

HemiBindOff

Statusseminar „Biobasierte Beschichtungen“

Bettina Trojanowski | 11. Oktober 2023
Fraunhofer-Einrichtung für Wertstoffkreisläufe und Ressourcenstrategie IWKS

Agenda - HemiBindOff

Statusseminar „Biobasierte Beschichtungen“



Gefördert durch:



Bundesministerium
für Ernährung
und Landwirtschaft



Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Projektvorstellung

Biobasierte, bioabbaubare Bindemittelsysteme auf Hemicellulose-Basis für
UV-härtende Offset-Druckfarben

HemiBindOff

Projektvorstellung - HemiBindOff

Übersicht

Laufzeit: 01.04.2021 – 31.03.2024

Verbundpartner:  **Fraunhofer**
IWKS  **ZELLER+GMELIN**

Industriepartner:  **Herbstreith&Fox**  **BAYERNWALD**  **allnex**
The Coating Resins Company

- Ziele:**
- Ganzheitliche Druckprodukte → biobasierte Druckfarben
 - Entwicklung eines Bindemittelsystems für UV-härtende Offset-Druckfarben
 - Aus biobasierten Reststoffen, ohne Konkurrenz zur Nahrungsmittelgewinnung
 - Hemicellulose, verzweigte Strukturen
 - Erhöhung der biologischen Abbaubarkeit von Druckfarben

Projektvorstellung - HemiBindOff

Vom Reststoff zum biobasierten Produkt

Biobasiert, Reststoff als Ausgangsbasis, kostengünstig

Produktentwicklung, UpScaling

Testung

Markteinführung

Biobasierte, kohlenhydratreiche Reststoffe fallen im Tonnenmaßstab (13-14 Mio. t TS)¹ an. Fruchtreste sind in Deutschland in großer Menge vorhanden, für welche hochwertige Anwendungsgebiete gefunden werden sollen (Fa. von Herbstreith & Fox, Bayernwald Fruchteverwertung)

Die Materialeigenschaften der extrahierten Hemicellulosen werden an das Farbsystem angepasst und optimiert. Hierbei sollen auch die Prozesse ressourceneffizient und an wirtschaftliche Größenordnungen ausgelegt werden. (Fa. Zeller + Gmelin, Fraunhofer IWKS)

Substitution von Bindemitteln durch die hier entwickelte Hemicellulose-Alternative. Die Einführung der Hemicellulosen darf nicht zur Minderung der Produktqualität und des Auftragsprozesses führen. (Fa. Zeller + Gmelin, Allnex)

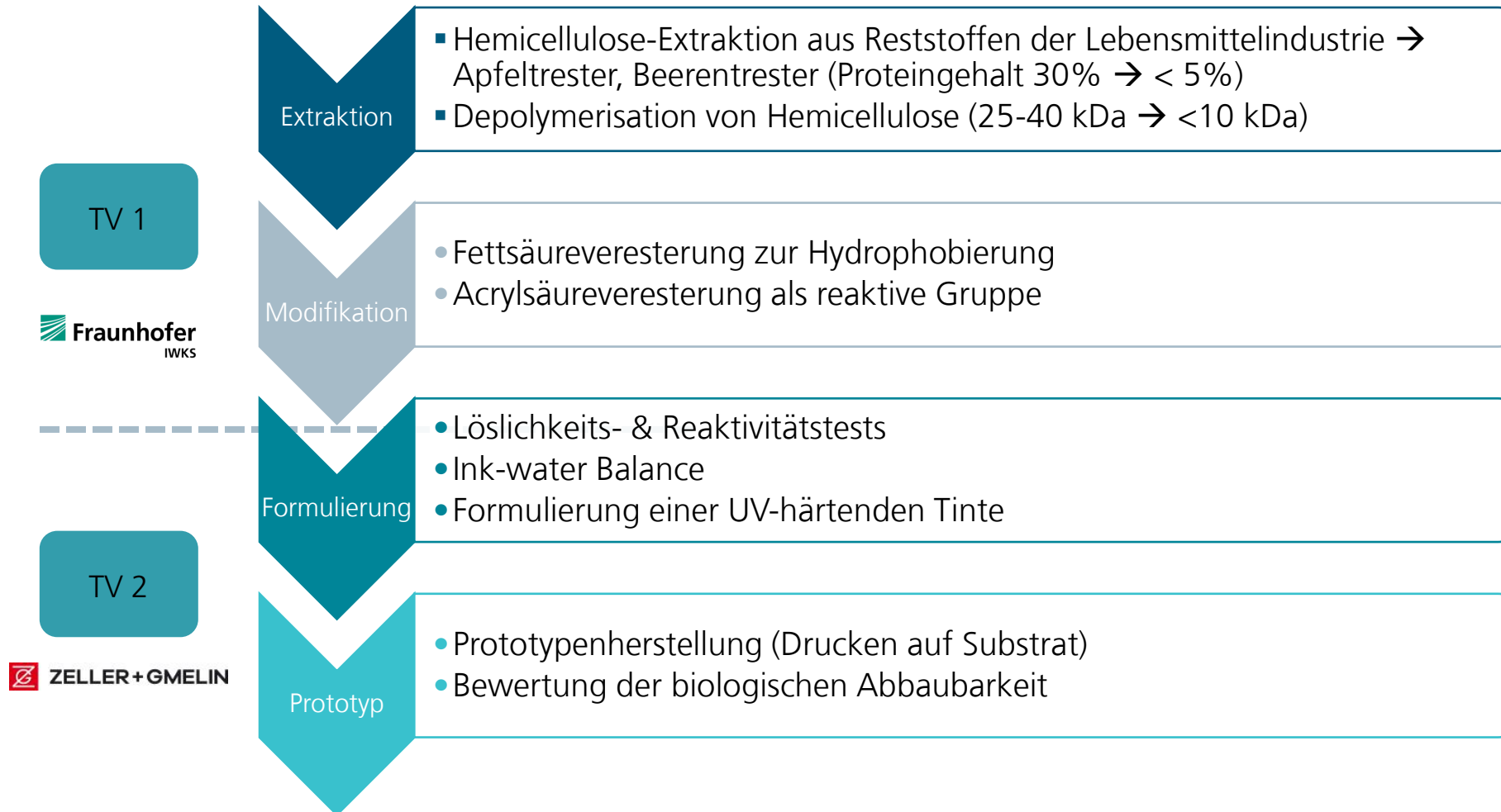
Bei erfolgreichem Projektverlauf werden gleich mehrere Produkteinführungen geplant.

- Biobasierte Bindemittel
- Biobasierte, bioabbaubare UV-Offset Druckfarben

(Fa. Zeller + Gmelin, Allnex)

Projektvorstellung - HemiBindOff

Teilvorhaben



Hintergrund

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Ernährung
und Landwirtschaft



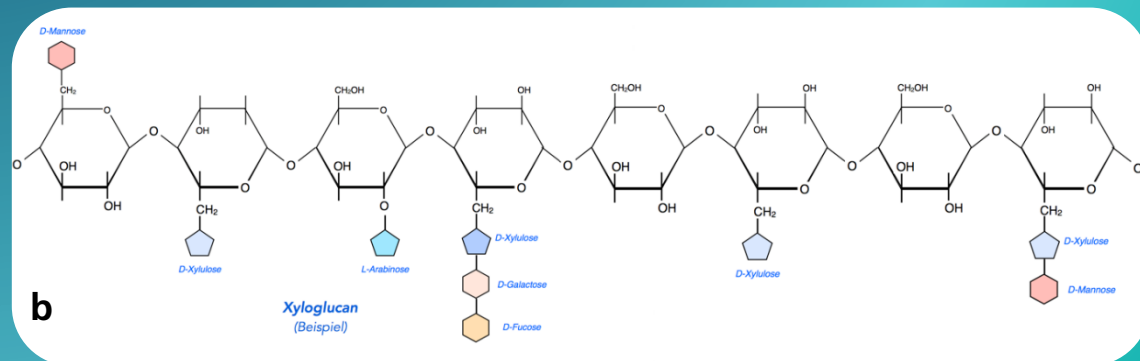
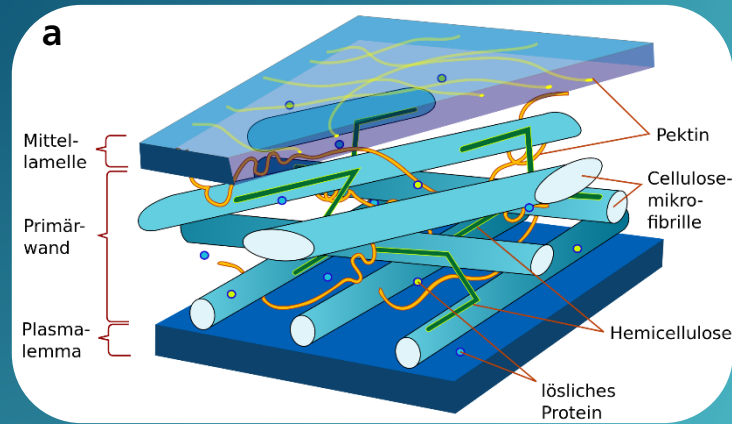
Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Hintergrund - HemiBindOff

Hemicellulose

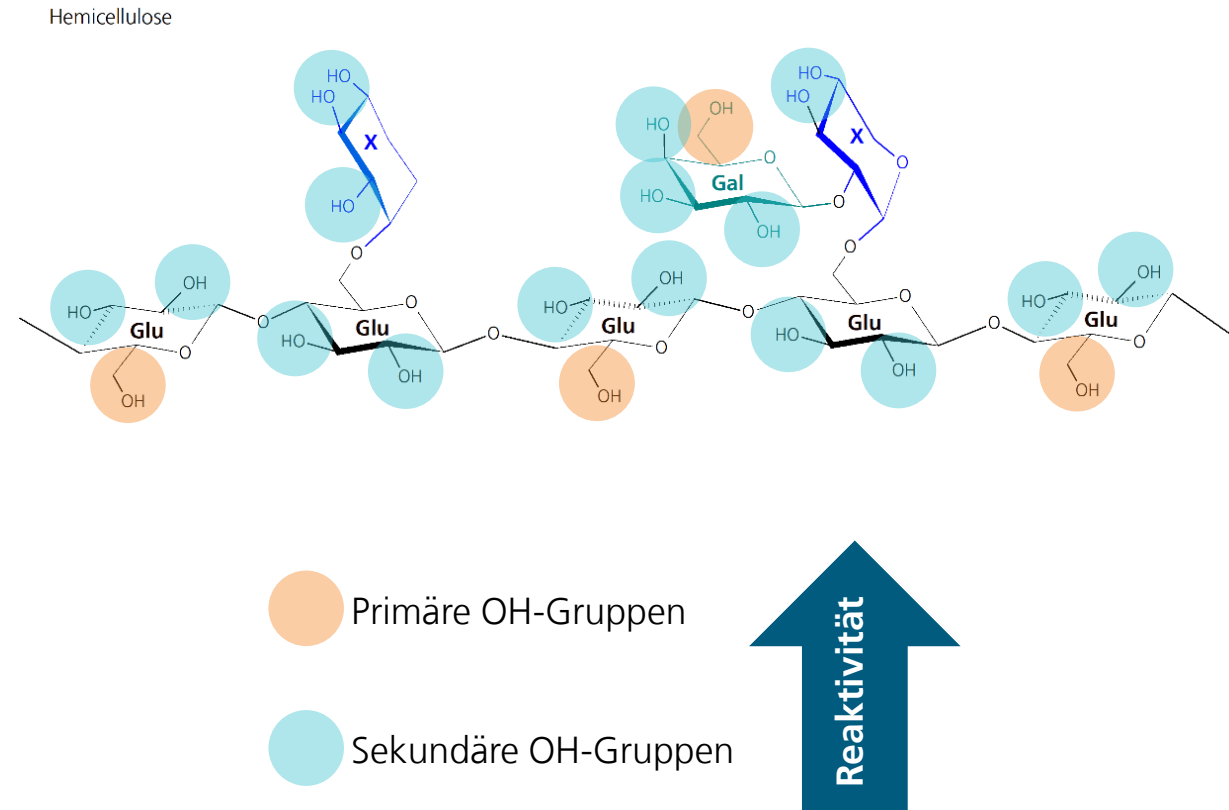
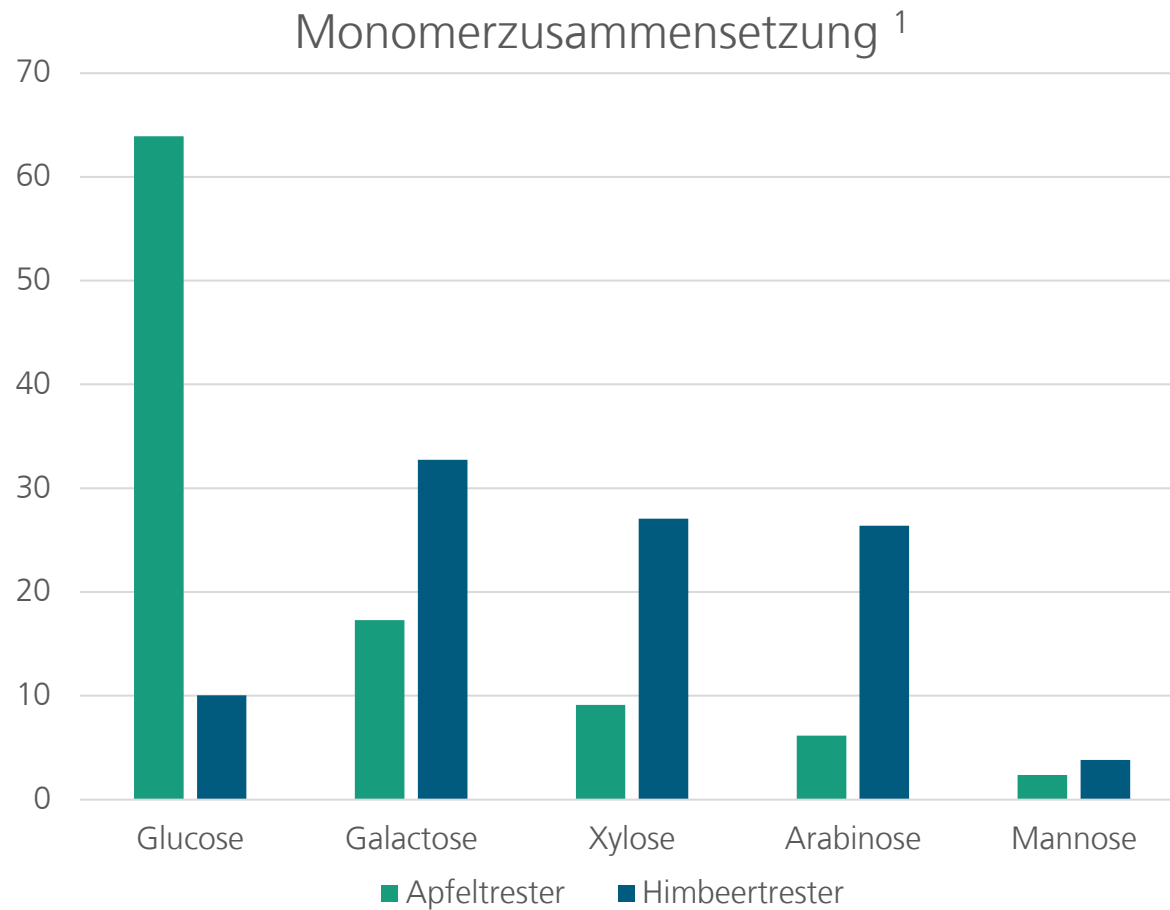
Aufbau einer pflanzlichen Zellwand



- In pflanzlicher Biomasse vorkommender Vielfachzucker
- Bestandteil pflanzlicher Zellwände
- Hemicellulose bildet einen Teil der Stütz- und Gerüstsubstanz von Zellwänden und macht 25-33% der Pflanzenmasse aus
- Verzweigte Polysaccharide
- Leicht zugänglich für chemische Modifikationen
- Abbau durch Enzyme und Säuren
- Rohstoffquellen: Apfeltrester, Beerentrester, Grünschnitt, Weizenkleie

Hintergrund - HemiBindOff

Hemicellulose



Gefördert durch:



Bundesministerium
für Ernährung
und Landwirtschaft



Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Bisherige Ergebnisse

Bisherige Ergebnisse - HemiBindOff

AP1: Extraktion & Depolymerisation von Hemicellulose

▪ Extraktion von Apfeltrester

- Rohstoffmenge: 2.5 kg
- Extraktionsmittel: Wasser
- Temperatur: > 100 °C
- Fällung mit Ethanol

- Ausbeute: ~150 g (60%)
- M_w : 25-40 kDa



▪ Größenanpassung im Autoklav

- Wasser
- Erhöhter p und T
- M_w 9-16 kDa

▪ Größenanpassung durch Depolymerisation mit Schwefelsäure (BioBall-Projekt „GlyChem“)

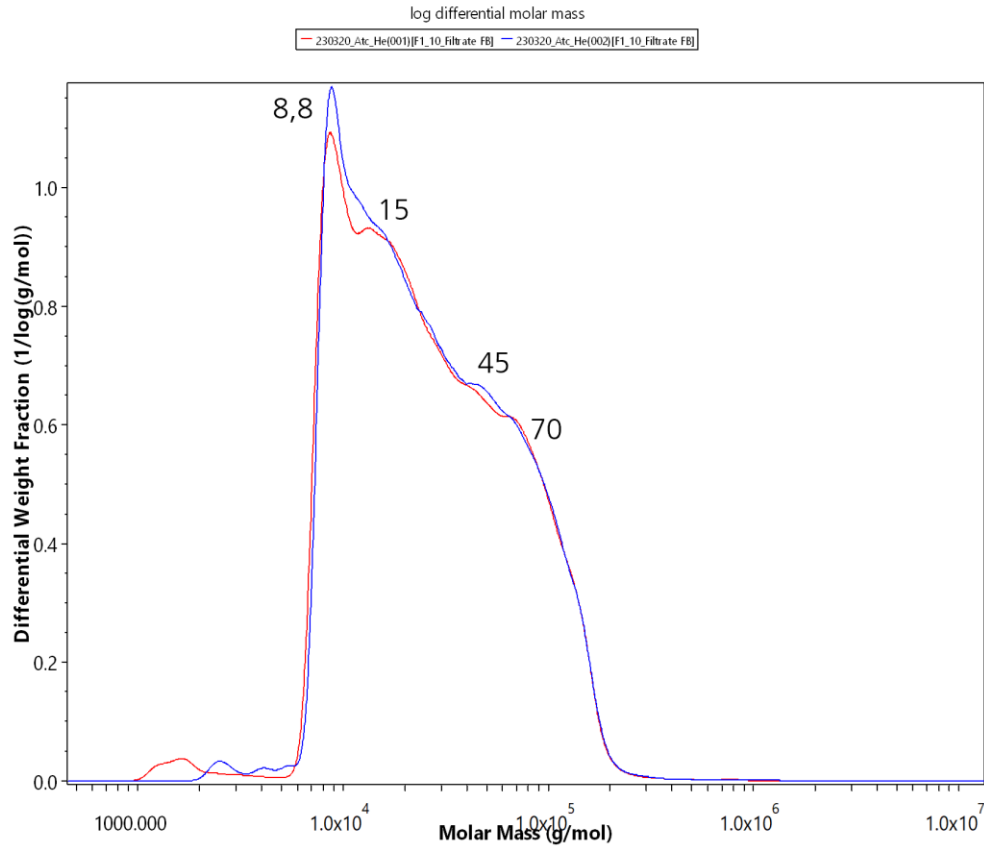
- Hemicellulose in Wasser, Säure
- Erhöhte Temperatur
- M_w : 5-10 kDa



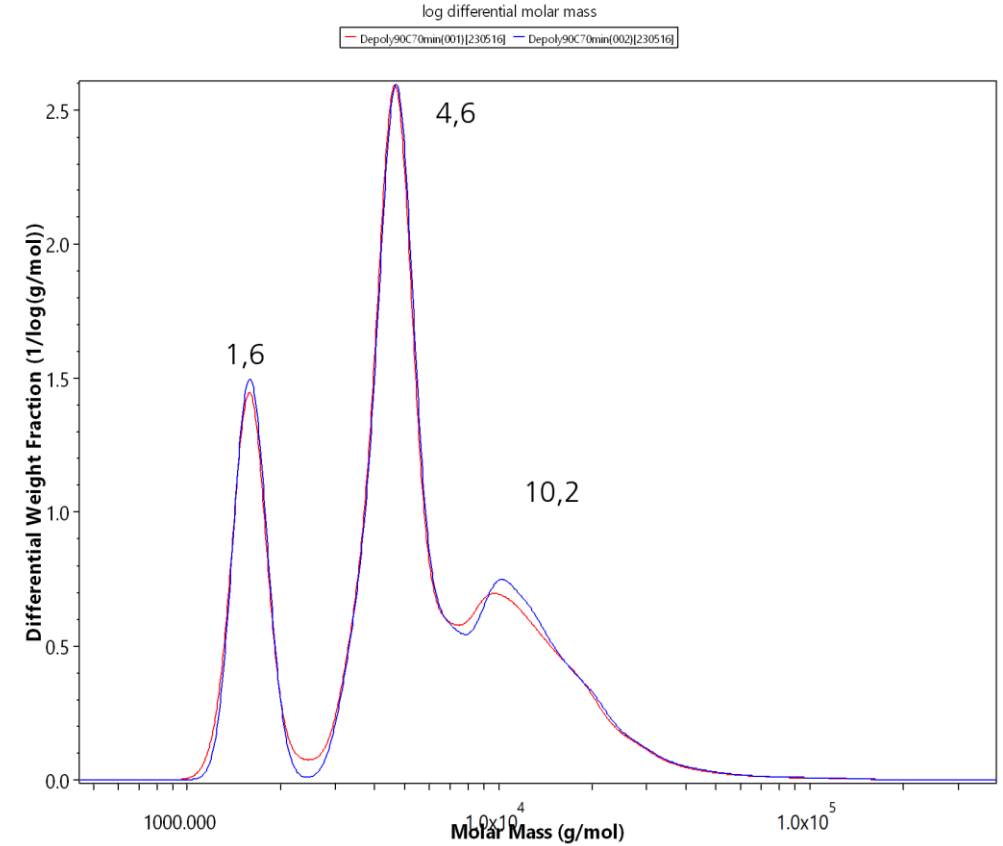
Bisherige Ergebnisse - HemiBindOff

AP1: Extraktion & Depolymerisation von Hemicellulose

GPC-Messungen



230320_Act_He, M_w 39.2 kDa, $1 < M_w < 5$ 1.0 %



Depoly90C70min, M_w 7.4 kDa, $1 < M_w < 5$ 54.95 %

Bisherige Ergebnisse - HemiBindOff

AP2: Modifikation von Hemicellulose - Hydrophobisierung

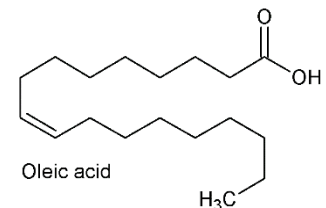
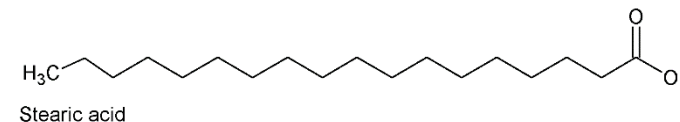
Veresterung mit Fettsäure



Fettsäure	C-Atome:Doppelbindungen	
Linolsäure	18:2	✗
Ölsäure	18:1	✗
Stearinsäure	18:0	✓
Palmitinsäure	16:0	
Myristinsäure	14:0	
Caprinsäure	10:0	

- Ausbeuten 50-80 %

- Mit ungesättigten Fettsäuren modifizierte Hemicellulosen konnten nur schwer isoliert werden
- Veresterungen mit Hemicellulosen <10 kDa liefern höhere Ausbeuten
- Hydrophobe Produkte präzipitieren in Reaktionslösung aus

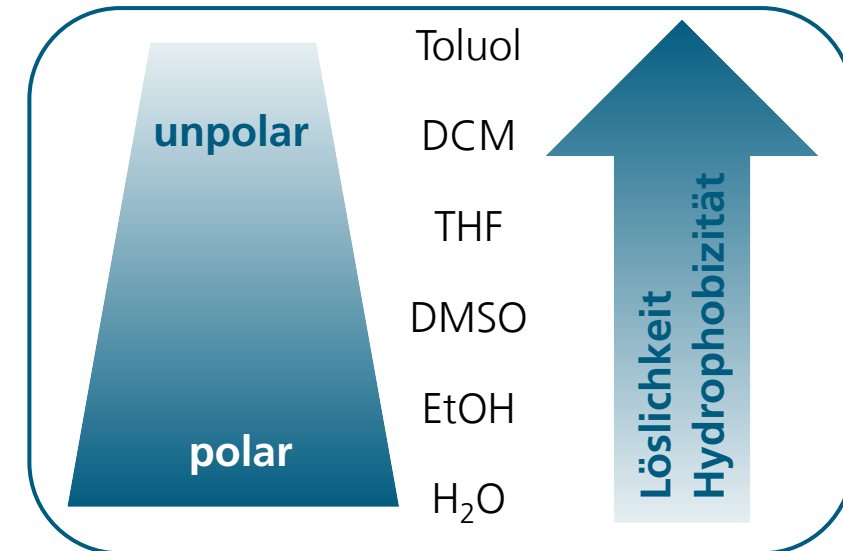


Bisherige Ergebnisse - HemiBindOff

AP2: Modifikation von Hemicellulose - Hydrophobisierung

Hemicellulose : Stearinsäure	Substituierungsgrad
1:1	~0,29
1:2	~0,68
1:3	~0,71
1:4	~0,95

- Je höher die eingesetzten Äquivalente desto höher der Substituierungsgrad desto hydrophober das Produkt
- Substituierungsgrad von ~1 angestrebt
- 20 wt% hydrophobe Hemicellulose löslich in Toluol



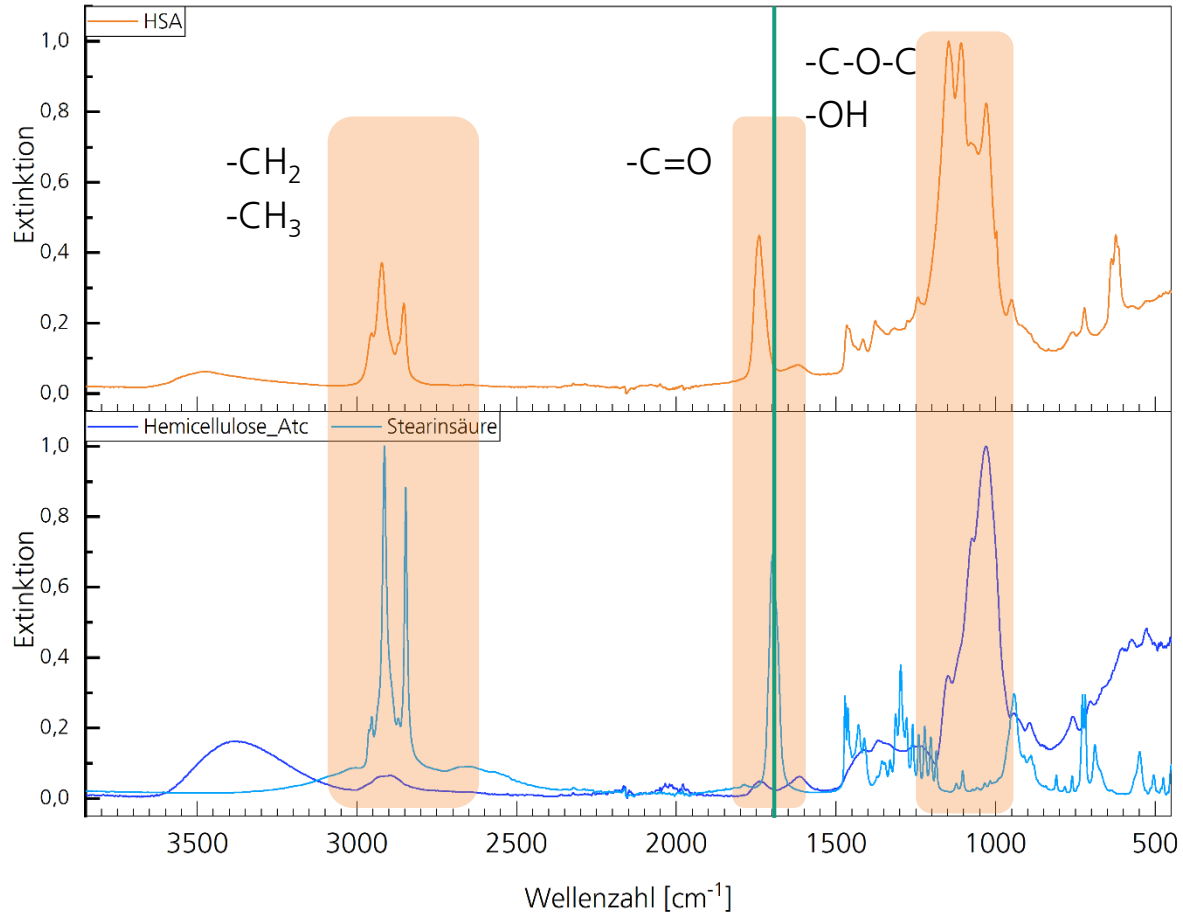
● Primäre OH-Gruppen → Fettsäure

● Sekundäre OH-Gruppen → Acrylsäure

Bisherige Ergebnisse - HemiBindOff

AP2: Modifikation von Hemicellulose - Hydrophobisierung

IR-Messungen



Elementaranalyse (CHNS)

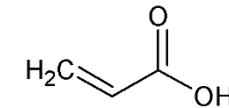
Probe	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
Hemicellulose	40,40	6,04	1,01	0,71
Hemicellulose-depol	26,32	3,60	0,10	8,39
Hemicellulose-C18	60,46	14,01	0,67	5,37
Hemicellulose-C16	63,78	14,69	0,34	2,44
Hemicellulose-C14	57,70	9,18	0,71	3,50
Hemicellulose-C10	63,06	13,78	0,25	2,18

Bisherige Ergebnisse - HemiBindOff

AP2: Modifikation von Hemicellulose – Einführung einer reaktiven Gruppe

Veresterung mit Acrylsäure in unpolarem Lösemittel, Acrylsäure, Katalytische Mengen Säure

- <15% Wasser wurden gesammelt
- Phasenbildung (feste und flüssige Phase)
 - getrennte Aufarbeitung
- Produkt nicht löslich in getesteten Reaktivverdünnern
 - Acrylierungsgrad zu gering



Acrylic acid

Bisherige Ergebnisse - HemiBindOff

AP1: Zusammenfassung

AP 1 (IWKS) Extraktion der biobasierten Bindemittel

- Hemicellulose auf Himbeertrester weist auch nach enzymatischer Behandlung noch 10-15% Proteine auf.
- Hemicellulose aus Apfeltrester kann im Pilotmaßstab extrahiert werden.
- Depolymerisation von Hemicellulose auf 5 -10 kDa kann erfolgreich im mini-Pilotmaßstab (8L) durchgeführt werden.



Bisherige Ergebnisse

AP2: Zusammenfassung

AP 2 (IWKS) Modifikation der biobasierten Bindemittel

- Hydrophobizität der Hemicellulose konnte durch Veresterung mit Fettsäure deutlich erhöht werden
- Modifizierte Hemicellulose kann im Labormaßstab (2L) synthetisiert werden
- Veresterung mit reaktiver funktioneller Gruppe (Acrylsäure) bisher nicht erfolgreich

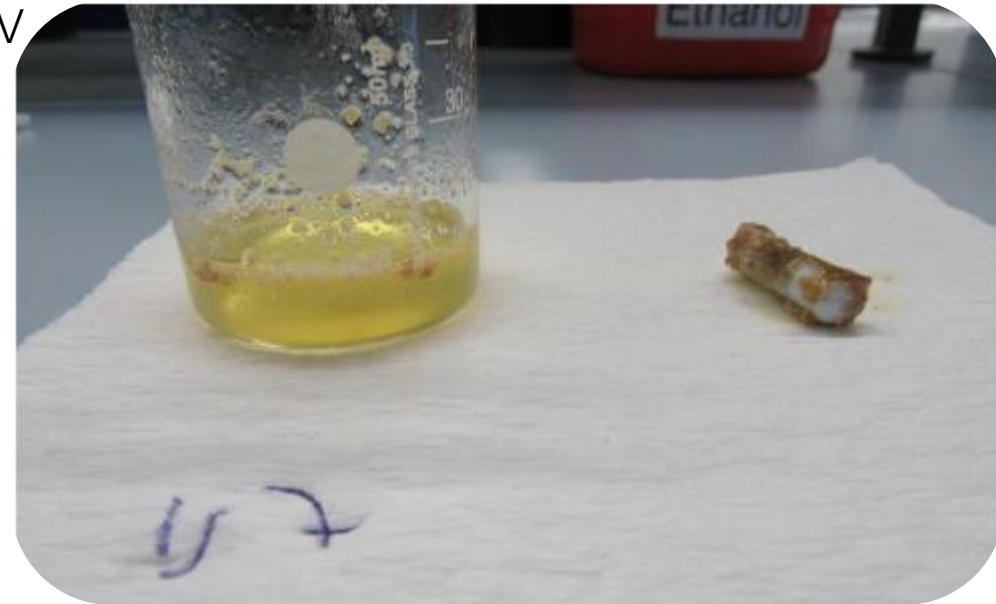


Bisherige Ergebnisse

AP3: Zusammenfassung

AP 3 (Z+G) Einarbeitung und Formulierung der Druckfarbe

- 1% hydrophobe Hemicellulose in verschiedene Monomeren eingearbeitet (Magnetrührer & Rotor-Stator)
- Überführung der pulverförmigen, modifizierten Hemicellulose in UV härtbare Monomere ist noch nicht in ausreichendem Maßstab gelungen
- Bisher ist noch keine stabile Lösung des Materials in UV härtbaren Monomeren gelungen



Ausblick

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Ernährung
und Landwirtschaft



Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Ausblick

AP 1 & 2 (IWKS) Extraktion und Modifikation der biobasierten Bindemittel

- Sulfat-Gehalt minimieren
- Untersuchung ausgewählter Fettsäuren
 - Substituierungsgrade → gute Löslichkeit (Ziel 10-20 wt% hydrophobe Hemicellulose)
- Kleinere Hemicellulosen < 5 kDa (Bearbeitung im BioBall-Projekt „GlyPac“)
- Veresterung mit Acrylsäure an primären OH-Gruppen
 - Hemicellulose & hydrophobe Hemicellulose
 - 20-40 wt% Produkt löslich in Reaktivverdünnern
- **Kostenneutrale Projektverlängerung von 6-12 Monaten geplant**



Danke für Ihre Aufmerksamkeit!

Kontakt

Bettina Trojanowski
Wissenschaftliche Mitarbeiterin - Bioökonomie
bettina.karin.trojanowski@iwks.fraunhofer.de
+49 6023 32039 806

