

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt



Das GlyPac-Projekt

Kleine reaktive Glykan-Binder in
Druckfarben und Lacken für
Verpackungen

Stefan Hanstein

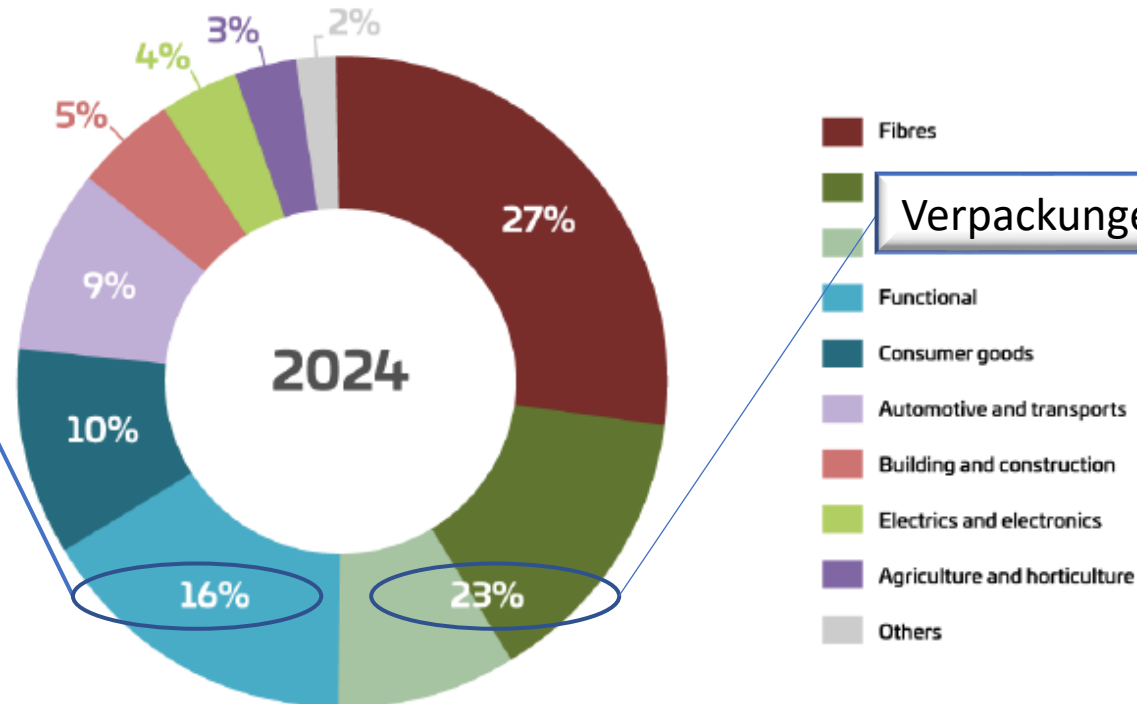
Stefan Götzendörfer



Quelle: GeoBasis-DE / BKG 2016

Bedeutung des Verpackungsmarkts für Biopolymer-Hersteller

Shares of the Produced Bio-based Polymers in Different Market Segments in 2024



Funktionale Polymere
Additive, Binder, Prozess-Chemikalien

In Verpackungen die Nr. 1:
Stärke

Verpackungen



Oberfolien



Unsere flexiblen Oberfolien ERGO.Flex

zeichnen sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften aus und sind für alle gängigen Verpackungsmaschinen ausgelegt. Die sehr gute Maschinengängigkeit unserer Folien ermöglicht ein reibungsloses Verpacken auf Tiefzieh- und Traysealeranlagen, auf denen MAP- oder Vakuumverpackungen produziert werden.

Eine EVOH-Hochbarriere oder auch eine Mediumbarriere machen ihre Produkte länger haltbar und ein optionales Antifog sorgt für eine gute Sicht auf das Produkt. Die hohe Transparenz und der Glanz sorgen zusätzlich für eine attraktive Produktpräsentation. Ein verbraucherfreundlicher Peel lässt sie je nach Wunsch einfach öffnen, trotz voll gegebener Produktsicherheit.



für alle gängigen
Verpackungsmaschinen



EVOH-
Hochbarriere



optionales
Antifog



How can we help you?

Markteinführung von EVOH 1972



Partner von GlyPac



Fraunhofer-Einrichtung
für Wertstoffkreisläufe
und Ressourcenstrategie
Hanstein, Wolf, Trojanowsky



Ultrafiltration
Ebrahimi



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Technische Chemie II
Rose, Engelhardt



Herbstreith & Fox
Pektinfabriken
Endreß, Zeeb



Zeller+Gmelin
Götzendörfer



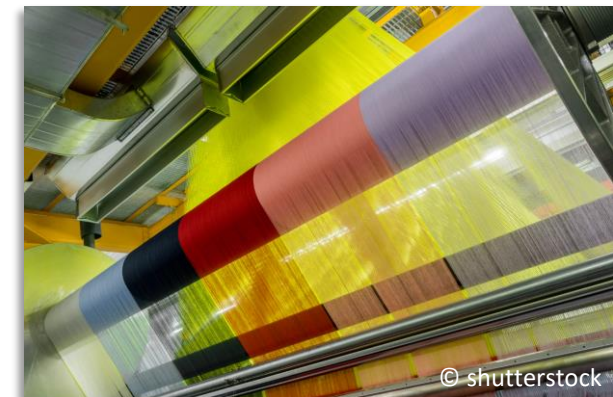
Anwendung der
Polymere in
Beschichtungen

Fraunhofer-Institut für
Silicatforschung
Somorowsky



Schlüsselthemen bei GlyPac

- Verbesserung der Funktionalität einer Verpackung
- Vermeiden von Umweltbelastungen durch „abgehobene“ Materialien, die sehr langsam verwittern
- Technische Prozesse und Organisation der effizienten Erschließung der immensen regionalen C-Ressourcen in Reststoffen
verborgene funktionale Polymere
- Ausrollen der Anwendungen
 - Farben
 - Folien
 - Papier
 - Fasern
 - Pflanzenernährung



Ziele im GlyPac-Projekt

Kleine reaktive Glykan-Binder in Druckfarben und Lacken für Verpackungen

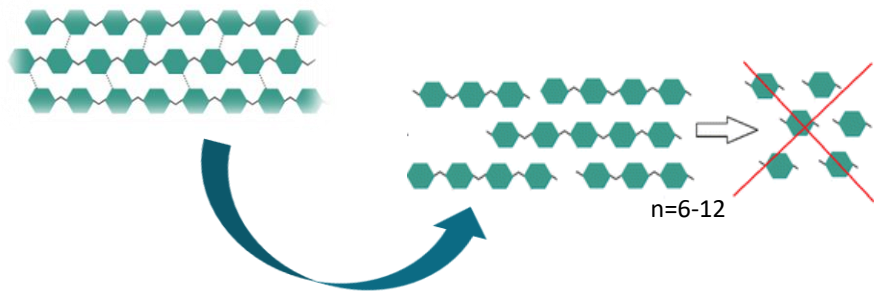
März 2024 bis August 2025

- Gewinnung aus Hemicellulosen von Apfeltrester
- Zuckerketten (β -glykosidisch) mit 2 bis 20 Einheiten
- Dazu passende Aufreinigung
- Funktionalisierung als **Binder in Barrierschichten**
- Funktionalisierung als **Binder in Druckfarben**

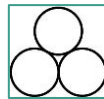


Global jährlich 30 Mrd. Tonnen
Hemicellulosen

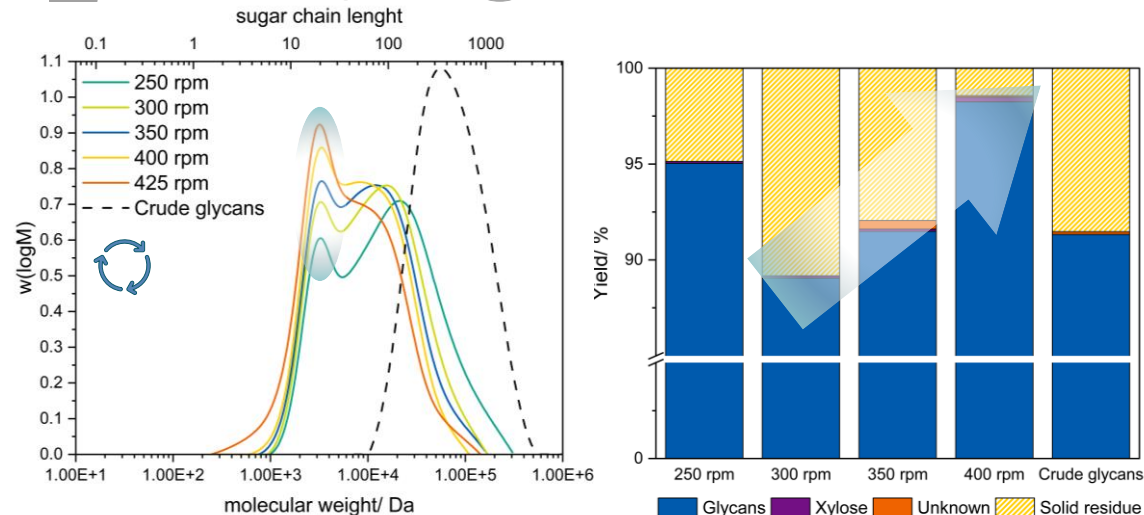
Kleine Glykane - Partielle Depolymerisation



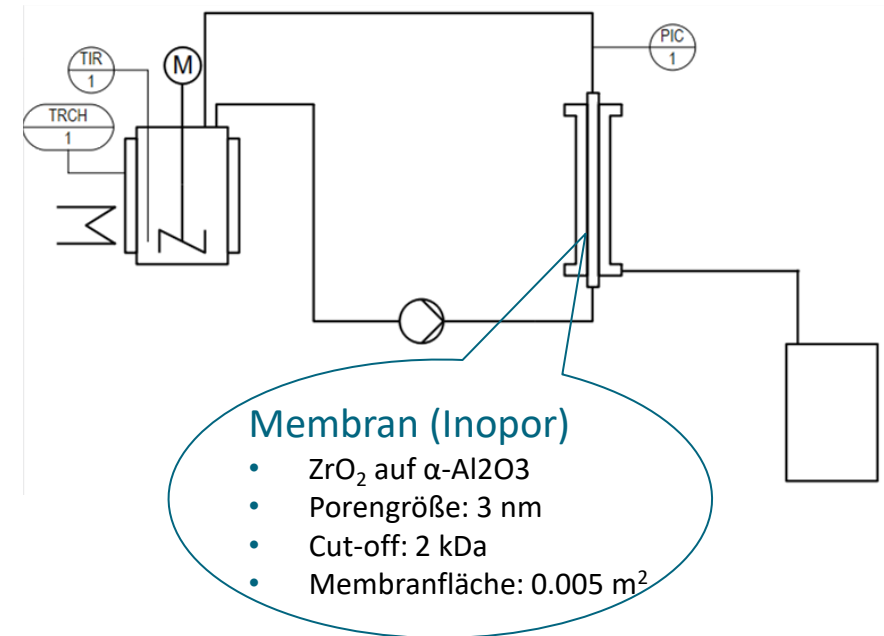
A) Mechanokatalytisch – Mahlwerk mit Kugeln



1 g 85 min 3 wt% 50 mL WC, Ø 3 mm, 20% 350 rpm



B) Chemisch, gekoppelt mit Ultrafiltration



1. Systemaufbau mit Cellulose
2. Anstehende Versuche
In situ Depolymerisation mit Glykanen/
DEAE-Glykanen

DEAE-Glykan als Binder in Barrieren: Gute Lösung

- Bio-Lack von Fraunhofer: bioORMOCER®
- Gute Barriere gegen Sauerstoff – kompostierbar
- Enthält bisher Biopolyester (bis zu 20%) als mikrobielle C-Quelle
- Herstellung: Glykan muss sich gut in **LM** Lösungsmittel lösen



- Dazu Anbindung von Diethylaminoethyl-Gruppen **UND** Verkleinerung
Hintergrund: Gängig für Papierstärke. IWKS-Patent zur Herstellung von DEAE-Glykan aus Apfeltrester
- Herausforderung: Industrietaugliche Reinigung des DEAE-Glykans für bioORMOCER®

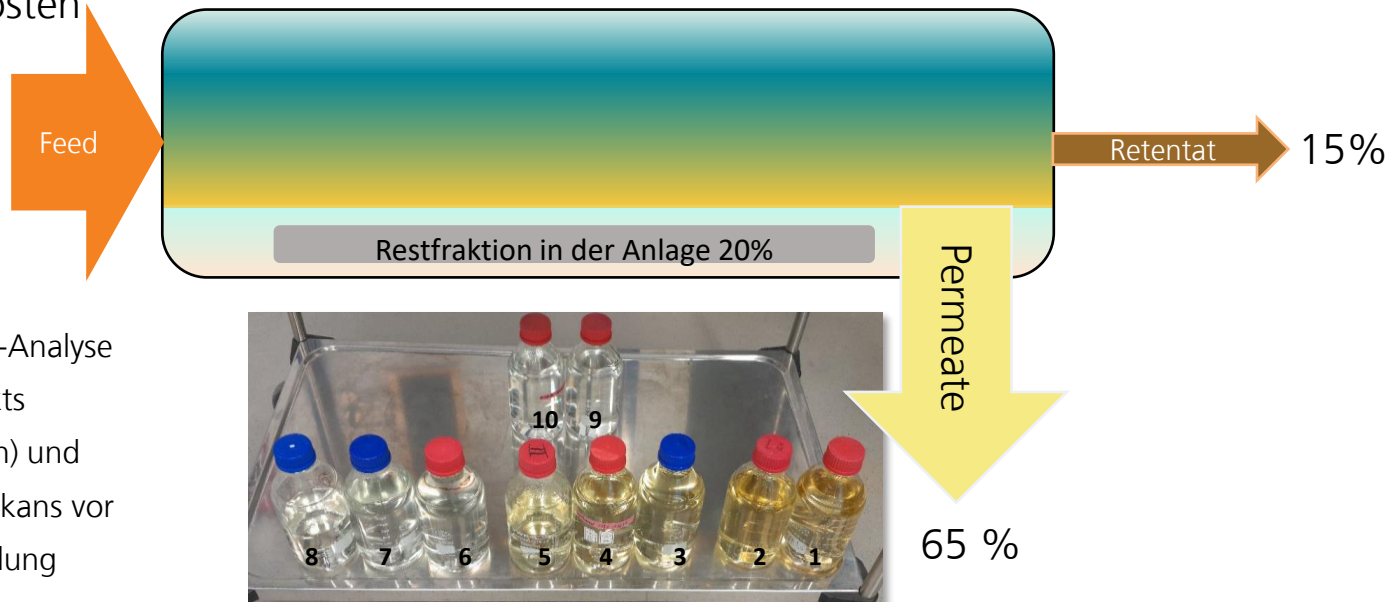
DEAE-Glykan: Entfernung von Reagenzien und Salzen

- Bisher Entfernung der Nebenprodukte (NP) mit Dialyse
- Jetzt Filtrationsanlage mit keramischen UF-Membranen
- Massenbilanz des Prozesses und **Ausbeute**
- Qualität des Produktes (Reinheit, Polymeranalyse)

	Ausbeute	M _w	DS
Diafiltration	76%	54 kDa	0,57
Dialyse	73%	65 kDa	0,63

M_w: Molekulargewicht DS: Substituierungsgrad

Anteile am gelösten
Feststoff
19% Produkt*
81% NP



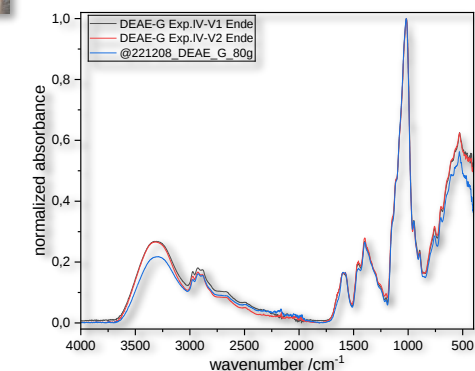
* auf Basis von N-Analyse
des Produkts
(Aminogruppen) und
Einwaage des Glykans vor
DEAE-Anbindung



IR-Profil des
Produkts
typisch

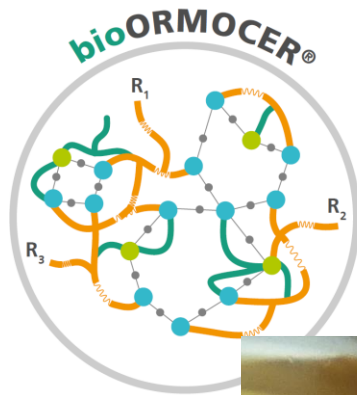


Dünnschicht-Chromatographie
auf Kieselgel, Amine orange

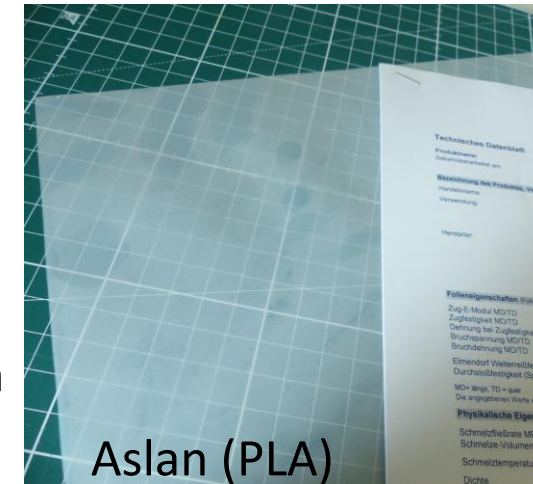


DEAE-Glykan als Binder in Barrieren: Funktionalität

- Gute Löslichkeit im bioORMOCER® nur bei kleinen Glykanen
- DEAE-Anbindung bei Hydrolyse erhalten!
- Dann gute Einarbeitung in Lacke



- Gute Barriere-Eigenschaften
Auf Standardfolie (Polyolefin)
- Demonstration auf Bio-Folien
- Hersteller: bio-mi (PHBV)



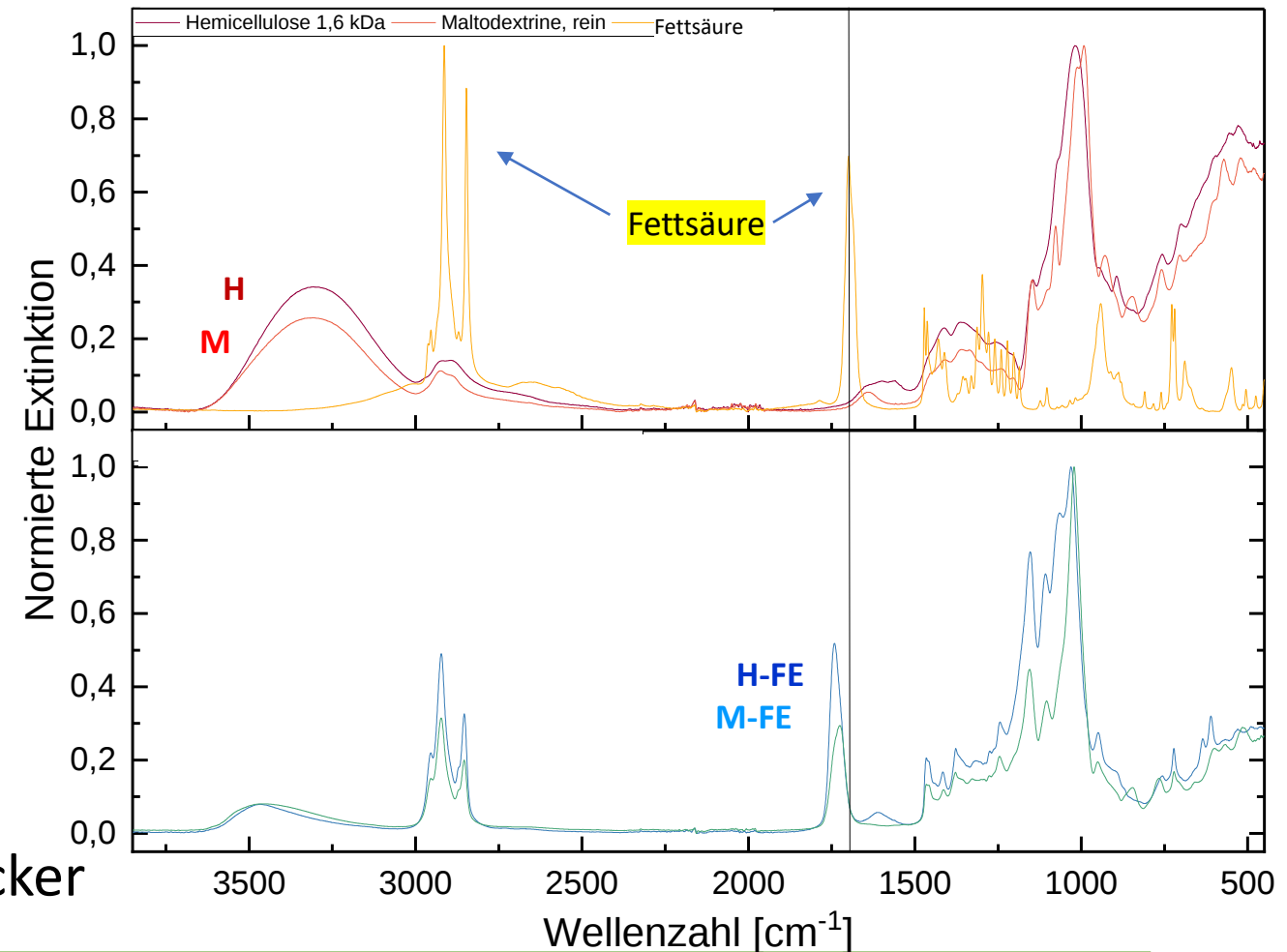
Aslan (PLA)



Konzentration von Glykan	Haftung auf PO	Härte N/mm ²	Kontaktwinkel H ₂ O	Kontaktwinkel Diiodmethan	Sauerstoffbarriere cm ³ /(m ² dbar)
0%	TT 0	246	65°	42°	12-20
10%	TT 0	220	88°	58°	15
20%	TT 0	211	74°	45°	23

Fettsäure-Ester für Druckfarben: FNR-gefördert am IWKS

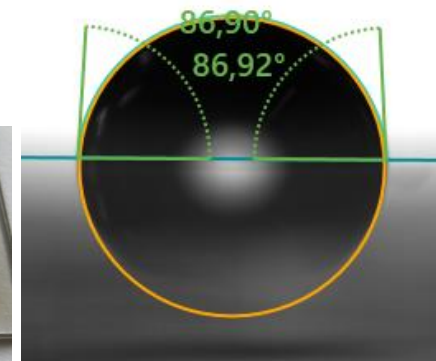
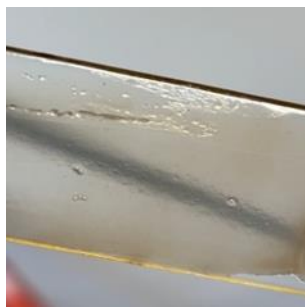
- Hemicellulose-Glykan **H**
In GlyPac erstmals mit ~10 Zuckereinheiten
- Kommerzielles Maltodextrin **M**
~4-7 Zuckereinheiten
- IR-Nachweis der Fettsäure-Ester
Signale der **Säure** im IR-Spektrum ➡
- Löslichkeit in Lösungsmitteln
H-FE: unpolarer **M-FE**: polarer
- Filmbildende Stoffe
- „Biosurfactants“ mit oligomerem Zucker



Fettsäure-Ester von zwei Glykanen: Löslichkeiten

Einarbeitung in Reaktivverdünner für Offset-Druckfarbe – 30 wt%

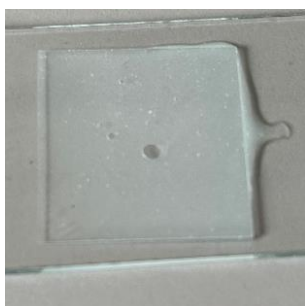
H-FE



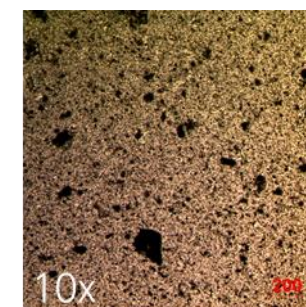
Objektträger, mit H-FE-Mischung beschichtet

Kontaktwinkel

M-FE



M-FE-Mischung unter Deckglas auf Objektträger



Mikroskop-Aufnahme

Farbformulierung

Versuchsrahmen

- Lösen bzw. Dispergieren des Pulvers in Mono- oder Oligomer
- Herstellung eines Halbfabrikats mit bis zu 30% Glykan-Derivat
- Einarbeitung in eine Standard-Offset-Rezeptur → als Ersatz für den Haftvermittler

Bewertung

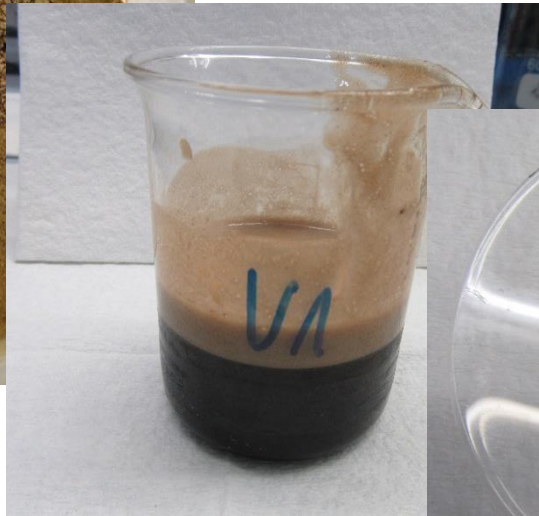
- Homogenität
- Einfluss auf die Viskosität
- Einfluss auf die Interaktion mit Wasser (Wasseraufnahme, Tack)

Farbformulierung

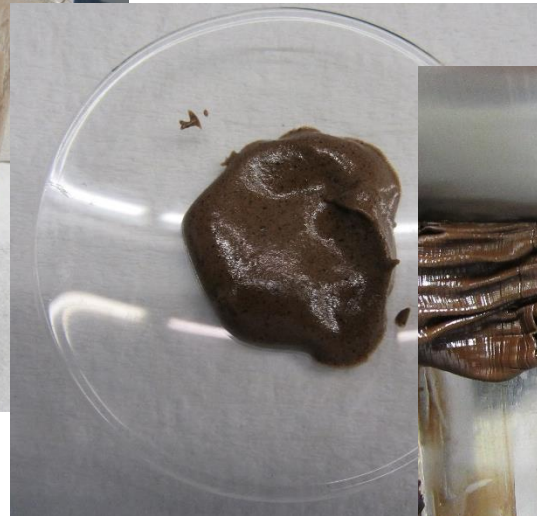
Bearbeitungsschritte



Ausgangspulver (IWKS)



Dispersion



„Creme“



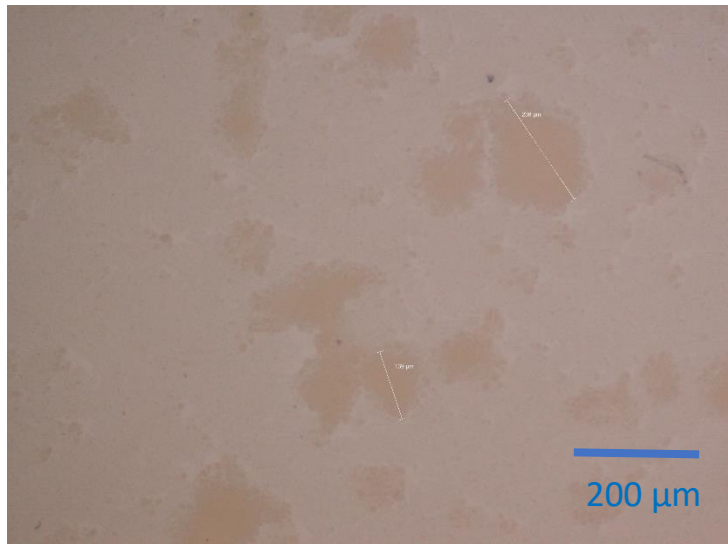
Halbfabrikat-Paste



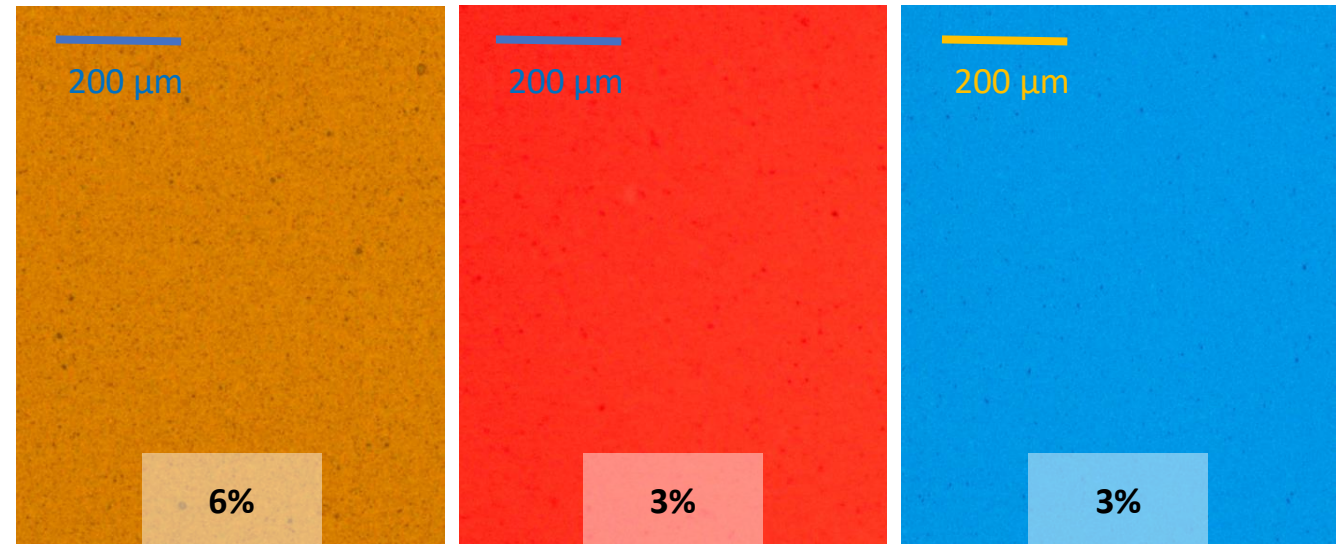
Offset-Druckfarbe

Farbformulierung

Homogenität



30% in Monomer
Nur anteilig löslich, Restpartikel



Resultierende Konzentrationen bis 6% in der Farbe
hinreichend fein dispergierbar, keine Agglomerate o. ä.

Druckversuche

Versuchsrahmen

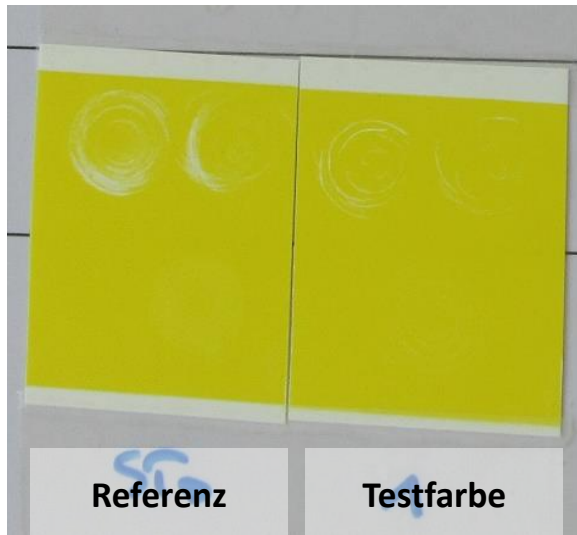
- Substratmaterialien PE und PP
 - Andruck mittels Probedruckgerät Marke Prüfbau
 - Aushärtung mittels Hg-UV-Strahler, dabei
 - Variation der Strahlerleistung
 - Unterschiedliche Durchlaufgeschwindigkeiten
- Strahlendosis

Bewertung

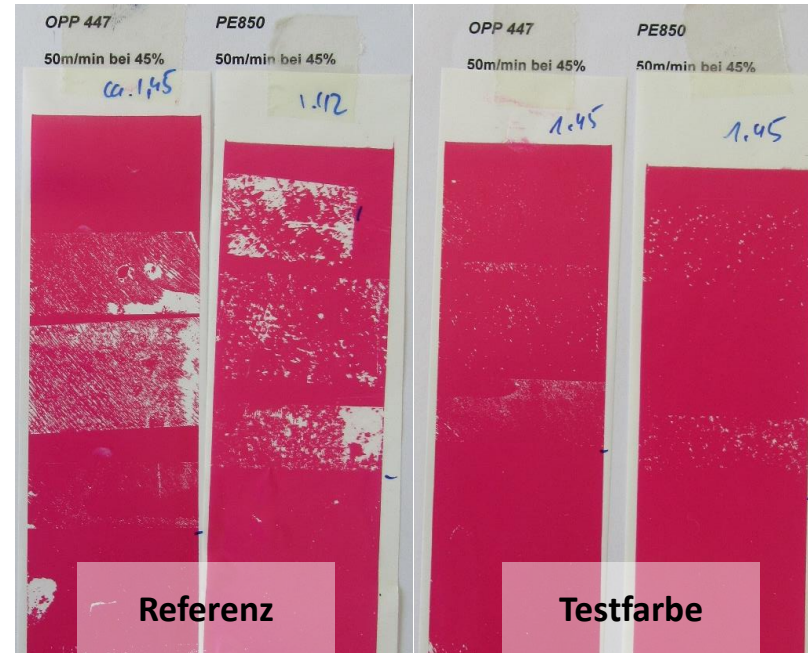
- Schichthaftung
- Abriebfestigkeit und Kratzbeständigkeit

Druckversuche

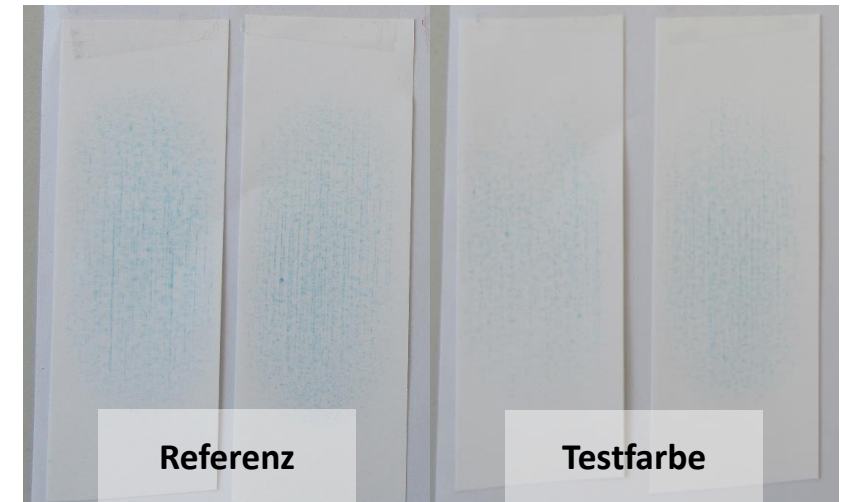
Ergebnisse



Reaktivität
signifikant höher



Schichthaftung
teils erheblich besser



Scheuerbeständigkeit
identisch / geringfügig besser



Positive Auswirkungen auf den Farbfilm

Fazit seitens Zeller+Gmelin

- Grundsätzliche Kompatibilität von Glykan-Derivaten und Offset-Druckfarben
- Potenzial als Funktionskomponenten
Haftvermittler in Serie U40: 3% bei 500 t → 15 Tonnen pro Jahr
- Mit optimierten und alternativen Funktionalisierungen sollte sich der Anteil an Glykan-Bausteinen in der Druckfarbe weit über 3% steigern lassen



Erhöhung des Anteils biogener Komponenten

BioBALL
BIOÖKONOMIE IM
BALLUNGSRAUM

 Antrag für Folgeprojekt



Sprechen Sie uns an

stefan.hanstein@iwks.fraunhofer.de

marcus.rose@tu-darmstadt.de

ferdinand.somorowsky@isc.fraunhofer.de

s.goetzenoerfer@zeller-gmelin.de

b.zeeb@herbstreith-fox.de