus einer druckempfindlichen Haftmittelzusammensetzung auf Polyesterbasis hergestellt ist. Die Polyestereinheit enthält einen Polyester einschließlich mindestens einer Milchsäureeinheit , eine zweibasige Säureeinheit und eine Glycoleinheit, ein Schäumungsmittel und ein Vernetzungsmittel, wobei die zweibasige Säureeinheit eine Dimersäure enthält, der Polyester ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 20.000 bis 200.000, eine Glasübergangstemperatur von - 70 bis -20ºC, gemessen unter Verwendung eines Differential-Scanning-Kalorimeters bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 20 K/min und eine Hydroxylzahl von 1 bis 60 mg KOH / g hat.

US20100249361 (Wang-2010) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Polyester-Copolymers. Das Verfahren umfasst folgende Schritte: 1. Kondensation einer Hydroxycarbonsäure, eines Diols, einer Dicarbonsäure und eines Funktionalisierungsmittels, um ein Präpolymer mit einem

Polyester-Copolymer-Rückgrat mit Armen aus vernetzbaren Gruppen zu erhalten, 2. Koppeln des Präpolymers in Gegenwart eines Kupplungsmittels, um die Arme mehrerer Rückgrat-Präpolymere zu vernetzen. Als Hydroxycarbonsäure wurde unter anderem Milchsäure ausgewählt. Als Diole können aliphatische und cycloaliphatische Diole wie 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2-Pentandiol eingesetzt werden. Funktionalisierungsmittel sind verschiedene Triole. Die Diisocyanate können aliphatisch oder aromatisch sein.

US6087465 (Seppälä-2000) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von neuartigen schmelzeverarbeitbaren Polyesterurethanen. Diese bestehen aus einem Polyester auf Basis von 50-99,9 % einer Hydroxycarbonsäure (unter anderem L- und D-Milchsäure) und 50-0,1 % eines Diols. Die M_n der Polyester liegen zwischen 1000 und 8000 g/mol. Vorzugsweise wurden aliphatische Diole wie Ethylenglycol oder 1,4-Butandiol eingesetzt. Des Weiteren können Diole wie 4,4-Isopropylendiphenol, 2,2-Dimethyl-1,3-Propandiol, 1,3-Propandiol, Hydrochinon, 4-Hydroxybenzylalkohol, 2-Ethyl-1,3-Hexandiol, 1,4-Di-Hydroxyanthraquinone oder 1,4-Cyclohexandiol verwendet werden.

EP1366104 (Lewis-2002) beschreibt bioabbaubare Polymere und Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Schmelzklebstoff. Beansprucht wird ein Verfahren zur Herstellung einer umweltgerecht abbaubaren Polymerverbindung, die zur Verwendung in einer Applikation des Heißschmelztyps geeignet ist, umfassend die folgenden Schritte: Polykondensation einer Milchsäure zur Bildung eines Milchsäure-Polymers, wobei das Milchsäure-Polymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) im Bereich von 500 bis 50.000 g/mol umfasst und mindestens 95 mol-% Milchsäure-Einheiten umfasst, und Koppeln des Milchsäure-Polymers an einen flexibilisierenden aliphatischen Polyester unter Kondensations- und/oder Transesterifizierungsreaktionsbedingungen, worin der flexibilisierende aliphatische Polyester ein Polycaprolactonpolyol darstellt.

Bewertung der Patentsituation

EP1366104: Das in diesem Verbundverfahren entwickeltes Rückgratpolymer wurde nicht mit dem Anspruch auf biologische Abbaubarkeit entwickelt. Im Unterschied zu diesem Patent wurde auch kein Polycaprolactondiol in das Rückgratpolymer eingebaut. Der im BioPSA-Verbundvorhaben formulierte Klebstoff ist außerdem kein Heißschmelzklebstoff ("Hotmelt") sondern ein Heißschmelz**haftklebstoff** ("Hotmelt Pressure Sensitive Adhesive", HMPSA).

US20100249361: Das in diesem Verbundverfahren entwickeltes Rückgratpolymer hat keine vernetzbaren Seitenarme. Das Rückgratpolymer ist nicht vernetzt und es ist schmelzbar.

US6087465: Die Ansprüche dieses Patentes kommen dem in dem Verbundvorhaben entwickelten Rückgratpolymer sehr nah, mit der Ausnahme, dass das Diol bei unseren Entwicklungen eine große Rolle spielt. Die Erfindungsbeschreibung sagt aber nicht aus, welche Eigenschaften des Rückgratpolymers hierfür konkret verantwortlich sind. Die Schutzzeit läuft 2018 ab.

WO2013156450: Es liegt kein erteiltes Patent vor. Die im Verbundvorhaben angewandte Vorgehensweise, bei der alle Komponenten gemeinsam polymerisiert werden, liegt nicht im Schutzbereich der Anmeldung. Nur bei Polyesterpolyol B kann nämlich eine ABA-Struktur erhalten werden. Beim Verbundvorhaben würde entweder eine BAB-Struktur entstehen, weil die Diolkomponente tendenziell schneller mit den Polymeren reagiert, oder es würde eine statistische Anordnung der verschiedenen Carbonsäurekomponenten vorliegen. Im Verbundvorhaben wurde ein Dimerdiol eingesetzt. Bei diesem Dimerdiol liegt keine "langkettige Dicarbonsäurekomponente" vor.

WO2014051160: Dieses Patent beschreibt den Einsatz von Polymilchsäure als Harzkomponente in Heißschmelzhaftklebstoffen. Es wird nicht als Rückgratpolymer eingesetzt.

WO2017003872: Das in der Erfindung beschriebenes Polylactidpolyol ist ein Reaktionsprodukt aus Lactid und einem hydroxyfunktionellen Initiator wie Glycerin, einem Fettsäuremonoglycerid, einem Fettsäurediglycerid oder Kombinationen davon. Das im Verbundvorhaben entwickelte Polymer enthält keine Glyceride.

EP2492328: Im Vergleich zu der Vorgehensweise im Patent wurde im Projekt „BioPSA“ kein Vernetzer eingesetzt. Das Patent beschreibt die Verwendung von Isocyanurat als Kettenverlängerer. Das in diesem Verbundverfahren entwickelte Rückgratpolymer wird mit Hilfe von Diisocyanaten hergestellt. Isocyanurat ist eine andere chemische Verbindung als Isocyanat. Das Rückgratpolymer ist nicht vernetzt und es ist schmelzbar. Die Umsetzung mit Diisocyanaten in diesem Verbundvorhaben findet in der Schmelze statt und nicht in der Lösung.

3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Fraunhofer UMSICHT hat für das Scale-Up der Produktmuster die Firma Polymaterials beauftragt. Die Hochschule Niederrhein hat im Unterauftrag von Fraunhofer UMSICHT NMR-Messungen zur Strukturaufklärung durchgeführt. Die WHS hat für Fraunhofer UMSICHT DMA-Messungen durchgeführt. Im Allgemeinen standen die Analysedaten der Partner dem ganzen Konsortium zur Verfügung.

Eine weitere Zusammenarbeit mit anderen Industrieunternehmen und Forschungseinrichtungen als den im Gesamtprojekt vertretenen ist während der Durchführung des Forschungsvorhabens von Seiten der Beteiligten nicht erfolgt.

II. Ergebnisse

1. Erzielte Ergebnisse

1.1 Wissenschaftlich-technische Ergebnis des Vorhabens

AP 1: Synthese von Rückgratpolymeren (Fraunhofer UMSICHT)

In diesem Arbeitspaket erfolgte eine Anpassung der Rückgratpolymere auf Basis der Ergebnisse aus dem vorherigen Projekt. Es wurde angestrebt, die gewünschten Eigenschaften zu erhalten, eine industrielle Herstellung zu testen und eine umfassende Charakterisierung durchzuführen.

Die erhaltenen Materialien sollen durch das modifizierte Polymerrückgrat die klebtechnisch wichtigen elastomeren Eigenschaften sowie die Kohäsion im gewünschten Bereich aufweisen. Hierfür wurden verschiedenen Syntheserouten verfolgt und die hergestellten Rückgratpolymere auf ihre Eignung für die Klebstoffformulierung untersucht. Im Berichtszeitraum wurden insgesamt 150 verschiedene Polymere hergestellt und umfassend charakterisiert.

AS 1.1: Anpassung des Rückgratpolymers an die industriellen Anforderungen (Fraunhofer UMSICHT)

Die Synthese von Polyesterurethanen (PEU) auf Basis von oligomerer L-Milchsäure (L-lactic acid, LLA) im Rahmen dieses Vorhabens erfolgte in zwei Schritten. Zunächst wurde eine OH-terminierte oligomere Milchsäure (OLLA-OH) hergestellt. In einem nächsten Schritt fand eine Reaktion zwischen OLLA-OH und einem Diisocyanat statt (Abb. 4).

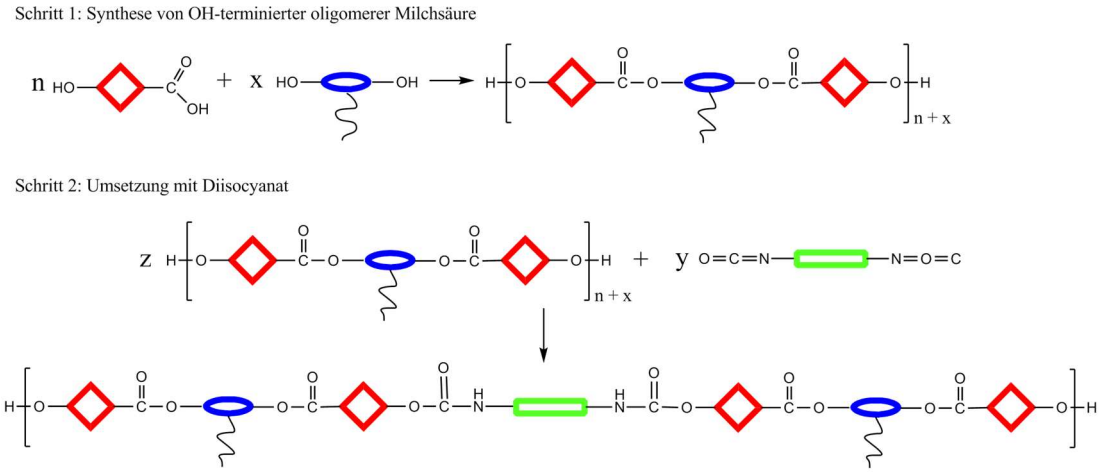


Abb. 4: Schematische Darstellung der Polymerisationsreaktion von milchsäure-basiertem Polyesterurethan.

Die stöchiometrischen Verhältnisse für eine Umsetzung von Isocyanaten mit Polyolen werden über das NCO/OH-Verhältnis (Index) angegeben. Die OH-Zahl und die Säure-Zahl der eingesetzten Präpolymere wurden nach DIN EN ISO 2554 und DIN EN ISO 2114 bestimmt. Aus den erhaltenen Daten wurde die Menge an Diisocyanat berechnet (s. AS 1.3).

Zur Identifizierung der Polyesterurethane auf Basis von PLA und Diisocyanaten wurde unter anderem IR-Spektroskopie angewandt (s. AS 1.3). Die IR-Spektren der Polyesterurethane zeigen zwei charakteristische Banden bei 1530 cm^{-1} und 1220 cm^{-1}, von denen die letztere auch von einer Polyesterbande im gleichen Bereich überlagert sein kann. Die Bestimmung von Rest-NCO kann ebenfalls mit Hilfe der IR-Spektroskopie durchgeführt werden: Die NCO-Bande bei 2270 cm^{-1} weist eine hohe Intensivität auf und wird durch die Absorption anderer Molekülgruppen praktisch nicht gestört.

Das ^{1}H-NMR-Spektren der Polyurethane zeigt Peaks bei 7,7 bis 7,0 ppm aufgrund von Protonen aus Phenyl- CH = CH und NH-Gruppen (Abb. 5).

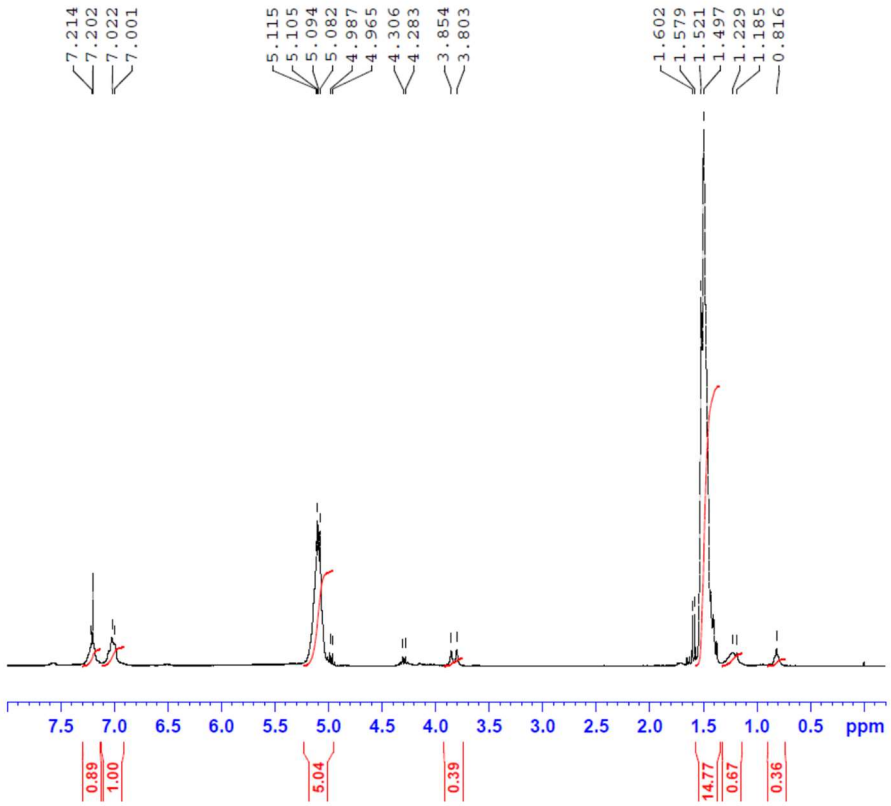


Abb. 5: ^{1}H-NMR-Spektrun eines hergestellten Polyurethans.

Die Methylen-Gruppe an beiden aromatischen Ringen erscheinen bei 4,1 bis 3,6 ppm. Das Multiplett bei 5,05 bis 5,25 ppm und das Multiplett bei 4,35 ppm entsprechen dem Methinproton des polymerisierten Lactid und dem Methinproton von Lactidendgruppen. Außerdem ist das Signal von den PLLA-Endgruppen (bei 4,35 ppm) fast vollständig verschwunden, was bestätigt, dass die Kondensationsreaktion zwischen den Isocyanatgruppen von MDI und den Hydroxylgruppen des Polyols korrekt verlief. Die Peaks der Hydroxyl-Endgruppe des Präpolymers wurden im Verlauf der fortschreitenden Umsetzung mit Diisocyanat kleiner. Die Intensität des Peaks bei 4.36 ppm wurde ebenfalls kleiner, nachdem das Präpolymer mit Diisocyanat umgesetzt war. Die weiteren Peaks sind: 5,12 -5,18 ppm (Multiplett, qt, -C**H** an Urethangruppen in der Wiederholungseinheit, extra Schultern aufgrund unterschiedlicher Umgebungen und / oder unterschiedlichen Polymerisationsgraden); 4,37-4,29 ppm (Multiplett, qt, -C**H** an terminalen Hydroxyl gebunden); 2,4-1,9 ppm (qt, -C**H**$_3$ an aromatischen Ring gebunden); 1,6-1,4 ppm (d, C**H**$_3$ an CH gebunden) und 1,3 -1,19 ppm (C**H**$_3$ an CH angebracht). Ein sehr schwacher Peak bei 4,98 ppm zeigt die Bildung von Urethan- und Amidgruppen an. Ein Peak bei 6,45 ppm zeigt eine Amid-Bande an, die durch eine Nebenreaktion des Isocyanats mit einer Carboxylgruppe entstand.

Zum Erreichen der industriellen Anforderungen an die Rückgratpolymere müssen die Eigenschaften der Polyesterurethane durch die Zusammensetzung der Polyole angepasst werden, da diese massenmäßig den größten Beitrag zum Aufbau der Polyurethane leisten. Polyole mit tiefer Glasübergangstemperatur wie z. B. Polypropylenglycol oder OH-funktionalisiertes Polybutadien liefern Polyurethane mit tiefer Glasübergangstemperatur. Der Einsatz von Polyolen mit ausgeprägter Kristallisationsneigung, wie z. B. manchen Polyestern oder PolyTHF, führt zu eher steifen, kristallinen Polyurethanen. Polyesterpolyole mit hoher Glastemperatur liefern somit glasartige Polymere.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Rückgratpolymere aus dem vorherigen Projekt sowie die aus dem laufenden Projekt zeigen, dass die Polyesterurethane aus Milchsäure mit 20 mol-% D-Anteil, 1,2-Hexandiol und iMDI unzureichende Eigenschaften aufweisen. Dazu zählen mangelnder Wärmestand und geringe Elastizität. Aus diesem Grund wurden Polyesterpolyole mit veränderter Zusammensetzung hergestellt, um die Eigenschaften des Polyesterurethans als Rückgratpolymer zu beeinflussen.

Da die Synthese von Polyesterpolyolen aus L/D-Milchsäure-Gemisch (80/20) länger als 28 Stunden dauert, wurde stattdessen ein L/D-Dilactid-Gemisch (80/20) (Reaktionszeit: 6 Stunden) verwendet. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist hierbei gegeben. Die Ergebnisse der thermischen Untersuchungen mittels DSC-Analyse der hergestellten Präpolymere zeigen, dass diese amorph sind (Abb. 6).

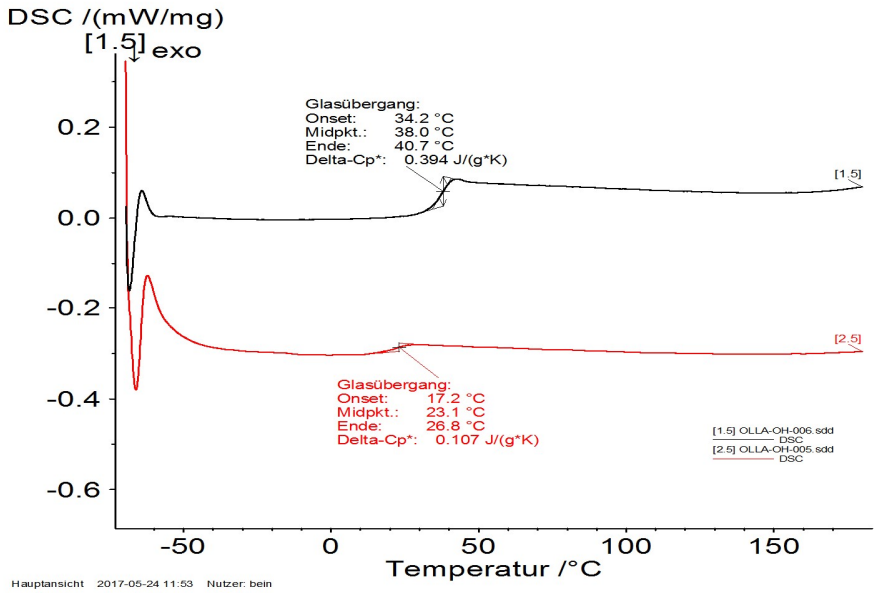


Abb. 6: DSC-Messkurve. 2. Aufheizkurve. Rot: Präpolymer aus L/D-Milchsäure-Gemisch (80/20).

Des Weiteren wurde 1,2-Hexandiol durch das 100 % biobasierte Dimerdiol, RADIANOL 1990 von OLEON, ein C36-Baustein auf Basis von Rapsöl, ersetzt. Durch den Einbau von Radianol in die Polymerkette soll die Kristallisationsneigung von OLLA-OH auch bei Langzeitanwendung verringert werden. Zudem kann dadurch die hydrolytische Stabilität erhöht werden. Die Erhöhung des Anteils an Radianol führte zu einer deutlichen Absenkung der Glasübergangstemperatur (Abb. 7). Das Polymer mit 20 mol-% Radianol weist einen 20 °C tieferen Glasübergang auf als das Polymer mit 2 mol-% Radianol.

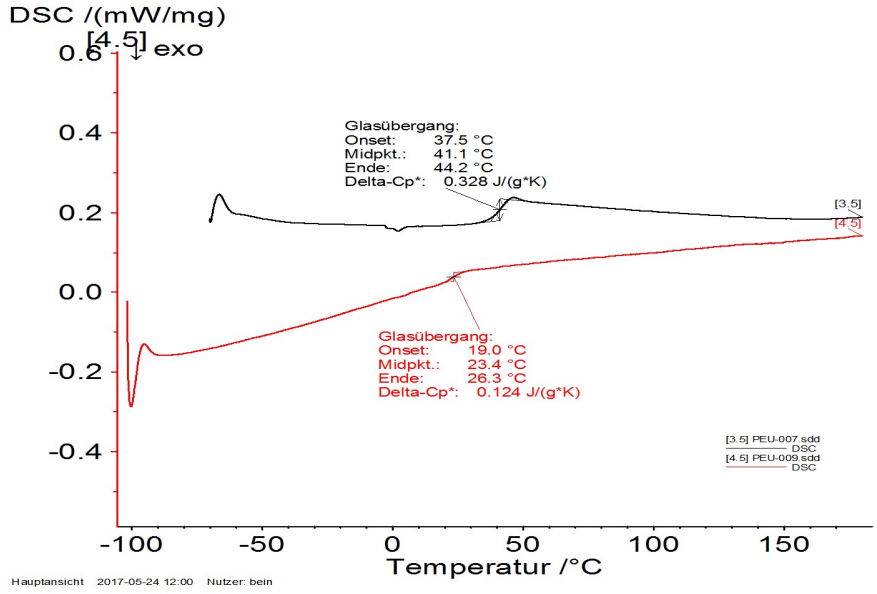
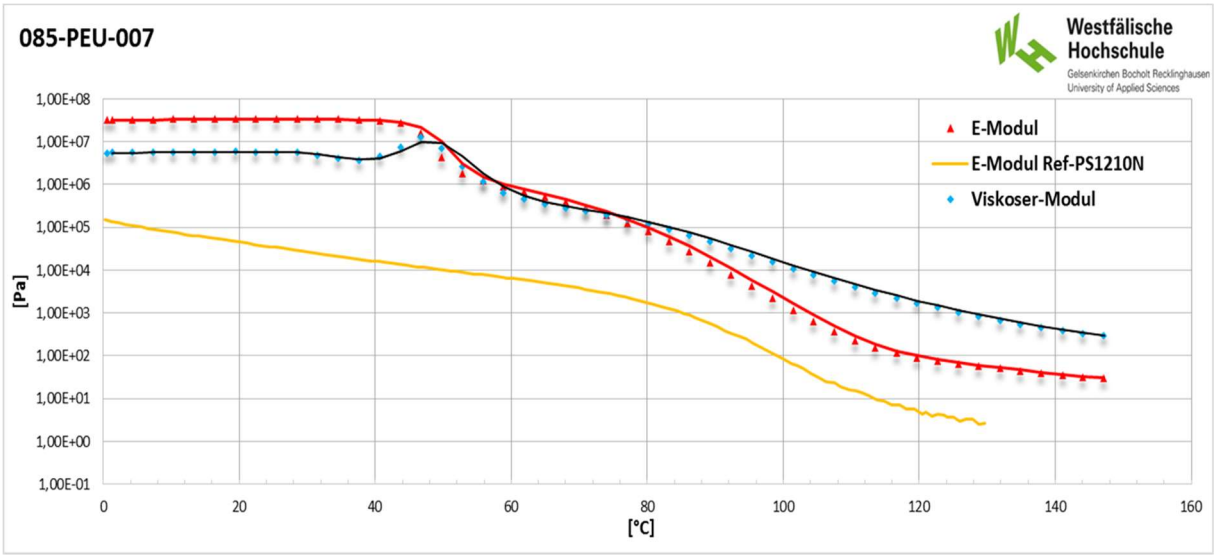


Abb. 7: DSC-Messkurve. 2. Aufheizkurve. Rot: Polymer mit 20 mol-% Radianol.

Rheologische Messungen wurden bei der Westfälischen Hochschule (WHS) durchgeführt. Die rheologischen Untersuchen von PEU mit Radianol zeigen zwei Cross-Over-Punkte sowie ein Kautschuk-Plateau. Eine Erhöhung des Radianol-Anteils von 2 mol-% auf 20 mol-% führte zu noch besser geeigneten Rückgratpolymeren, da der Kurvenverlauf des Musters sich dem Kurvenverlauf des Referenzmaterials nähert (Abb. 8). Außerdem ist das Kautschukplateau des Rückgratpolymers mit 20 mol-% Radianol zu tieferen Temperaturen verschoben.

a)



b)

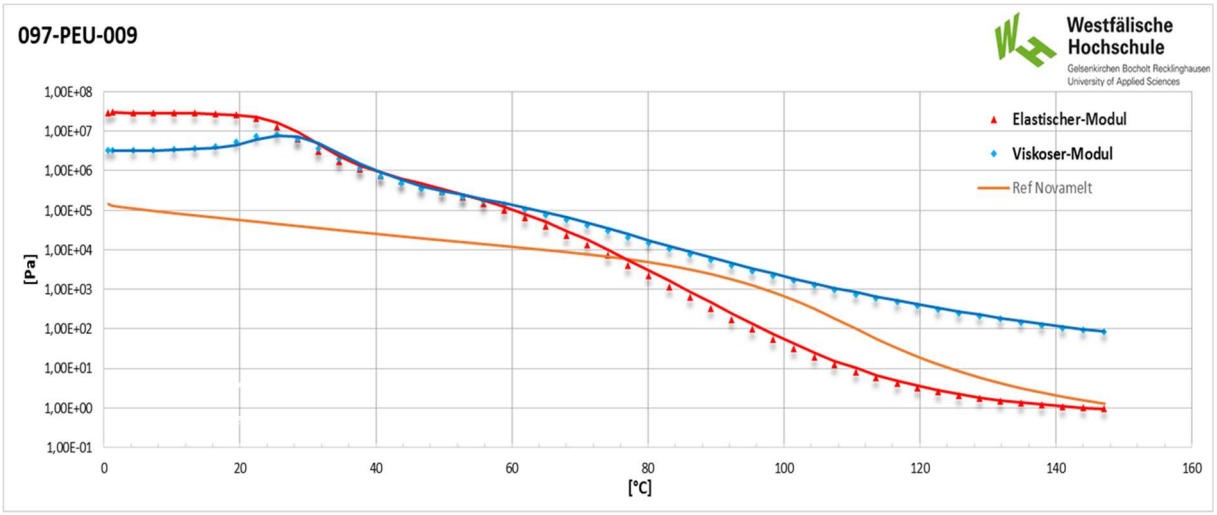
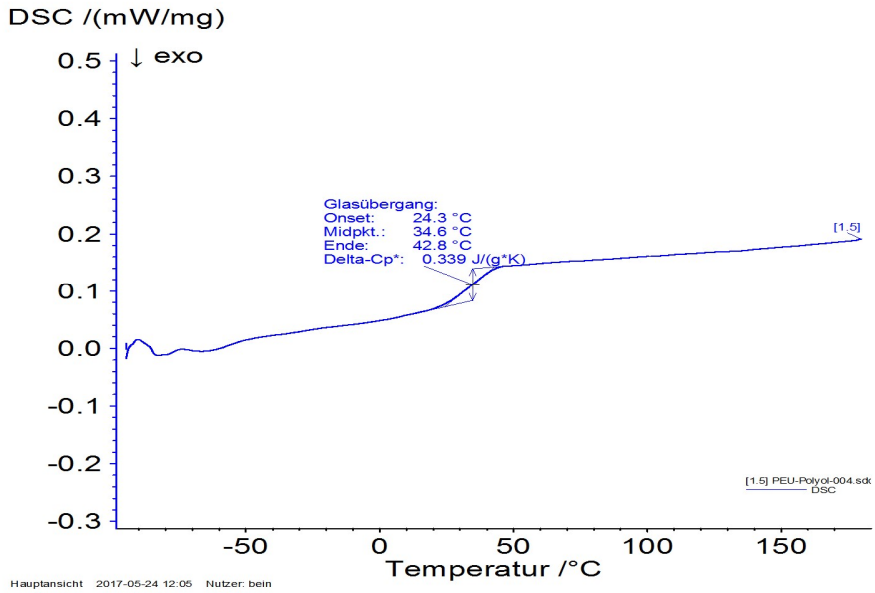


Abb. 8: Rheologie-Messkurve (gemessen bei der WHS). a) Polymer mit 20 mol-% Radianol; b) Polymer mit 2 mol-% Radianol.

Des Weiteren wurden Rückgratpolymere auf Basis von OH-terminierter oligomerer Milchsäure mit 2 mol-% Radianol und kommerziellem Polyol (PolyTHF 1000) hergestellt. Die Ergebnisse der thermischen Untersuchungen der hergestellten Muster zeigen, dass diese Polymere ebenfalls amorph sind. Die rheologischen Messungen von PEU mit PolyTHF zeigen drei Cross-Over-Punkte sowie ein Kautschuk-Plateau zwischen etwa 40 und 100 °C (Abb. 9). Der Kurvenverlauf ähnelt dem Verlauf der Kurven des Referenzmaterials.

a)



b)

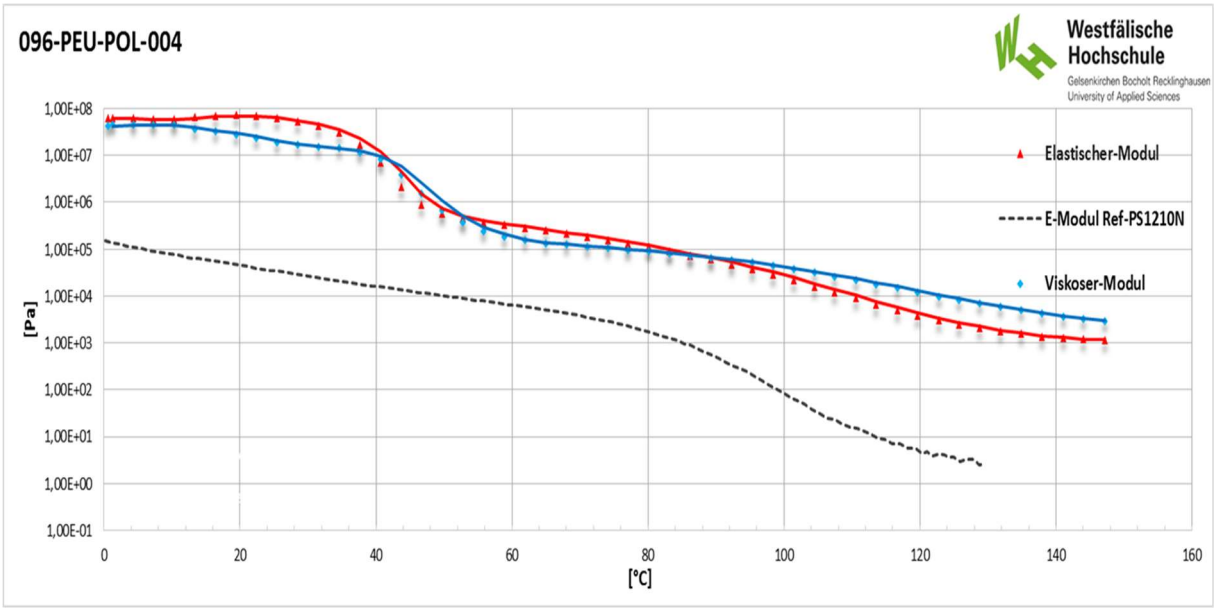


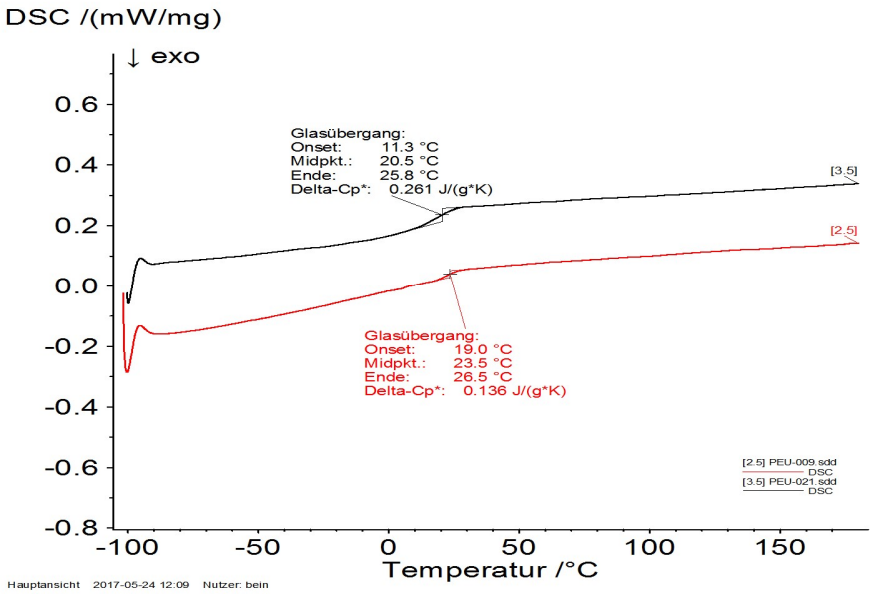
Abb. 9: a) DSC-Messkurve. 2. Aufheizkurve. Polymer aus OLLA-OH und PolyTHF1000 b) Rheologie-Messkurve (gemessen bei der WHS). Polymer aus OLLA-OH und PolyTHF1000.

Eine weitere Syntheseroute für Rückgratpolymere ergab sich durch Verwendung eines elastischen Polyols als Makroinitiator und L/D-Dilactid-Gemisch (80/20). Als elastisches Polyol wurde Poly(ethylen-co-butadien) mono-OH terminiert ausgewählt. Es wurde ein sehr zähelastisches Material erhalten.

Als nächstes wurde ein Rückgratpolymer aus OLLA-OH, bestehend aus L- und DL-Dilactid, Dimersäure, 1,2-Hexandiol, und verschiedenen Diisocyanaten hergestellt. Hierfür wurde Radiacid 0951 (C36) der Firma OLEON als Dimersäure eingesetzt. In dieser Versuchsreihe wurde das Verhältnis Milchsäure zu Dimersäure auf 50:50 und 70:30 festgelegt. Die erhaltenen Materialien waren viskose Flüssigkeiten, die nicht als Rückgratpolymer, sondern als Weichmacher in den Klebstoffformulierungen getestet wurden.

Es wurde weiterhin getestet, ob die am besten geeigneten Rückgratpolymere aus 100 % L-Lactid hergestellt werden können, da dieses deutlich preisgünstiger als D-Lactid ist. Die Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, dass auch diese nur L-Lactid-haltigen Rückgratpolymere zu Klebstoffen formuliert werden können (Abb. 10).

a)



b)

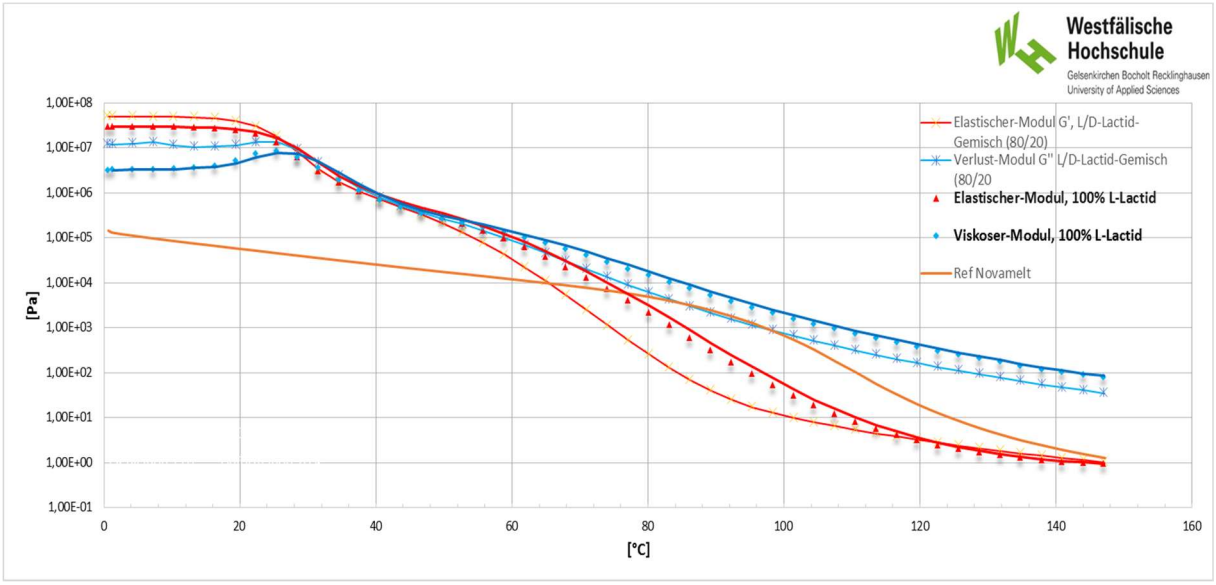


Abb. 10: a) DSC-Messkurve. 2. Aufheizkurve: Schwarz: Polymer aus 100 % L-Lactid; Rot Polymer aus L/D-Dilactid-Gemisch (80/20), b) Rheologie-Messkurve (gemessen bei der WHS). Blau: Polymer aus 100 % L-Lactid; Rot Polymer aus L/D-Dilactid-Gemisch (80/20).

Des Weiteren wurde getestet, inwieweit sich Rückgratpolymere aus Polymilchsäure (PLA) durch Alkoholyse und anschließende Umsetzung mit Diisocyanaten herstellen lassen. Es wurde ein amorphes Polymer erhalten. Die gebildeten aliphatischen Polyester können infolge ihres Heterokettencharakters nach den bekannten Reaktionen dieser Polymere weiterreagieren. Als typische Reaktionen für Polyester sind intra- und intermolekularer Zwischenkettenaustauschreaktionen, Reaktionen der Endgruppen sowie irreversible Thermolyse-reaktionen zu nennen. Mit der irreversiblen Estergruppenspaltung unter Bildung von Carboxylgruppen und olefinischen Strukturen ist dabei jedoch nur bei höheren thermischen Belastungen des Polymers zu rechnen.

Um die mit den Abbauvorgängen verbundenen Nachteile bei der Verarbeitung und beim Gebrauch der aus ihnen hergestellten Produkte zu vermeiden, werden den Klebstoffformulierungen Antioxidantien zugesetzt. Je nach Wirkungsmechanismus unterscheidet man primäre (Radikalfänger) und sekundäre (Peroxidzersetzer) Antioxidantien. Zu ersteren gehören sterisch gehinderte Phenole und sekundäre, aromatische Amine, zu den anderen zählen Phosphite, Phosphonite, Thioether, Carbodiimide und Zink-dibutyl-dithiocarbamat. Aus den unterschiedlichen Wirkungsmechanismen ist der Vorteil des Einsatzes von Mischungen zu erkennen.

Unspezifische thermooxidative und hydrolytische Abbaureaktionen, vorzugsweise bei der Verformung aliphatischer Polyester, werden durch organische Phosphorverbindungen (Thermooxidation) bzw. wasserbindende Additive (Hydrolyse) wie Carbodiimide, aktivierte Säurederivate oder Isocyanate inhibiert. Im Rahmen des Projekts wurden als Antioxidantien Phosphite oder sterisch gehinderten Phenole eingesetzt, wobei vorzugsweise kommerziell verfügbare IRGANOX®-Typen zum Einsatz kamen.

Zur Stabilisierung der Rückgratpolymere wurden Stabaxol P110 (polymeres Carbodiimid) und Ultranox 626A (Organophosphit, Antioxidant) verwendet. Die Konzentration des jeweiligen Stabilisators betrug 5 w.-%. Die Stabilisatoren wurden sowohl nach der Beendigung der Reaktion als auch vor der Zugabe des Diisocyanates zu der Polymerschmelze zugegeben. Es wurde festgestellt, dass sich Stabaxol P110 homogen in der Schmelze verteilen lässt. Allerdings wurden nach der Zugabe von Stabaxol P110 NCO-Banden im IR-Spektrum des hergestellten Rückgratpolymers detektiert, die vor der Zugabe des Stabilisators abwesend waren. Die NCO-Bestimmung ergab ein NCO-Gehalt von 0,2 %. Dies kann durch das Zersetzen des Stabaxol P110 unter Freisetzung von Isocyanatdämpfen erklärt werden. Das mit Stabaxol P110 stabilisierte Muster wurde mittels dynamischer TGA untersucht. Es wurde festgestellt, dass dieses Muster eine geringere Stabilität im Vergleich zu dem Muster ohne Stabilisierung aufweist (Abb. 11).

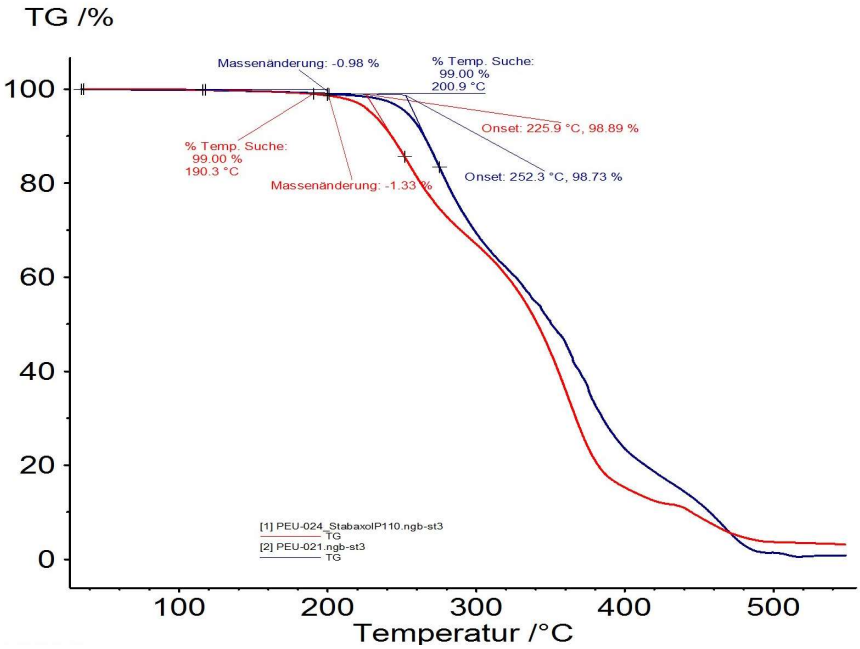
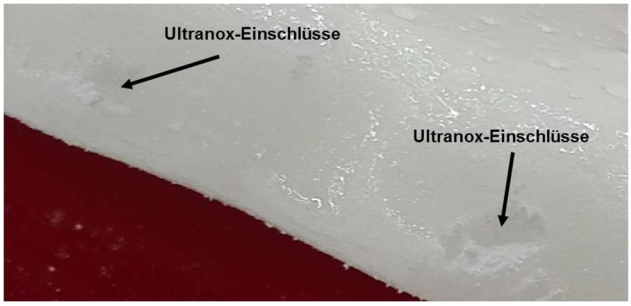


Abb. 11: TGA-Kurve; Rot: Muster mit Stabaxol P110; Blau: Muster ohne Stabilisator-Zusatz.

Die Additivierung des Rückgratpolymers mit Ultranox 626A (Zugabe am Ende der Reaktion) hat ergeben, dass die Farbe der Schmelze von gelblich nach weiß wechselte. Leider war es nicht möglich, Ultranox 626A homogen in die Schmelze einzuarbeiten (Abb. 12a). Die TGA-Untersuchungen haben ergeben, dass ein positiver Effekt auf die Zersetzungstemperatur festgestellt wurde, obwohl Ultranox 626A nicht homogen eingearbeitet werden konnte (Abb. 12b). Die Zugabe von Ultranox 626A vor dem Diisocyanat führte zu keiner Verbesserung bezüglich der Verteilung des Stabilisators in der Schmelze oder der thermischen Stabilität des Polymers.

a)



b)

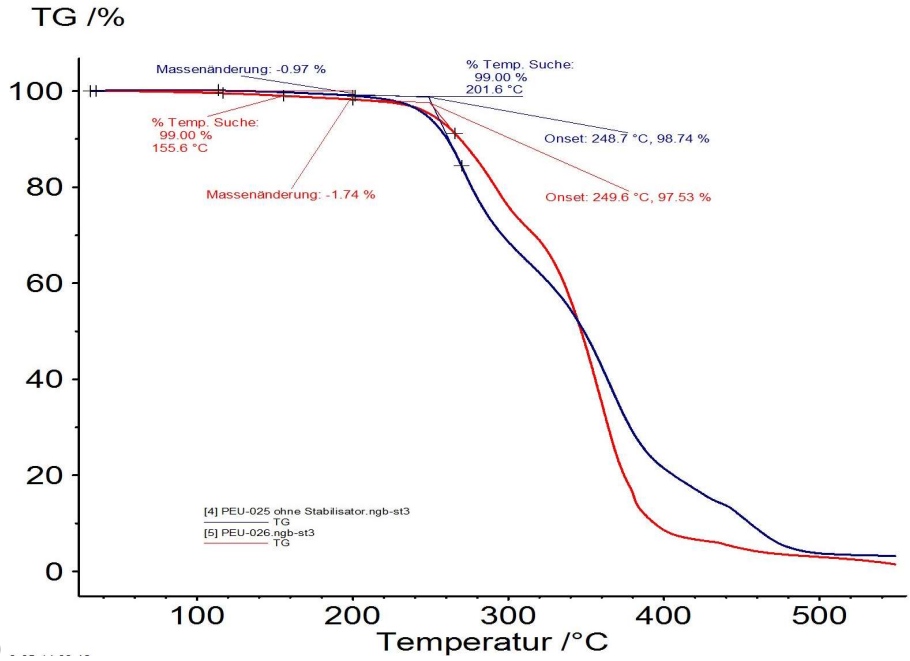


Abb. 12: a) Ultranox 626A-Einschlüsse in der Polymerschmelze; b) TGA-Kurve: Rot: Muster mit Ultranox 626A; Blau: Muster ohne Stabilisator-Zusatz.

Alle hergestellten Muster wurden zur Untersuchung der Eignung für die Klebstoffformulierung an die Projektpartner weitergeleitet. Die ausgewählten Muster wurden in der Tab. 1 zusammengefasst:

Tab. 1: Ausgewählte den Partnern zur Verfügung gestellte Muster.

Abkürzung	Bezeichnung	Abkürzung	Bezeichnung
OLLA-OH-015	OH-terminiertes Präpolymer	PEU-015	Polyesterurethan
OLLA-OH-016	OH-terminiertes Präpolymer	PEU-021	Polyesterurethan
OLLA-OH-018	OH-terminiertes Präpolymer	PEU-022	Polyesterurethan
OLLA-OH-020	OH-terminiertes Präpolymer	PEU-024	Polyesterurethan mit 5 w-% Stabaxol P110
OLLA-OH-021	OH-terminiertes Präpolymer	PEU-026	Polyesterurethan mit 5 w-% Ultranox 626A
PEU-003	Polyesterurethan	PEU-Polyol-001	Polyesterurethan mit 2. Polyolkomponente
PEU-004	Polyesterurethan	PEU-Polyol-004	Polyesterurethan mit 2. Polyolkomponente
PEU-007	Polyesterurethan	PEU-Polyol-009	Polyesterurethan mit 2. Polyolkomponente
PEU-009	Polyesterurethan	PEU-1-SC	Polyesterurethan (Scale-Up-Muster)
PEU-012	Polyesterurethan	PEU-POL-2-SC	Polyesterurethan mit 2. Polyolkomponente (Scale-Up-Muster)
PEU-013	Polyesterurethan	PEU-DS-3-SC	Polyesterurethan mit Dimerdisäure (Scale-Up-Muster)
PEU-014	Polyesterurethan		

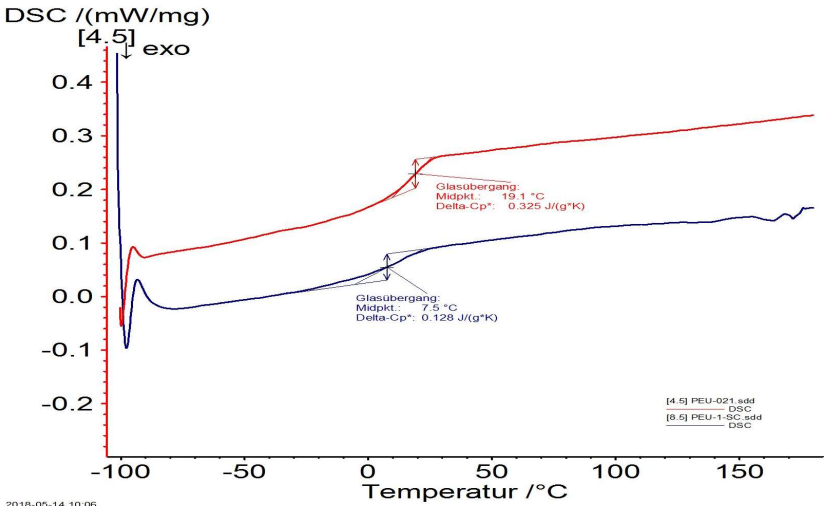
AS 1.2: Synthese von Rückgratpolymeren im technischen Maßstab (Fraunhofer UMSICHT)

Im Arbeitsschritt AS 1.1 wurden drei Rückgratpolymere in Bezug auf ihre Eignung für Klebstoffformulierungen zum Scale-Up ausgewählt. Es handelte sich um ein Polyesterurethan aus OH-terminierter oligomerer Milchsäure mit 20 mol-% Radianol, ein Polyesterurethan aus OH-terminierter oligomerer Milchsäure mit 2 mol-% Radianol und 33 w.-% PolyTHF1000 und ein Polyesterurethan aus OH-terminierter oligomerer Milchsäure mit 2 mol-% 1,2-Hexandiol und 70 w.-% Dimersäure. Diese Polymere wurden im Unterauftrag von der Firma Polymaterials in der Menge von 50 kg je Polymer hergestellt und an die Partner weitergegeben.

Die hergestellten Muster wurden mittels verschiedener analytischen Methoden untersucht. Die Kontrolle der Umsetzung mit Diisocyanaten wurde mittels IR-Spektroskopie durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass die Reaktion zwischen PLA-Polyolen und Diisocyanaten vollständig ablief. Die NCO-Bestimmung war ebenfalls negativ. Das Molekulargewicht der hergestellten Muster wurde mittels GPC bestimmt. Es wurde festgestellt, dass sich die Scale-Up-Muster stark von den Labormustern unterscheiden. Dies ist der Maßstabsübertragung geschuldet, da die Herstellung in einem anders dimensionierten Reaktor stattfand. Es war nicht möglich, die Anpassung der Reaktionsparameter vor der eigentlichen Herstellung durchzuführen.

Ergebnisse der thermischen Untersuchungen der hergestellten Scale-Up-Muster PEU-1-SC (analog zu dem Muster auf Basis von OH-terminierter oligomerer Milchsäure mit 20 mol % Radianol) zeigen, dass diese Polymere ebenfalls amorph sind. Der Glasübergang des Scale-Up-Musters (Abb. 13a, rote Kurve) liegt ca. 10°C tiefer als der des Labormusters. Die rheologischen Messungen von PEU-1-SC zeigen ein Cross-Over-Punkt sowie ein schwaches Kautschuk-Plateau zwischen etwa 20 und 40 °C (Abb. 13b).

a)



b)

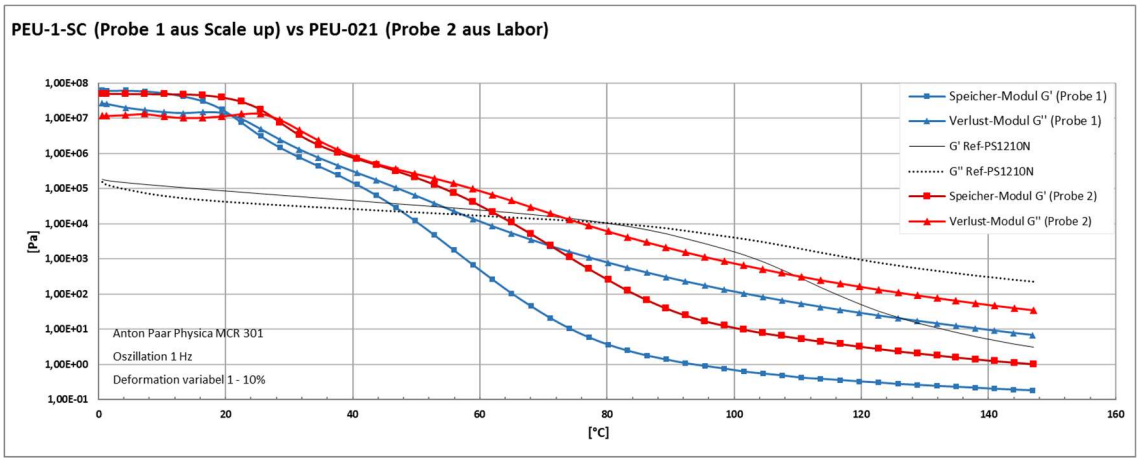
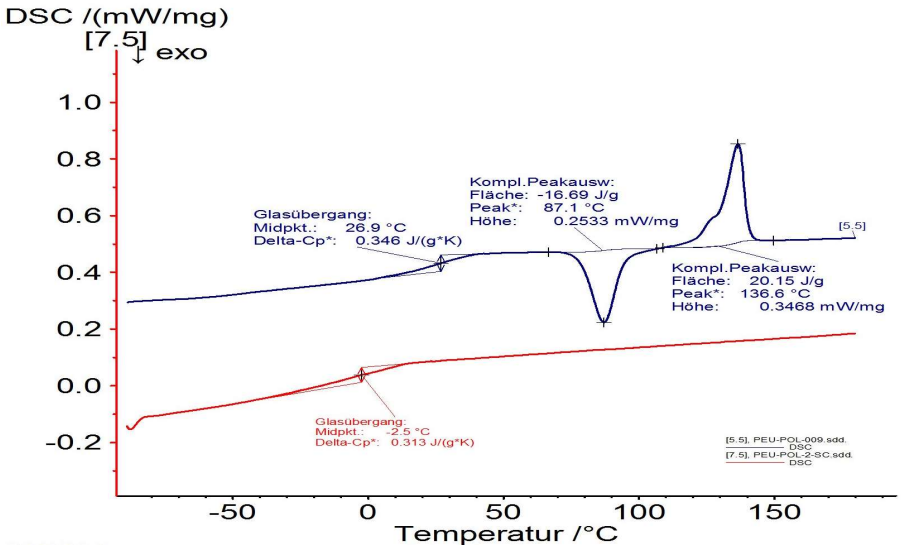


Abb. 13: a) DSC-Messkurve. 2. Aufheizkurve: Blau: Labormuster; Rot: Scale-Up-Muster PEU-1-SC. b) Rheologie-Messkurve (gemessen bei der WHS). Blau: Scale-up-Muster PEU-1-SC; Rot: Labormuster.

Das zweite Scale-Up-Muster (PEU-POL-2-SC, analog zu dem Muster auf Basis von OH-terminierter oligomerer Milchsäure mit 2 mol % Radianol und kommerziellem Polyol (PolyTHF1000)) wurde ebenfalls charakterisiert. Die Ergebnisse der thermischen Untersuchungen dieses Scale-Up-Musters zeigen, dass es amorph ist, wohingegen das Labormuster kristallin ist. Der Glasübergang des Scale-Up-Musters (Abb. 14a, blaue Kurve) liegt ca. 30°C tiefer als der des Labormusters. Die rheologischen Messungen von PEU-POL-2-SC zeigen zwei Cross-Over-Punkte sowie ein schwaches Kautschuk-Plateau zwischen etwa 15 und 40 °C (Abb. 14b, rote Kurve).

a)



b)

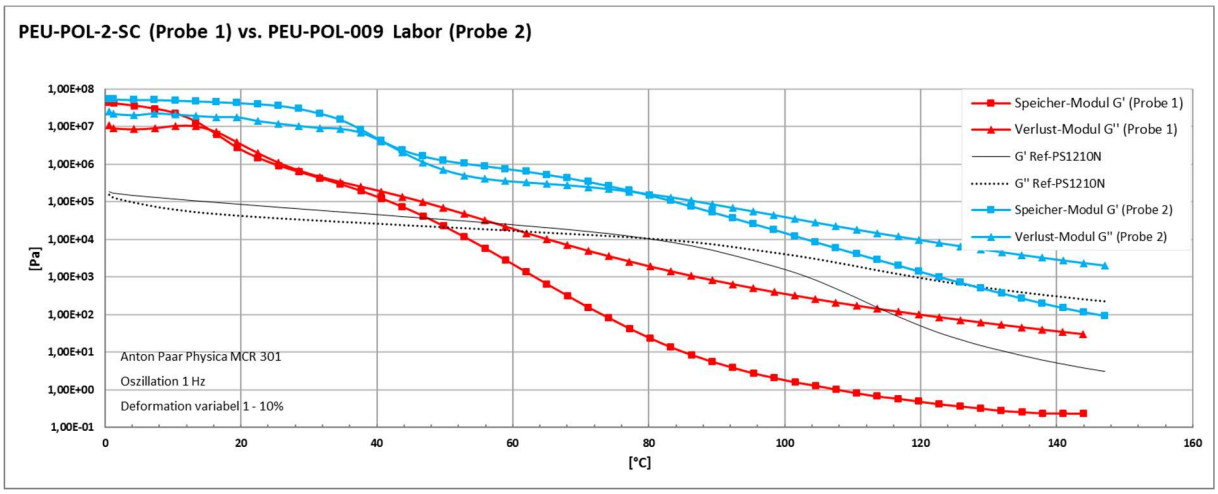
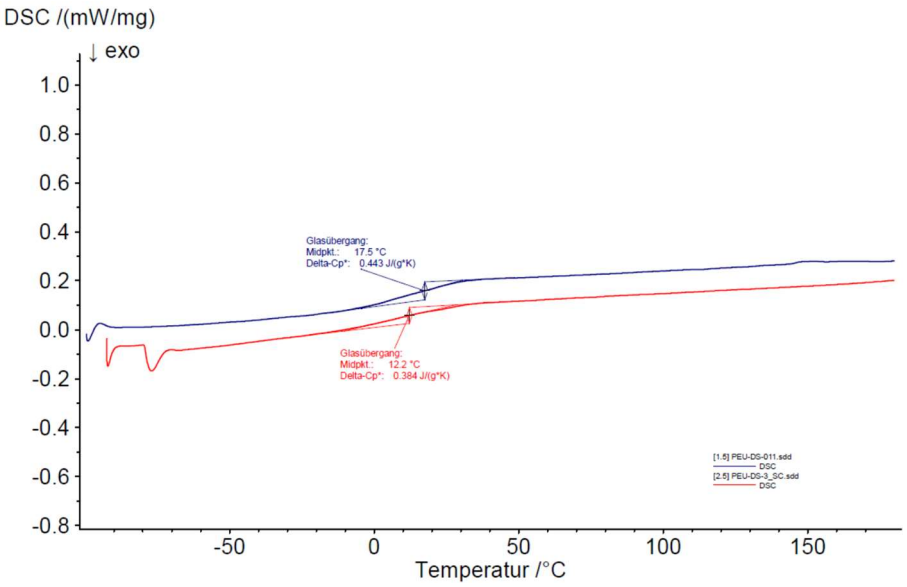
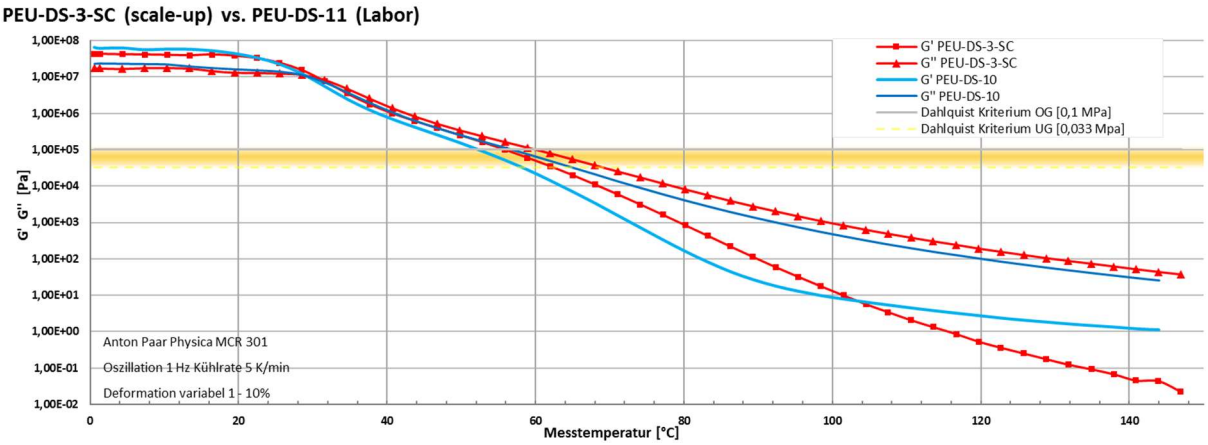


Abb. 14: a) DSC-Messkurve. 2. Aufheizkurve: BlauRot: Labormuster; RotBlau: Scale-up-Muster; b) Rheologie-Messkurve (gemessen bei der WHS). Rot: Scale-Up-Muster PEU-POL-2-SC; Blau: Labormuster.

Die Ergebnisse der thermischen Untersuchungen des dritten Scale-Up-Musters PEU-DS-3-SC (analog zu dem Muster auf Basis von OH-terminierter oligomerer Milchsäure mit 2 mol-% 1,2-Hexandiol und 70 w.-% Dimersäure) ergab, dass dieses Scale-Up-Muster amorph ist. Die rheologischen Messungen von PEU-DS-3-SC zeigen zwei Cross-Over-Punkte sowie ein schwaches Kautschuk-Plateau zwischen etwa 30 und 60 °C (Abb. 15b, rote Kurve).



a)



b)

Abb. 15: a) DSC-Messkurve. 2. Aufheizkurve: Blau: Labormuster; Rot: Scale-Up-Muster PEU-DS-3-SC; b) Rheologie-Messkurve (gemessen bei der WHS). Rot: Scale-Up-Muster PEU-DS-3-SC; Blau: Labormuster.

Die Eigenschaften der erhaltenen Polymere unterschieden sich des Weiteren von den Labormustern in Bezug auf die erhaltenen Molekulargewichte, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie. Trotz dieser Unterschiede wurde versucht auch die im Scale-Up hergestellten Polymere zu Klebstoffen zu formulieren.

AS 1.3: Analytik Rückgratpolymere (Fraunhofer UMSICHT)

Die Bearbeitung der Arbeitsschritte des AP1 wurde durch die polymeranalytische, morphologische und physikalische Charakterisierung der Ausgangskomponenten und der synthetisierten Produkte unterstützt. Als Charakterisierungsmethoden standen zur Verfügung:

- Molekulare Charakterisierung: Gelpermeationschromatographie (GPC) – Bestimmung des Molekulargewichts Mn, Mw, und der Molmassenverteilung DP (PD=Mn/Mw)

Tab. 2: GPC Parameter.II

Eluent	Hexafluorisopropanol (HFIP) mit 0,05 M Kaliumtrifluoracetat (KTFAc)
Säulen	PSS-PFG, 7 µm Partikelgröße, 1000 Å, 8,0X300 mm PSS-PFG, 7 µm Partikelgröße, 300 Å, 8,0X300 mm PSS-PFG, 7 µm Partikelgröße, 100 Å, 8,0X300 mm
Pumpe	Isokratische Pumpe (Agilent Serie 1100)
Fluss	1,0 ml/min
Injektionssystem	Probengeber mit 100 µl Injektionsvolumen (Agilent-Serie 1100)
Temperatur	25 °C (Säulenofen)
Detektor	Brechungsindexdetektor (RI) (Agilent Serie 1100)
Temperatur	35 °C (optische Messzelle)
Auswertung	WinGPC®Unity (Version 7.5.0)

Die Anlage wurde mit engverteilten Polymethylmethacrylat-Standards (PMMA) im Trennbereich der Säulenkombination kalibriert. Die Auswertung der Proben erfolgte anschließend rechnergestützt mittels der Streifenmethode.

- Endgruppenbestimmung: Bestimmung der Hydroxyl- und Säurezahl der eingesetzten Präpolymere mittels Titration nach DIN EN ISO 2554 und DIN EN ISO 2114 entsprechend. Aus den erhaltenen Daten wurde die zuzugebende Menge an Diisocyanat berechnet (NCO/OH-Verhältnis, Index). Der NCO-Gehalt wurde nach DIN EN 1242-2013-05 bestimmt. Die hergestellten Proben wurden mittels potentiometrischer Bestimmung des Äquivalenzpunkts charakterisiert. Die Messungen wurden mit einem Titrationsgerät des Typs T50 Excellence Linie der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Es wurde eine kombinierte pH-Elektrode Typs DGi116-Solvent für nicht-wässrige Medien verwendet. Die Auswertung der Messungen erfolgte mittels LabX Titrationssoftware.
- Thermische Charakterisierung: Differential Scanning Calorimetry (DSC) – Bestimmung des Schmelzbereiches, der Glasübergangstemperatur, der Zersetzungstemperatur, der Kristallisationstemperatur und der Phasenumwandlungstemperatur(en).

  Die Messungen wurden mit einem DSC-Gerät des Typs DSC 204 Phoenix der Firma Netzsch Gerätebau GmbH unter einem schwachen Stickstoffstrom durchgeführt. Der dynamische Messbereich liegt zwischen +/-0.01 und +/-100 mW. Als Probenbehälter wurden Aluminium-pfännchen benutzt. Alle hergestellten Muster wurden folgendem Messprogramm unterzogen:

  - 1. Aufheizvorgang: von 20° C bis 160 °C; Aufheizgeschwindigkeit: 20 K/min
  - Isotherme bei 160 °C: 2 min
  - Abkühlvorgang: von 160 °C bis -60 °C; Abkühlgeschwindigkeit: 20 K/min
  - Isotherme bei -60 °C: 2 min
  - 2. Aufheizvorgang: von -60 °C bis 220 °C; Aufheizgeschwindigkeit: 10 K/min
- Strukturelle Charakterisierung: Infrarotspektroskopie (FT-IR) - Identifizierung funktioneller Gruppen und Molekülgruppen wie Ester-Gruppen, Isocyanat-Gruppen, Amino-Gruppen. Die Proben wurden mit einem Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR) des Typs Vector 22 der Firma Bruker Analytik GmbH untersucht.

- Strukturelle Charakterisierung: Kernspinresonanz (NMR)

  1H-NMR-Spektroskopische Untersuchungen wurden mit einem Bruker Fourier 300 MHz Spektrometer durchgeführt. Die Proben wurden hierzu in deuteriertem Chloroform (CDCl3) gelöst.

- Rheologische Charakterisierung: Oszillationsrheologie – Bestimmung des elastischen Moduls (G'), des Verlustmoduls (G'') und daraus abgeleitet der Ausprägung des Kautschuk-Plateaus

  Die Messungen wurden mit einem Rheometer BOHLIN CVO120 und Anton Paar MCR301 mittels Oszillationsmethode mit einem Platte-Platte-Messsystem (d = 25 mm) durchgeführt. Alle hergestellten Muster wurden folgendem Messprogramm unterzogen:

  - Deformationsvorgabe: Rampe 10 bis 1 %;
  - T-Rampe: 150 °C bis 0 °C;
  - Kühlrate: 5 K/min.
  - Frequenz: 1 s-1

AP 2 – Formulierung und Optimierung von Klebstoffsystemen (WHS)

AS 2.1: Weiterentwicklung der bestehenden Klebstoff-Basisrezeptur (WHS)

Ausgangssituation
Im vorliegenden Projekt werden vorwiegend polyesterurethanbasierte Rückgratpolymeren eingesetzt. Für Polyurethane ist eine Zersetzungstemperatur von 120 °C bis 160 °C dokumentiert[7,8,10]. Insbesondere die Spaltung der Urethanbindung für Reaktionsprodukte aus Isocyanat und sekundären Hydroxylgruppen, wie sie in der Milchsäure vorkommen, wird dort erwähnt. Diese Materialien weisen nur eine kurze Beständigkeit gegenüber Temperaturen oberhalb von 180°C auf. Daher ist es notwendig die Rückgratpolymere innerhalb des Formulierungsprozesses mit geeigneten Stabilisatoren zu additivieren und auf zu hohe Verarbeitungstemperaturen zu verzichten.

Geräte & Prüfverfahren (WHS)
Zur Charakterisierung der Klebstoffe werden an der Westfälischen Hochschule primär die rheologischen Eigenschaften und die Anfangsklebrigkeit mit folgenden Geräten und Einstellungen bestimmt: MCR301 (Anton Paar Germany GmbH) und CVO 120 (Malvern Pananalytical GmbH)
- Dynamisch Mechanische Analyse im Oszillationsmodus: 25 mm Platte-Platte Messkopf, Spalt 0,2 mm, Temperatursweep 150 – 0,5 °C, Kühlrate 5 K/Minute, Frequenz 1 s^{-1}, Deformationsrampe (linear) 10 – 1%
- Tacktest am MCR301 der Klebstoffmasse (Stirnzugversuch): 8 mm Platte-Platte Messkopf, Spalt 1 mm, Messtemperatur 25 °C, Anpresskraft 0,5 N, Anpresszeit 10 Sekunden, Abzugsgeschwindigkeit 5 mm/s

Grundlage bilden die Ergebnisse und die Rezeptur 5.1 (Tab. 3) aus dem Verbundvorhaben: „Entwicklung eines auf Basis von Poly-L-Milchsäure hergestellten Haftklebstoffes“ [09NR004 bzw. 22000409 (WHS)], nachfolgend Vorprojekt genannt.

Tab. 3: Rezeptur 5.1 aus dem Vorprojekt, dort 5v genannt.

Standard Rezeptur 5.1				
Komponente	Funktion	Name	**Typ**	**[wt.%]**
BP	Rückgratpolymer	BioPolymer	Polyesterurethan	25,00
WM	Weichmacher	Citrofol B I	Tributylcirtrat	19,75
TF 1	Tackifier	Novares TNA 120	Phenol. C9 Harz	19,75
TF 2	Tackifier	Novares TV 100	Phenol. C9 Harz	9,75
BM 1	Bindemittel	Pearlbond Eco 590	Polyurethan	5,00
EL 1	Elastifizierer	Dynacoll Terra EP 424.01	Polyesterpolyol	19,75
ST 1	Stabilisator	Igranox 1010	Phenolderivat	1,00

Die dort entwickelte Klebstoffformulierung PLAColl-1C+R5.1 [vergl. auch Patent DE102013205110A8] wurde zunächst rheologisch charakterisiert. Die Industriepartner sahen in dieser Klebstoffformulierung noch deutliches Verbesserungspotential. Der Vergleich des Speichermoduls (G‘) des Referenzklebstoffs mit den beiden Modulkurven der Formulierung PLAColl-1C + R5.1 (Abb. 16) zeigt deutlich den noch zu verbessernden Wärmestand.

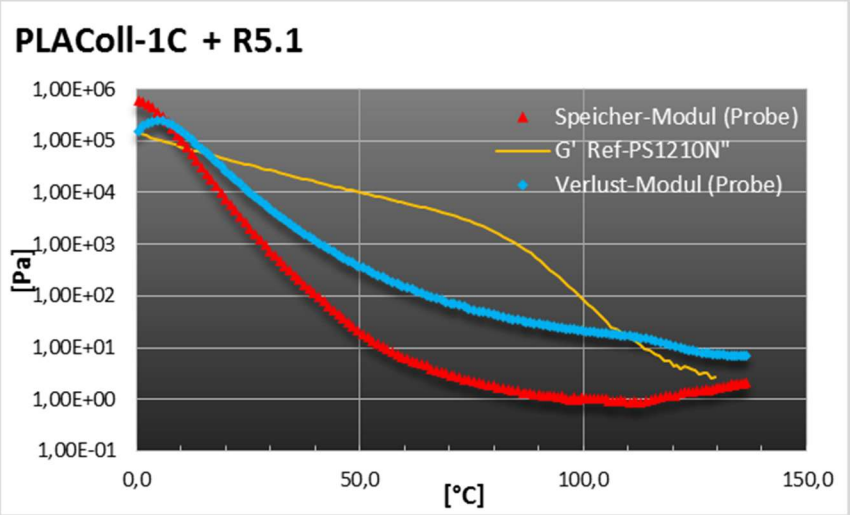


Abb. 16: Rheologische DMA-Kurve der Formulierung R5.1 mit PLAColl-1C Rückgratpolymer.

Um das gewünschte Modulniveau von >0,3·10^5 Pa für den Speichermodul oberhalb von 60°C zu erhalten, müssen zusätzlich zum Rückgratpolymer Klebstoffkomponenten ausgewählt werden, die zu einer Erhöhung des Moduls führen. Zunächst wurde eine Klebrohstoffrecherche durchgeführt, um Materialien mit folgenden Eigenschaften zu identifizieren: Thermoplastische Elastomere (TPE) z.B. Polyester, Polyole und daraus aufgebaute Co-Polymere, deren Schmelzpunkt unter 200°C liegt; andere Polymere mit polaren Endgruppen (z.B. hydroxylterminierte Polybutadiene). Des Weiteren galt es folgende Kriterien zu beachten: Verfügbarkeit auf dem europäischen Markt unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit. Diese Materialien sollten nach Möglichkeit aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden.

<u>Referenz-Klebstoffe und Definition der Zielparameter</u>

Als Referenz-Klebstoffe für die Anwendung Tape dienen die zwei Klebstoffe Novamelt PS1210N und Technomelt 8746 der Fa. Henkel (siehe Abb. 17). Diese Klebstoffe wurden rheologisch charakterisiert. Das deutlich ausgeprägte Kautschukplateau der Referenzklebstoffe ist in Abb. 17 zu erkennen. Die Speichermodule (G‘) der beiden Referenzproben verlaufen über einen weiten Temperaturbereich mit relativ konstanter und geringer Steigung. Zusätzlich ist ersichtlich, dass der Verlustfaktor deutlich kleiner als 1 ist. Der Schnittpunkt der Modulkurven kann als Indikator für die

SAFT-Temperatur herangezogen werden. Die Referenzklebstoffsysteme basieren auf Styrol-Isopren-Styrol- (SIS) bzw. Styrol-Butadien-Styrol-Block-Copolymeren (SBS), welche auch bei Temperaturen oberhalb von 140 °C noch eine hohe Viskosität aufweisen. Die Betrachtung der Viskosität bei höheren Temperaturen ist notwendig, um die Verarbeitungstemperatur für die Beschichtung festzulegen.

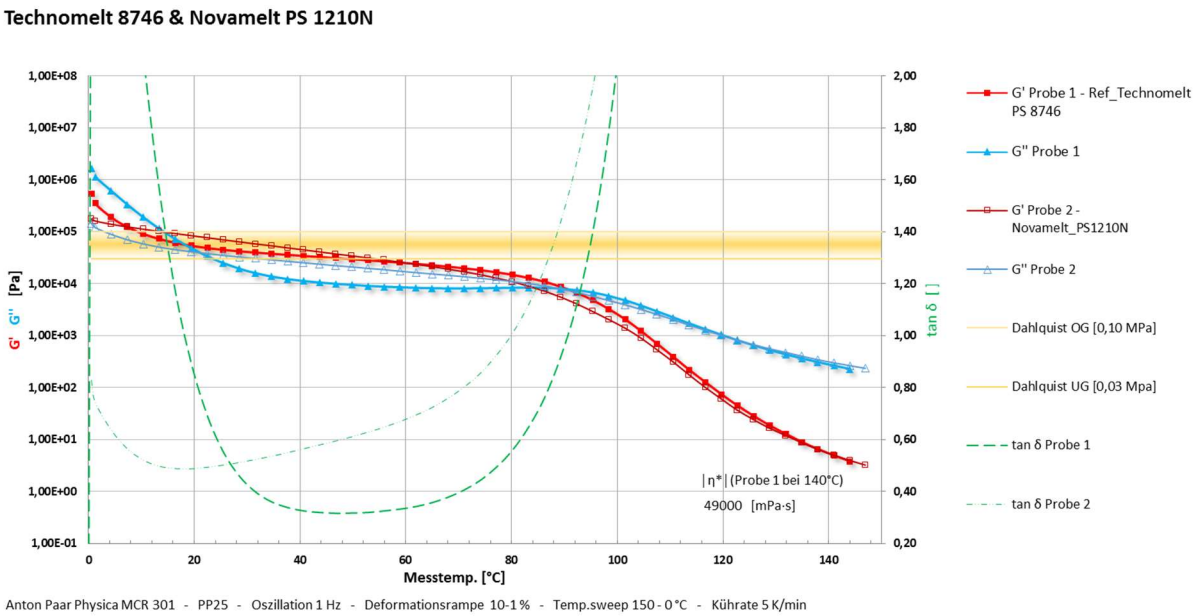


Abb. 17: DMA-Kurven der Referenzklebstoffe für die Anwendung Tape.

Folgende Zielparameter wurden seitens der WHS für die Klebstoffformulierungen festgelegt:

Tab. 4: Zielparameter für Klebstoffformulierungen (WHS).

Wärmestand	SAFT Temperatur > 60°C. Bei diesem Parameter handelt sich um die Temperatur, bei der eine vertikale Klebung unter konstanter Last und bei steigender Temperatur gemäß ASTM D4498 versagt.
Viskosität	bei 140°C: 5.000-10.000 mPas
Kautschukplateau (DMA)	Möglichst flacher Anstieg der Modulkurven G‘ (Speichermodul) und G“ (Verlustmodul) im Bereich des Dahlquist-Kriteriums [9] (G‘ im Bereich 0,03 MPa – 0,1 MPa) und einem Verlustfaktor tan δ < 1. Der Verlustfaktor ist der Quotient aus Verlustmodul G“ und Speichermodul G‘ (tan δ = G“/G‘) [16,17].
Tack	Klebrigkeit bei Raumtemperatur auf verschiedenen Substraten. Prüfung gemäß folgender Methoden[9]: Schlaufentest (FINAT 9); Scherfestigkeit (FINAT 8); Schälfestigkeit 180° (FINAT 1)
Referenzen	Referenzklebstoffsysteme der Firmen Henkel und Jowat.

Im Zuge des Projektfortschritts wurden zwei Labelling Hotmelts der Fa. Jowat für die Anwendung Etikett als weitere Referenzklebstoffe hinzugezogen (s. Abb. 18). Auch diese Klebstoffe wurden rheologisch untersucht. In Abb. 16 sind die DMA-Kurven gezeigt und das deutlich kürzere Kautschukplateau für den Labelling Hotmelt 2 und der steilere Verlauf für den Labelling Hotmelt 1 zu erkennen. SAFT-Temperatur und Viskosität bei 140 °C sind für diese Klebstoffsysteme deutlich niedriger. Das Material kann also bei deutlich niedrigeren Temperaturen verarbeitet werden.

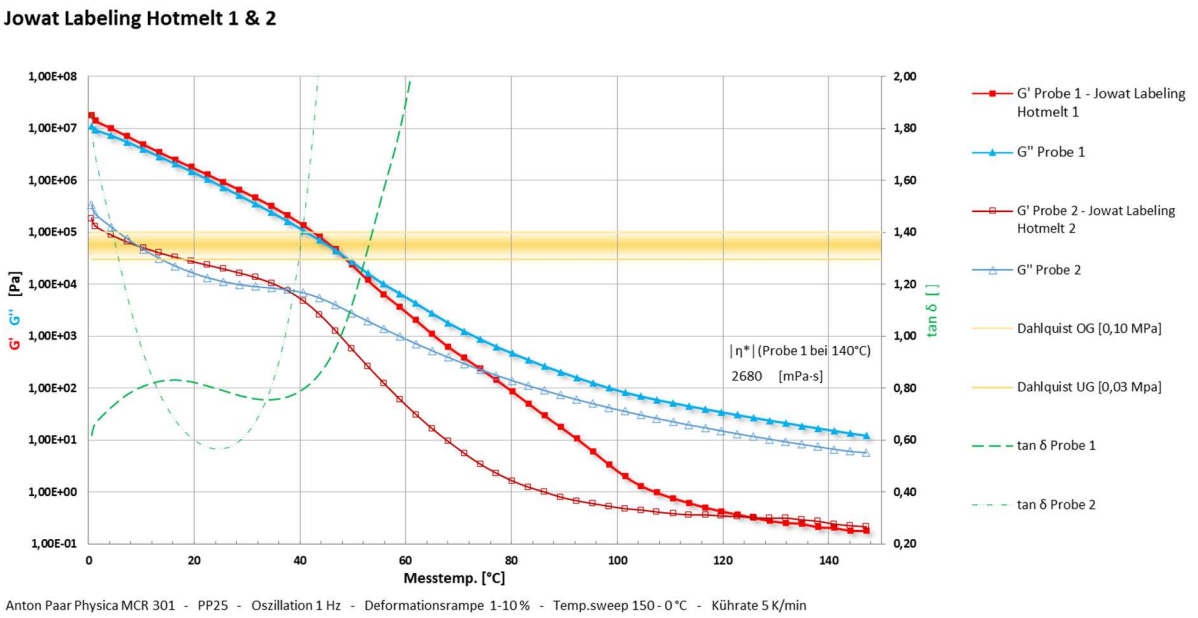


Abb. 18: DMA-Kurven der Referenzklebstoffe für die Anwendung Etikett.

Erste Anpassungen der Rezeptur R 5.1: Einsatz neuer PLLA-Polyesterurethane

Die Weiterentwicklung der Rezeptur R 5.1 erfolgte zunächst empirisch. Es wurden nur die Komponenten Weichmacher, Tackifier, Bindemittel und Elastifizierer variiert. Ebenso wurde der Einfluss der prozentualen Massenkonzentrationen untersucht. Auf diese Weise wurden 20 weitere Rezepturen mit 15 Rückgratpolymeren auf ihre Verträglichkeit (Mischbarkeit der Polymere untereinander) geprüft und die rheologischen Messparameter G‘ (Speichermodul), G‘‘ (Verlustmodul) und tan δ (Verhältnis von G‘‘ zu G‘) mittels DMA am Rheometer gemessen. Um einen möglichst guten Wärmestand zu erhalten, ist es notwendig dafür zu sorgen, dass das Rückgratpolymer keinen starken Abfall des Speichermoduls G‘ zeigt. Ein Polymer, wie in Abb. 19 dargestellt, mit wenig Elastizität unterhalb von 50 °C (G‘ >> G‘‘) und einem steilen Abfall des Speichermoduls G‘ oberhalb von 60 °C, ist nicht geeignet für die Formulierung von Tape-Klebstoffen.

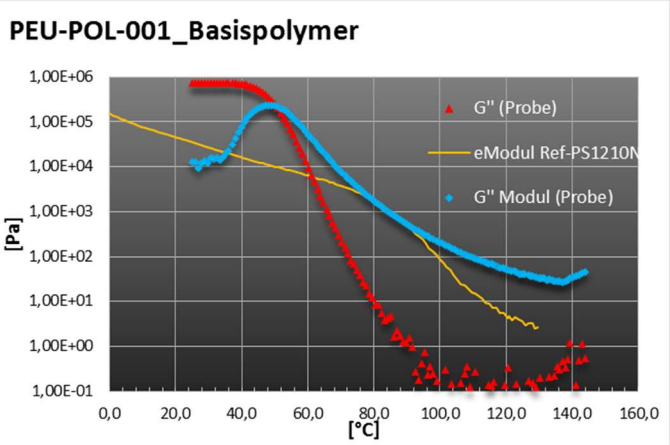


Abb. 19: Rheologische DMA-Kurven eines Polyesterurethan-Co-Polyol -Rückgratpolymers.

In der Klebstoffrezeptur R11 wurde der monomere Weichmacher Citrofol B I der Basisformulierung R5.1 gegen ein polymeres 1,3-Butandioladipat ausgetauscht. Der starke Abfall des Speichermoduls (G‘-Kurve) findet sich dennoch im rheologischen DMA-Temperatursweep der Formulierung mit PEU-POL-001 + R11 wieder.

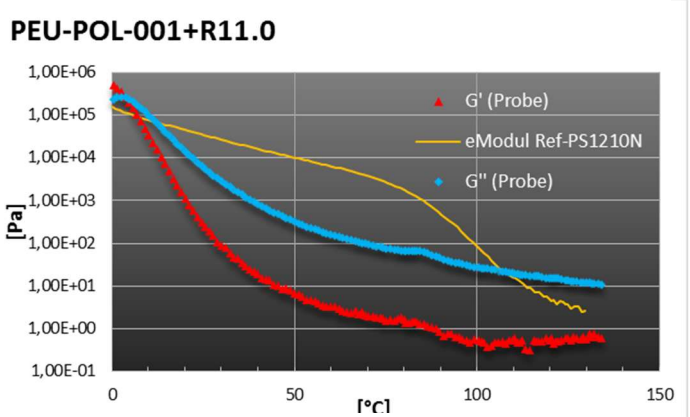


Abb. 20: DMA-Kurven der Rezeptur R11 mit PEU-POL-001 (Rückgratpolymer).

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass schon die Biopolymere bei höheren Temperaturen einen flachen Verlauf der beiden Modulkurven oberhalb der Referenzkurve (in Abb. 20 gelb dargestellt) haben sollten, um als Rückgratpolymer für ein Klebstoffsystem geeignet zu sein. Es ist einfacher Polymersysteme weichzumachen, als durch Zusätze festerer Polymere die Formulierung zu stabilisieren. Ziel ist es, Biopolymere zu erzeugen, die bereits ein Kautschukplateau vorgebildet haben. Besonders geeignet sind Polymere, deren Speichermodul G‘ auch bei höheren Temperaturen auf dem Niveau des Verlustmoduls G‘‘ liegt. Durch eine intensive Feedbackschleife zum Fraunhofer Institut UMSICHT, konnten Polymere mit den geforderten Eigenschaften synthetisiert werden.

AS 2.2: Entwicklung der Haftschmelzklebstoffformulierungen auf Basis neuer PLA-Rückgratpolymere (WHS)

Neue, modifizierte Rückgratpolymere auf Basis von Polylactid bzw. Polymilchsäure, die vom Fraunhofer Institut UMSICHT produziert wurden, zeigen bis ca. 40 °C elastische Eigenschaften oberhalb von 60°C dominieren die viskosen Eigenschaften. Zur weiteren Verbesserung des Wärmestands wurden kommerziell erhältliche Bindemittel mit elastischen Eigenschaften und höheren Schmelzpunkten identifiziert und zusammen mit den weichen biobasierten Polymeren auf Basis von PLA in den neuen Klebstoffsystemen eingesetzt. Alle Komponenten sollten nach Möglichkeit OH-terminiert sein und polaren Charakter besitzen, um die Mischbarkeit zu erleichtern.

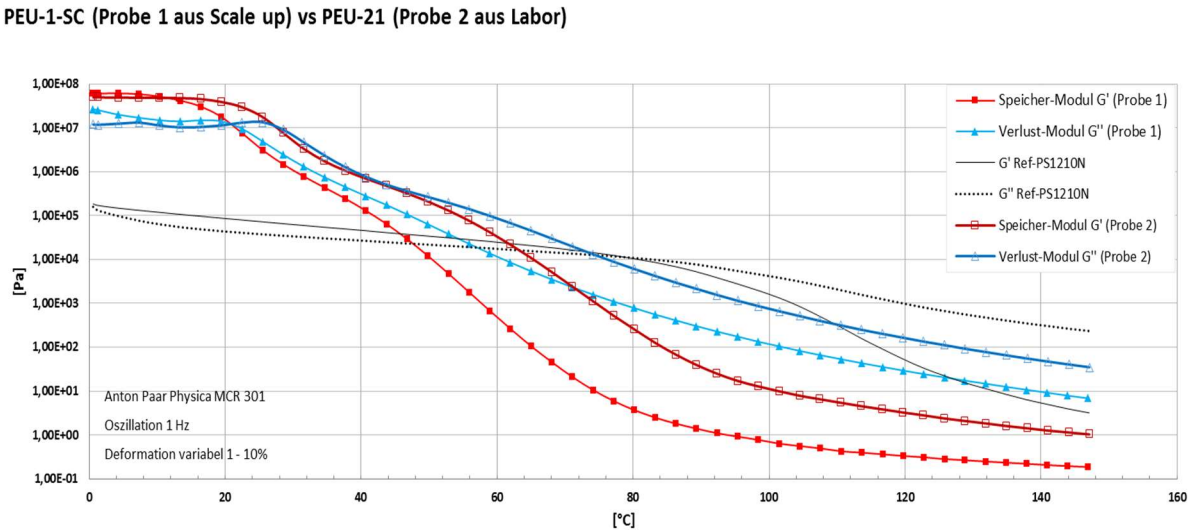


Abb. 21: Rheologische DMA-Kurven eines optimierten Rückgratpolymers.

Die rheologischen DMA-Kurven der optimierten Rückgratpolymere PEU-1-SC bzw. PEU-21 verlaufen oberhalb der Referenzkurven und ein sogenanntes „Kautschukplateau“ ist vorgebildet. D.h. die beiden Modulkurven G‘ & G‘‘ haben das gleiche Niveau und einen geringen Abfall mit steigender Temperatur (Abb. 21).
Auf diese Weise wurden zunächst 45 neue Rückgratpolymere rheologisch mittels DMA-Temperatursweep charakterisiert. 15 ausgewählte Polymere wurden in den verschiedenen Rezepturen formuliert (siehe AS 2.2.1). Die dazugehörigen rheologischen Kennzahlen (G‘, G‘‘ und tan δ) wurden ermittelt und ihre Klebrigkeit (Tackprüfung am Rheometer) getestet. Bei der anschließenden Klebstoffformulierung wurden zwei generelle Optimierungsansätze verfolgt:

A: Reduktion der Anzahl von Weichmachern, so dass nur noch sieben Komponenten in der Rezeptur variiert werden müssen.
B: Austausch monomerer, niedrigviskoser Additive gegen hochviskose, polymere Materialien, so dass dadurch in einer von A abweichenden Rezeptur acht Komponenten im Einsatz sind.

Um eine deutliche Verbesserung der rheologischen Eigenschaften zu erreichen, wurde zunächst die statistische Versuchsplanung (siehe auch AS 2.2.1) zum Verträglichkeitsscreening eingesetzt. Geprüft wurden neben den neu entwickelten Rückgratpolymeren neun Weichmacher, acht Haftvermittler, fünf Bindemittel, fünf elastifizierende Komponenten, fünf Alterungsschutzmittel bzw. Stabilisatoren, zwei kettenverlängernde Komponenten und drei Füllstoffe.

AS 2.2.1: Optimierung des Klebstoffsystems mithilfe von statistischen Methoden (WHS)

Statistische Versuchsplanung (Design of Experiments – DoE)

Die Optimierung der Klebstoffsysteme mittels statistischer Versuchsplanung erfolgt mit Unterstützung einer Software der Firma Minitab Inc. (1829 Pine Hall Road Quality Plaza State College, PA 16801-3008 US) - Minitab Version 17. Es kommen spezielle teilfaktorielle Versuchspläne zum Einsatz. Diese Mischungspläne unterscheiden sich von den normalen teilfaktoriellen Versuchsplänen durch die Begrenzung der Anteile der einzelnen Komponenten. Bei faktoriellen und teilfaktoriellen Versuchsplänen wird immer zwischen 0 und 100% mit festgelegten Stufen variiert.

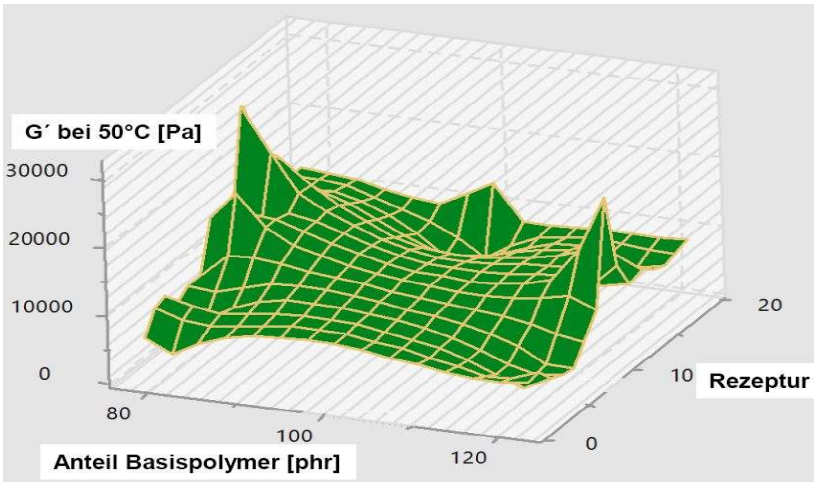


Abb. 22: Wirkungsflächendiagramm für den rheologischen Messparameter G‘ der Rezepturen eines Mischungsplanes für das Rückgratpolymer PEU-21 unter Variation der zweiten Basispolymerkomponente PEU-DS-9.

Bei den Mischungsplänen kann die Ober- und Untergrenze der Anteile für jede Komponente einer Rezeptur frei gewählt werden.
Jede Komponente und jeder Ergebnisparameter stellt eine eigene Dimension dar. Graphisch ist dies beispielhaft in Abb. 22 dargestellt.

Über jeder Komponente kann zu jedem gewählten Messparameter eine Wirkungsfläche aufgespannt werden, so dass das Klebstoffsystem mit Hilfe einer multivariaten Statistik beschrieben werden kann. Das Konzept, die Mischungsteile in phr anzugeben (parts per hundred resin/rubber = Normierung aller Komponenten auf das Rückgratpolymer, welches auf 100 Teile gesetzt wird), erleichtert die Änderung einer Rezeptur. Im o.g. Beispiel (Abb. 22) wurde ein zweistufiger Mischungsplan mit den Werten 80, 100 und 120 phr für die zweite Basispolymerkomponente vom Typ PEU-DS aufgestellt. Die Optimierung erfolgt durch Interpolation der G‘-Werte auf einen gegeben Zielwert im Ergebnisraum, z.B. G‘ = 10 KPa. Dies ist erfüllt für 90 Anteile. Liegt der Optimierungswert, z.B. G‘ = 30 KPa (siehe Maxima in Abb. 22), oberhalb bzw. unterhalb der gewählten Grenzen, d.h. außerhalb des Ergebnisraums, so kann keine exakte Aussage durch das DoE getroffen werden. Der Mischungsplan kann um Anteile größer 120 phr oder kleiner 80 phr ergänzt werden, ohne dass die Anteile der anderen Komponenten zueinander variiert werden. Der Ergebnisraum für das DoE kann dadurch immer mehr erweitert werden. Die Software übernimmt nun die Aufgabe die Optimierung für jede Komponente einer Formulierung durchzuführen und eine verbesserte Rezeptur vorzuschlagen. Diese Vorgehensweise ist für jeden zu optimierenden Messparameter durchzuführen. Abb. 23 zeigt den Vorschlag für eine Maximierung des Messparameters G‘ = 5413 Pa. In Rot dargestellt ist die Prognose der Anteile in einer optimierten Rezeptur. Die Absenkung des Weichmacheranteils (WM) und elastifizierenden Komponente (LK1) auf den Minimalwert hat hier den größten Effekt.

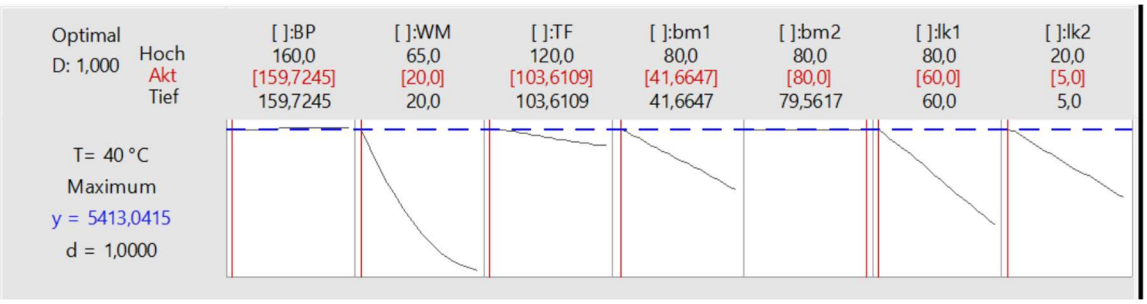


Abb. 23: Optimierungsvorschlag für eine Rezeptur mit sieben Komponenten

Um die rheologischen Messkurven zu beschreiben, müssen der Software mathematische Kennzahlen zugänglich gemacht werden. Dazu wurden folgende DMA-Parameter/Messwerte als Deskriptoren gewählt:

Tab. 5 Deskriptoren für DMA-Kurven der Rückgratpolymere.

Beschreibung durch	**Deskriptor**	**Referenzwert (Novamelt PS 1210N)**
DMA - Modulwert	Speichermodul G‘(50°C)	34.000 [Pa]
DMA - Kurven	Verhältnis G‘‘/G‘ = tan δ	0,6 ≤ tan δ ≤ 1
DMA - Kautschukplateau	Steigung G‘ 40 - 60 °C	b ≥ -0,05 [1/K] (Regression $y=m \cdot e^{bx}$)
DMA - Viskosität	komplexe Viskosität |η*| (140°C)	48.000 [mPa·s]

Durch den Einsatz der statistischen Versuchsplanung (“Design of Experiments“ / DoE), kann die Anzahl der Versuche von sehr vielen Ansätzen in einem vollfaktoriellen Versuchsplan auf nur einige wenige Ansätze pro Rückgratpolymer und Additivkombination reduziert werden. Die o.g. Rezeptur des Vorprojekts besteht immer aus einem Rückgratpolymer, welches vom Fraunhofer Institut UMSICHT geliefert wird, und enthält zusätzlich weitere Additive zur Einstellung der gewünschten Eigenschaften, wie z.B. Viskosität und Klebrigkeit. Mit Unterstützung der statistischen Werkzeuge der Software Minitab® 17 wurden teilfaktorielle Mischungspläne für die o.g. 18 Grundformulierungen entworfen. In diesen Rezepturen wurden sieben (siehe AS2.2 Ansatz A) bzw. acht Komponenten (siehe AS2.2 Ansatz B) eingesetzt. Durch den Einsatz der statistischen Versuchsplanung (“Design of Experiments“ / DoE) kann die Anzahl der Versuche von 243 Ansätzen in einem vollfaktoriellen Versuchsplan auf 18-21 Ansätze pro Rückgratpolymer und Additivkombination reduziert werden. Somit wurden ca. 300 Rezepturen mit den 15 ausgewählten Rückgratpolymeren formuliert und rheologisch bewertet. Folgende Komponenten wurden in diesen Mischungsplänen eingesetzt (Tab. 6).

Tab. 6: Grundrezepturen für die Mischungspläne.

	Mischungsplan Typ A	**Mischungsplan Typ B**
Rückgratpolymer 1	Polyesterurethan (PEU)	Polyesterurethan-co-polyol (PEU-POL)
Rückgratpolymer 2	Polyesterurethan-co-dimersäure (PEU-DS)	Polyesterurethan-co-dimersäure (PEU-DS)
Tackifier	Modifiz.Tallharz / Tallölester	Phenolisches C9 Harz
Bindemittel	Polybutylenterephthalat	Polybutylenterephthalat
Elastifizierer 1	Hydroxylterminiertes Polybutadien	Polyadipinsäureester I
Elastifizierer 2	- / -	Polyadipinsäureester II
Alterungsschutzmittel	Phenolderivat	Phenolderivat
Thermostabilisator	Carbodiimid	Carbodiimid

Um die Formulierungen zu bewerten und die Rezepturen weiter optimieren zu können, wurden folgende Deskriptoren zur Beschreibung der rheologischen Eigenschaften und der Klebrigkeit des Klebstoffsystems in Absprache mit den Projektpartnern definiert (Tab. 7).

Tab. 7: Deskriptoren und Zielwerte für die Optimierung der Klebstoffsysteme mittels DoE.

Beschreibung durch	**Deskriptor**	**Referenz (Novamelt PS 1210N)**
Tack- / Zugprüfung	Tackwert	650 [J/mm^2]
DMA - Modulwert	Speichermodul G‘(50°C)	34.000 [Pa]
DMA - Kurven	Verhältnis G‘‘/G‘ = tan δ	0,6 ≤ tan δ ≤ 1
DMA - Kautschukplateau	Steigung G‘ 40 - 60 °C	b ≤ 0,05 [1/K] (exp. Regr. y=m·e^{bx})
DMA - Viskosität	komplexe Viskosität |η*|(140°C)	48.000 [mPa·s]
SAFT-Test	shear adhesion failure temperature	SAFT > 50 [°C]

Zusätzlich zu den Deskriptoren, wird ein visueller Abgleich der DMA-Modulkurven der Formulierungen mit denen des Referenzklebstoffs Novamelt PS 1210N der Firma Henkel durchgeführt, um eine vergleichbare Modul-Charakteristik zu erhalten. Der in Tab. 7 genannte Wert für den Tack wird durch Aufsetzen eines Aluminiumstempels (8 mm Durchmesser) bei Raumtemperatur (25°C) auf einer 1,0 mm dicken Klebstoffschicht mit einer Anpresskraft von 0,5 N ermittelt. Kraft und Spaltabstand beim Abzug werden bei konstanter Abzugsgeschwindigkeit von 5 mm/s gemessen. Durch Integration des Kraft-Weg-Diagramms und Normierung auf die Stempelfläche wird der Tackwert berechnet (Abb. 24)

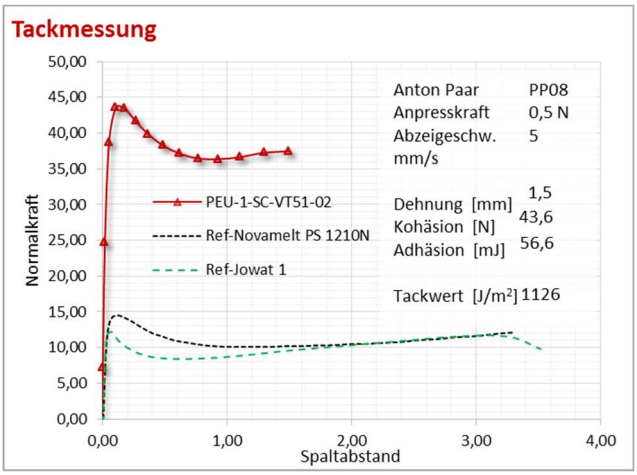


Abb. 24: Tackmessung der Formulierung VT-51 mit PEU-1-SC (Rückgratpolymer) im Vergleich zu zwei Tack-Referenzkurven (schwarz & grün).

Die Formulierung VT-51, bestehend aus Polyesterurethan PEU-1-SC und PEU-DS-13 ,Polybutylenterephthalat Keyflex BT 1028 (LG Chem), Maleinsäureanhydrid funtionalisiertem Polybutylen Polyvest MA 120 (Evonik) und Irganox 1010 einem sterisch gehindertem Phenolderivat (BASF), zeigt eine höhere Anfangsklebrigkeit bei Raumtemperatur als die beiden Referenzklebstoffe der Firmen Henkel und Jowat. Aus Abb. 25 ist das etwas steilere Kautschukplateau der Formulierung gegenüber dem Referenzmaterial ersichtlich.

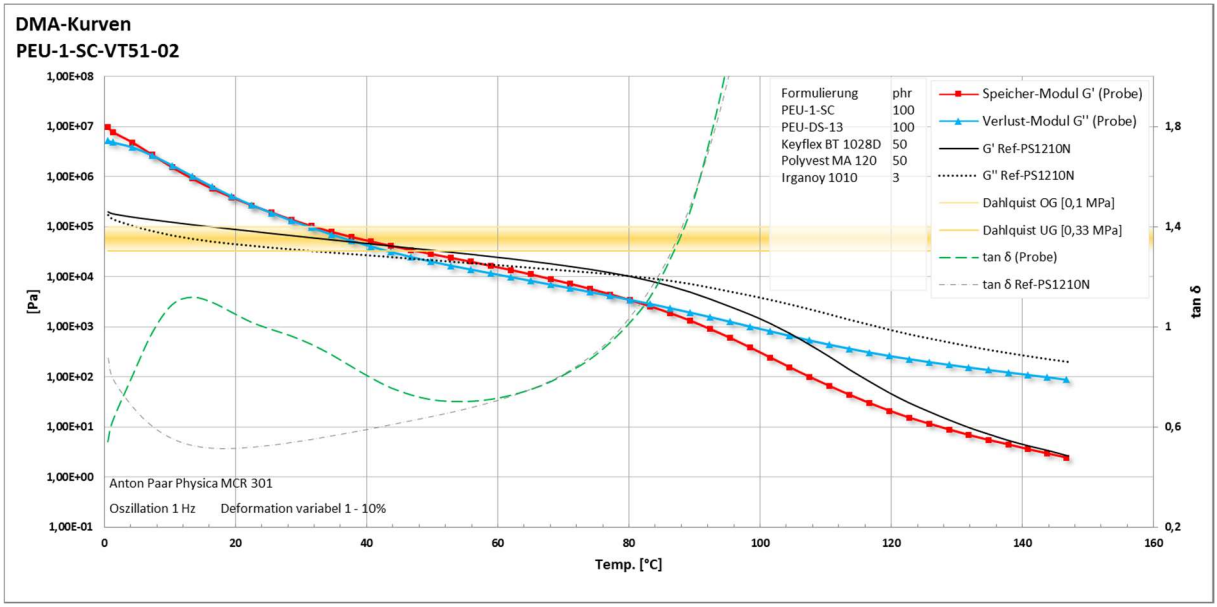


Abb. 25: Rheologische DMA Kurve der Formulierung PEU-1-SC-VT51-02.

Die ebenfalls in Tab. 7 genannten DMA-Deskriptoren werden mit den Zielwerten der Referenzklebstoffe verglichen, die Abweichungen berechnet und statistisch ausgewertet. Die Güte einer BioPSA-Klebstoff-Formulierung wird abschließend durch den visuellen Abgleich der rheologischen DMA-Kurven mit den Modulkurven der Referenzmaterialien (Abb. 26) bewertet.

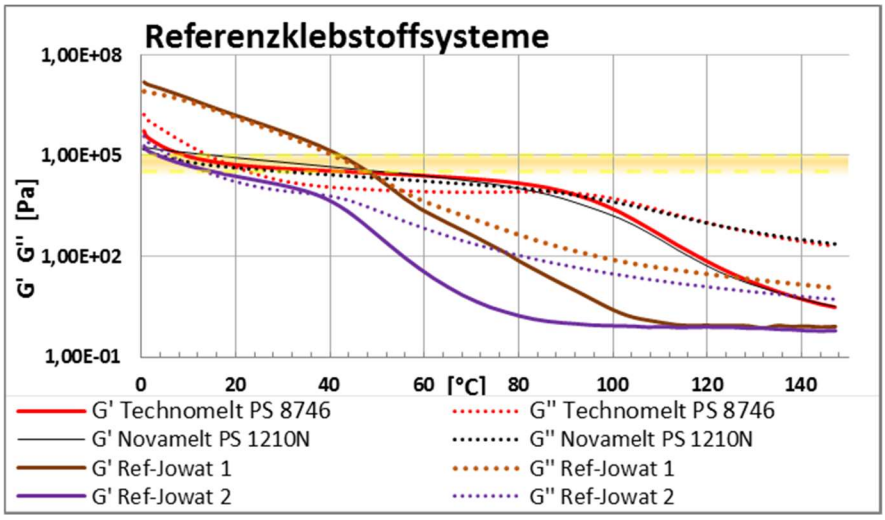
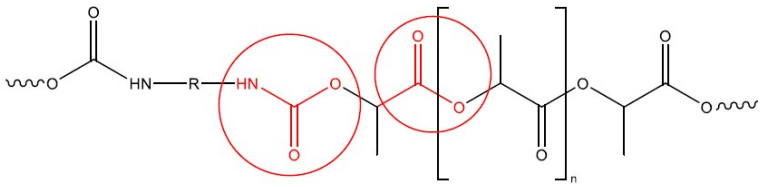


Abb. 26 DMA-Kurven von vier Referenzklebstoffen (gelb hinterlegt der Bereich der Dahlquist-Kriteria). Vergleiche hierzu siehe Abb. 17 und 18.

AS 2.2.2: Thermisches Stabilisierungskonzept für die Klebstoffformulierungen (WHS)

Bei dem PLA-basierten Polyesterurethan (PEU) wurden zunächst die möglichen Spaltungsstellen der Polymerkette identifiziert.



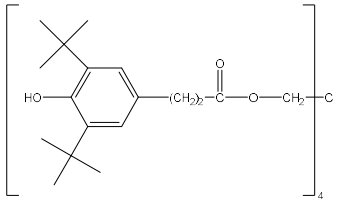
Strukturformel 1: Ausschnitt der Struktur eines Polyesterurethans, rot gekennzeichnet die möglichen Schwachstellen des Polymers.

Bei den geforderten Verarbeitungstemperaturen des Haftschmelzklebstoffsystems von 160°C über 2-6 Stunden sind folgende mögliche Abbauwege des PLA-basierten Polyesterurethans zu berücksichtigen:

1) Dissoziation der Urethanbindung in Diisocyanat und OH-terminiertem Lactid-Oligomer
2) Spaltung der Urethanbindung unter Decarboxylierung in ein primäres Amin und eine vinyl-terminierte Polyesterkette
3) Abspaltung von CO_2 aus der Urethanbindung und Rekombination zu niedermolekularen, sekundären Aminen
4) Hydrolytische Esterspaltung der Hauptkette oder Depolymerisation am Kettenende
5) Thermo-oxidative, radikalische Spaltung des Polylactids (cis-Eliminierung). Bildung einer carboxyl-terminierten und einer vinyl-terminierten Polylactidkette

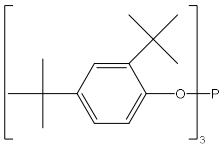
Zur Stabilisierung gegen den thermischen Abbau wurden Formulierungen mit 1 – 10 % der folgenden Stabilisatoren einzeln und in Kombination eingesetzt:

Irganox 1010, Antioxidans, Schutz gegen thermo-oxidative Alterung von PLA



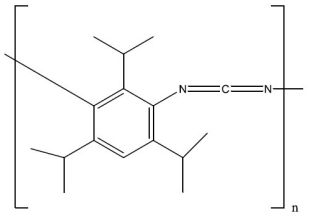
Strukturformel 2: Irganox 1010

Irgafos 168, sterisch gehindertes Phosphit, Antioxidans
Deaktivierung des Katalysators aus der Polymersynthese, Verhinderung der Polyesterspaltung



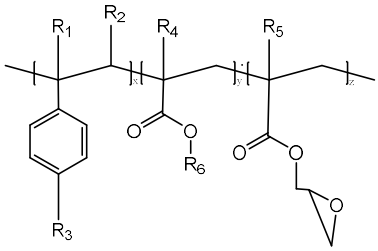
Strukturformel 3: Irgafos 168

Stabaxol P110, polymeres Carbodiimid, Veresterungspromotor
Rekombination der Carboxylgruppen mit OH-terminierten Bindemitteln und Spaltprodukten des PLA



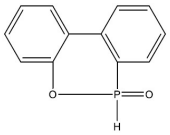
Strukturformel 4: Stabaxol P110

Joncryl ADR 4368, epoxidhaltiger Kettenverlängerer (melt strength enhancer)
Reaktion mit Abbauprodukten die Carboxylgruppen tragen.



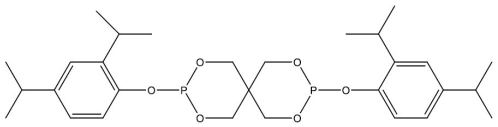
Strukturformel 5: Joncryl ADR 4368

Ukanol GK-M, 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
Radikalfänger und Desaktivator für den Katalysator aus der Polyestersynthese



Strukturformel 6: Ukanol GK-M

Ultranox 626 A, Pentaerytriol-diphosphit, Antioxidants für Polyester



Strukturformel 7: Ultranox 626 A

Die additivierten Klebstoffformulierungen wurden für 6 h bei 160°C in der Schmelze gehalten und anschließend rheologisch untersucht. Es wurden dazu die Änderungen der Werte für G‘ (Speichermodul), G‘‘ (Verlustmodul) und die komplexe Viskosität (⎪η*⎪) ausgewertet.

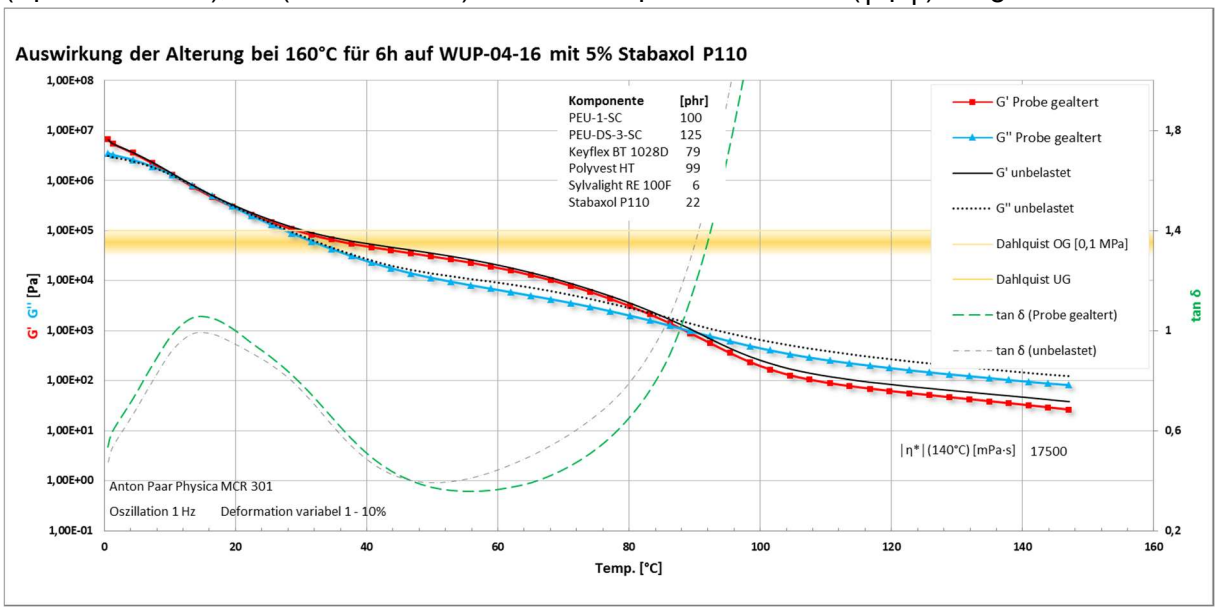


Abb. 27: Vergleich der rheologischen Modulkurven vor und nach einer thermischen Belastung für 6 h bei 160°C für eine Formulierung die mit 5% Stabaxol P110 additiviert wurde.

Aus Abb. 27 ist die geringe Veränderung des Speichermoduls G‘ durch die thermische Belastung ersichtlich. Durch diese Untersuchungen wurde ein Stabilisierungskonzept mit 5% Stabaxol P 110 (polymeres Carbodiimid) und 1% Irganox 1010 (sterisch gehindertes Phenolderivat) entwickelt und in der Pilotrezeptur eingesetzt.

Mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung ist es gelungen, eine thermisch stabile Formulierung (Tab. 8) zu erzeugen. Die Formulierung R18.1-03, nachfolgend JuwenoL-HM 13 genannt, basiert zu 63% auf nachwachsenden Rohstoffen.

Tab. 8 BioPSA Pilotrezeptur JuwenoL- HM 13 (Rezeptur R18.1-03).

Rezeptur R18.1-03				
Komponente	Name	Typ	[phr]	[wt.%]
BioPolymer 1	PEU-1-SC	Polyesterurethan	100	17,2
BioPolymer 2	PEU-DS-3-SC	Polyesterurethan	125	21,6
Tackifier 1	Sylvalite RE 100F	Pentaerythrit Tallharzester	70	12,1
Tackifier 2	Sylvatac RE 5	Tallölester	70	12,1
Bindemittel	Keyflex BT 1028D	Polybutyenterephthalat	80	13,8
Elastifizier	Polyvest HT	hydroxylterm. Polybutadien	100	17,2
Thermostabilisator	Stabaxol P110	polymeres Carbodiimid	29	5,0
Alterungsschutzmittel	Igranox 1010	sterisch geh. Phenolderivat	6	1,0

Die DMA-Charakteristik für das Haftschmelzklebstoffsystem JuwenoL-HM 13 (Abb. 28) liegt zwischen dem Referenzklebstoff Labelling Hotmelt 1 der Firma Jowat SE und dem Klebstoff Novamelt PS 1210N der Firma Henkel AG & Co.KGaA.

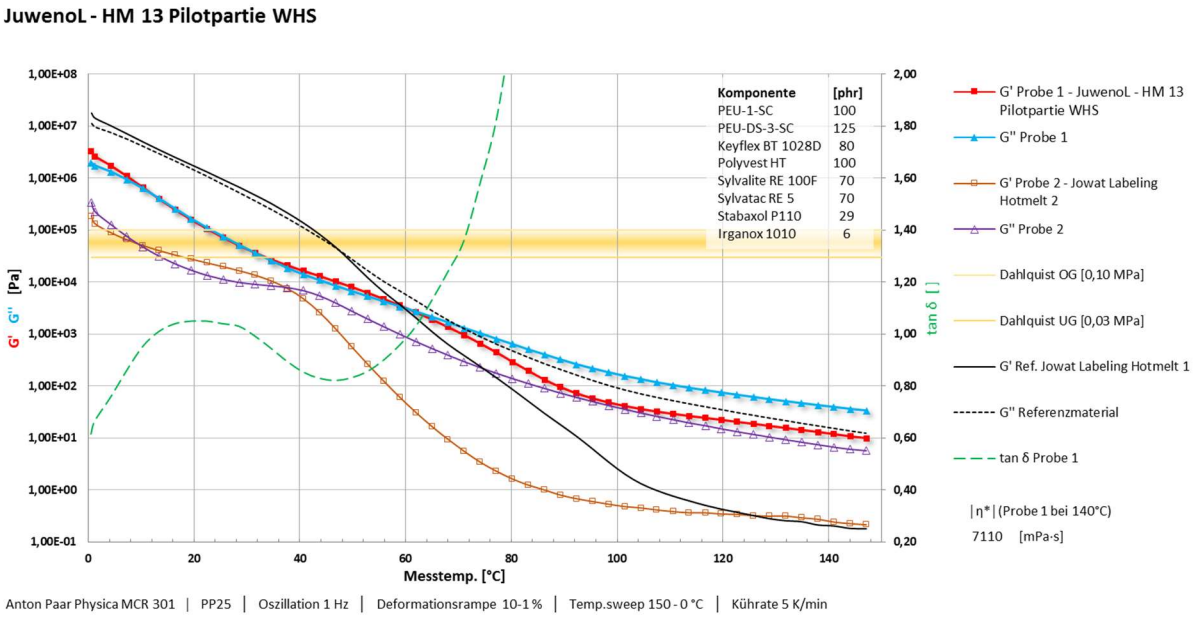


Abb. 28: DMA-Kurven des Labormusters der Klebstoffformulierung R18.1-03 (JuwenoL – HM 13).

Zur Überprüfung des Stabilisierungskonzepts wurde eine Probe der Pilotpartie JuwenoL-HM 13, die bei der Firma Jowat SE produziert wurde, mit einer Probe, die nach dem Coatingversuch bei der Firma Henkel gezogen wurde, verglichen (Abb. 29). In dieser Darstellung haben die rheologischen DMA-Modulkurven nur eine geringe Abweichung.

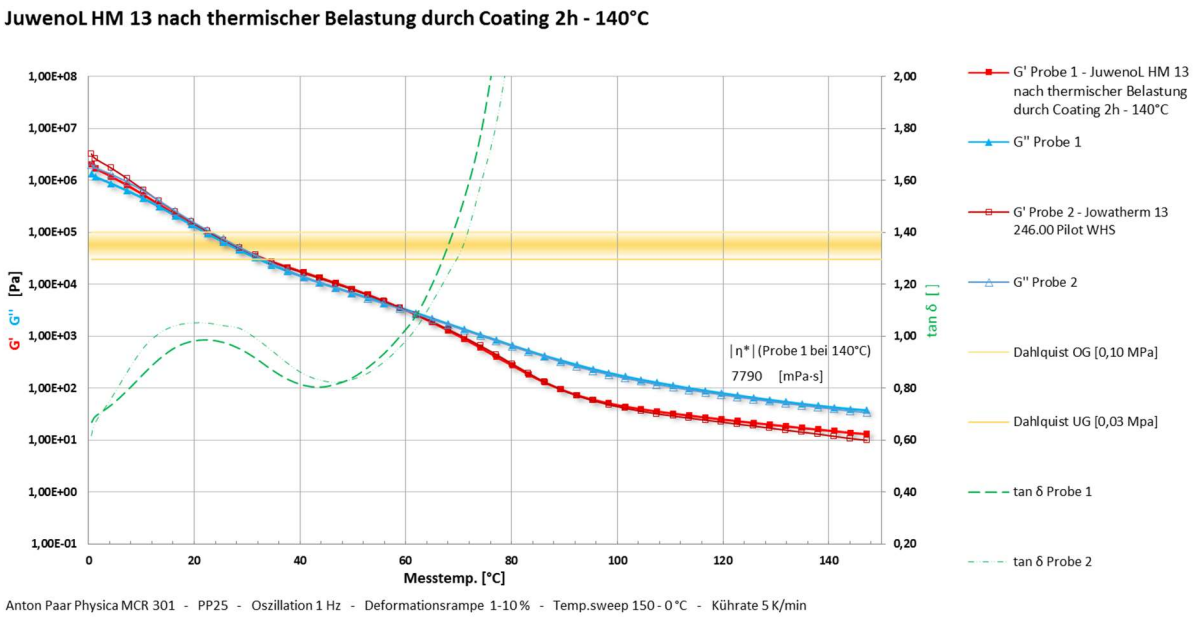


Abb. 29: BioPSA Pilotpartie JuwenoL - HM 13. Vergleich der DMA-Kurven vor und nach der thermischen Belastung durch den Beschichtungsversuch.

Die Abb. 30 zeigt die prozentuale Veränderung des Pilotmusters durch die thermische Belastung in der Coatinganlage für 2 h bei 140 °C anhand der komplexen Viskosität. Die Abnahme der Viskosität im unteren Temperaturbereich ist sogar wünschenswert, da das Material unterhalb von 20°C Modulwerte deutlich oberhalb des Dahlquistkriteriums aufweist.

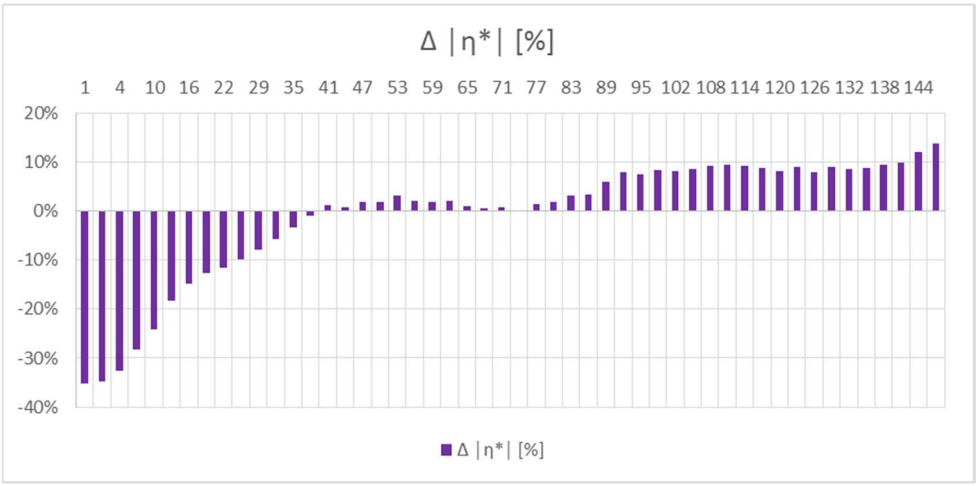


Abb. 30: Änderung der komplexen Viskosität der Pilotpartie JuwenoL-HM13 durch den Beschichtungsversuch. Thermische Belastung für 2h bei 140°C im Schmelzbecken.

Die neu entwickelte Haftschmelzklebstoff-Rezeptur unter Verwendung des Scale-Up-Polymers 1 und 3 (PEU-1-SC und PEU-DS-3-SC) entspricht den geforderten rheologischen Parametern, wobei aus Abb. 31 hervor geht, dass JuwenoL-HM 13 noch Verbesserungspotential in seinem Tackverhalten hat. Das frühzeitige Absinken der Tackkurve deutet auf eine geringere Elastizität und Klebkraft im Vergleich zu dem Referenzmuster Novamelt PS 1210N hin. Die Ergebnisse weiterer klebtechnischer Eigenschaften wurden in AS 3 durch die Firma Jowat SE dokumentiert.

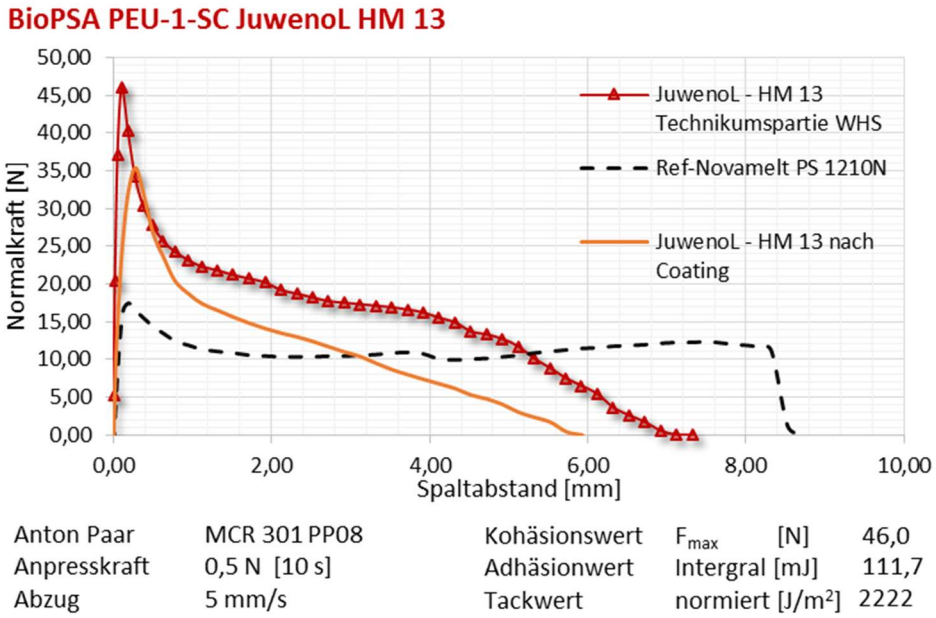


Abb. 31: Stirnzugversuch / Tackmessung der Pilotpartie der Westfälischen Hochschule.

AP2: Formulierung und Optimierung von Klebstoffsystemen (Jowat SE)

Jede Klebstoffformulierung ist sehr stark von den Eigenschaften des Hauptpolymers (PLA-PEU) abhängig, desto wichtiger ist es dieses gründlich zu untersuchen. Dafür wurden alle erhaltenen PLA–Polyesterurethane- (PEU) Muster auf Eignung geprüft.

AS 2.1: Weiterentwicklung der Klebstoff-Basisrezepturen (Jowat SE)

<u>Erstes Screening der Polymere in der Basisrezeptur</u>
Zielsetzung in diesem Projekt ist die Formulierung eines PLA enthaltenden Labelling- und Tape-Hotmelt, dessen Eigenschaften mit kommerziell erhältlichen Produkten (Referenzsystemen) vergleichbar sind. Die zunächst genutzte Basisrezeptur der Klebstoffentwicklung entstammt dem Vorgängerprojekt „Entwicklung eines auf Basis von Poly-L-Milchsäure hergestellten Haftklebstoffes, Teilvorhaben 1: Einsatz von Haftklebstoffen auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen“ (gefördert durch das BMELV, FKZ 22015408). In der ersten Projektphase wurden verschiedene PLA-Muster in der Basisrezeptur (Tab. 9) formuliert, um einen Eindruck der Polymereigenschaften zu gewinnen. Hierbei wurden sowohl die viskoelastischen Eigenschaften mittels der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA), die Viskosität, der Erweichungsbereich (EWB) als auch die Adhäsion und Kohäsion beurteilt.

Tab. 9: Basisrezeptur aus dem Vorprojekt.

Rohstoffe	Menge
PLA	36,0
Novares TV-100	7,2
Novares TNA 120	14,4
Citrofol B1	14,5
Irganox 1010	1,0
Pearlbond Eco D590	3,6
Dynacoll Terra EP 424.01	24,3
Summe	100,0

Zur Verfügung standen die in Tab. 10 zusammengefassten Muster, die vom Projektpartner Fraunhofer Umsicht zur Verfügung gestellt wurden. Es handelt sich um Oligolactid (OLLA)-Muster mit 20% Lactidanteil und auf Polylactid (PLA) basierende Polyesterurethane (PEU).

Tab. 10: Untersuchte PLA-Muster.

PLA-Muster	**Formulierungen mit der ersten Basisrezeptur**		
	Bezeichnung	Kohäsive Eigenschaften	Trübung/Verträglichkeit
PEU-003	BioPSA-02	Unzureichende Kohäsion und Elastizität	Trüb
PEU-Polyol-004	BioPSA-03	Geringe Kohäsion und Elastizität vorhanden	Trüb
OLLA-OH-015	BioPSA-04	Unzureichende Kohäsion und Elastizität	Trüb
OLLA-OH-016	BioPSA-05	Unzureichende Kohäsion und Elastizität	Trüb
PEU-004	BioPSA-06	Unzureichende Kohäsion und Elastizität	Trüb
PEU-012	BioPSA-07	Unzureichende Kohäsion und Elastizität	Trüb, starke Unverträglichkeit
PEU-013	BioPSA-08	Unzureichende Kohäsion und Elastizität	Trüb
PEU-014	BioPSA-09	Unzureichende Kohäsion und Elastizität	Trüb
PEU-015	BioPSA-10	Unzureichende Kohäsion und Elastizität	Trüb

Die in Tab. 10 genannten Formulierungen zeigten eine starke Trübung in der Schmelze, die auf eine Unverträglichkeit der PLA-Muster mit den verwendeten Rohstoffen zurückzuführen ist. Des Weiteren zeigten die meisten PLA-Polymere in der Formulierung eine niedrige Kohäsion (pastenartiges Verhalten). Mit Hilfe von DMA-Untersuchungen an den Formulierungen (Aufheizkurve 0-100 °C, Platte-Platte Ø 8mm, Plattenspalt 0,3 mm, Deformation 1 %, 10 rad/s) wurde eine Vorauswahl der PLA-Polymere getroffen, die in weiteren Formulierungen die beste Eignung erwarten ließen. Hauptaugenmerk lag hierbei auf dem Wärmestand, da die Formulierungen aus dem Vorprojekt hier starke Defizite aufwiesen. Aus Sicht der DMA-Ergebnisse zeigten die Polymere PEU-Polyol-004 und PEU-004 die besten Voraussetzungen für die Entwicklung einer weiteren Basisrezeptur.

<u>Verträglichkeitsprüfung der PLA Muster</u>

Eine detaillierte Prüfung der Verträglichkeit bzw. Unverträglichkeit dieser PLA-Polymeren mit diversen Rohstoffen wurde mittels einer Transparenzprüfung ermittelt. Eine Unverträglichkeit zeigt sich durch die Trübung der Mischung mit dem verwendeten Rohstoff (Abb. 32). Exemplarisch sind in Tab. 11 die Ergebnisse der Verträglichkeit von PEU-022 (ähnlich wie PEU-013) mit Rohstoffen zusammengefasst.

a) b)

Abb. 32: Verträglichkeitsprüfung: Verträgliche transparente Schmelze (a), nicht verträgliche trübe Schmelze (b).

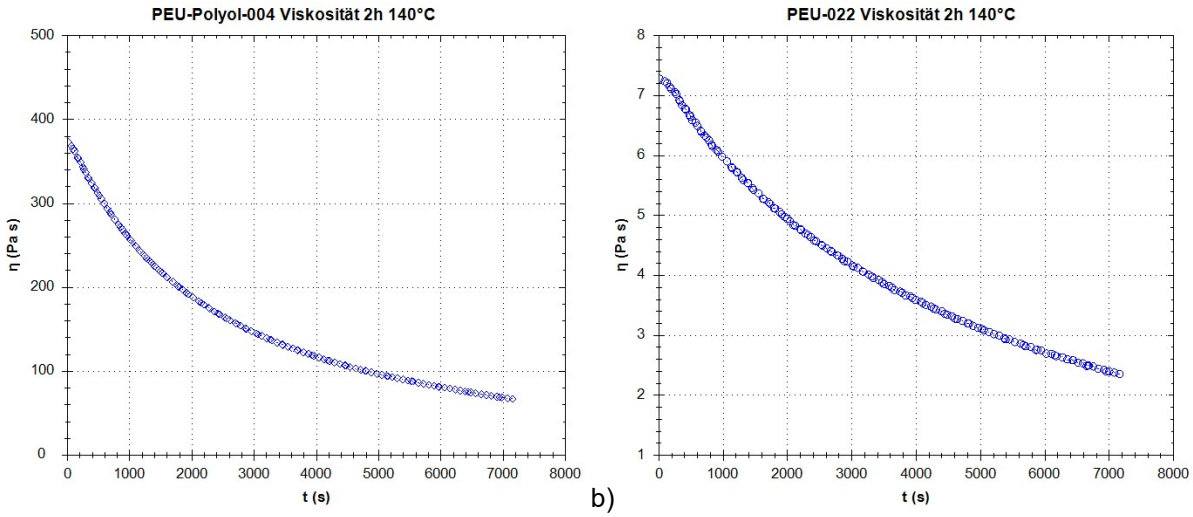
Tab. 11: Verträglichkeit von PEU-022 mit ausgewählten Rohstoffen im Mischungsverhältnis 50:50.

Rohstoffe	Verträglichkeit mit PEU-022
Terpenharz	Schlecht
Aromatisches C9-Harz 1	Schlecht
Aromatisches C9-Harz 2	Gut
Aromatisches TPU	Gut
Polyether und Polyester basierter TPU	Gut
Hydrierter Harzester	Schlecht
Harzester	Gut
Ester-Wachs-Weichmacher	Schlecht
Polyester-Polyol	Gut
Aromatisches thermoplastisches Polyurethan	Gut
Amorpher Polyester	Schlecht
Teilkristalliner Polyester	Schlecht
Kristalliner Polyester	Grenzwertig

Die PEU-Muster sind generell mit vielen gängigen Rohstoffen, die derzeit in dieser Branche eingesetzt werden, unverträglich. Bei den Harzen („Klebrigmacher“) zeigt sich, dass die PLA-PEU-Muster nur mit wenigen Mustern kombinierbar waren. Anbieten würde sich hier ein kurzkettiges PLA-Muster mit gewissen Tack-Potential, welches die Klebrigkeit der Formulierung unterstützen würde. Eine Alternative wäre auch, zwei oder mehrere PLA-Polymere mit unterschiedlichen Eigenschaften zu kombinieren. Die Verträglichkeit der PEU untereinander ist gegeben. Erwartungsgemäß sind Rohstoffe mit einem höheren Polaritätsniveau mit dem PEU besser verträglich. Angesichts dieser Ergebnisse wurden neue Rezepturen hergestellt und geprüft.

Stabilität der PLA Muster

Mit Hilfe des Rheometers wurden Langzeit-Viskositätsmessungen bei 140 °C für 2 h durchgeführt, um die Viskositätsstabilität der PLA-Polymere PEU-Polyol-004 und PEU-022 (ähnlich zu PEU-013) zu ermitteln. Die Ergebnisse der Viskositätsmessung zeigen einen starken Viskositätsabfall der PLA-Polymere (Abb. 33), welches eine thermische Instabilität belegt.



a) b)

Abb.33: Langzeit-DMA a) PEU-Polyol-004 (Laborprodukt), b) PEU_022 (Laborprodukt).

Um die Temperaturstabilität der PLA-Polymere zu verbessern wurden folgende Stabilisatoren getestet:

- Stabaxol P110 (Aromatisches Carbodiimid)
- Ultranox 626 (Phosphit)
- Irganox 1135
- Irganox 5057
- Irganox E201

Zum PEU-022-Muster wurden 5% Stabilisator zugefügt und auf Viskositätstabilität (DMA, 2h, 140°C, 10s^{-1}) wie auch auf thermische Stabilität (TGA, 8h, 160°C) getestet (Abb. 34, Tab. 12). Die Ergebnisse zeigen eine signifikante Verbesserung der Viskositätsstabilität beim Einsatz von Ultranox 626.Auch in punkto Lanzeit-TGA zeigt Ultranox 626 den kleinsten Massenverlust von 5,7%.

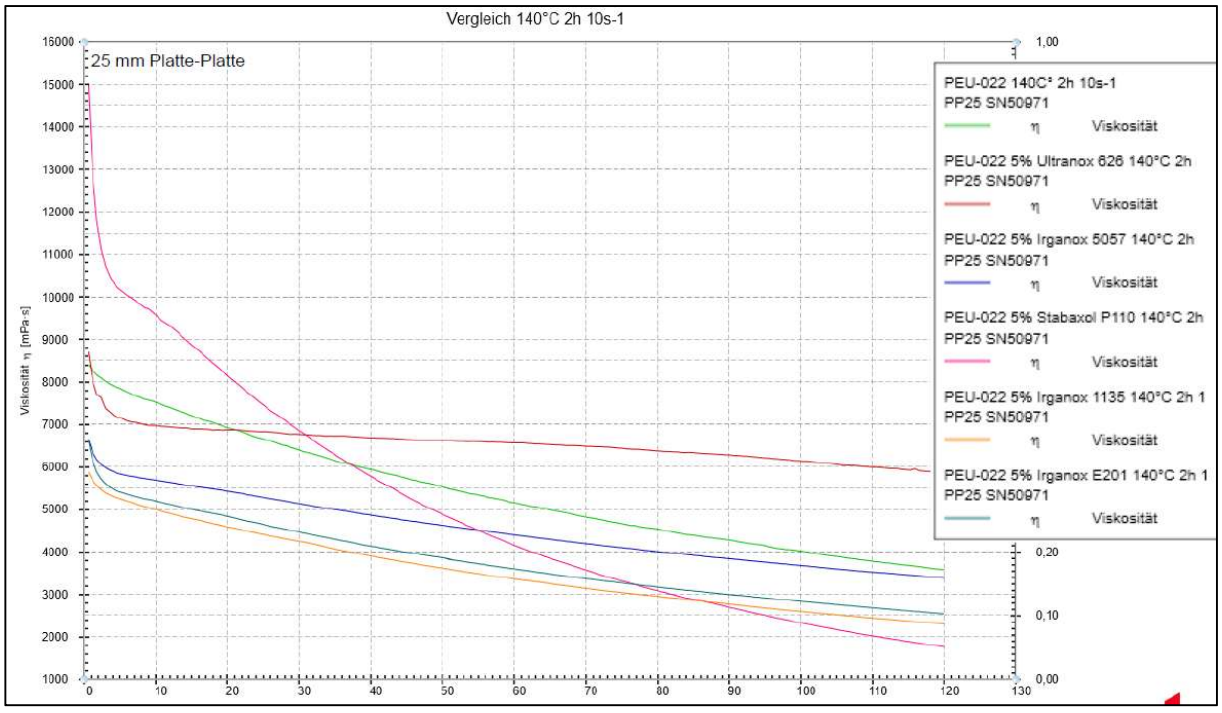


Abb. 34: Langzeit-DMA des PEU_022 (Laborprodukt) mit diversen Stabilisatoren (5%).

Tab. 12: Langzeit-TGA des PEU_022 (Laborprodukt) mit diversen Stabilisatoren (5%).

Probe	Massenverlust (8h 160°C)
PEU-022	15,2%
PEU-022 mit 5% Stabaxol P110	28%
PEU-022 mit 5% Ultranox 626	5,7%
PEU-022 mit 5% Irganox 1135	8,17%
PEU-022 mit 5% Irganox 5057	18,5%
PEU-022 mit 5% Irganox E201	25,7%

AS 2.2: Erforschung und Entwicklung der Formulierung von Klebstoffen auf Basis der PLA-Rückgratpolymere (Jowat)

Eigenschaften eines Labelling- und eines TapeHotmelts

Heutige PSA-Klebstoffe finden sich in einem sehr weitmaschigen Anforderungsprofil wieder und werden i.d.R. anwendungsbezogen entwickelt. Demensprechend ist es schwer, direkte Anforderungen zu beschreiben, man spricht eher von Charakteristika eines PSA-Hotmelts für eine gewisse Anwendung. Folgende Anwendungsbeispiele wurden verfolgt:

- Labelling-Hotmelt (Inline-Etikettierung auf PET-Flaschen)
- Tape-Hotmelt

Die gewünschten Eigenschaften dieser Klebstoffe sind in Tab. 13 zusammengefasst. Zu diesen anwendungsbezogenen Anforderungen ist eine Stabilität bei Verarbeitungstemperatur für ca. 8h von größter Wichtigkeit. Hiermit wird die gleichbleibende Klebstoffperformance wie auch Verarbeitungsstabilität nach gewissen Verarbeitungsstillständen gewährleistet.

Tab. 13: Anforderungen an den Labelling und Tape Hotmelt.

	Labelling Hotmelt	**Tape Hotmelt**
Art	Ungefüllt	Ungefüllt
Farbe	Farblos	-
Transparenz Schmelze	Transparent	Transparent
Viskosität 140°C /mPas	ca.1500	ca. 20000-40000
Loop Tack (N/25mm)	>9	>14
Schälfestigkeit (N/25mm)	>6	>12
Scherfestigkeit (2,5x1cm, 1kg,RT)	-	>20h
Tack Test 60µm Film, Kugel, 5N Anpresskraft (N)	>10	-
SAFT (°C)	>50	>60
T_g (DSC) (°C)	<2	<-10

Entwicklung eines Labelling-Hotmelts

Zur Entwicklung eines Labelling-Hotmelt wurden weitere Rezepturen auf Basis der PLA-Polymere PEU-Polyol-004 und PEU-004 getestet. Hierbei wurde festgestellt, dass PEU-Polyol-004 sehr gute elastische und kohäsive Eigenschaften zeigt. Formulierungen mit verträglichen Rohstoffen ermöglichen hierbei bessere kohäsive und elastische Eigenschaften der Endformulierungen und beugen einer Phasenseparation vor. Zu diesem Zeitpunkt erwies sich die Formulierung Jowat Bio25 als aussichtreichste Formulierung (Tab. 14, 15), wobei jedoch eine geringe thermische Langzeitstabilität bei 160°C beobachtet wurde (Abbau der Viskosität). Das Ergebnis der

Wärmestandprüfung ist mit 60 °C als gut einzuordnen. Die Formulierung Jowat Bio25 zeigt auch eine akzeptable Klebrigkeit. Zudem wurde eine gewisse Trübung beobachtet.

Tab. 14: Rezeptur Bio25.

Rohstoffe	**Bio25**
PEU-Polyol-004 (%)	40,0
Harzester (%)	10,0
Polyester (flüssig) (%)	40,0
Kristalliner Polyester (%)	10,0
Summe (%)	100,0

Tab. 15: Charakterisierung der entwickelten Formulierung Jowat Bio25 im Vergleich zur Referenzformulierung Labelling-Hotmelt 1.

	Jowat Bio25*	**Labelling-Hotmelt 1**
Basispolymer	PEU-Polyol-004	Polyolefin
Viskosität bei 140°C (mPas)	(instabil)	1500
Transparenz in der Schmelze	Leicht trüb	Transparent
Elastizität **	+++-	+++-
Fingertack/Eigenklebrigkeit	++--	++--
SAFT (°C)	60	65
T_g (DSC) (°C)	-20	-

*Thermisch belastet (ca. 5 h 140 °C)
** Manuelle Beurteilung des Films

Die DSC-Messung (Differential Scanning Calorimetry) der thermisch unbelasteten und thermisch belasteten (TB) Probe (Abb. 35) zeigt eine deutliche Veränderung der detektierten Glasübergangspunkte T_g und der Schmelzpeaks, was auf eine Veränderung der Probe hinweist.

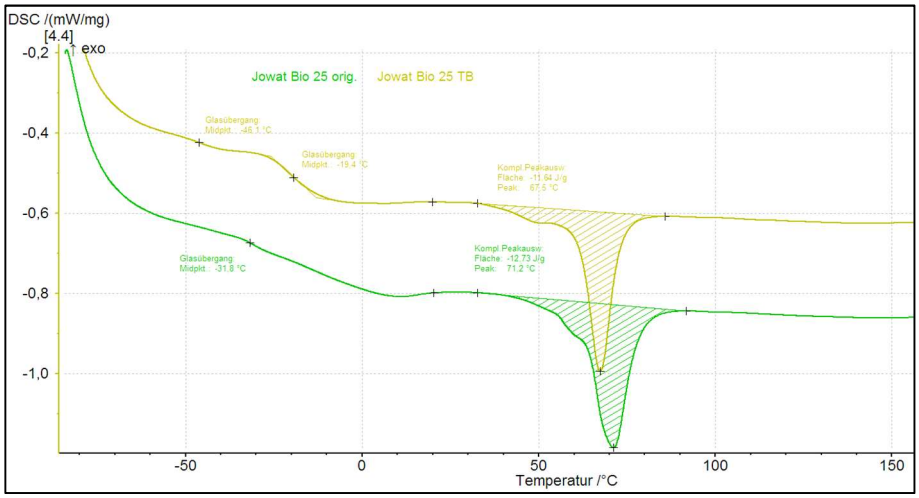


Abb. 35: DSC-Messungen der Formulierung Jowat Bio25 vor und nach thermischer Belastung (ca. 5 h 140 °C) (Messprogramm: -80 °C bis 200 °C, 20 K/min).

Wegen der eingeschränkten Kombinierbarkeit der PLA-Muster mit gängigen Rohstoffen wurde in Erwägung gezogen, mehrere PLA-Muster mit unterschiedlichen Eigenschaften zu kombinieren. Nach Anpassung der Formulierung wurde der Klebstoff Jowat Bio45 mit zwei PLA-Mustern formuliert, wobei PEU-Polyol-009 (ähnlich wie PEU-Polyol-004) als elastifizierende Komponente, und PEU-022 (ähnlich wie PEU-013) als klebrig machende Komponente in dieser Formulierung eingesetzt wurden (Tab. 16)

Tab. 16: Rezeptur Bio45.

Rohstoff	Bio45
PEU-022 (PLA)	25
PEU-Polyol-004 SU (PLA)	25
Harzester	39
C9 Harz	10
Irgaphos 168 (Stabilisator)	1
Gesamt	100

Die Untersuchung der Klebrigkeit wurde mittels Loop Tack und mit einem Tack-Tester (60µm Film, Kugel, 5N Anpresskraft) ermittelt (Abb. 36). Zusätzlich wurde die Schälfestigkeit 180° (Abb. 36), die Scherhaftungsausfalltemperatur (SAFT) und der Tg (DSC) ermittelt.

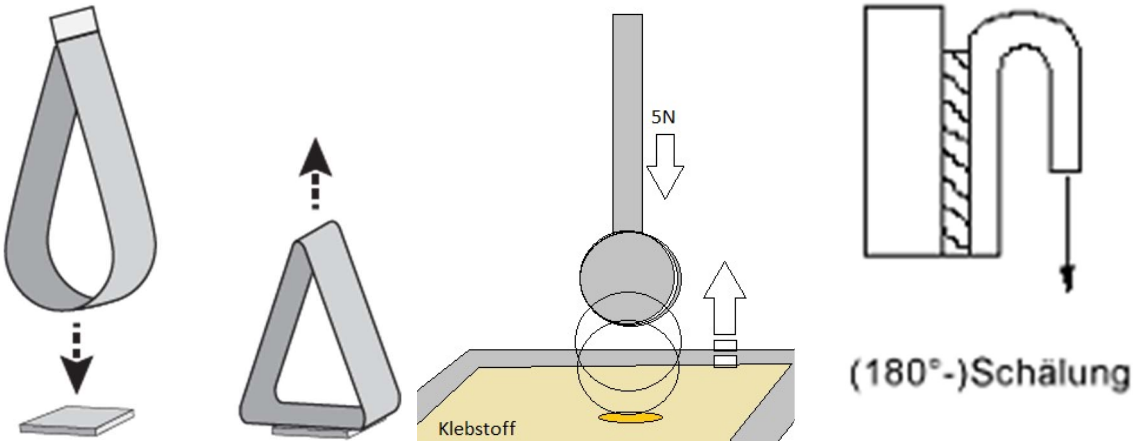


Abb. 36: Prüfmethoden: Loop Tack (links), Tack-Test (Mitte), 180° Schälfestigkeit E/PET 180° (rechts)

Jowat Bio45 zeigt eine bessere Verträglichkeit mit den eingesetzten Rohstoffen als Bio25 und nähert sich in seinen Eigenschaften der Referenz Labelling-Hotmelt 1 (LH1) an (Tab. 17, Abb. 37).

Tab. 17: Klebtechnische Eigenschaften der Formulierung Jowat Bio45 im Vergleich zum Labelling-Hotmelt 1.

	Bio45	**Labelling Hotmelt 1**
Basispolymer	PEU-004 und PEU-Polyol-004	Polyolefin
Viskosität bei 140°C (mPas)	2000	1500
Transparenz	Leicht Trüb	Transparent
Loop tack (N/25mm)	0,7	1,5
180° Schälfestigkeit Edelstahl/PET- Folie(N/25mm)	ca. 16	ca. 17
Tack Test (60µm Film, Kugel, 5N Anpresskraft) (N)	11,5	11,0
SAFT (°C)	55-65	60-65
T_g (DSC) (°C)	-5	-

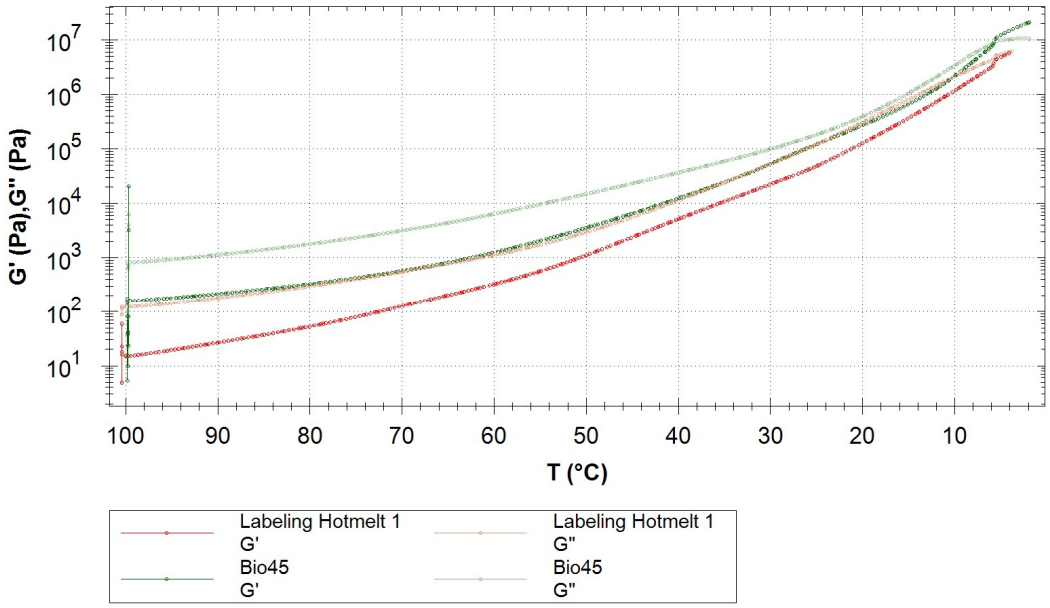


Abb. 37: DMA-Messung Labelling-Hotmelt 1 vs. Jowat Bio45 (Abkühlkurve 100 – 0 °C, Platte-Platte Ø 8 mm, Plattenspalt 0,3 mm, Deformation 1 %, 10 rad/s

Die Formulierung Bio45 zeigt ähnlich wie Bio25 eine geringe thermische Stabilität und ist leicht trüb, was wiederum auf eine gewisse Unverträglichkeit zwischen den eingesetzten Rohstoffen zurückzuführen ist. Dennoch sind die Werte der Schälfestigkeit wie auch des Tack Tests als gut zu beschreiben. Der SAFT von 55-65°C ist auch im Bereich der Referenz (Tab. 17) eines Labelling-Hotmelts.

Formulieren der im Scale-Up hergestellten PLA Polymeren

Nach einem Pilotversuch wurden folgende PLA-Polymere im Scale-Up hergestellt:

- PEU-1-SC (gleich PEU-013)
- PEU-POL-2-SC (gleich PEU-Polyol-004)
- PEU-DS-3-SC (nicht erhalten)

Nach Einsatz der Scale-Up-Produkte wurden wesentliche Unterschiede in den Eigenschaften der Formulierung Bio45 festgestellt (Tab. 18).

Tab. 18: Veränderungen der klebtechnischen Eigenschaften der Formulierung Jowat Bio45 mit Labor- und Scale-Up PLA-Polymeren.

Labelling-Hotmelt Vergleich	**Bio45**	**Bio45 (Scale-Up-PLA-Polymere)**
Basis Polymer	PLA	PLA
Anwendung	Labelling	Labelling
Name des Basis Polymers (% anteilig in der Rezeptur)	PEU-022 (25%), PEU-Polyol-009 (25%)	PEU-001 SU (25%), PEU-POL-2-SC (25%)
Art	Ungefüllt	Ungefüllt
Farbe	Gelb	Gelb
Transparenz Schmelze	Leicht trüb	Transparent

Labelling-Hotmelt Vergleich	Bio45	Bio45 (Scale-Up-PLA-Polymere)
Viskosität 140°C (mPas)	2200	270
Loop Tack (N/25mm)	0,7	0,2
Schälfestigkeit 180° (N/25mm)	ca. 16	1,06
Tack Test 60µm Film, Kugel, 5N Anpresskraft (N)	11,5	-
SAFT (°C)	55-65	*50*
Tg (DSC) (°C)	-12°C	-5°C
Bemerkung	Nicht Schmierig	Schmierig

Die starke Veränderung der Eigenschaften des Bio45 ist vermutlich auf die thermische Belastung während des Herstellprozesses zurückzuführen. Ein Viskositätsabsinken von 2200 mPas auf 270 mPas ist nicht tragbar. Insbesondere die Schälfestigkeits- und SAFT-Werte haben sich deutlich verschlechtert. Generell wirkt der Klebstoff mit den Scale-Up-Polymeren schmieriger und zeigt keine gute Kohäsion und Elastizität.

Da die Scale-Up-PLA-Polymere stark abgebaut sind, wurde es in Erwägung gezogen, ein weiteres Rückgratpolymer in die Rezeptur zu integrieren. Als Ergebnis dessen wurde Bio 2.8 S1 entwickelt (Tab. 19) und dessen Eigenschaften bestimmt (Tab. 21).

Tab. 19. Rezeptur von Bio2.8 S1.

Rohstoff	Bio 2.8 S1
PEU-1-SC (PLA) (%)	37
Harzester (flüssig) (%)	25
TPU 1 (%)	18,6
Harzester (fest) (%)	13,9
Stabaxol P110 (Stabilisator)* (%)	4,6
Irganox 1010 (Stabilisator)* (%)	0,9

*Stabilisierung-System von der WHS übernommen

Zudem wurden auf Basis der Rezeptur Bio 2.8 unterschiedliche Stabilisatoren untersucht (Tab. 20).
Tab. 20: Versuchsreihe der Stabilisierung der Formulierung Bio 2.8.

Rohstoffe	Bio 2.8 S1	Bio 2.8 S2	Bio 2.8 S3	Bio 2.8 S4	Bio 2.8 S5
PEU-1-SC (%)	37	37	37	37	37
Harzester (flüssig) (%)	25	25	25	25	25
TPU1(%)	18,6	18,6	18,6	18,6	18,6
Harzester (fest) (%)	13,9	13,9	13,9	13,9	13,9
Irganox E201 (%)					4,6
Irganox 5057 (%)				4,6	
Irganox 1135 (%)			4,6		
Ultranox 626 (%)		4,6			
Stabaxol P110 (%)	4,6				
Irganox 1010 (%)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Gesamt	100	100	100	100	100

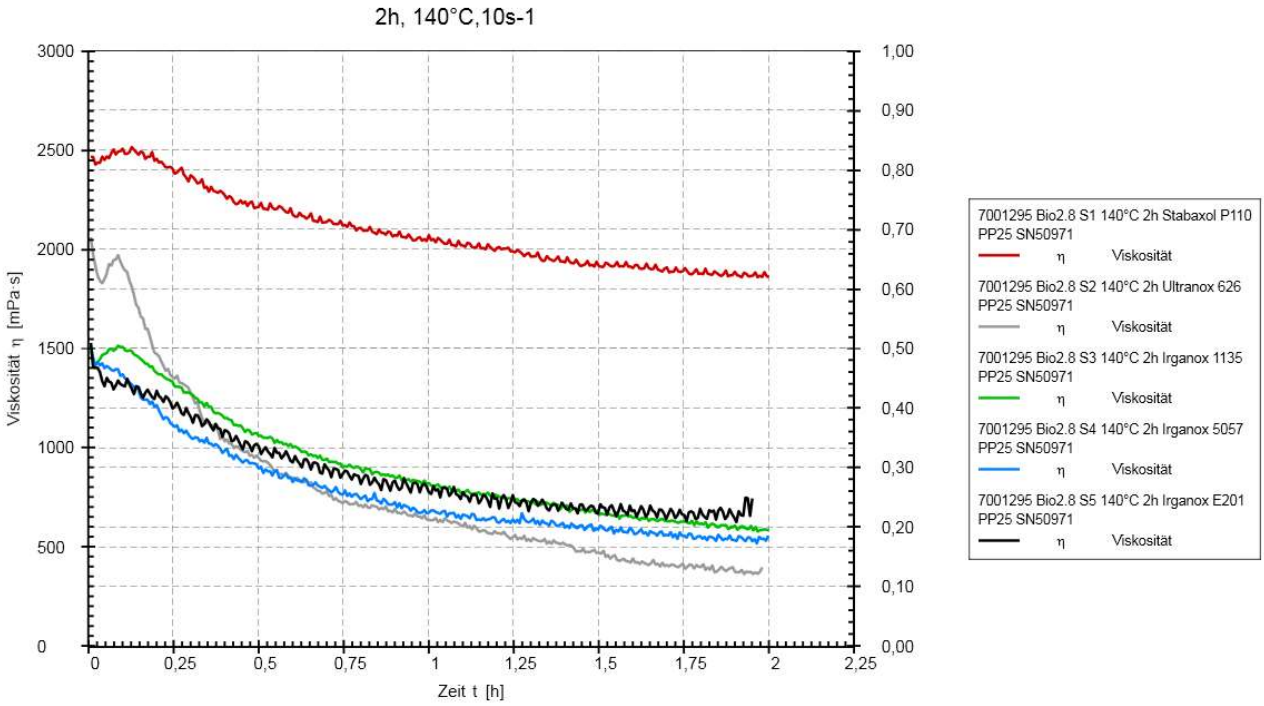


Abb. 38: Isotherme DMA-Kurven der Formulierungen Jowat 2.8 unter Additivierung mit Stabilisatoren.

Die unterschiedlichen Formulierungen unter Einsatz verschiedener Stabilisatoren zeigen bei gleicher thermische Belastung ein ähnliches Viskositätsgefälle. Dabei sticht die Formulierung mit Stabaxol P110 durch die höhere Viskosität etwas heraus. Diese Tatsache kann mit der höheren Viskosität des Stabaxol P110 selbst, wie ggf. auch einer besseren Thermostabilität der Formulierung zu tun haben. Nach Abgleich der Untersuchungen Im Konsortium wurde entschieden, dass für die weiteren Versuche die von der WHS untersuchte Additivkombination von zwei Stabilisatoren (Stabaxol 5%+ Irganox 1010 1%). übernommen werden

Die Formulierung Bio 2.8 S1 mit einem PLA-Anteil von 37%, zeigt bei den Untersuchungen eine sehr gute Klebrigkeit (LoopTack) und eine gute Kohäsion (Schälfestigkeit). Generell sind die Anforderungen mit einer thermisch unbelasteten Probe erreicht. Bei unterschiedlichen thermischen Belastungen kommt es wiederum zur Veränderungen der Eigenschaften des Klebstoffes. Dies ist gerade bei der Schälfestigkeit, aber auch in den SAFT- und Looptack*-Werten zu sehen.

Tab. 21 Charakterisierung der entwickelten Formulierung Jowat Bio 2.8 S1 mit unterschiedlicher thermischen Belastung, im Vergleich zur Referenzformulierung Labelling Hotmelt 1 und 2, und den beschriebenen Anforderungen für einen Labelling Hotmelt. (transp.=transparent).

Rohstoff	Bio 2.8 S1	Bio 2.8 S1 2h 120°C	Bio 2.8 S1 4h 120°C	Bio 2.8 S1 8h 120°C	LH1	LH2	Anforder-ungen an LH
Viskosität (Brookfield) 120°C [mPas]	2105	1800	1735	1890	1900	3500	ca. 1500
Farbe in der Schmelze	orange, transp.	orange, transp.	orange, transp.	orange, transp.	orange, transp.	gelb, transp.	möglichst farblos
Verträglichkeit (Schmelze)	homogen	homogen	homogen	homogen	homogen	homogen	-
EWB Kofler (°C)	87 - 97	88 - 98	87 - 97	87 - 97	40 - 50	60 - 70	-
SAFT (°C) (Start 30°C, 5°C/13min)	50	40	40, 40, 40	40, 40, 40	70, 70, 65	45, 45, 45	>50
Schälfestigkeit 180° (50mm/min) (N)	7,3	2,2	1,75	2,2	19	5,5	>6
Looptack Fmax (N)	44,9	37,6	37,6	17,6	1,6	10,7	>9

In den gemessenen Abkühlkurven (Abb. 39) spiegeln sich die Ergebnisse der oben genannten Untersuchungen (Tab. 21) wieder. Zu sehen ist, dass Bio 2.8 S1 bei RT im Vergleich zum LH1

niedrigere Absolutwerte des Speicher- und Verlustmoduls aufweist, demensprechend ist der Bio 2.8 S1 bei RT weicher. Das Kautschuk-Plateau ist bei LH1 deutlicher und temperaturstabiler als bei Bio 2.8 S1, was wiederum die Ergebnisse des SAFT-Tests unterstützt. Der bei tieferen Temperaturen einsetzende Kohäsionsanstieg von Bio 2.8 S1 gegenüber LH1 und LH2 deutet auf eine geringere Anfangsfestigkeit nach Klebstoffapplikation hin. Die Anfangsfestigkeit ist ein wichtiges Kriterium, da bei der Inline-Etikettierung von PET-Flaschen das Etikett sicher an der PET-Flasche haften muss. Je höher die Geschwindigkeit der Etikettieranlagen ist, desto bedeutender wird eine hohe Anfangsfestigkeit.

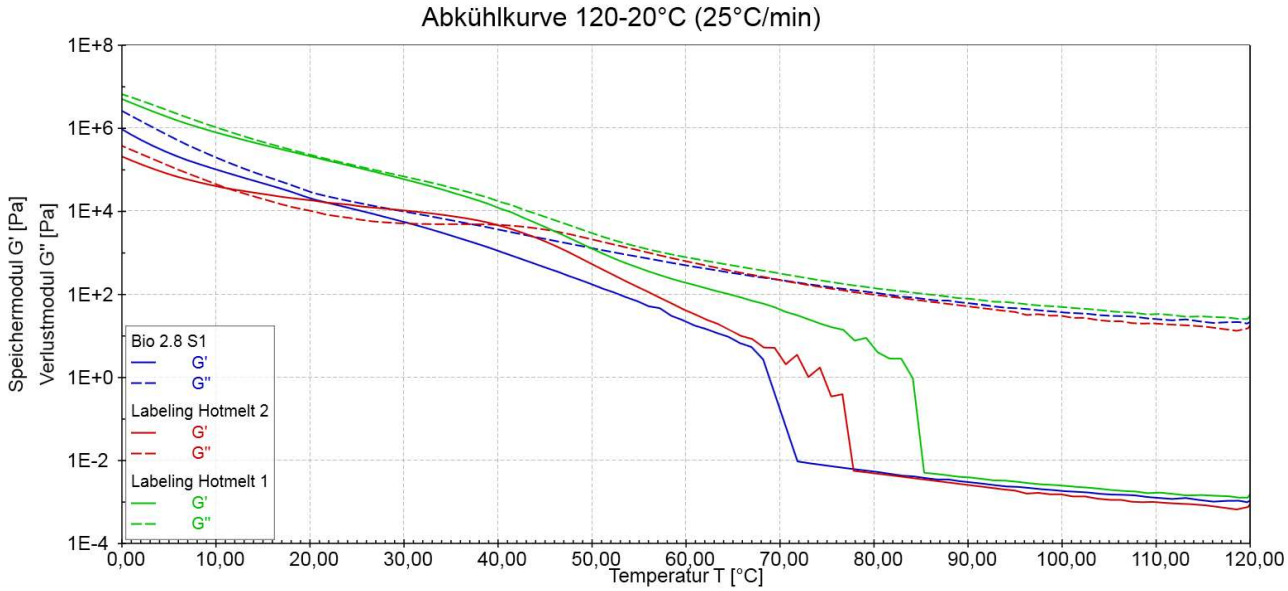


Abb. 39: DMA-Messungen Bio 2.8 S1 vs. LH1 und LH2 (Abkühlkurve 100 – 0 °C, Platte-Platte Ø 8 mm, Plattenspalt 0,3 mm, Deformation 1 %, 10 rad/s)

Die Rezeptur Bio 2.8 kommt den Eigenschaften der Formulierungen LH1 und LH2 sehr nahe, ist wiederum wegen seiner thermischen Instabilität und vermutlich mangelnder Anfangsfestigkeit für die Anwendung noch weiter optimierbar.

Entwicklung eines Tape-Hotmelts

Neben den Labelling-Hotmelts wurden auch PLA-Tape-Hotmelt Formulierungen hergestellt (Tab. 22) und deren Eigenschaften bestimmt (Tab. 23).

Tab. 22: Rezepturen von Tape-Hotmelts.

Rohstoff	Bio 2.12	Bio 2.15	Bio 2.16
PEU-1-SC (PLA) (%)	39	39	38
Harzester (flüssig) (%)	19,3	14,5	14,1
TPU 1 (%)	21,4	21,5	28
Harzester (Fest) (%)	14,5	19,2	14,1
Stabaxol P110 (Stabilisator)* (%)	4,8	4,8	4,8
Irganox 1010 (Stabilisator)* (%)	1	1	1
Summe (%)	100	100	100

*Stabilisierung-System von der WHS übernommen

Tab. 23: Eigenschaften der Tape-Hotmelts in Vergleich mit der Referenz Jowat-Tape-Hotmelt. AB: Adhäsionsbruch.

Tape-Hotmelt-Vergleich	Bio 2.12	Bio 2.15	Bio 2.16	Jowat-Tape-Hotmelt	Tape-Hotmelt-Anforderungen
Anwendung	Tape	Tape	Tape	Tape	Tape
Name des Basipolymers (% anteilig in der Rezeptur)	PEU-1-SC (39%)	PEU-1-SC (39%)	PEU-1-SC (38%)	-	-
Art	Ungefüllt	Ungefüllt	Ungefüllt	Ungefüllt	Ungefüllt
Farbe	Gelb	Gelb	Gelb	Hell Gelb	-
Transparenz Schmelze	Transparent	Transparent	Transparent	Transparent	Transparent
Viskosität 140°C (mPas)	5700	7300	15000	31000	ca. 20000-40000
Loop Tack (N/25mm)	17,9 AB	17,7 AB	5 AB	14 AB	14 AB
180° Schälfestigkeit (N/25mm)	11,5 AB	12,4 AB	3,43 AB	13,9 AB	12 AB
EWB Kofler (°C)	90-100	90-100	95-105	100-110	-
SAFT (°C)	*75*	*75*	80 (65)	*95 (85)*	>60
Scherfestigkeit 2,5x1cm, 1kg, RT (h)	*3,91*	*8,30*	11,82	> 4 Wochen	>20
Tg (DSC) (°C)	-23	-19	-25	-33	<-10

Die Viskosität der modifizierten Formulierungen ist bei 140°C immer noch deutlich unter den Anforderungen. Die relativ hohe geforderte Viskosität ist bedingt durch das Auftragsverfahren bei der Klebstoffapplikation. Entsprechend dessen sollten die Klebstoffe bei 120°C statt 140°C verarbeitet werden. Durch das Herabsenken der Verarbeitungstemperatur wird das enthaltende PLA zudem weniger thermisch belastet. Der Nachteil dabei könnte sich bei einer schlechteren Benetzung (Adhäsion) wiederspiegeln. In Punkto klebtechnischer Eigenschaften zeigen sich die formulierten Tape-Hotmelts sehr vielversprechend (LoopTack, Schälfestigkeiten, gleiches AB-Bruchbild); bestes Gesamtpaket weist die Formulierung Bio 2.15 auf, wobei auch die Scherfestigkeit von 8,30 h den Anforderung nicht gerecht wird. Die DMA-Untersuchungen (Abb. 40) zeigen große Unterschiede der PLA-Tape- Formulierungen zur Referenz Jowat-Tape-Hotmelt (JTH). Zu sehen ist, dass die G´-Werte der Referenz JTH bei höheren Temperaturen deutlich höhere Absolutwerte aufweist, wie auch eine deutliche Differenzierung von G´ zu G´´ (G´>G´´) in einen weiten Temperaturbereich. Demensprechend ist JTH ist bei höheren Temperaturen widerstandsfähiger und zäher als die PLA–Tape-Formulierungen.

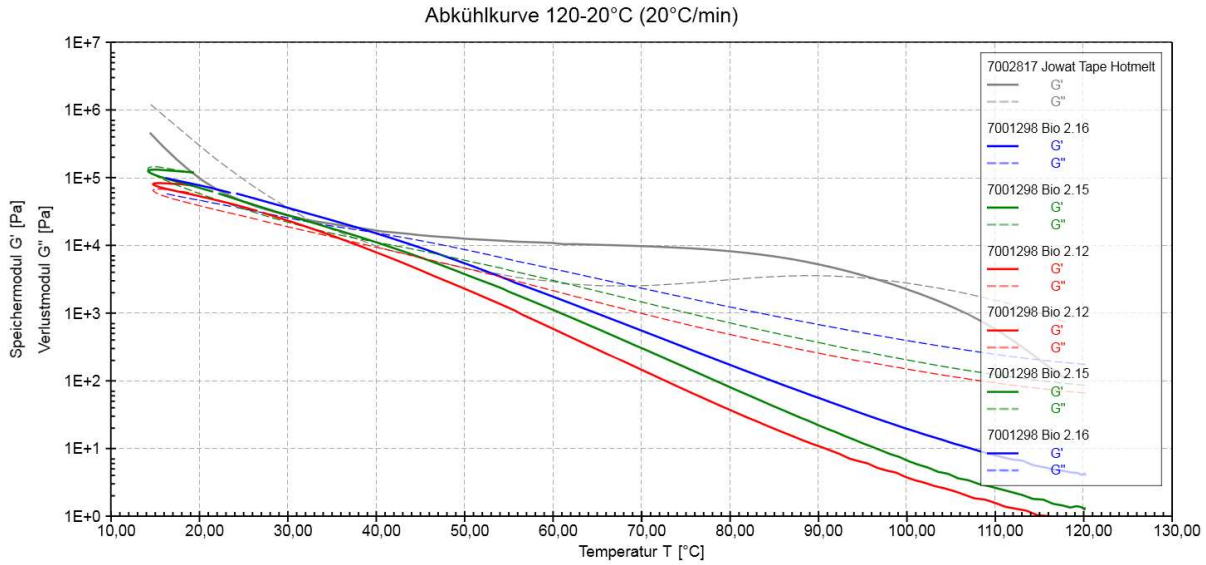


Abb. 40: DMA-Messungen PLA Tape Formulierungen vs. Jowat Tape Hotmelt (Abkühlkurve 100 – 0 °C, Platte-Platte Ø 8 mm, Plattenspalt 0,3 mm, Deformation 1 %, 10 rad/s.

AP 3: Herstellung und Test der Klebstoffe unter industriellen Bedingungen (Jowat)

Für die Scale-Up-Versuche wurde die Formulierung des Tape-Klebstoffes JuwenoL HM12 ausgesucht (Tab. 24). Angesichts der fehlenden Verfügbarkeit des verwendeten TPU 1 in den Mengen für ein Scale-Up, wurde ein Rohstoffaustausch des TPUs vorgenommen. Als Ergebnis dessen wurde JuwenoL HM12 als Tape-Formulierung untersucht und anschließend im Technikumsmaßstab produziert.

Tab. 24: Rezeptur von JuwenoL HM12.

Rohstoff	**JuwenoL HM12**
PEU-1-SC (PLA) (%)	39
Harzester (flüssig) (%)	22,5
TPU 2 (%)	22,5
Harzester (fest) (%)	10,2
Stabaxol P110 (Stabilisator)* (%)	4,8
Irganox 1010 (Stabilisator)* (%)	1
Summe (%)	100

*Stabilisierung-System von der WHS übernommen

Die PLA-Formulierung wurde unter schonenden Bedingungen an der Technikums-Anlage (40kg) der Jowat SE hergestellt. Zum Aufschmelzen der hochschmelzenden TPU-Komponente wurde der Harzester (fest) zugefügt und eine Anlagentemperatur von 180°C eingestellt. Schrittweise wurde die flüssige Harzester-Komponente und der Stabilisator zugegeben und die Temperatur auf 130°C herabgesetzt. Das PLA wurde möglichst temperaturschonend am Ende in die Formulierung zugegeben. Die Herstellung verlief ohne Probleme, und sollte so auch auf einer größeren Anlage zu produzieren sein. Die Eigenschaften der Formulierungen sind in Tab. 25 zusammengefasst.

Tab. 25: Abhängigkeit der Eigenschaften des JuwenoL HM12 von der thermischen Belastung.

Rohstoff	**JuwenoL HM12 Laboransatz**	**JuwenoL HM12**	**JuwenoL HM13 (WHS)**	**JuwenoL HM12 2h 120°C**	**JuwenoL HM12 4h 120°C**	**JuwenoL HM12 8h 120°C**	**Jowat Tape Hotmelt**
Viskosität (Brookfield) 120°C (mPas)	12875	46100	40900	23150	14950	13350	31000 (140°C)
Farbe	orange	orange	orange	orange	orange	orange	hellgelb
Verträglichkeit/ Bemerkungen	transparent	transparent	leicht trüb	transparent	transparent	transparent	leicht trüb
EWB Kofler (°C)	74 - 84	78 - 88	86-96	78 - 88	78 - 88	78 - 88	100 - 110
Scherfestigkeit 2,5x1cm, 1kg, RT (h)	1,42	1,89	0,08	1,33	1,09	0,69	> 4 Wochen
SAFT (°C)	60, 65, 65	60, 65, 65	60,60,60	60, 65, 65	60, 60, 60	55, 60, 65	95, 95, 95
180° Schäl-festigkeit (N/25mm)	6,6	5,6	3,9	6,5	4,2	4,9	20,9
Looptack Fmax (N)	11	12,5	12,7	14,2	12,8	12,8	23,6

Wie in der Tab. 25 zu erkennen ist, besitzt JuwenoL HM12 (Ansatz Technikumsmaßstab) mit 46.100 mPas bei 120°C im Vergleich zu dem Laboransatz eine deutlich höhere Viskosität. Dies bestätigt, dass das Vorgehen bei Technikumsansatz recht temperaturschonend durchgeführt wurde. Mit einer thermischen Belastung (120°C, x h) ist erneut das typische Absinken der Viskosität zu beobachten. Interessanterweise ist jedoch keine drastische Veränderung der LoopTack-, SAFT- und EWB-Werte

zu verzeichnen. Nach 4h bei 120°C verringert sich langsam die Kohäsion. Dies ist an den niedrigeren Scherfestigkeits- und Schälfestigkeitswerten abzulesen. Das JuwenoL HM13 der WHS zeigte ähnliche Schälfestigkeits- und Looptack-Werte zu dem JuwenoL HM12. Dennoch kommen beide Klebstoffe von der Performance nicht an die Referenz ran. Gerade bei der für die Anwendung wichtigen Scherfestigkeit zeigen beide Formulierungen große Defizite. Der Wärmestand von 60-65°C wurde im Gegensatz zu den Formulierungen vom Vorprojekt deutlich verbessert dennoch ist man nicht auf Niveau des JTH. Dieses lässt sich auch gut anhand der DMA Kurven (Abb. 41) ablesen, wobei das JTH einen breiten Kautschukplateau (G´>G´´), wie auch einen Crossover bei 95°C hat.

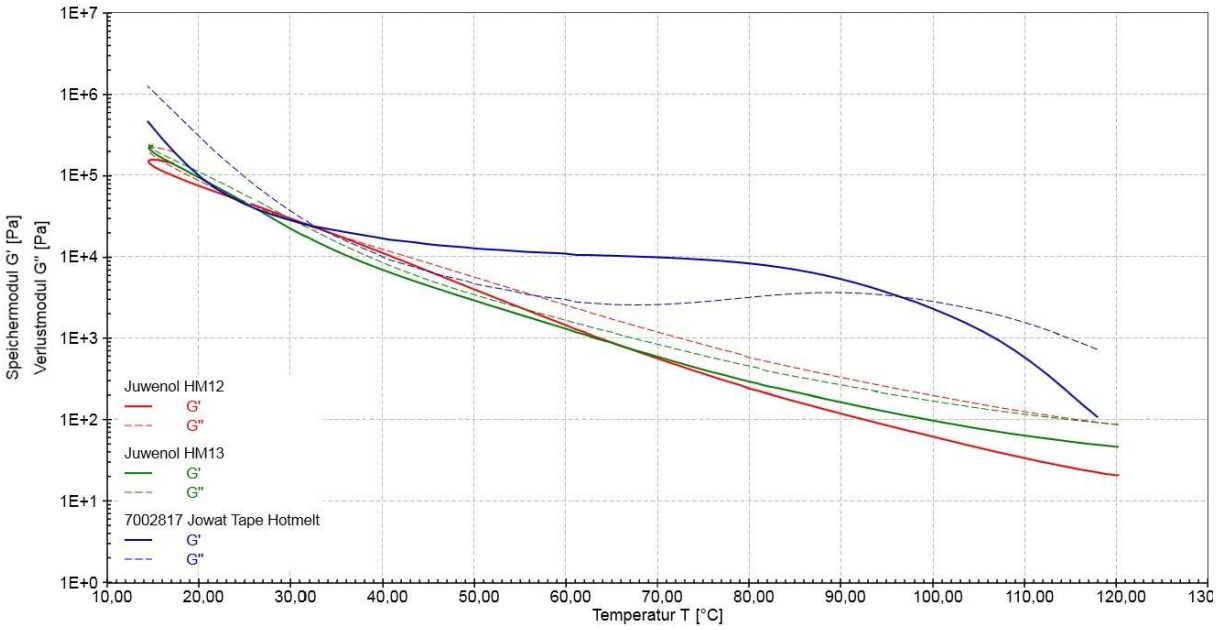


Abb. 41: DMA Untersuchung der Scale-Up Formulierungen und Referenz.

AP 3: Herstellung und Test der Klebstoffe unter industriellen Bedingungen (Henkel)

Prüfmethoden

Für den Vergleich von Klebstoffen haben sich unter anderem für den Bereich der Klebebänder und Etiketten die standarisierten Prüfverfahren der FINAT etabliert.

Aus sich über die Jahre entwickelten 30 Testmethoden wird spezifisch auf die Aufgabestellung die passende Testmethode verwendet.

FTM1 FINAT-Testmethode Nr. 1 Klebkraft-Prüfung (180°) bei 300 mm/min

Mit diesem Prüfverfahren beurteilt man die Permanenthaftung bzw. Ablösbarkeit eines Klebstoffs. Für die Probenvorbereitung werden repräsentative Teststreifen der Probe auf einer einheitlichen Fläche von 2,5 cm x 20 cm verklebt. Das gewählte Substrat kann je nach Klebeaufgabe gewählt werden. Im Verlauf dieser Arbeit wurden Verklebungen auf Stahl, Glas, HDPE und Karton gewählt. Die Teststreifen werden auf dem jeweiligen Substrat verklebt. Damit die Testergebnisse so gering wie möglich durch die unterschiedlichen testenden Personen variieren, wird mit einer FINAT-Standartanpressrolle mit einer Masse von einem kg unter definierter

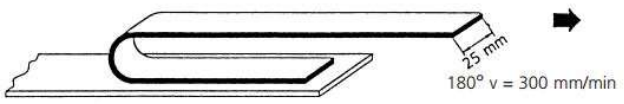


Abb. 42: 180° Schälfestigkeitsprüfung.

Anrollgeschwindigkeit von 200 mm/ s der Klebstoffstreifen angerollt. Nur luftblasenfreie Verklebungen sind zum Test zugelassen. Nach einer Verweilzeit von 20 Minuten und 24 Stunden im Klimaraum wird das Substrat in eine Zugprüfmaschine eingespannt und im 180° Winkel mit konstanter Geschwindigkeit abgezogen. Gemessen wird die gemittelte Widerstandskraft über den Weg. Die gemittelte Kraftaufnahme ist gleichermaßen bedeutend wie das sich ergebende Bruchbild, welches sich nach dem Abziehen des Klebstoffstreifens ergibt. So unterscheidet man in Tab. 9. in:

Tab. 26: Bruchbilder nach Klebstoffversagen.

Abkürzung	Ableitung	Übersetzung	Beschreibung
CP	Clear Panel	Saubere Platte	Kein sichtbarer Rückstand auf dem Substrat
PS	Panel Stain	Verschmutzte Platte	Rückstand auf dem Substrat nicht klebrig
CF	Cohesive Failure	Kohäsiver Bruch	Spaltung des Klebstofffilms. Teil befindet sich auf dem Substrat ein anderer auf der Testfolie
AT	Adhesive Failure	Klebstoffübertrag	Der Klebstoff befindet sich vollständig auf dem Substrat
PT	Paper Tear	Bruch des Obermaterials	Die Klebekraft ist höher als die Festigkeit der Oberfläche

Gemessen wird hier mit einer Instron 5965 mit drei parallel geschalteten 500N Kraftaufnehmern. Diese Maximallast ist für Haftschmelzklebstoffe etwas optimistisch gewählt, lässt aber schnell Einschätzungen über die Haftkraft des Klebstoffs zu.

FTM 8 FINAT-Testmethode Nr.8 Scherfestigkeit auf Standartoberflächen

Dieses Verfahren bewertet den Wiederstand gegen eine Scherbelastung in der Verklebungsebene. Für die Durchführung dieser Testmethode werden die 4 Stunden klimatisierte repräsentative Teststreifen der Probe entnommen. Es wird anschließend eine quadratische Fläche von 2,5 cm x 2,5 cm eines Streifens mit der Mindestlänge von 17,5 cm auf einer Testplatte aus Kristallspiegelglas verklebt. Anschließend rollt man mit der FINAT-Standartrolle mit einer Geschwindigkeit von 200 mm/ s zweimal in beide Richtungen an. Die Platte wird vertikal in einem 88° Winkel befestigt und die Zeit gemessen, die es dauert bis die Verklebung durch die Gewichtskraft von 1.000 g nachgibt. Wie in FTM 1 beschrieben, wird nach Beendigung des Tests das entstandene Bruchbild bewertet. Eine belastete Messprobe ist in Abb. 19 dargestellt.

Dieser Test wurde in Anlehnung an das beschriebene Testverfahren durchgeführt. Abweichend wurde auf poliertem Stahl verklebt und die Verklebung mit nur 500 g belastet. Die Wahl eines geringeren Gewichts ermöglicht eine bessere vergleichende Beurteilung der Klebstoffe. So werden die Abstände der Messergebnisse vergrößert.

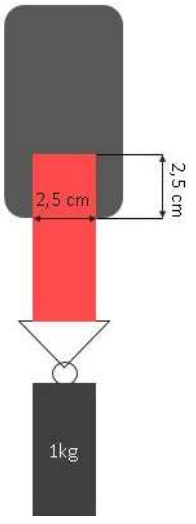


Abb. 43: Schematische Darstellung eines Prüfkörpers

SAFT Test

Eine weitere Variation der FTM 8 ist der SAFT-Test (shear adhesive failure temperature). Eine quadratisch flächige Verklebung mit den Maßen von 2,5 cm x 2,5 cm wird auf einer Testplatte aus poliertem Stahl angebracht. Anschließend rollt man mit der FINAT-Standartrolle mit einer Geschwindigkeit von 200 mm/ s zweimal in beide Richtungen an. Die Probe wird in einem computergestütztem Trockenschrank senkrecht befestigt. Die Proben werden bei 40°C temperiert.

Dann werden sie mit einer Masse von 500 g belastet und ein Temperaturgradient von 1°/min bis 160°C gefahren. Neben der Zeit wird auch die Temperatur automatisch durch Drucksensoren erfasst, bei der die Verklebung versagt. Eine Abbildung der Probenvermessung befindet sich in Abb. 44.

Abb. 44: Probenvorbereitung zur Bestimmung der SAFT.

FTM 9 FINAT-Testmethode Nr.9 „Loop- tack“ Anfangshaftung

Diese Testmethode wurde bereits von dem Projektpartner JOWAT ausreichend beschrieben.

Formulierungsarbeit

Im ersten Projektjahr wurden verschiedene synthetisierte Polymere der Projektpartner untersucht und daraus erste Formulierungen erstellt. Vom Fraunhofer UMSICHT wurden die Polymere OLLA-OH-018, -020 und 021 zur Verfügung gestellt. Zuzüglich dessen wurde auch eine Formulierung der Westfälischen Hochschule (PEU-VT-039) untersucht.

Die Polymere wurden in diverser Formulierungen auf Wärmestandfähigkeit, Wärmestabilität (SAFT), Verträglichkeit und Klebfähigkeit untersucht. Da insbesondere die Viskosität bei 100 °C innerhalb von 2 h auf 25 % fällt, sollte untersucht werden, ob durch Formulieren mit anderen Polymeren eine Verbesserung der Eigenschaften erzielt werden kann. Die Verträglichkeit mit anderen Rohstoffen war teilweise, aber in der Endformulierung eher nicht gegeben. In der nachfolgenden Tab. 27 ist eine Übersicht zu den Verträglichkeitsuntersuchungen der Formulierungen gezeigt. Das Ergebnis war, dass 4 von 6 neuen Formulierungen keine Kompatibilität der eingesetzten Komponenten aufwiesen.

Tab. 27 Formulierungen auf Basis der UMSICHT-Polymere.

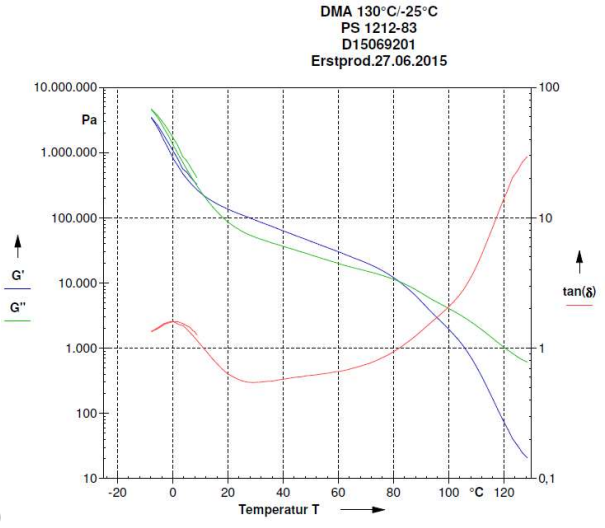
	P_EP1605001 PLA							
Bestandteile:	**Einheit**	**EW-1605001-001**	**EW-1605001-002**	**EW-1605001-003**	**EW-1605001-004**	**EW-1605001-005**	**EW-1605001-006**	**EW-1605001-007**
Plastomoll	%	19,75	19,75	19,75	19,75	10,00		
Europrene SOL T 6320	%							20,00
Sylvalite RE 100S	%	25,00	25,00	25,00	25,00	50,00	49,50	49,50
Sylvatac RE 85	%	25,00	25,00	25,00	25,00			
Dercolyte LTG	%						10,00	10,00
OLLA-OH-018	%				30,00			
OLLA-OH-020	%		30,00					
OLLA-OH-021	%			30,00		40,00	40,00	20,00
Bio-PSA PEU-02 CP	%	30,00						
Stabi 168	%	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,25	0,25
Stabi 1010 FF	%	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,25	0,25
SUMME	%	100,00	100,00	100,00	100,00	100,25	100,00	100,00
RMC Kosten								
Physical Properties								
Viscosity @ 100°C (MCR 150) D= 92,7 s-1	mPas	750	1500	1800	800	2800	21200	54400
Product		**EW-1605001-001**	**EW-1605001-002**	**EW-1605001-003**	**EW-1605001-004**	**EW-1605001-005**	**EW-1605001-006**	**EW-1605001-007**
Optische Beurteilung		altes Muster Kompatibiltät ok	trüb, nicht kompatibel	milchig,trüb	trüb, nicht kompatibel	nicht kompatibel	milchig, trüb	ungelöstes Polymer

Aus Viskositätsmessungen lässt vermuten, dass generell diese Entwicklungsreihe ungeeignet für Formulierungen zu sein scheint, da das Molekulargewicht (MG) der Polymere zu niedrig ist. Mit fortgehender thermischer Belastung wird das MG noch niedriger, damit ergibt sich auch eine zu niedrige Viskosität. Es kann keine ausreichende Kohäsion erzielt werden und auch die kautschukartigen Eigenschaften sind nicht gegeben.

a) b)

Abb. 45: a) Rheometer und b) Tischcoater.

Die Formulierung der Westfälischen Hochschule PEU-VT-039 CH1234 wurde mit einer dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) gegen die Referenz Formulierung vermessen und gegenübergestellt. In Abb. 46 sind zwei Messkurven gezeigt.

a) 

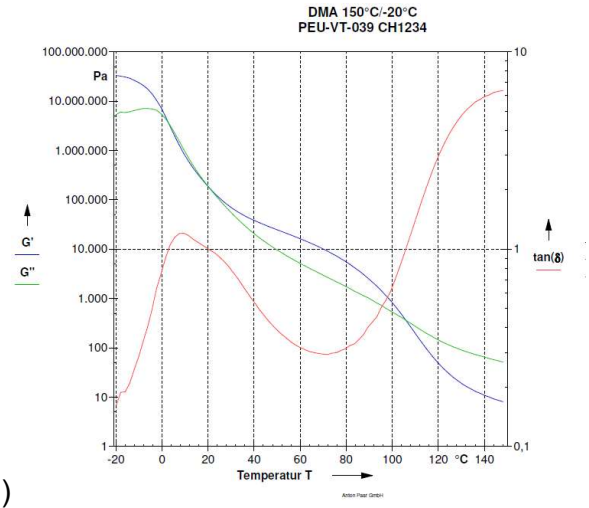
b) 

Abb. 46: DMA-Ergebnisse der a) Referenz und b) PEU-VT-039.

Die Ergebnisse der Rheologie der Formulierungen sehen haftklebstoffartig aus, weisen aber einige Ungereimtheiten auf. So deuten die ersten massiven Anstiege des Verlustfaktors tan δ auf eine Inhomogenität hin.

Scale-Up

Die Rückgratpolymere aus dem Scale-Up-Prozess dienten als Basis für erneute Formulierungsarbeit. Diese Formulierungen sind in Tab. 28 zu sehen. PLA Coll 1 wurde hier aus dem vorangegangenen Projekt übernommen und gegenübergestellt. Um Formulierungen weiter zu charakterisieren wurden u. a. Shear-Adhesion-Failure-Temperature-Untersuchungen (SAFT) sowie PEEL-Versuche durchgeführt. Die Übersicht zu den PEEL-Versuchen mit Stahl und Kunststoff ist in Abb. 47 zu sehen. Es wird deutlich, dass sich die Eigenschaften der Formulierungen gegenüber dem PLA Coll1 verschlechtert haben. Alle Messungen ergaben Kohäsionsbruch.

Tab. 28: Startformulierung gegenüber PLA Coll 1.

	PLA Coll 1	APEU-1	CPEU-1
Citrofol B1	14,41	14,41	14,41
Evernox B110		1,5	1,5
PEU-1_Scale-up		34,55	34,55
PLAColl-104	36,05		
Novares TNA 120	14,41		
Novares TV100	7,21		
Pearlbond ECO 590	3,6	3,6	3,6
Dynacoll Terra EP	24,32	24,32	24,32
Sylvalite RE 100s		21,62	
Sylvatac RE 85			21,62
Summe	100	100	100

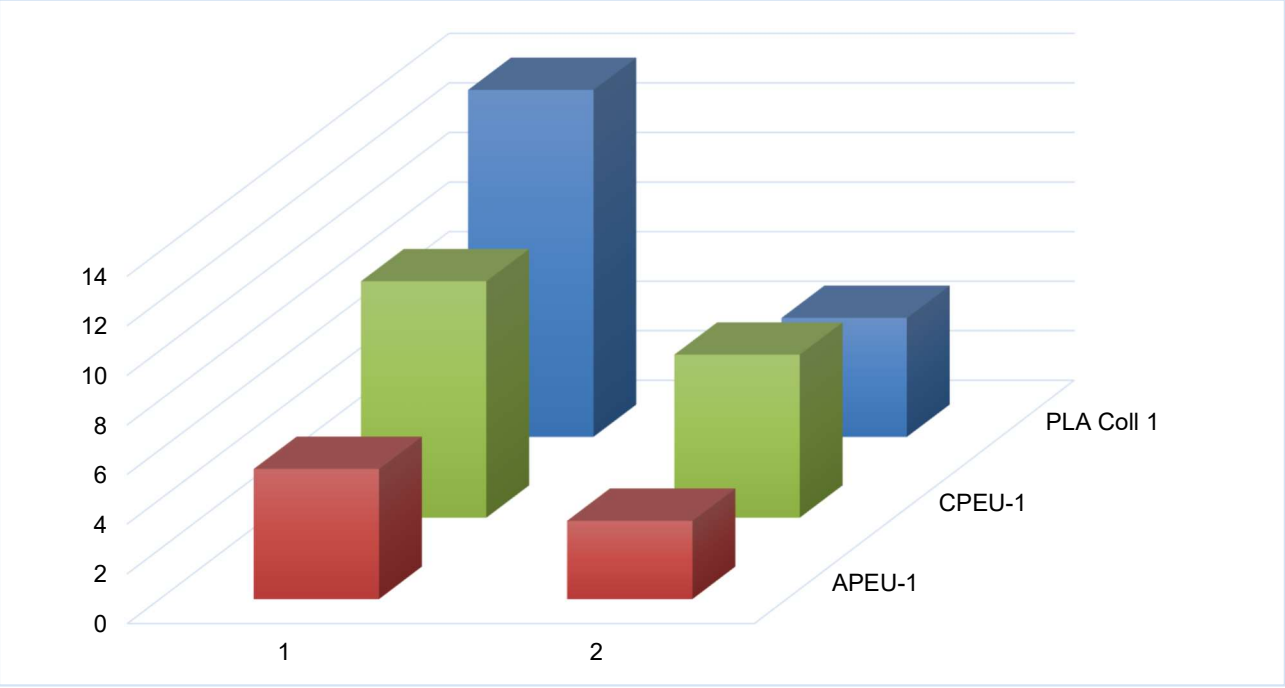


Abb. 47: Haftwerte bei PEEL 180 ° auf Stahl (links) und PE (rechts).

Trotz der Verschlechterung gegenüber dem PLA-Coll 1 sollten die PEU-Polymere aus dem Scale-Up-Prozess hervor gegangen als Basis für weitere Formulierungsversuche genutzt werden.

Die drei zur Verfügung gestellten PLA-Typen besitzen unterschiedliches Aussehen und prozessrelevante Stoffeigenschaften. Diese sind in Tab. 29 beschrieben. Die Schmelztemperaturen

T_M und die Glasübergangstemperaturen T_G wurden aus DSC-Messungen der Frauenhofer UMSICHT übernommen.

Tab. 29: Genutzte PLA-Typen.

Polymer	TM [°C]	T_G [°C]
PEU-1-SC	79,5	19,1
PEU-POL-2-SC	108,8	26,9
PEU-DS-3-SC	65,4	17,5

Das PEU-POL-2-SC ist trüb. Dies kann auf eine mikroskopische Entmischung oder auf kristalline Bereiche hinweisen. Dieses Polymer ist ein Copolymer mit PTHF, welches zur Kristallisation neigt. Das Kristallisationsverhalten wurde mittels DSC überprüft. Die DSC-Messung ist in Abb. 48 dargestellt. In der ersten Aufheizphase ist ein Schmelzbereich von 35-125 °C angedeutet. Dieser Schmelzbereich bleibt in der zweiten Heizphase aus. Es wird davon ausgegangen, dass die Kristallisation nur sehr langsam verläuft. Der erste Lauf kann durch Artefakte überlagert sein, welche durch das Aufschmelzen der Probe und die Anpassung der Polymerprobe an den Tiegelboden zu Stande kommen. Damit dies ausgeschlossen werden kann, wurde eine Polymerprobe getempert. Das Diagramm der DSC-Messung ist in Abb. 48 zu sehen. Durch das Tempern wurden die kristallinen Bereiche erwartungsgemäß erhöht. Anhand dieser DSC-Messung wird nachgewiesen, dass dieses Copolymer aus PU, PLA und PTHF über einen weiten Temperaturbereich kristallisiert.

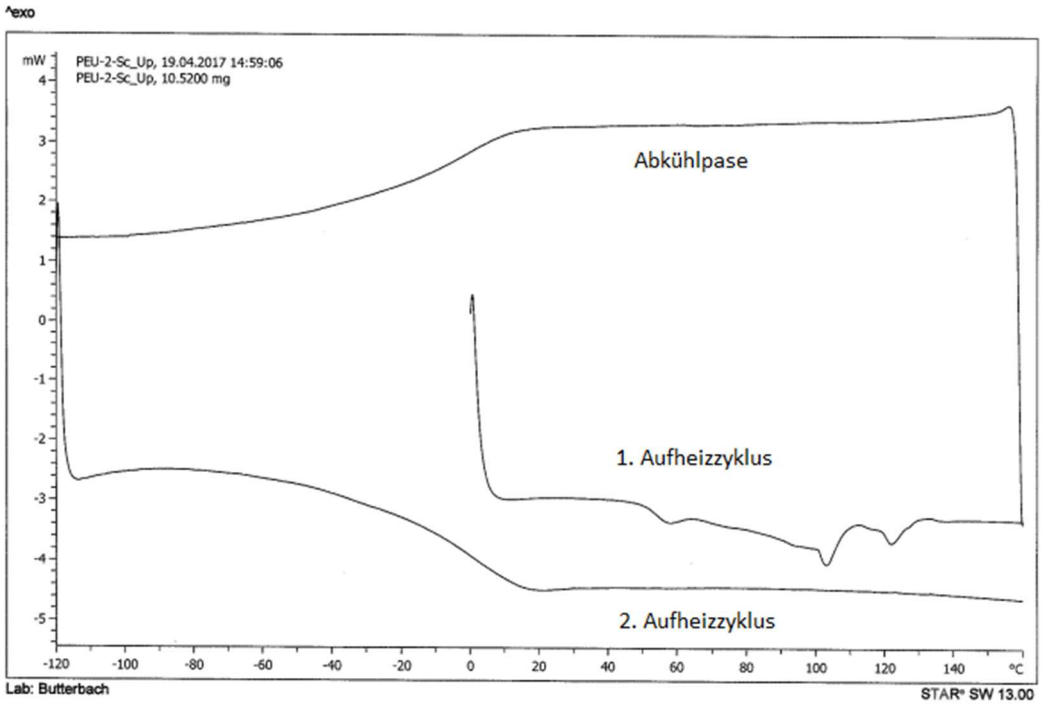


Abb. 48: 25: DSC-Messung des PEU-POL-2-SC.

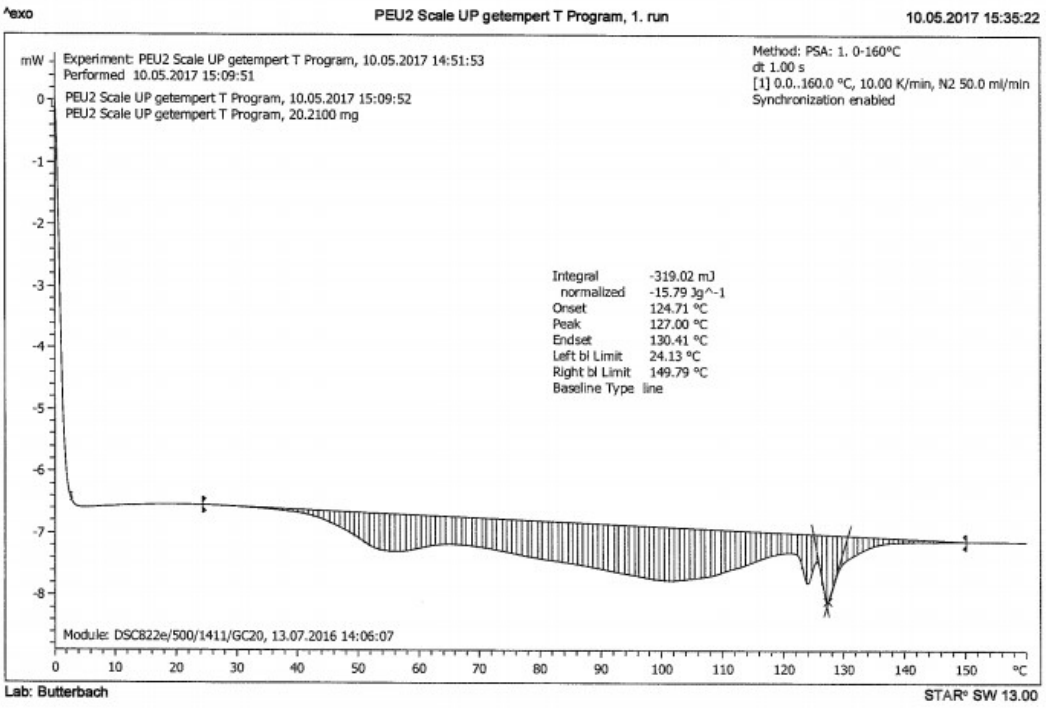


Abb. 49: DSC-Messung des getemperten PEU-POL-2-SC.

Die drei Ausgangspolymere wurden rheologisch untersucht und für den Vergleich gegenübergestellt. Die Ergebnisse mit der Temperatur als Variable sind in Abb. 50 zu sehen. Der Informationsgehalt dieses Diagramms veranschaulicht, dass im Anwendungstemperaturbereich von 10-100 °C, der viskose Anteil von PEU-1-SC und PEU-DS-3-SC überwiegt.

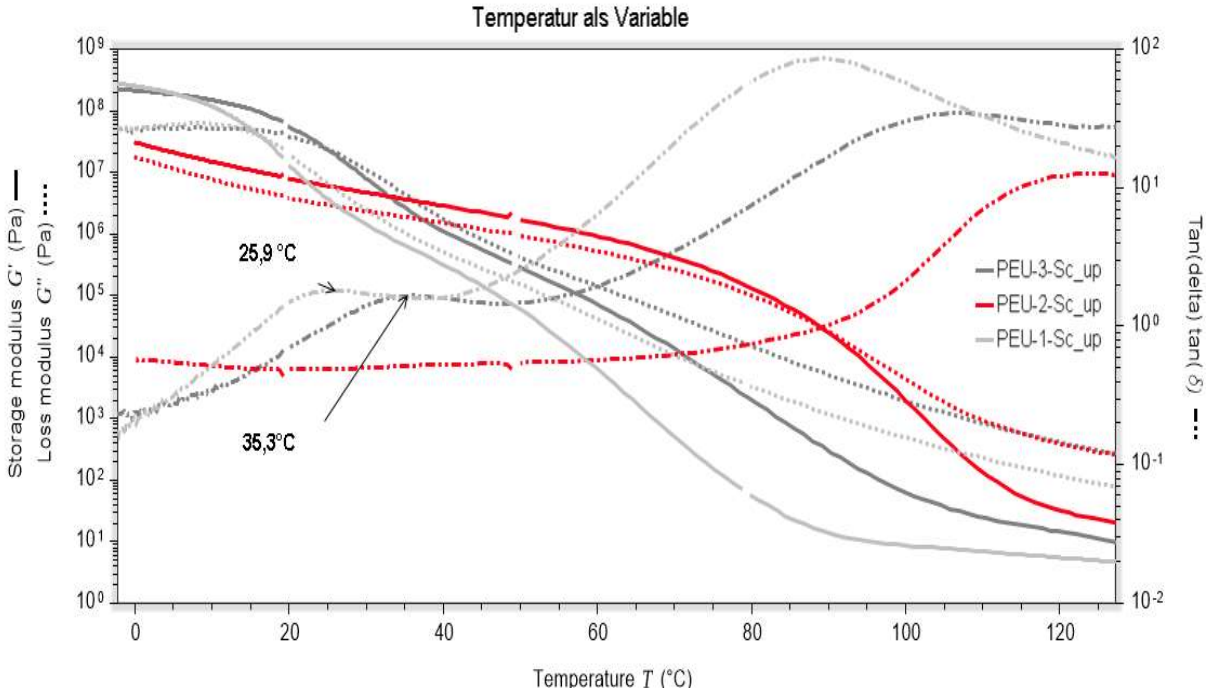


Abb. 50: Rheologische Messungen der PLA-Typen PEU1-3-Sc-Up.

Im Gegensatz dazu besitzt das PEU-POL-2-SC in diesem Bereich ein höheres Elastizitätsmodul und damit ein elastisches Verhalten. Die Misch-T_G von PEU-DS-3-SC liegt etwas oberhalb der aus den DSC-Messungen der Fraunhofer UMSICHT gemessenen Werte. Sie liegen im Bereich der Umgebungstemperatur, was auch das Kaltfließen erklärt. Die Misch-T_G des PEU-POL-2-SC kann hier nur mit der Flory-Fox-Gleichung angenähert werden. Demnach ergibt sich für PEU-POL-2-SC eine abgeschätzte Misch-T_G von -32,5 °C. Die kristallinen Bereiche dieses Polymers sorgen so für

eine physikalische Vernetzung. Dies erklärt auch den höher liegenden Schmelzbereich und die Formstabilität. Bereits aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, dass PEU-1-SC und PEU-DS-3-SC der Aufgabe des Rückgratpolymers nicht gerecht werden können. Die Schmelzbereiche der reinen Polymere liegen im Temperaturfenster der zu erzielenden SAFT-Temperatur. Eine weitere Formulierung ist notwendig, da die einzelnen Polymere nur über eine geringe Kontaktklebrigkeit verfügen. Die für die Erhöhung der Kontaktklebrigkeit erforderlichen Harze heben die T_G soweit an, dass der Einsatz von Weichmachern erforderlich ist. Dies führt wiederum zu einer Absenkung der Wärmebeständigkeit. Das viskose Verhalten von PEU-1-SC und PEU-DS-3-SC ermöglicht zwar ein Benetzen der Substrate, sie besitzen jedoch nur einen geringen elastischen Anteil, um ausreichend Kräfte zu übertragen. Aufgrund der ähnlichen Polymerarchitektur können diese Polymere als verträgliche Harzkomponente eingesetzt werden.

Aufgrund von Unstimmigkeiten innerhalb des Konsortiums bezüglich der rheologischen Messungen, wurden die dargestellten Messungen wiederholt. Diese Messungen sind in Abb. 51 zu sehen. Hiermit wird erneut die thermische Unbeständigkeit der Polymere bestätigt.

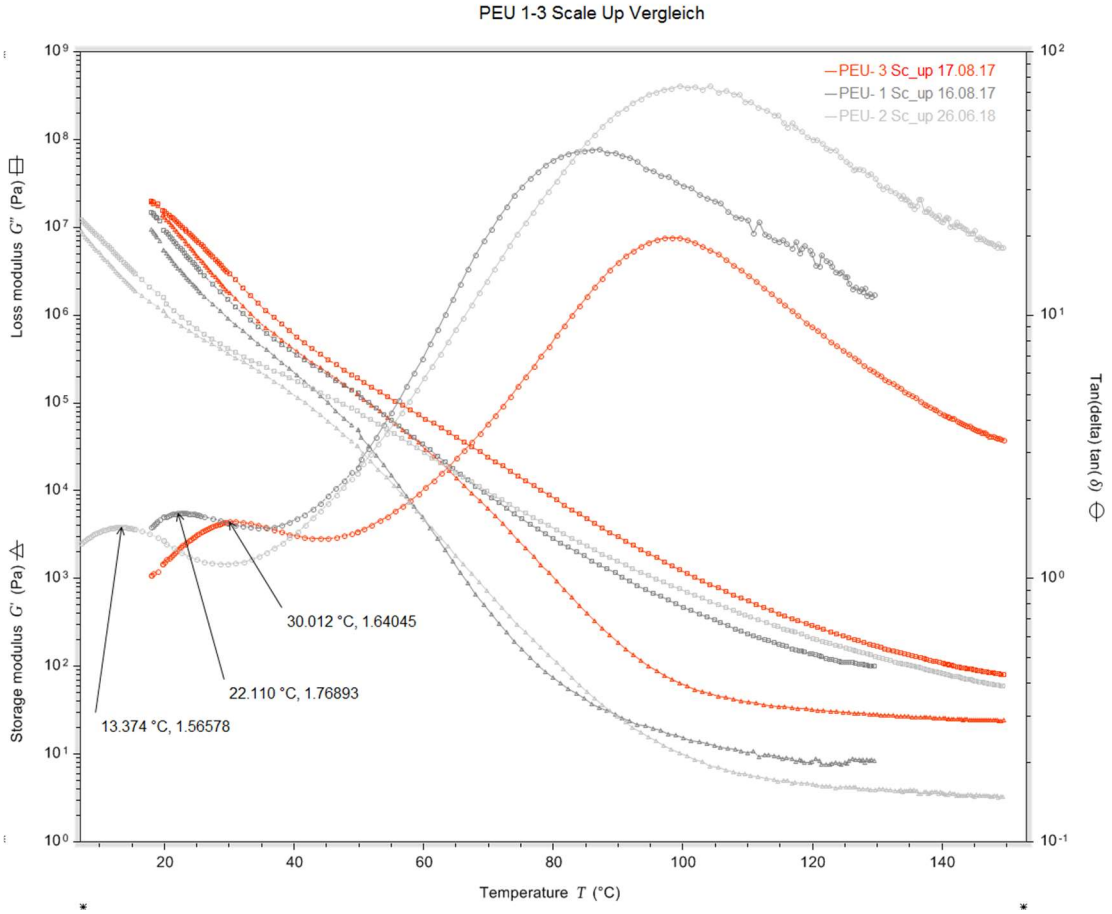


Abb. 51: Rheologische Messungen der Polymere aus dem Scale-Up.

In einem nächsten Schritt wurden daher weitere PLA-basierte Formulierungen untersucht. Vorausgehende Mischversuche haben gezeigt, dass sich Citrofol B1 (Butylcitrat), EFKA PL 5381 (epoxidiertes Sojaöl) und Multires TCS 5 (epoxidiertes Sojaöl) als Weichmacher eignen. Ebenfalls gut verträglich mit den PLA-Typen ist das Flüssigharz Sylvatac RE 12. Absicht war es, eine Formulierung zu entwickeln, die verträglich war. Ausgehend von dieser Basisformulierung konnten nun sukzessive die einzelnen Komponenten ausgetauscht werden, um ihren Einfluss zu untersuchen. Diese Art von Polylactid ist mischbar mit Harzsäuren und deren Estern, wobei sich die freien Säuren ungünstig auf die Stabilität auswirkten. Ebenfalls gut mischbar sind sie mit phenolischen Terpenen und styrolhaltigen Terpenen. Nicht mischbar sind alle drei Typen mit Terpenen.

Tab. 30: Basisformulierung PEU-3-Up1.

	PEU-3-Sc_UP 1
Citrofol B1	5
Sylvatac RE 12	24
Irganox B225	1
PEU-2_Scale-up	30
PEU-1_Scale-up	20
PEU-3_Scale-up	20
Summe	100

Tab. 31 stellt die Messwerte der gefertigten Formulierung PEU-3-SC_Up 1 (Tab. 30) dem Referenzklebstoff gegenüber. Die Basisformulierung PEU-3-SC_Up 1 unterscheidet sich vom Referenzklebstoff besonders in der SAFT und in der Soforthaftung. Dabei ist die geringe SAFT ein Indiz für mangelnde Kohäsion durch das Rückgratpolymer. Die SAFT-Versuche zeigten eine Versagenstemperatur von 44 °C, die sehr gering gegenüber üblichen Tape-Klebstoffen ist, bei denen die Versagenstemperatur bei 70-100 °C liegt. Im vorangegangenen Abschnitt „Prüfmethoden“ ist der Versuchsaufbau und die Methode gezeigt und beschrieben.

Die geringen Werte der Kräfte des Loop Tack können durch eine zu hohe T_G verursacht werden. Durch die Zugabe eines weiteren Weichmachers würden sich diese Werte verbessern, jedoch auf Kosten der Kohäsion.

Tab. 31: Vergleich Referenzklebstoff und entwickelte Formulierung.

	TM PS 8746	PEU-3-Sc_UP 1
Peel 180° 20` [N]		
Stahl	29,89 CP	19,15 CF
Glas	32,36 CP	18,02 CF
PE	15,11 CP	2,26 CP
Karton	23,05 CP	3,31 CP
Peel 180° 24 h [N]		
Stahl	35,2 CP/CF	16,29 CF
Glas	33,6 CP/CF	16,53 CF
PE	17,27 CP	4,5 CP
Karton	22,48 CP	3,4 CP
LOOP Tack [N]		
Stahl	27,11	4,41
Glas	25,11	4,74
PE	25,8	0,98
SAFT [°C]	75	44

Die entwickelte Formulierung auf Basis des PEU-DS-3-SC-Polymers war die beste Formulierung im Vergleich zu den übrigen Versuchsansätzen. Aus diesem Grund sollte ausgehend von dieser Formulierung weiterentwickelt werden. Durch die Zugabe herkömmlicher Polymere sollten die Peel-Werte und auch die SAFT verbessert werden. Gleichzeitig sollte ein möglichst hoher Anteil an biobasierten Inhaltsstoffen beibehalten werden. Da ebenfalls die Viskosität der Formulierung sehr hoch war, wurden zunächst Messungen dazu durchgeführt. Während der Messung der Viskosität der reinen Polymere fiel auf, dass die Werte kontinuierlich fielen und kein konstanter Wert abgelesen werden konnte. Dies wurde mit Langzeitmessungen und einer GPC-Analyse überprüft. Es zeigte sich, dass es zu einer Molekulargewichtsreduktion kam. Eine Ursache für die Depolymerisation sind die enthaltenen Katalysatoren. Wasser kann ebenfalls eine Esterhydrolyse bewirken. Das bei der Polymerisation in der Masse aus Milchsäure polymerisierte PEU-DS-3-SC ist besonders betroffen, da Teile des bei der Kondensation entstehenden Reaktionswassers noch enthalten sein können.

Zur Basis der Stabilisierung liegen die zwei erfolgsversprechenden Formulierungen zu Grunde. Die eingesetzten Rohstoffe sind in Tab. 32 gegenübergestellt.

Tab. 32: Basisformulierungen für Stabilitätstest.

PEU 3 St		
	PEU 3 St 0	PEU 3 St 1
Citrofol B1	5	
Sylvatac RE 12	24	24
Efka PL 5381		5
Evernox B110	1	1
PEU-POL-2-SC	30	30
PEU-1_SC	20	20
PEU-DS-3-SC	20	20
Summe	100	100

In der Literatur wird auf Carbodiimide, Calziumoxid und bestimmte Anhydride als Hilfsmittel gegen hydrolytischen Abbau hingewiesen. Es wurde Maleinsäureanhydrid verwendet. Darüber hinaus wurde der Einfluss von Triphenylphosphin auf die Stabilität der Polymere überprüft. Die Überprüfung der Stabilisatoren wurde in formulierter Form durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden zwei verschiedene Formulierungen gefertigt, die sich in der Art des Weichmachers unterschieden. PEU 3St 2 enthält 10 % Citrofol und PEU 3 St3 10 % EFKA Pl 5381. Diese beiden Basisformulierungen wurden im 200 g Maßstab gefertigt und auf sechs kleine Behälter portioniert. Auf diese Weise konnte unter identischen Rahmenbedingungen die Überprüfung stattfinden. Nachdem die Stabilisatoren mit einem Anteil von 0,5% in die Klebstoffe eingearbeitet wurden, sind sie erneut eine Time-Sweep unterzogen worden. Der Zeitraum wurde auf drei Stunden festgelegt, da dies der maximalen thermischen Belastung durch den Misch- und Verarbeitungsprozess entspricht.

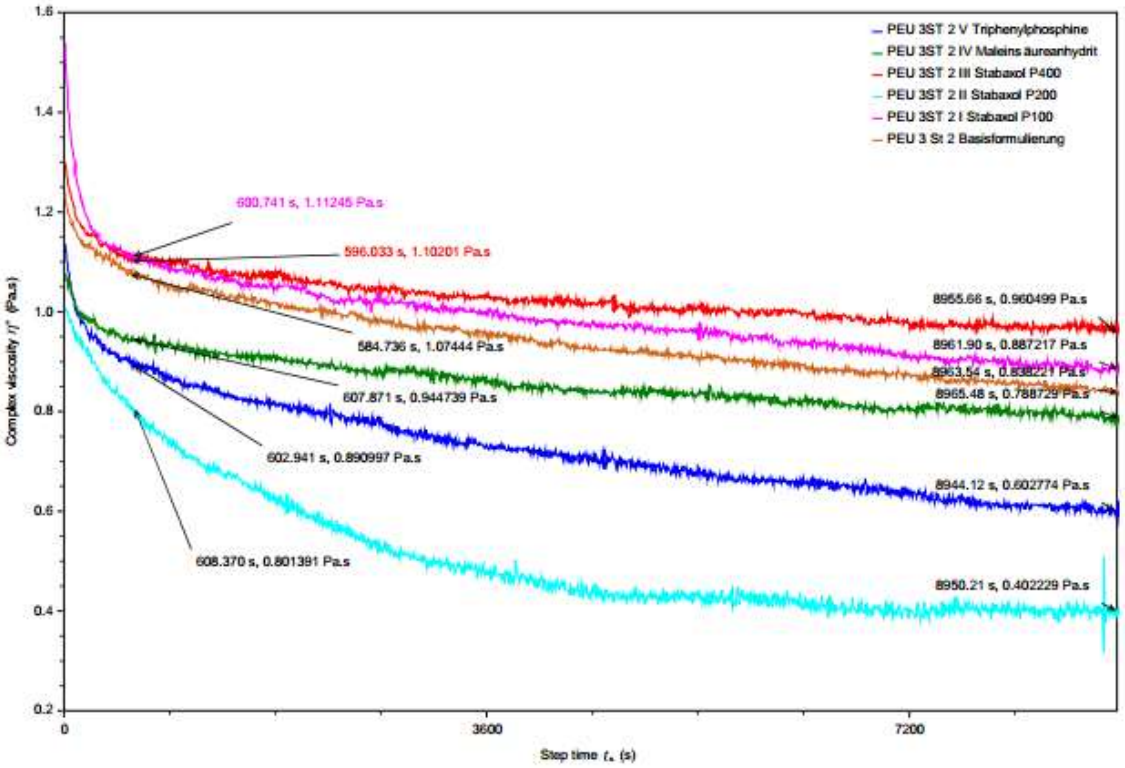


Abb. 52: Time-Sweep der stabilisierten Formulierungen mit Citrofol als Weichmacher.

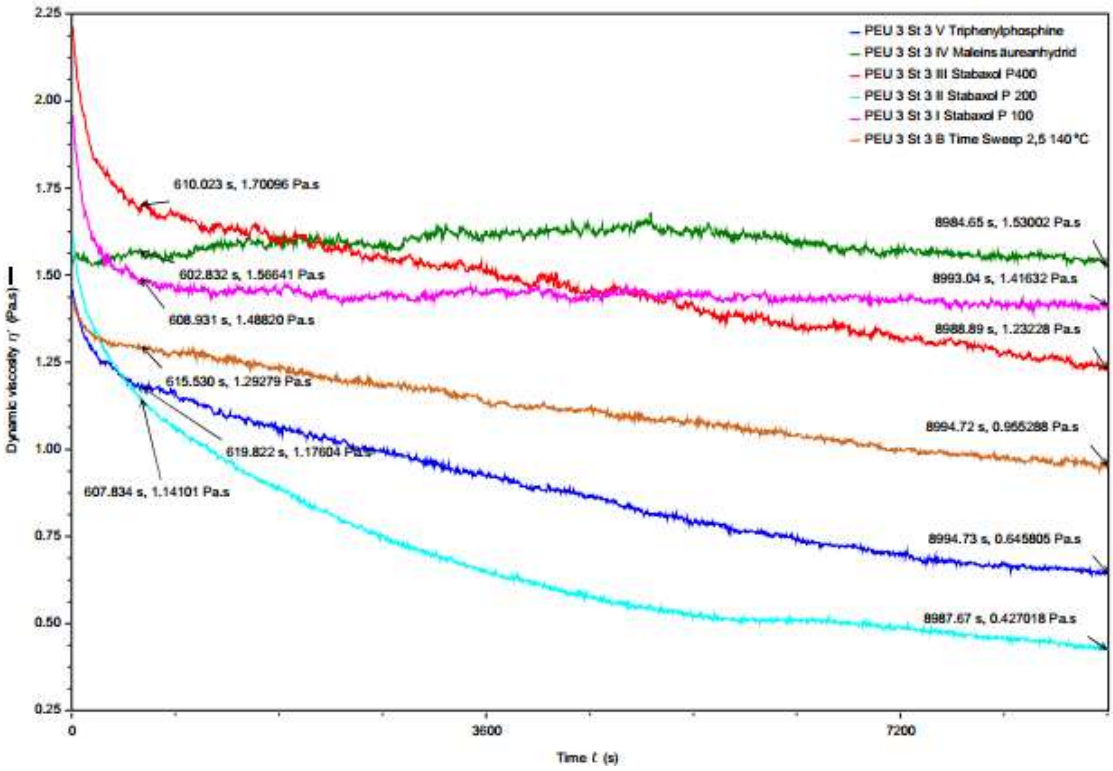


Abb. 53: Time-Sweep der stabilisierten Formulierungen mit EFKA PI 5381 als Weichmacher.

Die Abb. 52 und 53 zeigen die Viskosität der stabilisierten Formulierungen. Der Stabilisator Stabaxol P 200 ist unter Normalbedingungen flüssig. Aus diesem Grund kann nicht die absolute Viskosität verglichen werden, sondern nur der relative Wert anhand der Steigung bestimmt werden. Des Weiteren soll nach Angaben des Rheometerherstellers eine Zeit von zehn Minuten eingeräumt werden, damit sich ein konstantes Temperaturgefälle ausbilden kann. Dieser Vergleich zeigt, dass je nach Umgebung, hier der Weichmacher, die Wirksamkeit der Stabilisatoren variiert. Am Beispiel der Zugabe des Stabaxol P400 ist festzustellen, dass eine Stabilisierung in Verbindung mit Citrofol der Formulierung PEU 3 St2 stattfindet. Wobei unter Zugabe des Efka PI 5381 eine Destabilisierung erfolgt. Die stabilisierende Wirkung von Maleinsäureanhydrid zeigt sich in beiden Formulierungen. Dies ist durch die Hygroskopie der Anhydride zu erklären. So kann, nach dem Prinzip von le Chatelier, das bereits gespaltene Polylactid wieder kondensieren oder durch die Funktion als Di-Carbonsäure zwei OH-terminierte Oligomere verbinden.

Viele der eingesetzten Weichmacher werden aufgrund ihrer amphiphilen Eigenschaften auch als Emulgator eingesetzt. Mit Hilfe dieser Weichmacher sollten die polaren Polylactid-Typen und der unpolare synthetische Kautschuk kompatibel gemacht werden. Verschiedene Polymere wurden mit den Weichmachern im Verhältnis 1/1 und 1 % Alterungsschutzmittel bei 180 °C mit dem Flügelrührer eingeschert. In Citrofol B1 waren nur jene mischbar, die einen geringen Styrolgehalt haben. Diese homogenen Massen waren im warmen Zustand bereits nicht klebrig, da Butylcitrat an die Oberfläche migrierte. Sobald hier das PLA hinzugegeben wurde, wurde der Synthesekautschuk umgehend aus dem Citrofol verdrängt.

Alle verwendeten Polymere ergaben eine homogene Schmelze mit dem Multires TCS 5 (epoxidiertes Sojaöl). Eine trübe aber homogene Schmelze entstand auch nach der PEU-POL-2-SCZugabe. Sobald PEU-1-SC und PEU-DS-3-SChinzugegeben wurde, entstand eine zweiphasige Schmelze. Die beiden Polylactidtypen PEU-1-SC und PEU-DS-3-SCsind demnach nicht mit den Synthesekautschuken in Verbindung mit epoxidiertem Sojaöl kompatibel.

Die Formulierungen mit den besten Testergebnissen sind in Tab. 33 zu sehen.

Tab.33: Formulierung mit den besten Testergebnissen.

Rohstoff	PEU 3 BB 6.12	PEU 3 BB 6.13	PS 8746
Kraton D1113 (%)	10	10	
PEU-2 (%)	30	30	
Sylvalite RE 100s (%)	30	33	
Sylvatac RE 12 (%)	22	16	
Irganox B225 (%)	1	1	
Multires TCS 5 (%)	7	10	
Summe	100	100	
SF Mettler [°C]	66,8	61,5	100
Saft [°C]	47	50	75
Peel 180° 20'			
Stahl	21,22	32,76	29,89
Glas	20,48	33,59	32,36
PE	22,93	25,01	15,01
Karton	18,54	13,48	23.05
Peel 180° 24h			
Stahl	28,21	36,66	35,2
Glas	32,8	32,38	33,6
PE	27,03	32,4	18,27
Karton	Nicht prüfbar	22,71	22,48
LOOP Tack [N]			
Stahl	26,05	33,16	27,11
Glas	28,64	29,45	25,11
PE	18,43	26,64	25,8

Die gemessenen Werte der beiden Formulierungen (Tab. 33) liefern im Vergleich mit dem Referenzklebstoff durchaus vergleichbare Haftwerte in Soforthaftung und Schälbeständigkeit. Der reduzierten Wärmebeständigkeit steht eine Einsparung von 20 % Synthesekautschuk gegenüber.

Mit der besten Formulierung (PEU 3 BB 6.13) wurden abschließend Coatingversuche auf Logotape-Substraten durchgeführt. Dazu wurde ein Versuchsansatz von 5 kg hergestellt und der Klebstoff auf Substrate aufgebracht. In Abb. 54 sind der Mischer und der Coater dargestellt.

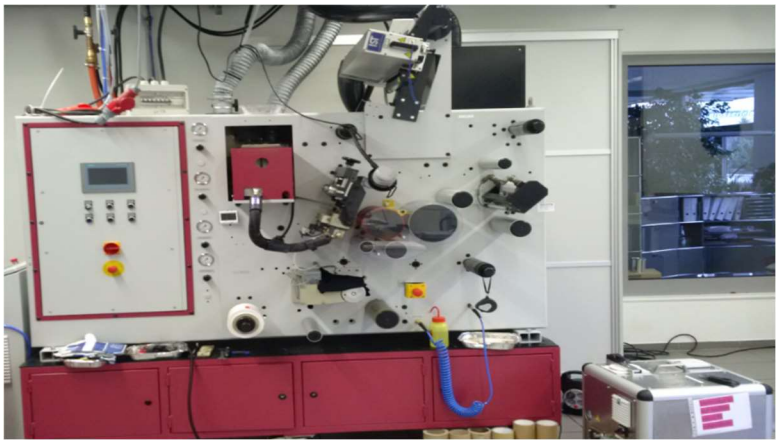
a) b) 

Abb. 54: a) Mischer zur Herstellung von 5 kg Klebstoff, b) Piol-Coater.

Die beschichteten Muster wurden abschließend noch einmal verschiedenen Untersuchungen unterzogen (loop tack, static shear, SAFT, peel). Die Herstellung von größeren Chargen zeigte, dass

höhere Temperaturen angewandt werden müssen und durch die thermische Belastung die Eigenschaften des Klebstoffes negativ beeinflusst wurden. Auch durch Stabilisatoren konnten nur marginale Verbesserungen erreicht werden. Das Tack-Level war zufriedenstellend, trotzdem war die Kohäsion (SAFT, Holding Power) ungenügend.

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.

AP 3: Herstellung und Test der Klebstoffe unter industriellen Bedingungen (Logo tape)

Dem Projektpartner Logo tape konnten für die Herstellung eigener Klebebänder 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.

Die Anforderungsprofile für Klebebänder auf 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 Farbhaftung
- 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.

Direkte Versuche bei Logo tape sowie die Abarbeitung der geplanten Aufgaben konnten aufgrund des Entwicklungsstandes nicht durchgeführt werden. Es wurden für Beschichtungsversuche bei Fa. Henkel Trägermaterialien zur Verfügung gestellt und die Versuche mit den modifizierten Rezepturen begleitet. Prinzipiell konnten im Technologiezentrum bei Henkel die Rezepturen JuwenoL HM12 und HM13 auf Folienträgern beschichtet und somit erste Klebebandmuster zur Verfügung gestellt werden.

Abb. 55: Trägermaterial für Klebebänder.

Für die anwendungstechnische Beurteilung der Klebebänder werden bei Logo tape unterschiedliche Prüfmethoden verwendet, u.a.:

- Klebstoffauftragsprüfung:

Mittels definiertem Probenschneider (Kreisschneider 100 cm² Fläche) werden an mehreren Stellen über die Beschichtungsbreite Muster genommen und mittels Analysewaage ausgewogen. Die erste Wiegung erfolgt von dem Muster direkt (beschichtet), die zweite Wiegung von dem Träger, wo die Klebmasse (bspw. mit Ethylacetat) abgewaschen wurde.

Die Gewichtsdifferenz wird umgerechnet auf den Klebstoffauftrag in g/m².

- Dickenmessung:

Die Dickenmessung erfolgt über ein kalibriertes Dickmessgerät mit Taster und wird im Ergebnis in µm angegeben.

- Klebkraftprüfung:

Die physikalische Prüfung zur Bestimmung der Klebkraft erfolgt gegen standardisierte Referenzmaterialien unter Standardbedingungen in einem festgelegten Prüfklima (Raumtemperatur 23 ± 1°C, 50 ± 5% rel. Feuchte).

Bei Logo tape werden spezifische tesa-Prüfmethoden angewendet (z.B. J0PMA001, J0PMA002). Als Referenzmaterialien kommen u.a. Prüfplatten aus Stahl (Ra: 80-130 nm, Werkstoff Nr. 1.4301, DIN EN 10088-2; Platten entsprechen der AFERA Norm 4001) oder PE-Platten zum Einsatz, die vor der Verwendung speziell gereinigt und konditioniert werden. Die Probe wird mittels Streifenschneider auf 20mm Breite geschnitten und spannungsfrei über einen Anwischer auf das Referenzmaterial aufgebracht (Abb. 56).

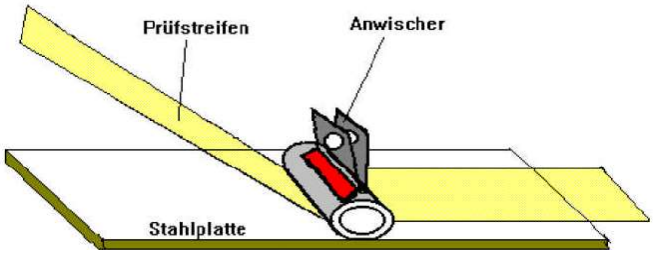


Abb. 56: Prüfmusterherstellung.

Über eine Anrollmaschine wird danach das Klebeband mit spezifischem Gewicht mehrfach überrollt, um reproduzierbare Andruckwerte zu erzielen. Die Probe wird dann umgehend in eine Zugprüfmaschine eingespannt (Abzugswinkel 90° bzw. 180°) und die Kraft zum Abziehen des Bandes ermittelt. Die Klebkraft ist der Mittelwert aus den erfassten Messpunkten und wird in N/cm angegeben.

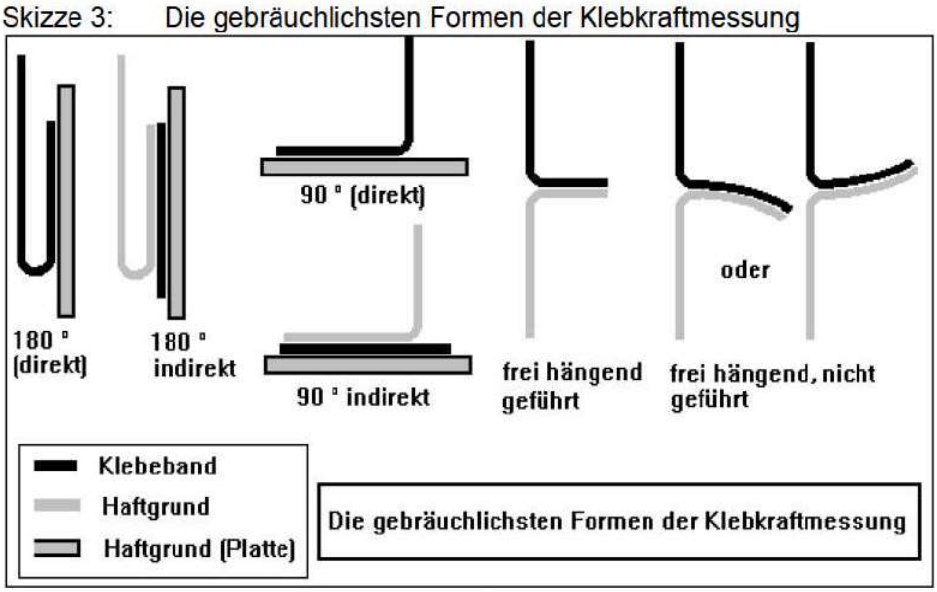


Abb. 57: Gebräuchliche Arten der Klebkraftmessung bei Klebebändern.

- Schertest (nach Afera 5012):

Das Klebeband wird unter definierten Bedingungen auf einen vorgegebenen, starren Haftgrund (z.B. Stahl, PE, Papier, etc.) aufgebracht und einer konstanten Scherbelastung (Gewichte) ausgesetzt. Ermittelt wird die Haltedauer in Minuten. Durch eine geeignete Plattenaufhängung mit einen Winkel 179 ± 1° wird sichergestellt, dass sich das Klebeband nicht von der Unterkante der Platte abschält. Die Parameter Gewicht und Prüftemperatur sollen so gewählt werden, dass sich Sollwerte >10 und <1000 Minuten ergeben.

Abb. 58: Prüfstand Schertest.

- Tackmessung (Rolling Ball):

Mit Hilfe des Rolling-Ball-Tests wird die Fähigkeit eines Klebers beurteilt, sich mit einen Untergrund ohne Ausübung eines Druckes zu verbinden. Eine Stahlkugel rollte eine schiefe Ebene hinunter und danach über das Testmaterial. Der auf dem Material zurückgelegte Weg der Kugel wird gemessen. Die Angabe des Mittelwertes der Ergebnisse erfolgt in cm. Kleine Werte spiegeln eine gute Anfassklebrigkeit wieder, die für den Verarbeitungsprozess des Klebebandes relevant sein können.

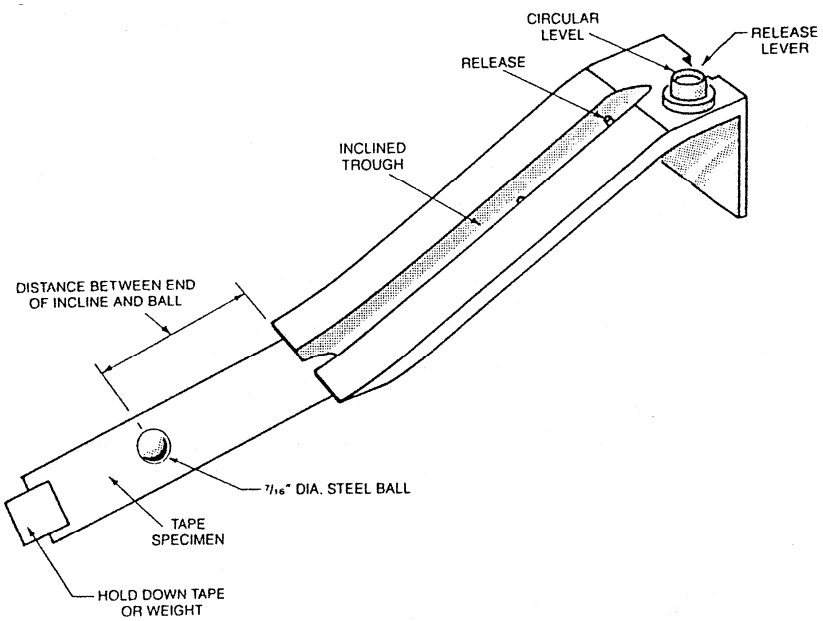


Abb. 59: Prüfaufbau Rolling-Ball Test.

Die Versuchsmuster (5 Varianten) wurden mit unterschiedlichem Klebstoffauftrag auf Release gegen BOPP-Folie (TPT-35 µm-Folie, lackiert) bei Fa. Henkel beschichtet.

Folgende Messergebnisse (Mittelwerte, Tab. 34) konnten zu den Mustern ermittelt werden.

Tab. 34: Prüfergebnisse der hergestellten Tapes .

Merkmal	Einheit	JuwenoL HM12 (Jowat SE)	JuwenoL HM12 (Jowat SE)	JuwenoL HM12 (Jowat SE)	JuwenoL HM13 (WHS)	JuwenoL HM13 (WHS)	Henkel PEU 3 BB 6.13	Henkel PEU 3 BB 6.13
Variante	---	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Kleberauftrag *(nicht bestimmt)*	g/m²	20	30	40	20	30	20	30
Gesamtdicke	µm	52	61	67	53	61	55	58
Klebkraft Stahl	N/cm	3,640	4,182	4,071	0,732	2,357	5,5	6,1
Klebkraft PE	N/cm	2,080	2,884	3,770	0,271	0,459	4,5	5,1
Schertest Stahl (500g)	min	33	43	45	2	2	3	2
Schertest Papier (500g)	min	1	1	1	0	1	6	8
Tack (RB)	cm	>38	>38	>38	>38	>38	>15	12,5
Bemerkungen	---	Ratternd abziehend auf PE	---	Leicht ratternd abziehend auf PE	Starke Klebmasse-rückstände auf den Platten	Starke Klebmasse-rückstände auf den Platten	Starke Klebmasse-rückstände auf den Platten	Starke Klebmasse-rückstände auf den Platten

Kernanwendungen der Klebebänder bei Logo tape sind Karton- und Wiederverschlussbänder sowie der Einsatz für Tragegriffanwendungen. Wesentliche Kriterien für diese Anwendungen stellen die Klebkräfte und Scherfestigkeiten dar. Für permanente Verklebungen sollte die KK/Stahl >2,5 N/cm und die Scherfestigkeit/Stahl >500 min betragen. Für spezifische Anwendungen gegen PE wäre sogar eine Scherfestigkeit >1000 min erforderlich. Grundsätzlich wäre für die Anwendung im Verpackungsbereich auf Papier- bzw. Kartonoberflächen in der Regel eine Verklebung mit Faserausriss notwendig.

Die Rezeptur JuwenoL HM12 (Nr. 1-3) ergibt prinzipiell anwendungsgerechte Klebkraftwerte, allerdings sind die Standzeiten im Schertest für eine sichere Verklebung bei weitem nicht ausreichend. Der Adhäsionsbruch auf Stahl tritt relativ schnell ein. Gegen Papier wird keinerlei Scherfestigkeit erreicht.

Die Rezeptur JuwenoL HM13 (Nr. 4-5) zeigt im Grundsatz schon deutlich geringere Klebkräfte und die Klebmasse weist eine zu geringe Kohäsion auf und spaltet schnell. Diese Rezeptur bietet keine Scherfestigkeit gegenüber den getesteten Referenzmaterialien.

Die Rezeptur Henkel PEU 3 BB 6.13 besitzt einen ausgesprochen guten Fingertack, im Gegenzug dazu aber nahezu keinen Rolling-Ball-Tack. Dieses Verhalten ist durch die Weichheit und geringen Erweichungspunkt erklärbar. Die Klebmasse verbleibt bei der Klebkraft-Messung zu großen Teilen auf der Prüfplatte, was zusätzlich zur Schertest-Messung auf eine zu geringe Kohäsion schließen lässt.

Die betrachteten Muster zeigen somit eine noch nicht ausreichende klebtechnische Eignung für die angedachten Anwendungen bei Logo tape. Ein für Logo tape marktfähiger Klebstoff konnte im Projekt bisher nicht hergestellt und somit auch nicht industriell verarbeitet sowie getestet werden.

1.2 Erreichte Nebenergebnisse

Fraunhofer UMSICHT: Ein Nebenergebnis der Forschungen war, dass die biobasierten Polyesterurethane als Komponente in biobasierten Schmierstoffen eingesetzt werden können. Dieser vielversprechende Ansatz wird im Rahmen eines anderen Forschungsvorhabens intensiver untersucht.

WHS: Die Entwicklungsarbeiten zur thermischen Stabilität der BioPSA-Formulierungen wurden zeitgleich mit weiteren Forschungsaktivitäten am Lehrstuhl für „Organische Chemie und Polymere“ der Westfälischen Hochschule durchgeführt. Projektübergreifend wurde erkannt, dass PLA-basierte Polyesterurethane eine intrinsische Schwachstelle haben, die eine längere thermische Belastung oberhalb von 160°C nicht zulässt.

Henkel: Als Nebenergebnis könnte man den entwickelten Klebstoff zu einem Verpackungsklebeband weiterverarbeiten. Dazu sind die Inhaltsstoffe allerdings noch zu kostenintensiv. Weitere Nebenergebnisse sind nicht vorhanden.

Jowat: Derzeit sind keine weiteren Nebenergebnisse vorhanden.

LogoTape: Derzeit sind keine weiteren Nebenergebnisse vorhanden.

1.3 Gesammelte wesentliche Erfahrungen

Fraunhofer UMSICHT: Das in den vergangenen fünf Jahren aufgebaute Know-how zur Chemie von Polyurethanen und zur analytischen Charakterisierung von biobasierten Polymeren wird bei Fraunhofer UMSICHT bereits während der Laufzeit des Verbundvorhabens in weiterführenden Forschungsprojekten, zum größten Teil mit Industriepartnerbeteiligung, genutzt.

WHS: Die entwickelten Klebstoffformulierungen eignen sich nur bedingt als Drop-in Produkte in bestehende Coatingprozesse und -anlagen. Da die Viskosität eine Funktion der Temperatur ist, sollte nicht versucht werden an bestehenden Applikationsparametern festzuhalten, sondern die Verarbeitungstemperatur der Beschichtungsanlage an den Klebstoff anzupassen. So ist es gelungen die Verarbeitungstemperatur auf 140°C zu senken.

Henkel: Im Projekt wurden wesentliche Erfahrungen im Bereich biobasierter Haftschmelzklebstoffe gesammelt. Aktuell scheint es noch nicht möglich zu sein, einen biobasierten Klebstoff für temperaturbelastete Anwendungen zu entwickeln. Trotzdem können Klebstoffe mit einem hohen Anteil an nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden. Durch die Kombination mit herkömmlichen Inhaltsstoffen können relativ gute Klebstoffe erreicht werden, deren Anteil an nachwachsenden Rohstoffen bei > 75 % liegt.

Jowat: Der Einsatz der modifizierten PLA-Polymere als Rohstoffe in Labelling- und Tape-Hotmelt Klebstoffen ist generell möglich und die klebtechnischen Eigenschaften derer swaren zunächst vielversprechend. Da die thermische Stabilität der verwendeten PLA-Polymere jedoch noch nicht den Anforderungen entspricht, die sie in der späteren Klebstoffformulierungen erfüllen müssen, ist noch weiteres Entwicklungspotential vorhanden.

LogoTape: Das im Rahmen des Verbundvorhabens aufgebaute Knowhow und auf dessen Grundlage entwickelten Basispolymere mit weiterentwickelten Klebstoffformulierungen hat gezeigt, dass ein Klebstoff auf Basis der Milchsäure hergestellt werden kann. Funktionelle PLA-basierte Folienträger konnten bereits für die Anwendung im Klebeband qualifiziert werden. Ein marktreifer Klebstoff in Bezug auf die Anwendungsfelder bei Logo tape konnte leider nicht abschließend formuliert werden, d.h. mit Abschluss des Projektes wird sich für Logo tape somit zunächst aber kein wirtschaftlicher Nutzen ergeben. Logo tape wird zum heutigen Zeitpunkt eine eigene Weiterentwicklung bis zur Marktreife nicht alleine leisten können.

2. Verwertung

2.1 Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Fraunhofer UMSICHT: Die Verwertung die Ergebnisse aus den Verbundvorhaben wird auf unterschiedliche Weise erfolgen. Zum einem wird das gewonnene Know-How zur Ausarbeitung neuer Forschungsvorhaben genutzt. Zum anderem werden die Ergebnisse aus verschiedenen Veranstaltungen (z. B. auf dem Münchener Klebstoff- und Veredelungs-Symposium) vorgestellt. Die Produktmuster werden z. B. auf der nächsten K-Messe 2019 in Düsseldorf ausgestellt.

WHS: Von Seiten der Westfälischen Hochschule ist derzeit kein weiteres Schutzrecht in Vorbereitung. Die in diesem Projekt weiterentwickelten Polymere werden durch das Patent aus dem im Vorprojekt abgedeckt. Das Patent WO2014/147220 A1 steht vor der Erteilung. Die Kooperationen mit regionalen Industrieunternehmen, Klebstoffproduzenten und Lieferanten für nachwachsende Klebrohstoffe (z.B. Tallöle und -harze aus Nadelgehölzen, modifizierte Stärke, Casein) konnten ausgebaut werden. Das Projekt hat zu Kontakten mit 24 Dienstleistern und 37 Klebrohstofflieferanten geführt, von denen die meisten im deutschen Wirtschaftraum ansässig sind. Diese Kontakte werden in nachfolgenden Projekten weiter genutzt. Es konnten die klebtechnischen Kompetenzen am Lehrstuhl für organische Chemie und Polymere durch den Einsatz der statistischen Versuchsplanung für die Entwicklung von Klebstoffformulierungen erweitert werden. Dadurch ist es möglich geworden einen wissenschaftlichen Mitarbeiter in Vollzeit, für weitere 2 Jahre in einem EU-geförderten Verbundvorhaben zu beschäftigen. Der fachübergreifende Einsatz der statistischen Versuchsplanung (DoE) im Fachbereich Chemie und in weiteren Projekten des klebtechnischen Labors der Westfälischen Hochschule kann dadurch sichergestellt werden.

Henkel: Die grundsätzliche Machbarkeit zur Herstellung von Haftschmelzklebstoffen wurde im Projekt nachgewiesen. Allerdings sind unserer Ansicht nach nicht die notwendigen Eigenschaften und Parameter erreicht worden, um die beabsichtigten Anwendungsfelder bedienen zu können. Aufgrund der sehr guten Peel-Werte auf Karton (14 - 18) könnte man den biobasierten Kleber zu einem Verpackungsklebeband weiterverarbeiten. Hierzu müsste die Viskosität und die Thermobeständigkeit aber ebenfalls weiter verbessert werden, da sonst eine Herstellung von Klebstoff im großen Maßstab nicht möglich ist. Für eine erfolgreiche Verwertung der Ergebnisse sind somit noch weitere Entwicklungsschritte notwendig.

Jowat: Anhand der erzielten Ergebnisse wurde die generelle Einsetzbarkeit der PLA-Muster in einer PSA-Klebstoff Formulierung erwiesen. Die Stabilität der Muster bei thermischer Belastung ist jedoch noch ein zu optimierender Faktor bei der Weiterentwicklung der PLA-Typen. Zudem muss das Scale-Up Verfahren der PLA-Muster verbessert werden.

LogoTape: Funktionelle PLA-basierte Folienträger konnten bereits für die Anwendung im Klebeband qualifiziert werden. Ein marktreifer Klebstoff in Bezug auf die Anwendungsfelder bei Logo tape konnte leider nicht abschließend formuliert werden, d.h. mit Abschluss des Projektes wird sich für Logo tape somit zunächst aber kein wirtschaftlicher Nutzen ergeben. Logo tape wird zum heutigen Zeitpunkt eine eigene Weiterentwicklung bis zur Marktreife nicht alleine leisten können.

2.2 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende

Fraunhofer UMSICHT: Aufgrund der hohen Komplexität und der Vielzahl von variablen Randbedingungen der zu entwickelten Klebstoffformulierungen auf Basis von Milchsäure sowie der Vernetzung der Arbeitsschritte war eine enge Abstimmung zwischen den Projektpartnern erforderlich. Die Bearbeitung des Verbundvorhabens zeichnete sich durch eine gute Vernetzung zwischen Unternehmen und Forschungseinrichtungen aus. Daher war gewährleistet, dass praxisnahe wissenschaftliche Ergebnisse erzielt werden konnten.

Des Weiteren wurden Netzwerke mit verschiedenen universitären Einrichtungen aufgebaut, die sich auch mit der Erforschung der Nutzung nachwachsender Rohstoffe befassen. Diese Kontakte sollen

zur Initiierung weiterer Projekte genutzt werden. Das aufgebaute Know-how ermöglicht darüber hinaus, Kontakte zu Firmen aus unterschiedlichen Industriezweigen und universitären Einrichtungen herzustellen und auszubauen.

WHS: Rezepturen vom Typ B mit PLA-basierten Polyesterurethanpolyolen (PEU-POL Rückgratpolymere) zeigen gute klebtechnische und rheologische Eigenschaften. Die Formulierung zeigt, innerhalb der Grenzen des Dahlquist-Kriteriums, ein breites Kautschukplateau. Das Scale-up-Produkt der Firma Polymaterials (PEU-POL-2-SC) hatte jedoch nicht die erwarteten Eigenschaften. Eine erneute Pilotproduktion war im Rahmen dieses Projekts nicht darstellbar, somit konnte eine weitere Optimierung dieses Klebstoffsystems, hinsichtlich der thermischen Stabilität, nicht realisiert werden. Dieser Ansatz könnte in einem möglichen Folgeprojekt weiter verfolgt werden und schnell zu einer neuen BioPSA Rezeptur entwickelt werden.
Des Weiteren waren biobasierte Polyesterurethan-Copolymere, die hydroxyl-terminiertes Polybutadien als Weichsegment enthalten, in den zwei Grundformulierungen nicht verträglich. Diese Rückgratpolymere stellen jedoch, auf Grund ihrer guten Elastizität, ebenfalls einen vielversprechenden Ansatz für die Weiterentwicklung von PLA-basierten Haftschmelzklebstoffen dar.

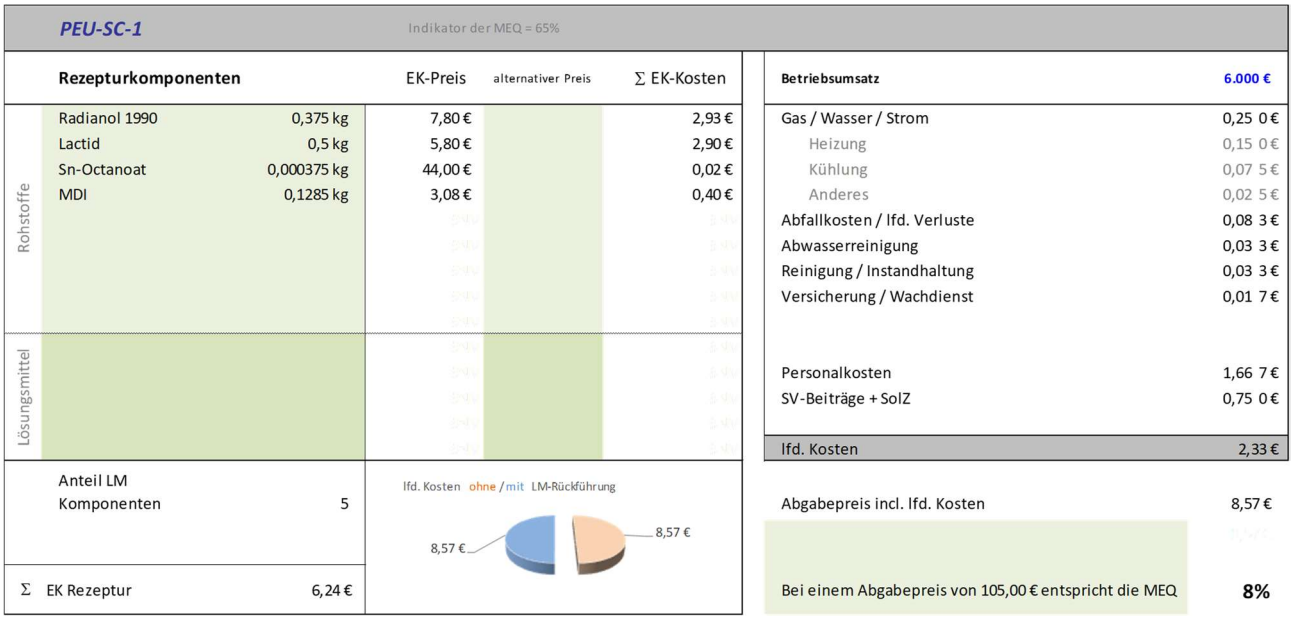
Henkel: Die wissenschaftlichen und technischen Erfolgsaussichten werden grundsätzlich positiv eingeschätzt. Mit den finalen Formulierungen konnten relativ gute Eigenschaften erzielt werden, die aktuell aber nur für Anwendungen im Massenmarkt geeignet sind, auf dem ein enormer Preisdruck herrscht. Es konnte aber gezeigt werden, dass die Entwicklung von Haftschmelzklebstoffen mit einem hohen Anteil von nachwachsenden Rohstoffen möglich ist. Die Entwicklung der Formulierungen sowie der Rückgratpolymere sollte auch nach Abschluss des Projektes weitergeführt werden.

Jowat: Ohne thermische Belastung zeigen die entwickelten Klebstoffe gute klebtechnische Eigenschaften. Um sie industriell einsetzen zu können, muss jedoch zunächst die thermische Stabilität der PLA-Muster noch signifikant verbessert werden. Im Forschungsprojekt ist es gelungen elastische und kohäsive Eigenschaften der PLA Polymere zu generieren. Für eine breitere Einsatzmöglichkeit der PEU-Polymere ist eine weitere Erhöhung der Elastizität und Kohäsion erforderlich.

LogoTape: Funktionelle PLA-basierte Folienträger konnten bereits für die Anwendung im Klebeband qualifiziert werden. Ein marktreifer Klebstoff in Bezug auf die Anwendungsfelder bei Logo tape konnte leider nicht abschließend formuliert werden. Logo tape wird zum heutigen Zeitpunkt eine eigene Weiterentwicklung bis zur Marktreife nicht alleine leisten können.

2.3 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Fraunhofer UMSICHT: Bei der Entwicklung neuer Materialien gehört eine Kostenabschätzung zu den wichtigen Aspekten. Die Kosten setzen sich aus den Rohstoff- und den Herstellungskosten zusammen. Die Abb. 60 fasst diese für PEU-SC-1 als Beispiel zusammen.



PEU-SC-1 — Indikator der MEQ = 65%

	Rezepturkomponenten		EK-Preis	alternativer Preis	Σ EK-Kosten
Rohstoffe	Radianol 1990	0,375 kg	7,80 €		2,93 €
	Lactid	0,5 kg	5,80 €		2,90 €
	Sn-Octanoat	0,000375 kg	44,00 €		0,02 €
	MDI	0,1285 kg	3,08 €		0,40 €
Lösungsmittel					
	Anteil LM Komponenten	5			
Σ	EK Rezeptur	6,24 €			

lfd. Kosten ohne / mit LM-Rückführung

Betriebsumsatz	6.000 €
Gas / Wasser / Strom	0,25 0 €
Heizung	0,15 0 €
Kühlung	0,07 5 €
Anderes	0,02 5 €
Abfallkosten / lfd. Verluste	0,08 3 €
Abwasserreinigung	0,03 3 €
Reinigung / Instandhaltung	0,03 3 €
Versicherung / Wachdienst	0,01 7 €
Personalkosten	1,66 7 €
SV-Beiträge + SolZ	0,75 0 €
lfd. Kosten	2,33 €
Abgabepreis incl. lfd. Kosten	8,57 €
Bei einem Abgabepreis von 105,00 € entspricht die MEQ	8%

Abb. 60: Kostenabschätzung für ein Scale-Up-Muster PEU-SC-1

Die Rezepturkosten für PEU-SC-1 ohne lfd. Kosten belaufen sich auf 6,24 €/kg. Die Einzelkosten für die Rezepturkomponenten hängen von den Abnahmemengen und der Lieferbedingungen ab, so dass eine Reduktion der Kosten durchaus vorstellbar ist. Die laufenden Kosten wurden anhand des Betriebsumsatzes von 6.000 € berechnet. Diese Kosten können sich aufgrund realer Betriebs- und Personalkosten je nach Betrieb deutlich von den vorkalkulierten Werten unterscheiden. Der Endpreis für PEU-SC-1 inkl. lfd. Kosten würde bei ca. 8,57 €/kg liegen.

Jowat: Ohne thermische Belastung zeigen die entwickelten Klebstoffe gute klebtechnische Eigenschaften. Um sie industriell einsetzen zu können, muss jedoch die thermische Stabilität der PLA-Muster signifikant verbessert werden. Daher ist ein direkter Einsatz im Markt bislang nicht gegeben.

3. Erkenntnisse von Dritten

Es wurden keine direkt relevanten Veröffentlichungen identifiziert (siehe Kap.2 „Stand der Technik“).

Die Ergebnisse von thematisch ähnlich ausgerichteten wissenschaftlichen Arbeitsgruppen in den einzelnen Teilbereichen wurden fortlaufend beobachtet und ausgewertet. Die Recherchen wurden mit Hilfe der folgenden Quellen durchgeführt:

Tab. 35: Benutzte Recherchetools.

Bezeichnung	Internetadresse	Informationen zu folgenden Themen
SciFinder 2007	http://www.cas.org/SCIFINDER/SCHOLAR/	größte Chemiedatenbank
Deutsches Patentamt Europäisches Patentamt	https://www.patentfamily.de http://ep.espacenet.com http://depatisnet.dpma.de	Patentrecherche
Zeitschriftenverlage	http://www3.interscience.wiley.com http://www.sciencedirect.com/ http://www.springerlink.com/home/main.mpx	Literaturdatenbank
Bibliothek	Technische Informationsbibliothek Hannover	Literaturbeschaffung

4. Veröffentlichungen

Fraunhofer Umsicht: Erste Produktmuster wurden auf der K-Messe 2016 vom 19. bis zum 26. Oktober 2016 in Düsseldorf (Halle 6, Stand D76) ausgestellt.

Abb. 61: Produktmuster

Die Ergebnisse des Projektes wurden auf den Statusworkshop „Klebstoffe und Bindemittel“ am 17.05. - 18.05.2017 in Potsdam-Golm präsentiert.

Es ist geplant, die Produktmuster auf der K-Messe 2019 in Düsseldorf auszustellen.

WHS: Erste Ergebnisse des Projekts wurden auf einer Fachkonferenz der ISGATEC Akademie vorgestellt. Eine Präsentation soll auf dem 43. Münchener Klebstoff- u. Veredelungs-Symposium (MKVS) folgen. Ausstellungstücke werden im Labor für Klebtechnik am Lehrstuhl für organische Chemie und Polymere dauerhaft präsentiert. Weitere Vorträge sind in Vorbereitung

4.1 Master-, Diplom- und Semesterarbeiten

Fraunhofer UMSICHT:

Busacker, R., *„Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von Polyesterurethanen“*, Bachelorarbeit, **2016**, Westfälische Hochschule (Sperrvermerk), durchgeführt bei: Fraunhofer UMSICHT

WHS:

Terehina, V. „Charakterisierung von Haftschmelzklebstoffen und Optimierung bestehender Formulierungen mittels statistischer Versuchsplanung“
Masterarbeit **2016**, Universität Duisburg Essen

Wulf, P. „Formulierung und Prüfung thermostabiler Haftschmelzklebstoffe“
Masterarbeit **2017**, Westfälische Hochschule Gelsenkirchen Bocholt Recklinghausen

ANHANG

Teilvorhaben 1: Jowat SE (FKZ: 22026814)

Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens

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

Bearbeitete Arbeitspakete

- AP 2 Formulierung und Optimierung von Klebstoffsystemen
  - AS 2.1: Weiterentwicklung der Klebstoff-Basisrezepturen
  - AS 2.2: Erforschung und Entwicklung der Formulierung von Klebstoffen auf Basis der PLA-Rückgratpolymere
- AP 3: Herstellung und Test der Klebstoffe unter industriellen Bedingungen
- AP 4: Projektleitung, Berichterstellung und Ergebnispräsentation
  - AS 4.1: Projekttreffen
  - AS 4.2: Berichterstellung und Veröffentlichungen

Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens

Alle erhaltenen PLA-Muster wurden seitens der Jowat SE auf ihre Eignung als Rohstoff in einer Klebstoffformulierung untersucht. Dabei zeigte sich das Labormuster PEU-Polyol-004 durch seine elastisch-kohäsiven Eigenschaften sehr vielversprechend. Eine Verträglichkeitsprüfung (Transparenzprüfung) aller erhaltenden PLA-Muster zeigte, dass diese Typen nur mit wenigen gängigen Rohstoffe der Klebstoffformulierung verträglich sind. Der mit dem Muster PEU-Polyol-004 entwickelte Labelling-Klebstoff „Bio25“ wies zunächst in Punkto 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“ konnten somit mit dem Scale-Up-Muster nicht widergespiegelt 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 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 Logotape wurde auch ein Tape Hotmelt entwickelt und im Technikumsmaßstab hergestellt. Aufgrund dessen, das 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.

ANHANG

Teilvorhaben 2: Logo tape (FKZ: 22004015)

Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens

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 erforschen,
2. die Verarbeitbarkeit auf den verschiedenen Trägerfolien aus nachwachsenden Rohstoffen zu untersuchen,
3. die Kompostierbarbeit der gefertigten Klebebänder und Etiketten zu überprüfen und
4. die anwendungstechnische Eignung für bestimmte Anforderungen zu klären.

Bearbeitete Arbeitspakete

- AP 3: Herstellung und Test der Klebstoffe unter industriellen Bedingungen
- AP 4: Projektleitung, Berichterstellung und Ergebnispräsentation
    - AS 4.1: Projekttreffen
    - AS 4.2: Berichterstellung und Veröffentlichungen

Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens

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 Farbhaftung
- 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 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 aber noch nicht entwickelt werden. Die klebtechnischen Eigenschaften erfüllen noch nicht die gewünschten Anforderungen.

Das Projekt wurde in allen Phasen durch Teilnahme begleitet.

ANHANG

Teilvorhaben 3: Henkel (FKZ: 22004115)

Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens

Ziel des Projektes war es, die entwickelten Grundformulierungen von Haftklebstoffen auf Basis nachwachsender Rohstoffe aus dem beendeten Verbundvorhaben "Entwicklung eines auf Basis von Poly-L-Milchsäure hergestellten Haftklebstoffes" (FKZ: 22015408 der Firma Novamelt) weiterzuentwickeln und an die jeweiligen Anwendungsbereiche anzupassen. Das im Vorprojekt entwickelte PLA-Rückgratpolymer mit den besten Eigenschaften (projektinterne Benennung: "PLAColl-1") wurde dazu 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.

Bearbeitete Arbeitspakete

Im Projekt wurden die Arbeitspakete 2 – 4 von Henkel bearbeitet.

Im Arbeitspaket 2 wurden die Klebstoffbasisrezepturen weiterentwickelt, um insbesondere Eigenschaften, wie die Kohäsion und Wärmestandfestigkeit, zu verbessern. Ferner wurde versucht den Anteil nachwachsender Rohstoffe weiter zu erhöhen. Dazu wurden insbesondere Verträglichkeitsuntersuchungen mit verschiedenen Weichmacherkomponenten auf Basis nachwachsender Rohstoffe durchgeführt. Die Klebstoffformulierungen wurden mit Hilfe statistischer Methoden optimiert.

Im Arbeitspaket 3 wurden Versuche zur Wärmestandfähigkeit und Wärmestabilität durchgeführt. Außerdem konnten Klebfähigkeitstests (TAGs) absolviert werden. Due Klebstoffe wurden unter industriellen Bedingungen hergestellt und getestet.

Die Berichtserstellung im vierten Arbeitspaket erfolgte sowohl regelmäßig gegenüber den anderen Kooperationspartnern als auch gegenüber dem Projektträger.

Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens

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.

ANHANG

Teilvorhaben 4: Fraunhofer UMSICHT (FKZ: 22004215)

Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens

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 Schmelzesteifigkeit 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.

Bearbeitete Arbeitspakete

- AP 1 Synthese von Rückgratpolymeren
  - AS 1.1: Anpassung des Rückgratpolymers an die industriellen Anforderungen
  - AS 1.2: Synthese von Rückgratpolymeren im technischen Maßstab
  - AS1.3: Analytik Rückgratpolymere
- AP 4: Projektleitung, Berichterstellung und Ergebnispräsentation
  - AS 4.1: Projekttreffen
  - AS 4.2: Berichterstellung und Veröffentlichungen

Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens

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.

ANHANG

Teilvorhaben 5: WHS (FKZ: 22004315)

Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens

Ziel innerhalb der Mitarbeit am ersten Arbeitspaket (AS 1.3) war es Rückgratpolymere für die Scale-up- Versuche zu identifizieren. Im zweiten Arbeitspaket (AS 2.1 & AS 2.2) stand die Entwicklung von Haftschmelzklebstoffsystemen 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 (AS 2.2.1) und den Wärmestand optimiert. Im Anschluss erfolgte die Entwicklung eines Stabilisierungskonzepts (AS 2.2.2) gegen eine thermische Belastung während des Produktions- und Verarbeitungsprozesses

Bearbeitete Arbeitspakete

- AS 1.3: Analytik Rückgratpolymere (UMSICHT)
- AS 2.1: Weiterentwicklung der bestehenden Klebstoff-Basisrezeptur
- AS 2.2: Entwicklung der Haftschmelzklebstoffformulierungen auf Basis neuer PLA-Rückgratpolymere
    - AS 2.2.1: Optimierung des Klebstoffsystems mithilfe von statistischen Methoden
    - AS 2.2.2: Thermisches Stabilisierungskonzept für die Klebstoffformulierungen.

Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens

Durch die rheologischen Untersuchungen konnte ein Screening Verfahren entwickelt werden, um geeignete Rückgratpolymere für die Klebstoffformulierung schnell zu identifizieren. Innerhalb des AS 1.3 „Analytik der Rückgratpolymere“ 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 »Rückgratpolymere«.

Im Arbeitspaket 2 „Formulierung und Optimierung von Klebstoffsystemen“ wurde von der Westfälischen Hochschule ein polymilchsäurebasiertes Klebstoffsystem unter dem Arbeitsnamen »JuwenoL – HM 13« entwickelt. Dieser Haftschmelzklebstoff 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-HM 13 ist es erstmalig gelungen ein Klebband mit einem Haftschmelzklebstoff auf Basis von Polymilchsäure (PLA) herzustellen.

Literatur (UMSICHT):

Gadhave -2017 Gadhave R. V. et al. (2017) Bio-Renewable Sources for Synthesis of Eco-Friendly Polyurethane Adhesives—Review. OJPChem 07(04): 57–75. doi: 10.4236/ojpchem.2017.74005

Utekar-2016 Utekar P. et al. (2016) Hot-Melt Adhesives from Renewable Resources. A Critical Review. Rev. Adhesion and Adhesives 4(1): 104–118. doi: 10.7569/RAA.2016.097303

Lligadas-2010 Lligadas G. et al. (2010) Plant Oils as Platform Chemicals for Polyurethane Synthesis: Current State-of-the-Art. Biomacromolecules 11(11): 2825–2835. doi: 10.1021/bm100839x

Gu-2014 Gu C. et al. (2014) Hot-Melt Pressure-Sensitive Adhesives Containing High Biomass Contents. Ind. Eng. Chem. Res. 53(27): 11000–11006. doi: 10.1021/ie501441w

Gu-2014a Gu C. et al. (2014) Effect of Poly(l-lactide-co-ε-caprolactone) Macromonomer Composition on the Properties of Hot-Melt Adhesives with High Biomass Contents. Ind. Eng. Chem. Res. 53(44): 17376–17385. doi: 10.1021/ie502997v

Lee-2015 Lee S. et al. (2015) Preparation and Characterization of a Renewable Pressure-Sensitive Adhesive System Derived from ε-Decalactone, l-Lactide, Epoxidized Soybean Oil, and Rosin Ester. ACS Sustainable Chem. Eng. 3(9): 2309–2320. doi: 10.1021/acssuschemeng.5b00580

Monga-2016 Monga S. et al. (2016) Optimization of Process Parameters for Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide to Produce Poly(L-Lactide) Diols as Precursor for Polyurethanes. Polymer-Plastics Technology and Engineering 55(17): 1819–1830. doi: 10.1080/03602559.2016.1185663

Monga-2016a Monga S. et al. (2016) Synthesis of L-Lactide-Based Segmented Polyurethanes. Polymer-Plastics Technology and Engineering 55(9): 943–948. doi: 10.1080/03602559.2015.1132450

Báez-2016 Báez J. E. et al. (2016) Poly(L-lactide) macrodiols (HOPLLAOH): Influence of linear alkyl diols as initiators: Synthesis and characterization. International Journal of Polymer Analysis and Characterization 21(2): 149–155. doi: 10.1080/1023666X.2016.1123364

Zhang-2012 Zhang Z. et al. (2012) Study on Chain Extension and Modification of Poly(Lactic Acid) by Isophorone Diisocyanate /Polyethylene Glycol. AMR 476-478: 2067–2070. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.476-478.2067

Gardella-2014 Gardella L. et al. (2014) Novel poly(l-lactide)/poly(d-lactide)/poly(tetrahydrofuran) multiblock copolymers with a controlled architecture. Synthesis and characterization. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 52(22): 3269–3282. doi: 10.1002/pola.27389

Navarro-2014 Navarro-Baena I. et al. (2014) Synthesis of PLLA-b-PCL-b-PLLA linear tri-block copolymers and their corresponding poly(ester-urethane)s: effect of the molecular weight on their crystallisation and mechanical properties. RSC Adv 4(17): 8510–8524. doi: 10.1039/C3RA44786C

Radojčić-2013 Radojčić D. et al. (2013) Novel potentially biodegradable polyurethanes from bio-based polyols. Contemporary Materials 4(1): 9–21. doi: 10.7251/comen1301009r

Ostlund-2017 Ostlund, A. J.; Nelson, D. P.; Eklund, W. G. Adhesive composition based on polylactide polyols, WO2017003872, 2017

Makoto-2014 Makoto, T.; Tadashi, H. Hot melt pressure-sensitive adhesive for labeling. WO2014051160, 2014

Honcoop-2013 Honcoop, W. J. A.; Schaekens, C. F. H.; Maas, J. C. H.; Gumbs, M. A. M. Polyester polyol for use in polyurethane. WO2013156450, 2013

Takahira-2010 Takahira, H., Yoshie, S. Pressure-sensitive adhesive sheet for surface protection. US8962136, 2010

Takahira-2010a Takahira, H., Yoshie, S. Thermally removable pressure-sensitive adhesive sheet. EP2492328, 2010

Wang-2010 Wang, S.; Jing, B.; Huang, Y.; Hou, L.; Yap, S. L. S. Process for production of polyester copolymers and a composition incorporating the copolymers. US20100249361, 2010

Seppälä-2000 Seppälä, J.; Härkönen, M.; Hiltunen, K.; Malin, M.; Kylmä, J. Melt-prosessible poly(ester urethane) and a process for the preparation thereof. US6087465, 2000

Lewis-2002 Lewis, D. N.; Schutte, G.; Westerhof, H.; Janssen, J.; Kelly, W. E. Enviromentally degradable polymeric compounds, their preparation and use as hot melt. EP1366104, 2002.

Literatur (WHS)

Bücher

[1] Handbook of Adhesives, 3rd Edition, Irving Skeist, Chapman & Hall GmbH, Weinheim 1990

[2] Handbook of Adhesives Raw Materials, 2nd Edition, Ernest Flick, Noyes Publications, Park Ridge, NJ 1989

[3] Lackrohstoff-Tabellen, 9. Auflage, Erich Karsten, Vincentz Verlag, Hannover 1992

[4] Kleben Grundlagen, Technologien, Anwendungen, 5. Auflage, Gerd Habe nicht, Springer Verlag, Berlin 2006

[5] Plastics Additives Handbook, 6th Edition, Hans Zweifel; Ralph Maier; Michael Schiller, Carl Hanser Verlag, München 2009

[6] Technische Biopolymere, Hans-Josef Enders: Andrea Siebert-Raths, Carl Hanser Verlag, München 2009

[7] Polyurethane Lacke, Kleb- und Dichtstoffe, Ulrich Meier-Westhues, Vincentz Network (Technologie des Beschichtens) 2007

[8] Lackformulierung und Lackrezeptur, 3. Auflage, Bodo Müller; Ulrich Poth, Vincentz Network (Farbe und Lack Edition), Hannover 2009

[9] Haftklebebänder, selbstklebende Folien und Etiketten, Georg Krüger, Carl Hanser Verlag, München 2012

[10] Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen, 3. Auflage, Bodo Müller; Walter Rath, Vincentz Network (Farbe und Lack // Bibliothek), Hannover 2015

[11] Synthetische Bindemittel für Beschichtungssysteme, Ulrich Poth, Vincentz Network (Farbe und Lack // Bibliothek), Hannover 2016

[12] Experimental Design for Combinatorial and High Throughput Materials Development, James Cawes, Wiley & Sons Inc., Hoboken NJ 2003

[13] Combinatorial Materials Science, Balaji Narasimhan; Surya Mallapragada, Marc Porter, Wiley & Sons Inc., Hoboken NJ 2007

[14] Prozessoptimierung mit statistischen Verfahren, Eine anwendungsorientierte Einführung mit destra und Minitab, Lorenz Braun; Claus Morgenstern; Michael Radeck, Carl Hanser Verlag, München 2010

[15] Design of Experiments for Coatings, Albert Rössler, Vincentz Network (European Coatings Library), Hannover 2014
[16] Das Rheologie Handbuch, 4. Auflage, Thomas Mezger, Vincentz Network (Farbe und Lack // Edition), Hannover 2012
[17] Angewandte Rheologie, 2. Auflage, Thomas Mezger, Anton Paar GmbH, Graz 2014

Artikel
[A] Research in Progress in Toughening Modification of Poly(lactic acid), Hongzhi Liu; Jinwen Zhang, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 2011, 49, 1051-1083
[B] Poly(lactic acid) Science and Technologie: Processing, Properties, Additives and Applications, A. Jiménez; M. Peltzer; R. Ruseckaite, RSC Polymer Chemistry Series No.12, 2015

Online Datenbanken & Quellen
[i] American Chemical Society: SciFinder
https://scifinder.cas.org/scifinder
[ii] SpecialChem: Ingredients database
https://adhesives.specialchem.com/selectors
[iii] SpecialChem: Formulations
https://adhesives.specialchem.com/formulations
[iv] ULProspector: Materials & Ingredients Global Search Engine
https://www.ulprospector.com/de/eu