

B-Cool - Barrier-Coatings based on Lignin

Markus Biesalski, Kerstin Bartels, Enis Saritas
(TU Darmstadt)

Timo Stalling, Markus Wildberger
(Koehler Innovation & Technology)

Jacob Podschun, Tobias Wittmann (SunCoal)

Online Statusseminar 11.10.2023



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Koehler

INNOVATION & TECHNOLOGY

Papier in Verpackungsanwendungen



Barrierebeschichtungen

Wasserdampfbarriere



Fettdichtigkeit



Sauerstoffbarriere



UV-Schutz



Heißsiegelfähigkeit



Aromabarriere



MOSH/MOAH-Barriere



Funktionale Beschichtungen



Recycling?



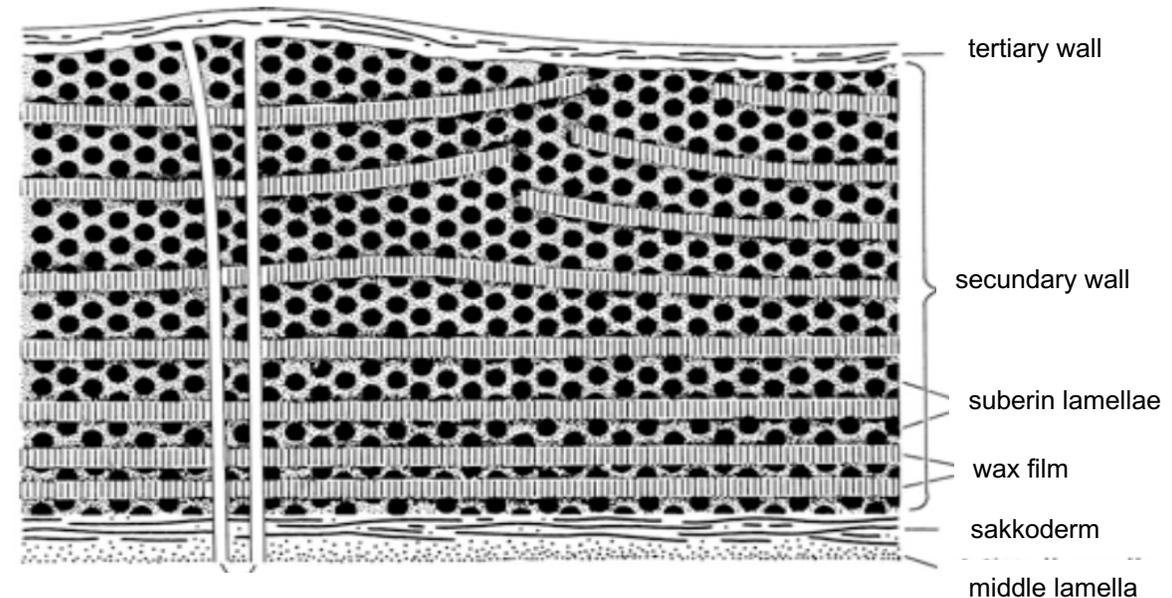
Rejects!



Re-usability?
Re-pair?

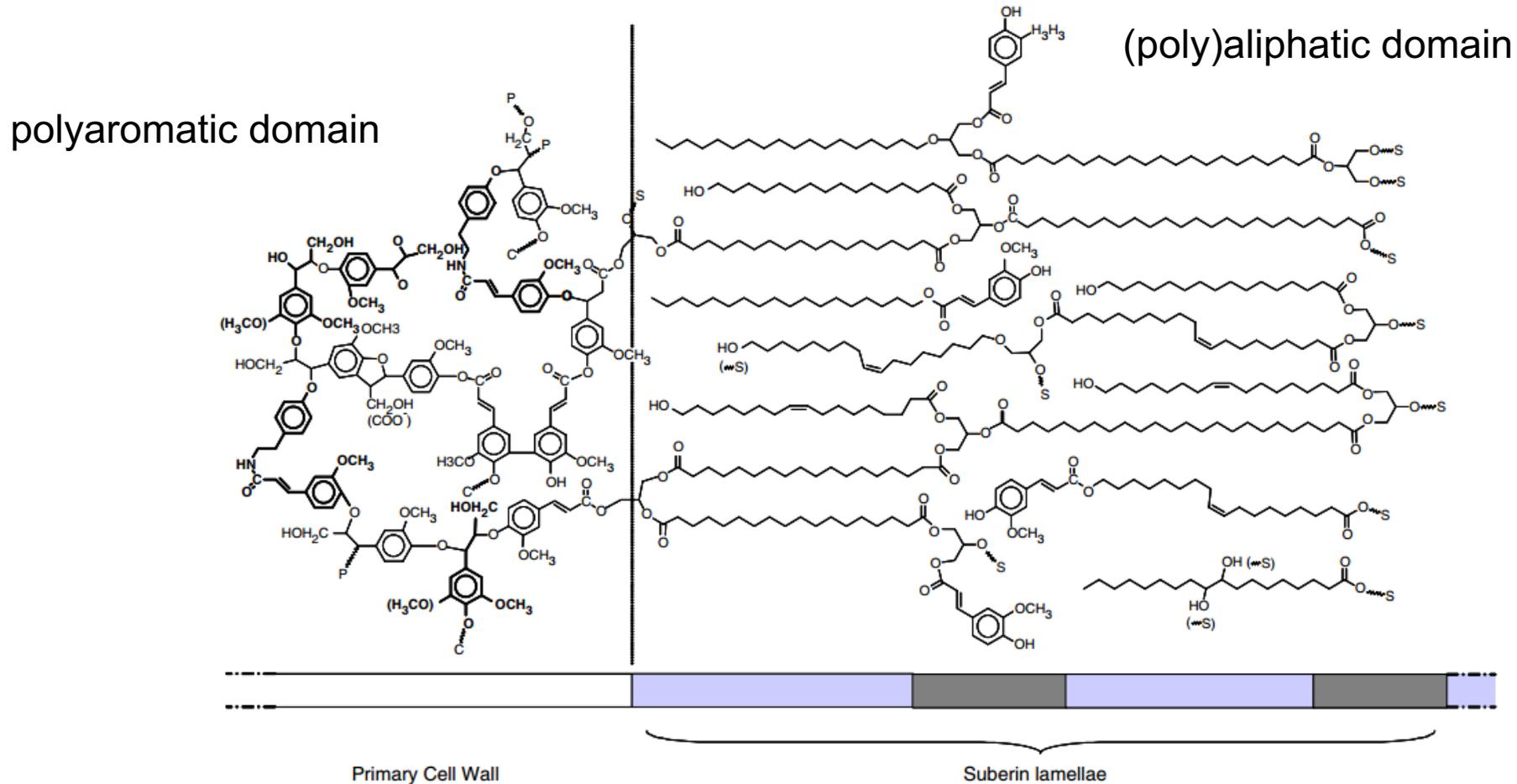


Barrieren in der Natur



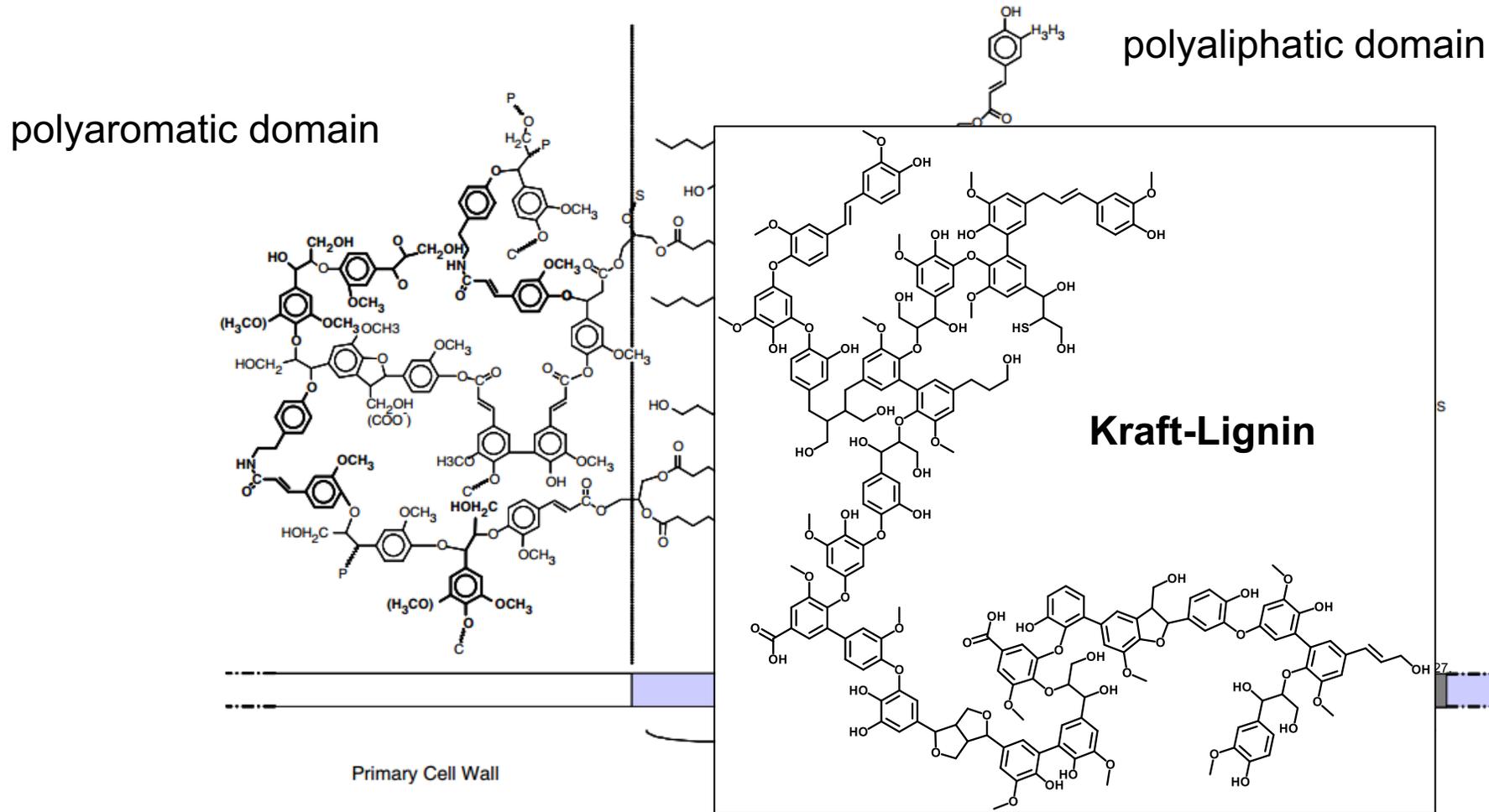
- Beispiel: Zellwände von Kork
- Chemische und geometrische Konstitution verantwortlich für Eigenschaften:
Schutz vor Wasserverlust infolge Fluidtransport; Schutz vor oxidativen
Abbau; Schutz vor Mikroorganismen

Suberin - Aufbau



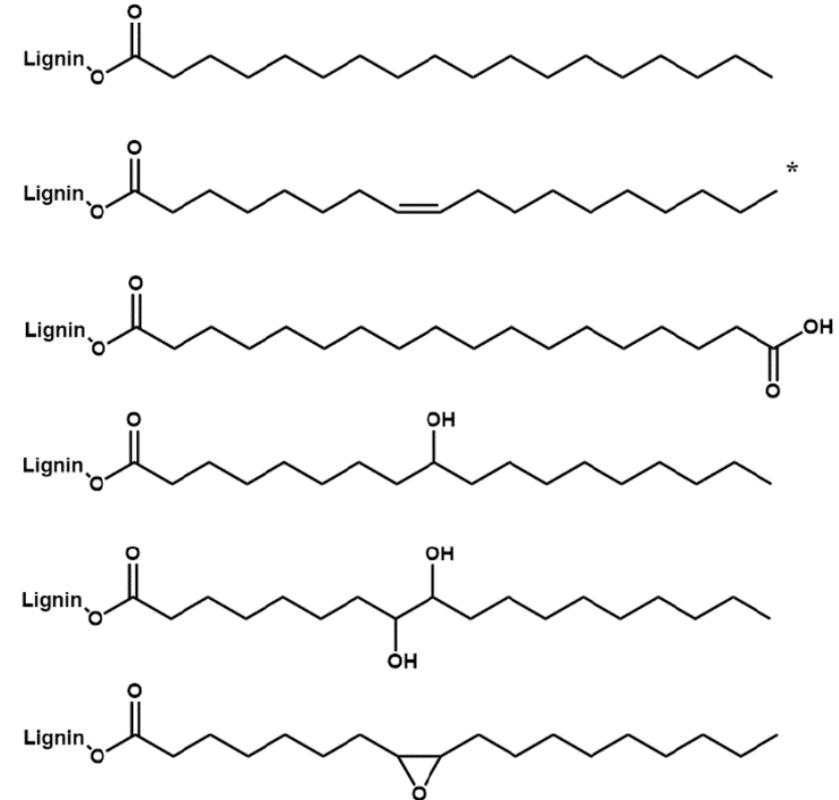
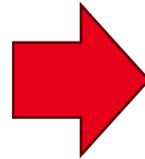
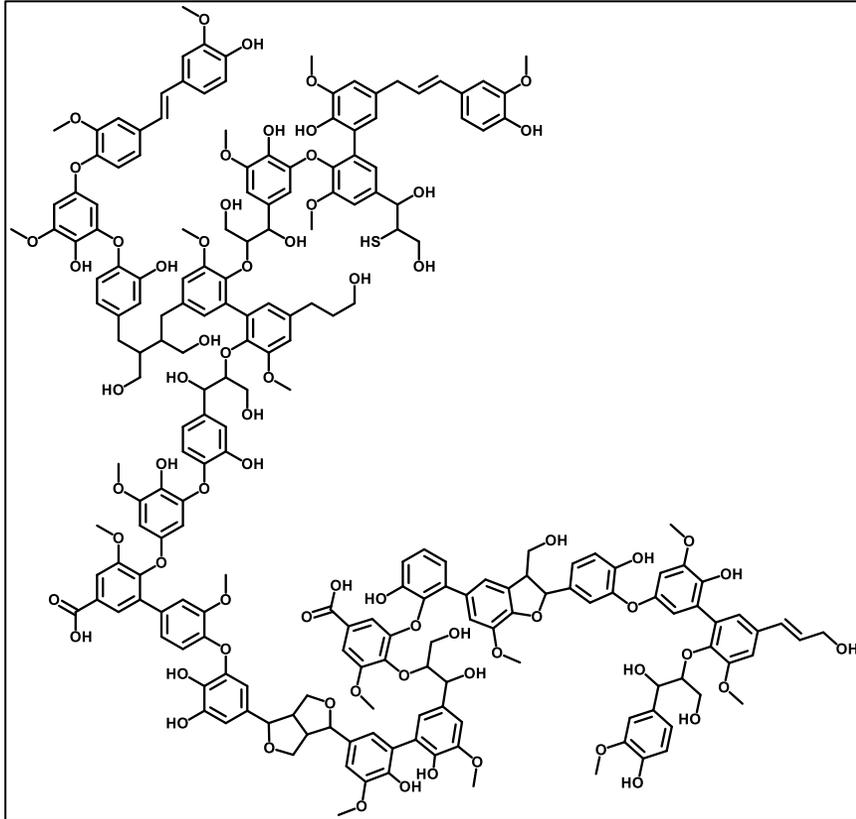
- Suberin:
einzigartige Barriereigenschaften durch Kombination von verschiedenen
Materialien (polyaromatische und (poly)aliphatische Komponenten)

Biomimetische Suberinmaterialien ?



- Lignin: umfangreich vorkommendes polyaromatisches Polymer
- In Verbindung mit aliphatischen Materialien wenig untersucht

Ziel



- Kombination von Kraft-Ligninen mit aliphatischen Komponenten zur Erzeugung funktionaler Barrierebeschichtungen auf Papier
- Aliphatische Komponenten in Anlehnung an Suberinmatrix: Fettsäuren, natürliche Wachse u.a.

Lösungsstrategie und Arbeitsplan

Suberin-mimetischer Ansatz

Kraft Lignin

Barrier Coating

Funktionalisierung

Applikation als Coating

Charakterisierung

1. Veresterung
- Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Additive, Temperature, etc.)
 - Fettsäuren
 - Substitutionsgrad
2. Alternative Funktionen

Characterization

1. Chemisch
2. Filmformation
3. Kristallisation
4. ...

1. Beschichtungsmethode
- Schaberklinge
 - Sprühauftrag
 - Vorhangbeschichtung
2. Formulierungen Streichfarbe
- Lösungsmittel
 - Additive
3. Substrate
- CCK-Papier
 - Freistehende Filme (Modell)

Characterisierung

1. Morphologie
2. Film Characteristics
3. Defectanalysen
4. ...

1. Barriereigenschaften
- WVTR
 - HVTR
 - Flavors
 - Grease
 - ...
2. Mechanische Eigenschaften
- Flexibilität
 - Sealing
 - ...
3. Optische Eigenschaften
- Glanz
 - ...

Projektpartner und Aufgaben



Der B-Cool-Projektansatz deckt die gesamte Wertschöpfungskette ab

SunCoal
Fällung und Funktionalisierung von Lignin bis in den Pilotmaßstab

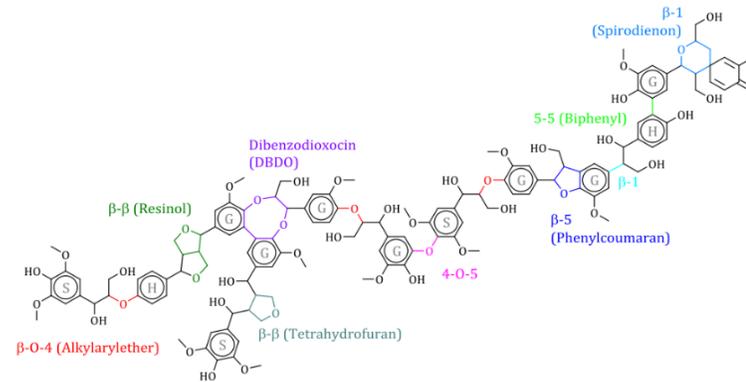
TU Darmstadt
Funktionalisierung des Papiers im Labormaßstab

Koehler
Anwendungsentwicklung im Pilotmaßstab

AP I - Ligningewinnung

Ligningewinnung und Skalierung (SunCoal)

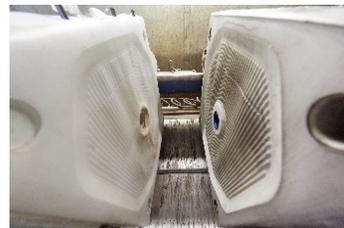
Die Verringerung des pH-Wertes führt zur Protonierung der Phenolate und Carboxylate von in der Schwarzlauge gelöstem Lignin.



Das Lignin aggregiert und wird im Labormaßstab (mL) und Technikumsmaßstab (m³) durch Filtration, Wäsche und Trocknung als Feststoff gewonnen.



Lignin-Fällung



Trocknung

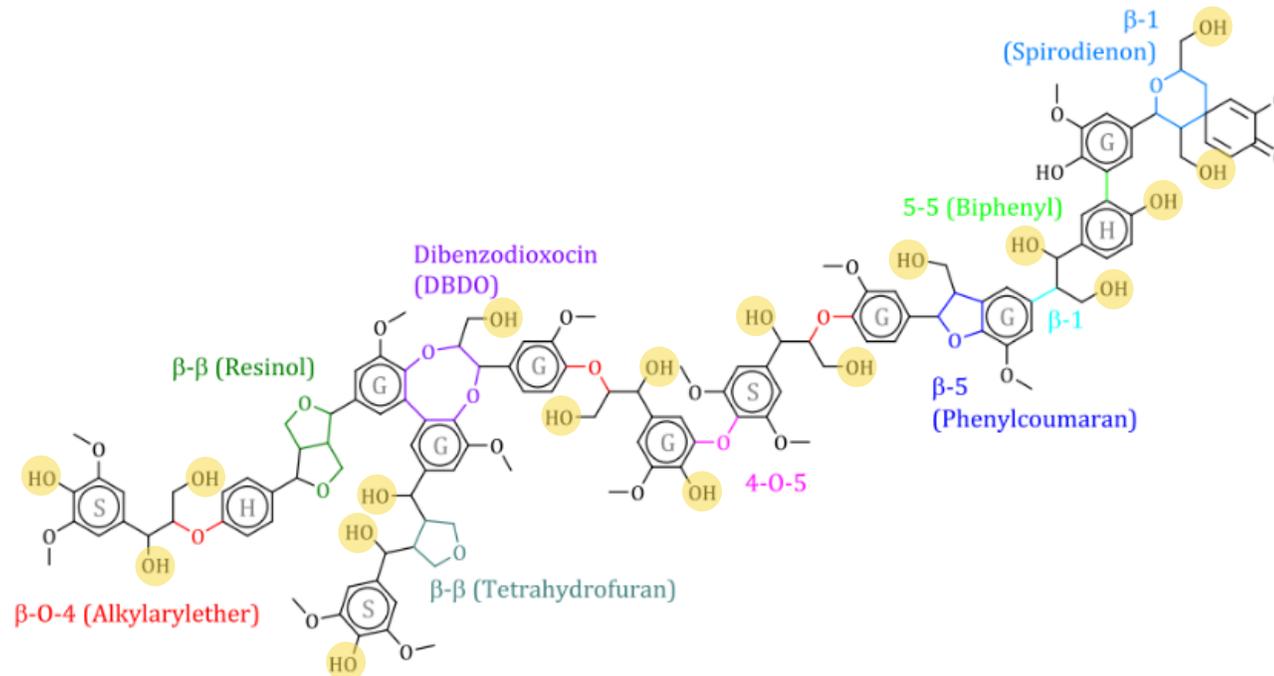


AP I - Ligninfunktionalisierung

Ligninfunktionalisierung (SunCoal und TUDA)

Die chemische Funktionalisierung von Lignin erfolgt an den OH-Gruppen mit langkettigen Alkanen.

Die Produktanalyse erfolgt u.a. über NMR-Spektroskopie



AP I – Bsp. Ligninstearat

Verwendung von UPM BioPiva™ 100

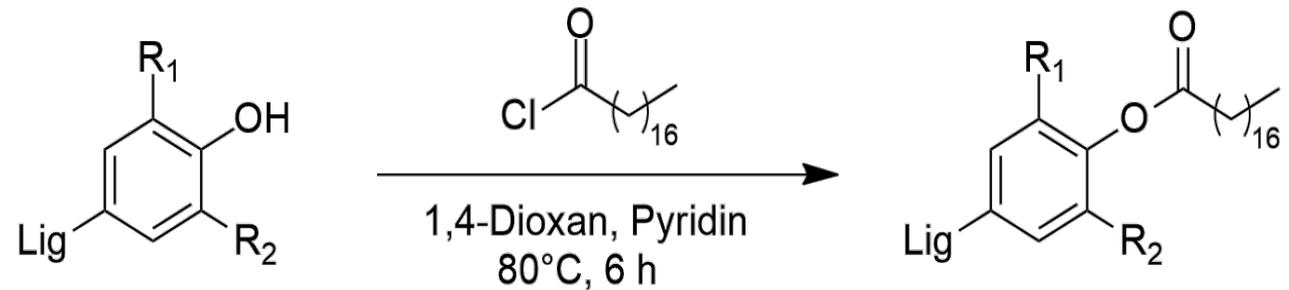
Aufgereinigtes Weichholz-Kraft-Lignin

Feststoffgehalt 105 °C = 65 % (vor Nutzung getrocknet)

Molekulargewicht Mw = 5000 g/mol

Aschegehalt 700 °C = <2 %

- Einhorn-Variation der Schotten-Baumann-Reaktion

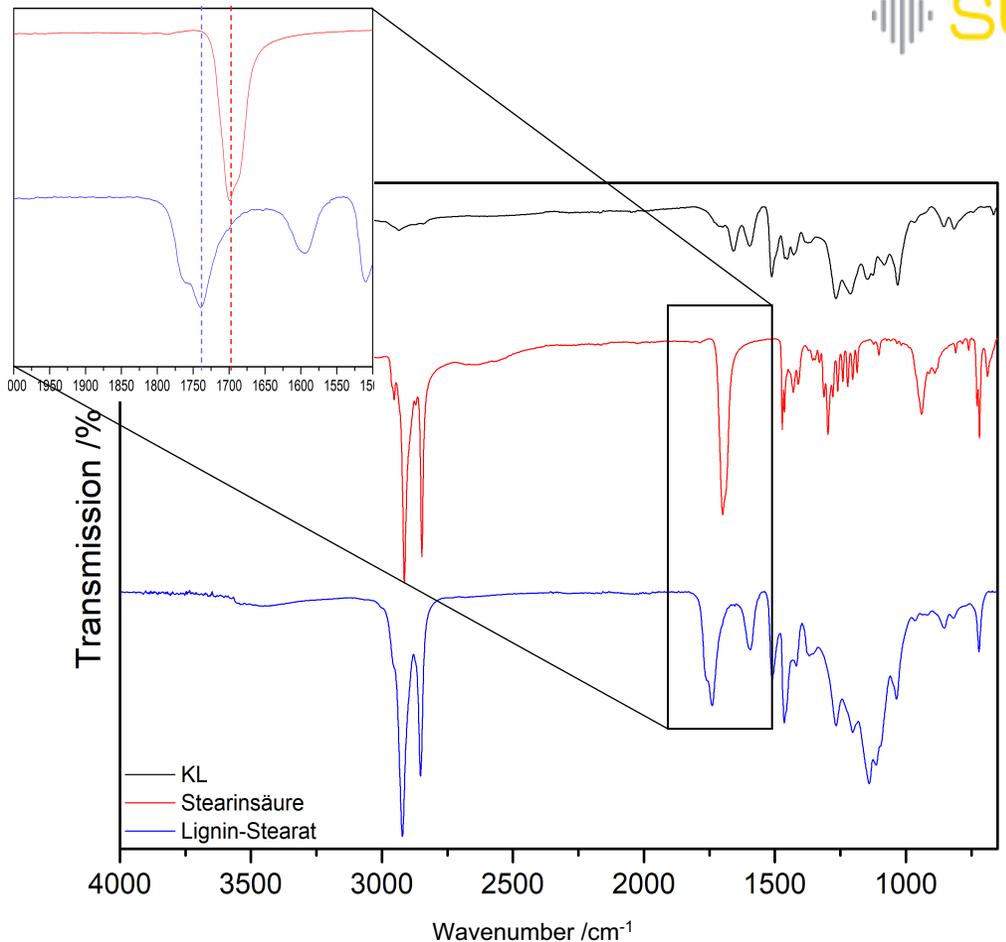
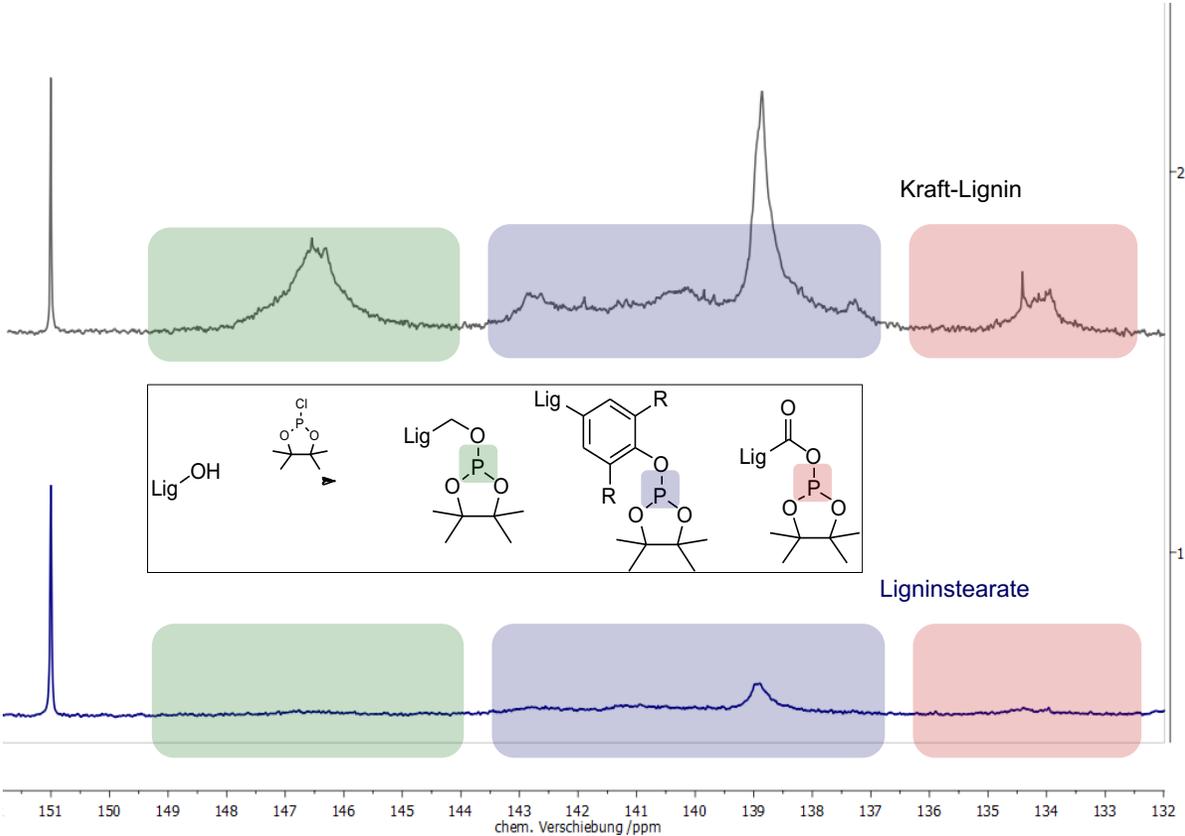
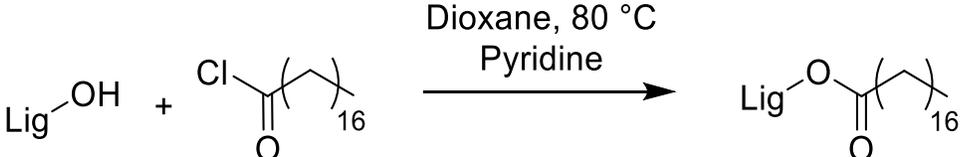


Erfolgreiche Synthese des Ligninesters im Labormaßstab (bis 1 kg)

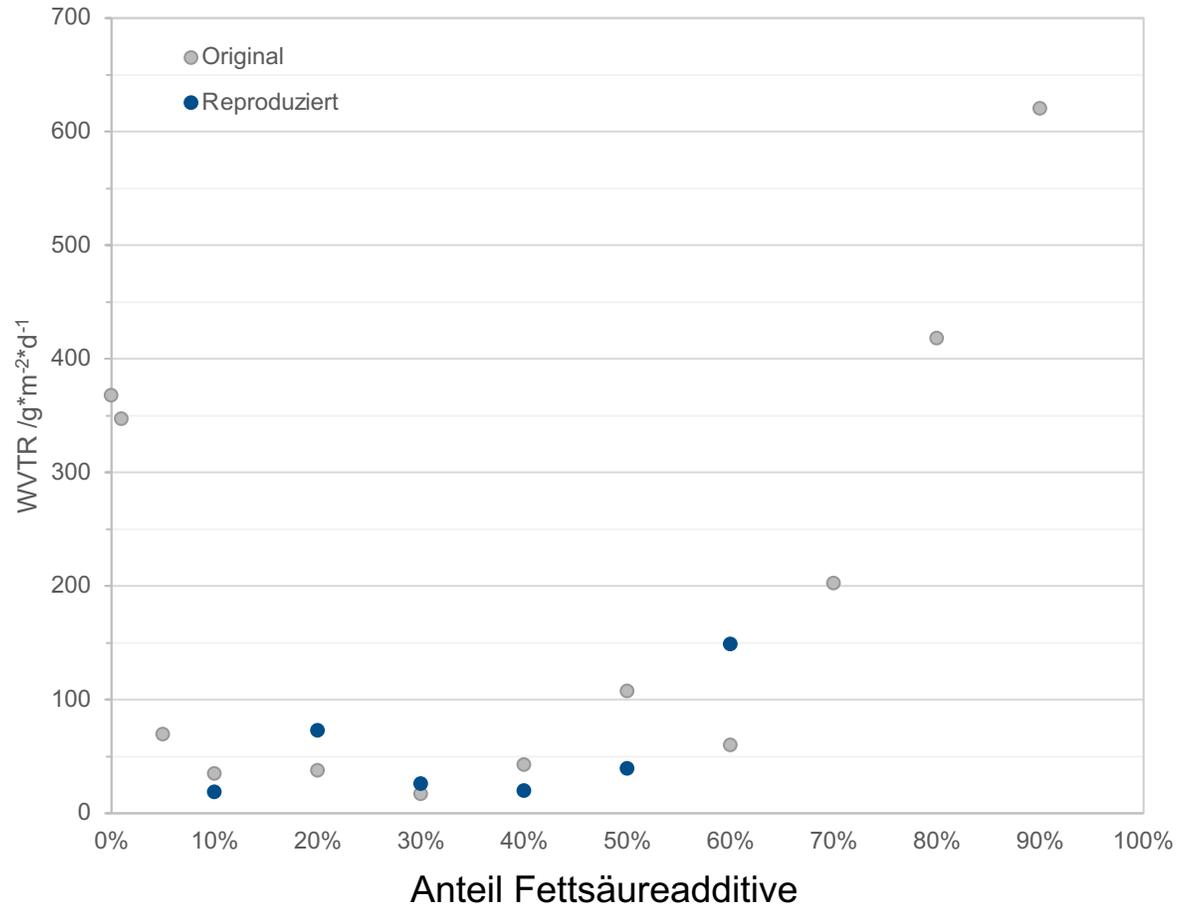
→ Erhalt reiner Produkte durch verbesserte Aufarbeitungsmethode

→ Erzielung hoher Veresterungsgrade (>80% der OH-Gruppen)

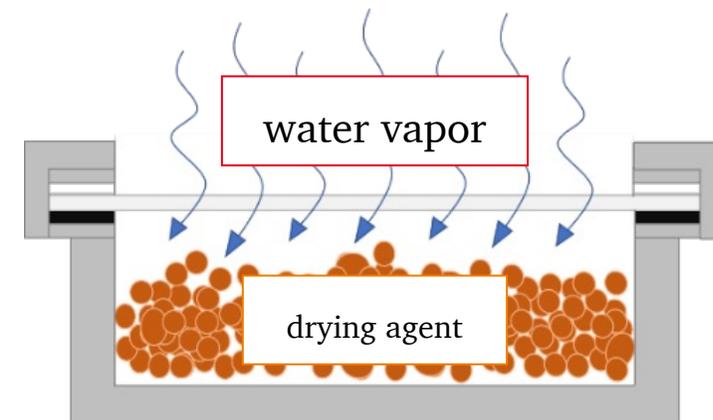
AP I – Bsp. Ligninstearat



AP II – WVTR



WVTR unter 10 g*m⁻²*d⁻¹ möglich !



AP II/III – Wässrige Dispersionen



Überführung in wässrige Dispersionen:

- Schmelzdispergierung
- Sprühmikronisierung

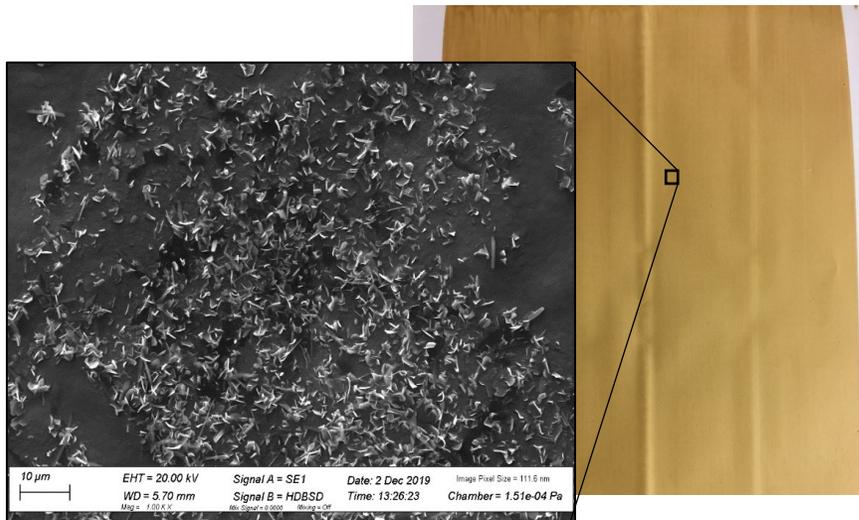


AP III/III – WVTR

Applikation aus **organischem Lösemittel**

Ligninstearat/Fettsäure-Additive 7:3 (10 g/m²)

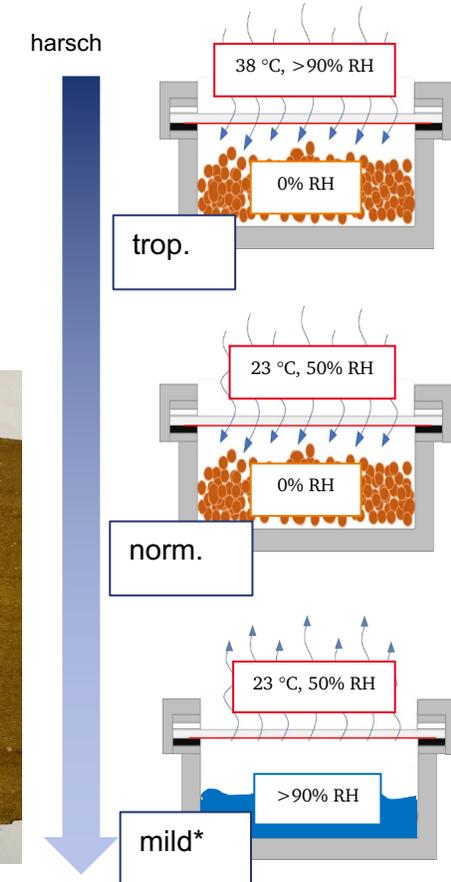
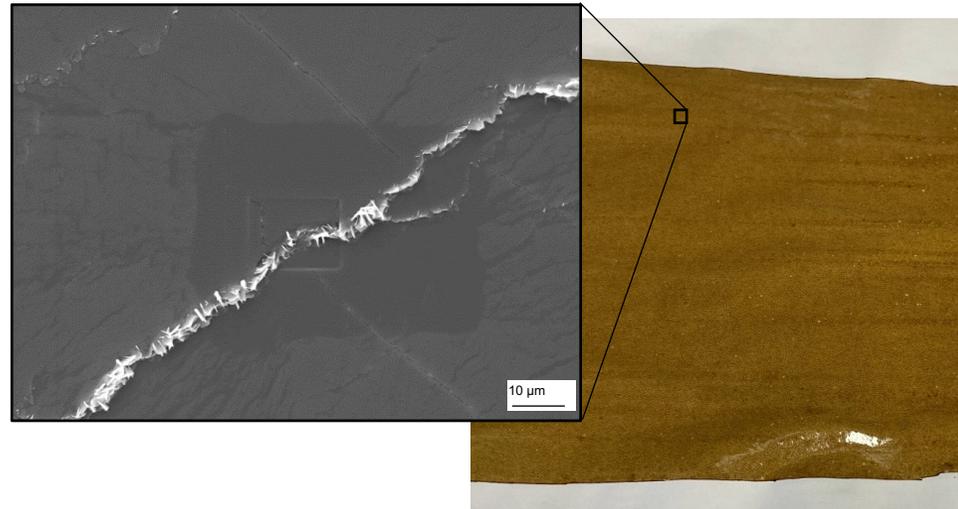
WVTR:
(trop.) $30 \pm 3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$
(norm.) $3,0 \pm 0,6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$



Dispersion aus sprühgetrocknetem Lignin

Ligninstearat/ Fettsäure-Additive 1:1 (10 g/m²)

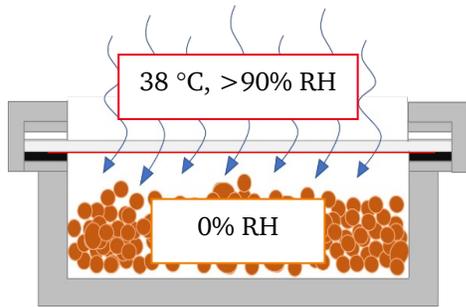
WVTR:
(trop.) $22 \pm 3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$
(mild) $1,3 \pm 0,1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$



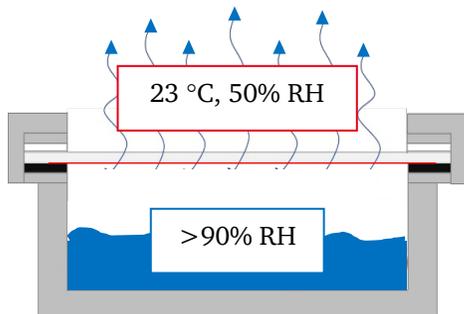
*Hult et al, *Holzforschung* 2013, 67, 899.
Vgl: Hardwoodlignin-Palmitate WVTR: $40 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$

AP II/III – Best Practice & Langzeitstabilität

- Sprühgetrocknetes Lignin : Fettsäuren/Additive (50:50)
- Cups mit Wasser gefüllt – Barriere zur Innenseite

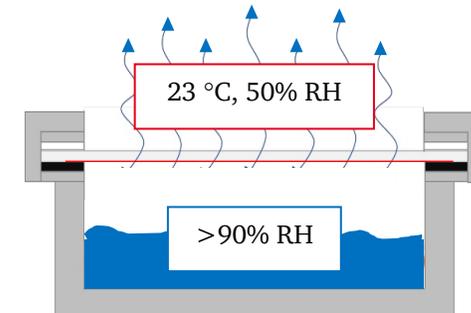


Tropisch (38°C / 95% r.h.), nach Preparation:
 $22,1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$



Norm Klima bis 20 Tage:
 $2,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$

12 Monate



Nach 12 Monaten:
 $1,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$

Ausblick – Weitererte Barriereeigenschaften

CCK-Papier nach 30 min



Durchbruchzeit
ca. 10 Minuten

KIT-Wert: --

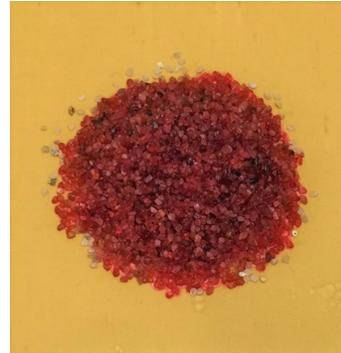
Papier mit Kraft-
Lignin-Strich
nach 30 min



Durchbruchzeit
ca. 10 Minuten

KIT-Wert: --

Papier mit Lignin-
Stearat-Strich
nach 30 min



Durchbruchzeit >
30 Minuten

KIT-Wert: 10

Fettbarrieren:

- Nach TAPPI Standards 454 & 559
- KIT-Werte bis 10

Ausblick – Skalierung Papierbeschichtung



Width: 46 cm / Speed: 600 m/min



Curtain Coating: Single & Double

Upscale auf halbtechnischen Maßstab

- Versuchsanlage bis 600 m/min
- Curtain Coating
- Blade Coating
- Weitergehende Charakterisierung

Zusammenfassung

Funktionalisierte Lignine

- Ligninstearat u.a.
- Labormaßstab erfolgreich etabliert
- Upscale der Synthese in Multi-kg Maßstab bei sehr langkettigen Fettsäuren aktuell noch nicht erfolgreich umgesetzt

Farben und Formulierung

- Aus organischen Medien laborseitig applizierbar
- Wässrige Dispersion erfolgreich entwickelt
- Formulierung Skalierbar

WVTR und weitere Barrieren

- Sehr gute WVTR Barrieren in Kombination mit Fettsäuren und Wachsen als Additive
- Langzeitstabilität gezeigt
- Upscale auf halbtechn. Maßstab noch nicht durchgeführt

Danke !



Kerstin Bartels, Enis Saritas (TUDA)
Jakob Podschun et al. (SunCoal)
Markus Wildberger, Timo Stalling et al. (Koehler Innovation)

