



Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

# Förderschwerpunkt „Bindemittel und Klebstoffe“ (2015-2019)

im

## BMEL-Förderprogramm „Nachwachsende Rohstoffe“

## Projektdokumentation

Für die Projekt- und Ergebnisdarstellung sowie die Beachtung etwaiger Autorenrechte sind ausschließlich die Verfasser zuständig. Daher können mögliche Fragen, Beanstandungen oder Rechtsansprüche u. ä. nur von den Verfassern bearbeitet werden. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dergleichen in dieser Veröffentlichung berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei betrachtet und damit von jedermann benutzt werden dürften. Ebenso wenig ist zu entnehmen, ob Patente oder Gebrauchsmusterschutz vorliegen. Die aufgeführten Bewertungen und Vorschläge geben nicht unbedingt die Meinung der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR) wieder.

# Hintergrund

Die Bundesregierung hat im Einklang mit der nationalen Nachhaltigkeitsstrategie eine Trendwende hin zu innovativen Formen nachhaltigen Wirtschaftens eingeleitet. Mit der „Politstrategie Bioökonomie“ sind geeignete Maßnahmen beschrieben, die u.a. das Ziel haben, eine deutliche und anhaltende Steigerung des Biomasseanteils und der Effizienz des Biomasseeinsatzes bei der Rohstoffversorgung in Deutschland zu erreichen.

Nachhaltigkeit hat in den letzten Jahren einen immer höheren Stellenwert erhalten, der sich in der Rohstoffauswahl, der Produktionstechnologie, der Nutzung und dem Recycling widerspiegelt. Ferner wird zunehmend ein Wandel zu einer am natürlichen Stoffkreislauf orientierten, nachhaltigen biobasierten Wirtschaft angestrebt. Nachwachsende Rohstoffe sind hierbei ein wichtiger Baustein und daher noch stärker in den Fokus der Forschung und Anwendung geraten. Dabei müssen die mengenmäßige Verfügbarkeit und die Preise, die Homogenität der Ausgangsstoffe, eine ausreichende Reaktivität und die Anforderungen an die Performance, die Recyclingfähigkeit sowie die Technologieanpassungen gewährleistet werden.

Ein attraktives Anwendungsfeld mit hoher Wertschöpfung und einem stetig wachsendem Markt sind Klebstoffe und Bindemittel. Die Produktion von Klebstoffen beträgt in Deutschland derzeit ca. 955.000 Tonnen (2018), von denen der überwiegende Teil industriell genutzt wird. Der Produktionswert von Klebstoffen liegt bei rd. 1,9 Mrd. Euro (2018). Obwohl die Produktion von Klebstoffen stetig anstieg, spielen nachwachsende Rohstoffe bisher nur eine untergeordnete Rolle.

Aber der Markt ist in Bewegung geraten. Für alle Anwendungsbereiche werden von den Anwendern biobasierte Klebstoffsysteme nachgefragt. Speziell für die Holzwerkstoffindustrie ist aufgrund der sich ändernden Rohstoffsituation (Nadel- vs. Laubholz) und der geforderten Reduzierung von Emissionen die Entwicklung neuer technisch und wirtschaftlich konkurrenzfähiger, umwelt- und gesundheitlich unbedenklicher Klebstoffe/Bindemittel notwendig.

Mit dem Förderschwerpunkt „Klebstoffe und Bindemittel“ des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) wurde diesem erhöhten Forschungs- und Entwicklungsbedarf Rechnung getragen. Der Förderschwerpunkt aus dem Jahr 2014 bündelte die Kompetenz von akademischer/nicht-akademischer Forschung, Klebstoffherstellern sowie Anwendern und berücksichtigte die gesamte Kette vom Rohstoff über den Klebstoffhersteller bis zum Endnutzer. Im Zeitraum 2015 bis 2019 wurden insgesamt 39 Vorhaben in Form von Einzel- und Verbundprojekten in 17 Konsortien mit einer Gesamtfördersumme von rd. 8,4 Mio. € auf Basis des Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe des BMEL gefördert.

Eine Übersicht der Projekte finden Sie im [Projektverzeichnis](#) der FNR mit dem Suchbegriff **FSP-Klebstoffe**.

Die Projekte wurden auf einem öffentlichen Abschlussworkshop am 18./19. September 2019 in Dresden präsentiert. Hier wurde ein Überblick über die Zielstellungen und Ergebnisse aller im Förderschwerpunkt geförderten Projekte gegeben und es war eine direkte Diskussion mit den Forschern und den Industriepartnern möglich.

# Projektliste

<b>Projektakronym</b>	<b>Projekttitlel</b>	<b>Seite</b>
<b>Aminosilan</b>	Verbundvorhaben: Entwicklung von innovativen Bindemitteln auf Basis von Aminosilan/Aminoplast zur Herstellung von Holzwerkstoffen	4
<b>Bioadhesives</b>	Verbundvorhaben: Entwicklung innovativer Klebstoffsysteme auf Basis von Biopolymeren – optimierte Strukturen zur Verbesserung der Klebeigenschaften	6
<b>BioBond</b>	Verbundvorhaben: Biomimetischer Klebstoff aus ligninhaltigen Pflanzenresten	8
<b>BioDur</b>	Verbundvorhaben: Klebstoffe auf Basis epoxidierter pflanzlicher Öle und hydroxyfunktioneller Polyester aus natürlichen Monomeren	12
<b>BIOHM</b>	Vorhaben: Entwicklung biobasierter nicht reaktiver Hotmelt-Klebstoffe	17
<b>BioPSA</b>	Verbundvorhaben: Haftschmelzklebstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe	19
<b>Borawell</b>	Verbundvorhaben: Boraxfreie Wellpappenherstellung	23
<b>CycloCarb</b>	Vorhaben: Mehrcyclische organische Carbonate als Vernetzer für biobasierte und formaldehydfreie Klebstoffe	24
<b>DextriPlast</b>	Verbundvorhaben: Entwicklung von biogenen Schmelzklebesystemen für medizinische Anwendungen	27
<b>Glykolaldehyd Aminoharze</b>	Vorhaben: Formaldehydfreie Aminoharze auf Basis von Glykolaldehyd für Holzwerkstoffe und Dekorpapiere	31
<b>Glykopack</b>	Verbundvorhaben: Entwicklung biobasierter Hotmelt-Klebstoffe und deren Anwendung in Papier- und Kartonverpackungen	34
<b>HoFuPreg</b>	Verbundvorhaben: Holz furnierprepregs mit anteilig-biobasiertem Bindemittel	36
<b>InnoBond</b>	Vorhaben: Entwicklung materialadaptierter Klebstoffsysteme zur Verwendung in keilgezinkten und flächenverklebten Vollholzwerkstoffen aus unbehandelten und modifizierten einheimischen Laubhölzern	42
<b>LignoGlue</b>	Verbundvorhaben: Synthese von ligninbasierten Polymeren und deren Formulierung zu Klebstoffspezialitäten	44
<b>PURe Glue</b>	Vorhaben: Neue biobasierte Oligomere als Diol- und Polyol-Komponenten in Polyurethan-Klebstoffen	46
<b>PVAc Zucker Klebstoff</b>	Verbundvorhaben: Entwicklung formaldehydfreier Dispersionsklebstoffe auf Basis von Polyvinylacetat und Zuckerderivaten für die Holzwerkstoffherstellung	48
<b>TGProHol</b>	Verbundvorhaben: Transglutaminase-quervernetzte Proteine als Bindemittel für Holzwerkstoffe	50

# Aminosilan

## Entwicklung von innovativen Bindemitteln auf Basis von Aminosilan/Aminoplast zur Herstellung von Holzwerkstoffen

Laufzeit: 01.07.2016 – 30.06.2019

FKZ: 22018814

Ausführende Stelle: Büsgen-Institut der Universität Göttingen

Projektleiter: Prof. Dr. Alireza Kharazipour

Kontakt: [akharaz@gwdg.de](mailto:akharaz@gwdg.de)

Abschlussbericht: <https://www.fnr.de/index.php?id=11150&fkz=22018814>

### Projektbeschreibung

Aktuell werden zur Herstellung von Holzwerkstoffen europaweit zu ca. 96,5 % Kondensationsharze eingesetzt (Pielasch 2014). Hiervon überwiegen Harnstoffformaldehydharze (UF-Harze), die in großen Mengen kostengünstig vorhanden sind und zu Werkstoffen mit guten physikalisch-technologischen Eigenschaften führen. Mit Aminoplastharz gebundene Holzwerkstoffe sind jedoch hydrolyseanfällig und haben daher die Eigenschaft, auch nach ihrer Herstellung in geringen Mengen gesundheitsschädlichen Formaldehyd zu emittieren. Da Formaldehyd als gesundheitsschädlich angesehen wird, ist die Formaldehydabgabe aus Holzwerkstoffen reglementiert. Aktuell dürfen nur Holzwerkstoffe hergestellt bzw. in den Verkehr gebracht werden deren nachträgliche Formaldehydabgabe unterhalb von 0,1 ppm (gemessen nach EN 717-1) liegt. Es ist jedoch abzusehen, dass sich diese Situation verschärft, da nach Arbeiten des Ausschusses für Risikobeurteilung (RAC) der EU-Chemikalienagentur (ECHA) Formaldehyd auf europäischer Ebene von der Kategorie 3 (Substanzen, die krebserregend sein können) in die Kategorie 1B (wahrscheinlich beim Menschen krebserzeugend) hochgestuft wurde (Sauerwein 2013). Dies kann in Zukunft mit weiteren Restriktionen, was die Verwendung von Formaldehyd betrifft, verbunden sein und entsprechend Auswirkungen auf die Herstellung und Verwendung von Holzwerkstoffen haben. Nach Marutzky (2013) werden „Holzwerkstoffe und damit gefertigte Produkte zukünftig nicht mehr allein auf Grund ihres Emissionswertes (EN 717-1) eingestuft, sondern müssen nachweisen, dass sie unter realen Bedingungen den Verbraucher nicht gefährden. Bewertungsmaßstab hierfür ist der Richtwert des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) von 0,1 ppm („save level“).

Insofern besteht Forschungsbedarf zur Verringerung der nachträglichen Formaldehydabgabe aus Holzwerkstoffen. In einem an der Universität Göttingen durchgeführten Forschungsvorhabens (FKZ: 22026105) wurden organofunktionelle Silane zur Herstellung von Holzwerkstoffen mit formaldehydfreien Bindemitteln untersucht. In diesem Projekt stellte sich heraus, dass die Eigenschaften damit hergestellter Holzwerkstoffe sehr positiv sind, und die Platten, da kein Formaldehyd mit dem Bindemittel eingebracht wird, eine sehr geringe Formaldehydemission aufweisen. Bislang spricht gegen die Verwendung von Aminosilanen als Bindemittel vor allem die hohen Kosten und ihr geringer maximaler Feststoffgehalt (ca. 27 %), der einen zusätzlichen Energieeintrag zur Trocknung der beleimten Materialien in der Produktion erforderlich macht und damit die Produktionskosten erhöht. Inzwischen hat die Evonik Industries AG eine neue Generation von Aminosilansystemen entwickelt, die relativ preisgünstiger sind und einen deutlich höheren Feststoffgehalt.

Ergebnisse des oben erwähnten Forschungsvorhabens weisen auf die Möglichkeit hin, die Formaldehydabgabe (EN 717-1, EN 717-3) sowie den Gehalt an freiem Formaldehyd (EN 120) in mit Aminoplastharz gebundenen Holzwerkstoffen auch durch die anteilige Verwendung von geringeren Mengen an organofunktionellen Aminosilanen erheblich zu reduzieren. Freier Formaldehyd wird hierbei durch die im Silan enthaltenen Aminogruppen gebunden. Ergebnisse deuten ferner darauf hin, dass die Aminosilane nicht nur Formaldehyd bindende Wirkung haben sondern auch zur Festigkeit damit hergestellter Platten beitragen. Insofern lässt sich die Dosierung an UF-Harzen bzw. das Molverhältnis Harnstoff zu Formaldehyd der Harze in Holzwerkstoffen verringern, was zu einer weiteren Reduzierung der Formaldehydemission führt.

In diesem Projekt ist geplant, besonders emissionsarme Aminoplastharze mit niedrigem Molverhältnis Formaldehyd zu Harnstoff (F:U) der BASF SE in Kombination mit neuartigen Aminosilanen zur Herstellung von Holzwerkstoffen einzusetzen. Zielsetzung hierbei ist es durch geringe ökonomisch vertretbare Mengen an Aminosilanen UF-Harze in der Weise zu modifizieren, dass sich deutlich höhere Festigkeits- und verbesserte

hydrophobe Eigenschaften sowie eine äußerst geringe Formaldehydemission der damit hergestellten Holzwerkstoffe ermöglicht werden. Die Holzwerkstoffe sollen den Anforderungen der Europäischen Normen (EN 312) hinsichtlich der physikalisch-technologischen Eigenschaften genügen und im Vergleich zu konventionell hergestellten Holzwerkstoffen eine extrem geringe Formaldehydemission erreichen. Hauptaugenmerk wird in dem geplanten Projekt auf die Herstellung von Faserplatten (Mitteldichte Faserplatten (MDF)) und Holzfaserdämmplatten gerichtet, es werden jedoch auch Spanplatten in die Untersuchungen einbezogen.

Für dieses Projekt ist eine intensive Zusammenarbeit mit der Pfeleiderer Holzwerkstoffe GmbH, Neumarkt geplant, die sowohl über Anlagen zur industriellen Herstellung von Spanplatten und MDF als auch zur Produktion von HPL als mögliche Beschichtung für diese Platten verfügen. Im Weiteren soll in diesem Projekt sehr eng mit der Firma BASF SE, Ludwigshafen und mit der Firma Evonik Industries AG kooperiert werden.

## Projektergebnisse

Durch den Einsatz von Aminosilanen sowohl als nachträglich in die UF-Harz-Bindemittelflotte eingebrachtes Additiv als auch in das UF-Harz während des Kochprozesses einpolymerisiert, besteht großes Potential die physikalisch-technologischen Eigenschaften von MDF zu verbessern. Zugleich bleiben die Formaldehydemissionen trotz gesteigerter Festigkeiten und sehr geringen Einsatzmengen von 0,1 % bis 0,5 % bezogen auf trockenes Material in einem äußerst niedrigen Bereich.

Auf dieser Basis war es nötig, weitere Bindemittelformulierungen auf Basis von UF-Harz und Aminosilanen hinsichtlich ihrer Eigenschaften zu untersuchen und für spätere, praktische Anwendungen zu optimieren. Die durch projektbegleitende Rücksprachen und Treffen mit den Projektpartnern Fa. EVONIK (Rheinfelden), Fa. BASF (Ludwigshafen) und Fa. Pfeleiderer (Neumarkt) dazu gewonnenen Erkenntnisse haben zudem einen großen Einfluss auf die Durchführung des weiteren Vorhabens im Hinblick auf die Optimierung der Bindemittelsysteme. Am Standort Ludwigshafen fand im Rahmen des Projekts die Einpolymerisierung der Aminosilane in Aminoplastharze statt. Für die weiteren Untersuchungen wurden weitere Serien hergestellt und geprüft. Weiterhin wurde auch untersucht, ob sich die positiven Tendenzen auch auf andere Holzwerkstoffe wie Spanplatten und leichte Holzfaserdämmstoffe übertragen lassen. Eine Reduzierung des Presszeitfaktors auf 9 s/mm war erfolgreich und für den weiteren Projektverlauf beibehalten, da sich dieser Wert auch aus Sicht der Industrie anbietet, um Vergleichbarkeit zu gewährleisten und die Werkstoffherstellung unter dem Gesichtspunkt der Marktfähigkeit zu betrachten. In der letzten Projektphase sollen ausgewählte Varianten vom Pilot- in den Industriemaßstab übertragen werden, sobald alle relevanten Untersuchungen abgeschlossen sind und sich bestimmte Varianten als tauglich herausgestellt haben.

# Bioadhesives

## Entwicklung innovativer Klebstoffsysteme auf Basis von Biopolymeren – optimierte Strukturen zur Verbesserung der Klebeigenschaften

Laufzeit: 01.07.2015 – 30.06.2018

Teilvorhaben 1: Polysaccharidderivate zur Anwendung in Klebstoffsystemen, FKZ 22027914

Ausführende Stelle: Fraunhofer IAP

Projektleiter: Dr. Jens Buller / Dr. Waltraud Vorwerg

Kontakt: [jens.buller@iap.fraunhofer.de](mailto:jens.buller@iap.fraunhofer.de)

Teilvorhaben 2: Formulierung von Schmelzklebstoffen und reaktiven Klebstoffen auf Basis von Biopolymeren, FKZ 22003915

Ausführende Stelle: Fraunhofer IFAM

Projektleiter: Dr. Jana Kolbe

Kontakt: [jana.kolbe@ifam.fraunhofer.de](mailto:jana.kolbe@ifam.fraunhofer.de)

Abschlussbericht: <https://www.fnr.de/index.php?id=11150&fkz=22027914>

## Projektbeschreibung

Eine Klebstoffherstellung mit biobasierten Hauptkomponenten ist für viele Anwendungsbereiche interessant und erstrebenswert.

So bestand die Aufgabe des Forschungsvorhabens darin, industriell verfügbare Biopolymer-Rohstoffe wie Stärke, Cellulose und angereicherte Xylane durch Anwendung geeigneter enzymatischer und chemischer Methoden zielgerichtet für den Klebstoffsektor zu modifizieren. Als Klebstoffarten wurden wässrige Dispersionsklebstoffe, Schmelzklebstoffe für schnelle Verklebungen und Reaktivklebstoffe zur Erzielung möglichst hoher Klebefestigungen, vorwiegend zur Holzverleimung, ausgewählt. Mit Hilfe dieses sehr breiten Anwendungsfensters sollte innerhalb des Projekts das Potenzial von Stärke- und Cellulosederivaten als Holzklebstoff untersucht werden.

Die Erarbeitung von Struktur-Wirkungsbeziehungen von Derivaten der o. g. Polysaccharide und ihren Formulierungen war im Hinblick für eine nachhaltige Forschung die Basis der Entwicklungsarbeit. Das Klebstoffsystem war dann geeignet, wenn es einen relativ hohen Feststoffgehalt und eine für die jeweilige Anwendung optimale Verarbeitungsviskosität, Anfangsklebkraft und Klebefestigkeit aufwies. Weitere Erfordernisse wie Lagerfähigkeit, Materialrecycling und Umweltverträglichkeit fanden Berücksichtigung.

Eine vielfältige, enge Kooperation der beiden Fraunhofer Institute IAP und IFAM mit Industriepartnern wurde geplant und realisiert, um vorhandene Kenntnisse und Erfahrungen auf dem Biopolymer- und Klebstoffgebiet zu nutzen, die Palette geeigneter Biopolymerderivate zu erweitern, eine Testung von Klebstoffsystemen unter industrienahen Bedingungen durchzuführen und um eine mögliche, direkte Verwertung vorzubereiten.

Um neue Dispersionsklebstoffe zu entwickeln, wurden besonders in der chemischen Derivatisierung Methoden angewendet, die neben gewünschter Klebefestigkeit amphiphile Eigenschaften erzeugen. Dazu wurde eine Kombination von Degradation und Funktionalisierung durch Veresterung/ Veretherung mit Variation des Substituenten und des Substitutionsgrades durchgeführt, um den Einfluss der chemischen Struktur auf das Klebevermögen von Biopolymerderivaten für verschiedene Materialien zu untersuchen. Im Falle der Schmelzklebstoffe war die Erzeugung von Thermoplastizität erforderlich. Auf dem Gebiet der reaktiven Biopolymere ging es vornehmlich um Substituenten, die eine chemische Vernetzung von Biopolymeren erzeugten.

In der Vielzahl von Patenten fehlten weitgehend die Zusammenhänge zwischen Struktur eines Biopolymerderivates und dem Klebevermögen auf verschiedenen Substraten. Im Schwerpunkt der Cellulose-

und Xylanderivate wurden relativ hohe Substitutionsgrade funktioneller Gruppen untersucht, die dem Klebstoffsystem eine höhere Wasserresistenz verliehen.

## Projektergebnisse

Stärkepropionate auf Basis der Rohstoffe Kartoffel und Erbse wurden mit unterschiedlichen Substitutionsgraden und Molmassen nach verschiedenen Syntheserouten hergestellt und auf ihre Klebkraft in der Holzverklebung getestet. Die Abhängigkeiten der Holzverbindungsstärke von der chemischen Struktur und den physikalischen Eigenschaften wurden im ersten Schritt unter Berücksichtigung der folgenden Anwendungskriterien untersucht: Wasserdispergierbarkeit, technische Verarbeitbarkeit hinsichtlich Viskosität und Kohäsion, ausreichende Haftung auf ausgewählten Holzarten. Es zeigte sich, dass verschiedene jeweils gut lösliche Stärkederivate auf Basis der untersuchten Rohstoffe Kartoffel- und Erbsenstärke unabhängig von der Molmasse der Derivate hohe Klebkräfte erzielen und die D1 – Kriterien zur Verklebung von Holz erfüllen können. Bei der Anwendung verschiedener Kombinationen aus oxidativen Abbaumethoden und Veresterung bzw. umgekehrt Veresterung und anschließendem enzymatischem Abbau zeigte sich, dass abweichend von üblichen industriellen Prozessen die enzymatische Behandlung bereits modifizierter Erbsenstärken zu einer höheren Löslichkeit und höheren Klebkräften führen kann. Bei entsprechender Optimierung der Molmasse über die genannten Abbaumethoden war auch eine industrielle Verarbeitbarkeit der Klebstoffe bei hohen Konzentrationen > 30 % gewährt. In einem Anwendungsversuch zur Furnierverklebung wurde schließlich das Potential stärkebasierter Dispersionsklebstoffe zur Holzverklebung belegt. Bei der Auswahl der Rohstoffe und der Derivatisierungsschritte wurde dabei bereits neben ökologischen auch auf wirtschaftliche Kriterien Wert gelegt. Die in der Maßstabsvergrößerung eingesetzten Klebstoffe sind somit potentiell kostengünstiger als derzeit eingesetzte Marktprodukte.

Bei Cellulosederivaten für Dispersionsklebstoffe wurden vielversprechende Experimente durch Derivatisierung von Methylcellulose mit einem Silylierungsmittel durchgeführt. Mit den silylierten Methylcelluloseprodukten wurden neben den D1 Kriterien auch die D2-Kriterien erfüllt.

Auch die Anwendbarkeit von Stärke- und Cellulosederivaten in Schmelzklebstoffen wurde untersucht. Stärkeester mit relativ hohen Substitutionsgraden führten zu Produkten, die nach Additivierung mit geeigneten Weichmachern in ähnlicher Weise wie typische Schmelzklebstoffe verarbeitet werden konnten. Längerkettige Fettsäurestärkeester ließen sich dabei besser verarbeiten als kurzkettige Fettsäurestärkeester. Die Klebkraftwerte der stärkebasierten Produkte waren mit denen kommerzieller Schmelzklebstoffe vergleichbar.

# BioBond

## Biomimetischer Klebstoff aus ligninhaltigen Pflanzenresten

Laufzeit: 01.01.2016 – 31.03.2019

Teilvorhaben 1: FKZ 22030514

Ausführende Stelle: Fachhochschule Aachen, Jülich

Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. Nils Tippkötter

Kontakt: [tippkoetter@fh-aachen.de](mailto:tippkoetter@fh-aachen.de)

Teilvorhaben 2: FKZ 22004615

Ausführende Stelle: Naturwissenschaftliches und Medizinisches Institut an der Universität Tübingen, Reutlingen

Projektleiter: Dipl.-Ing. Sebastian Wagner

Kontakt: [sebastian.wagner@nmi.de](mailto:sebastian.wagner@nmi.de)

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

## Projektbeschreibung

Die weltweite Produktion von Chemikalien basiert auf **fossilen Rohstoffen**. Um der **globalen Erwärmung** und dem **Verbrauch fossiler Brennstoffe** entgegenzuwirken, sind alternative Ressourcen dringend erforderlich. Nachwachsende Rohstoffe wie **Lignin** oder **Chitosan** werden dabei einen wesentlichen Einfluss auf den **Ersatz fossiler Ressourcen** in der chemischen Industrie haben.

Aufgrund von EU-Regularien und Umweltinitiativen wächst der Markt für **nachhaltige und abbaubare Klebstoffe** stetig. Ziel des Verbundprojektes „Biomimetischer Klebstoff aus ligninhaltigen Pflanzenresten“ (**BioBond**) ist die Entwicklung eines Adhäsiv, das auf nachwachsenden Rohstoffen basiert. Die Haftung soll durch das „**Nachahmen**“ der Haftfähigkeit der **Miesmuschel** etabliert werden.

Als polymeres Gerüst soll zum einen **Organosolv-Lignin** dienen, zum anderen Chitosan. Bei beiden Stoffen handelt es sich um Reststoffe. Lignin ist ein Nebenstrom der **Lignocellulose-Bioraffinerie**. Die stoffliche Nutzung von Lignin aus Bioraffinerien ist ein wichtiger Bestandteil für den **Wertschöpfungsprozess** von nachwachsenden pflanzlichen Rohstoffen. Es zählt zu den wenigen erneuerbaren Quellen für phenolische Bestandteile und birgt daher großes Potential als Baustein für neuartige Materialien und Produkte mit einem neutralen **CO<sub>2</sub>-Fußabdruck**. Das biogene Polymer Chitosan kommt ubiquitär in Insekten und Pilzen natürlicherweise vor. Seine reichhaltige Verfügbarkeit macht es zu einem ebenso geeigneten Backbone für ein Catechol-Adhäsiv.

Muscheln besitzen die Fähigkeit **unter Wasser**, an Schiffen oder an metalloxidhaltigen Oberflächen zu haften. Funktionsweisend für die Adhäsion des Muschelklebstoffes ist die Catecholgruppe der Aminosäure **3,4-Dihydroxyphenylalanin (L-DOPA)**. Ziel ist es, durch das Nachahmen der Adhäsionseigenschaften der strukturverwandten Muschel-Aminosäuren, ein biogenes Polymer in ein starkes, **vollständig biobasiertes Adhäsiv** zu verwandeln. Durch Kombination von Lignin oder Chitosan mit einem **Catechol** sollte ein funktionaler Klebstoff **nach dem Vorbild der Muschel** entwickelt werden.

Ziel des **Teilvorhabens I**, das durch die **FH Aachen** (ehemals TU Kaiserslautern) bearbeitet wurde, ist die Etablierung der Bindungsreaktion von Lignin und Chitosan mit Catecholen, um ein bindungsstarkes Adhäsiv herzustellen. Ein besonderer Fokus liegt darauf, ausschließlich Zusatzstoffe einzusetzen, die biogen und **biologisch abbaubar** sind (z. B. Pflanzenextrakte, Enzyme, Aminosäuren). Zum Erreichen des Ziels werden zunächst geeignete Verfahren entwickelt, um Lignin aus Pflanzen zu isolieren. Zudem soll die enzymatische Reaktion zur **Funktionalisierung von Lignin** und die Polymerisation des Adhäsiv vorzugsweise an die Prozessbedingungen eines Organosolv-Aufschlusses angepasst werden. Dies beinhaltet den Einsatz von **ethanolstabilen Laccasen** (Ethanolkonzentrationen ~50 Gew.-%). Weitere Schritte umfassen die Aktivierung von Chitosan zu einem Klebstoff. Die Entwicklungen des Teilvorhabens wurden in einem **Prozessmodell** zusammengefasst, das sowohl eine **ökonomische als auch ökologische Bewertung** des Herstellverfahrens

erlaubt.

Ziel des **Teilvorhabens II**, das durch das **NMI Naturwissenschaftliche und Medizinische Institut an der Universität Tübingen** bearbeitet wird, ist die **Definition der Eigenschaften**, die das zu entwickelnde Klebstoffsystem aufweisen soll. Im Anschluss erfolgt außerdem die Prüfung der Performance und Eignung des entwickelten Klebstoffsystems hinsichtlich der Anwendung im **Bioconcept-Car des Reutlinger Rennsportteams Four Motors GmbH**. Da die gewünschten Eigenschaften für einen Klebstoff stark von den Anforderungen an die Fügestelle abhängen, werden repräsentative Klebung an dem Bioconcept-Car als Zielanwendung definiert. Zur Definition der Eigenschaften für das neu zu entwickelnde Klebstoffsystem wird das für diese Klebung etablierte Klebstoffsystem mit **zahlreichen biogenen wie auch synthetischen Füllstoffen** ausführlich charakterisiert. Dabei werden neben Grundeigenschaften des ausgehärteten Systems auch Applikationseigenschaften, wie die Fließfähigkeit (Viskosität) des Klebstoffs ermittelt. Bei der **Charakterisierung** wird bereits darauf geachtet, dass das im Projekt zu entwickelnde System mit gleichen Methoden abprüfbar ist. So werden bspw. Prüfkörper ausgewählt, die lediglich kleine Klebstoffmengen für die Analyse voraussetzen.

## Projektergebnisse

### Definition der Anforderungsprofile und Charakterisierung des Referenzsystems

Im Rahmen der durchzuführenden Untersuchungen zur Definition der Anforderungsprofile für das zu entwickelnde Klebstoffsystem wurden gemeinsam mit der **Four Motors GmbH**, dessen **Bio Concept Car** als Versuchsträger im Projekt dient, Klebstellen abgestimmt. Anhand dieser Klebstellen und der dort eingesetzten Materialien und verwendeten Klebstoffe wurde der **Epoxidharzklebstoff Greenpoxy 56/SD8822** mit Baumwollflocken (8,5 %) als Referenzsystem verwendet. Insgesamt 56 % der molekularen Struktur der Harzkomponente bestehen aus Materialien von pflanzlicher Herkunft. Die zugesetzten Baumwollflocken (8,5 %) dienen zur Viskositätssteigerung, um die Applikationseigenschaften zu verbessern.

Zur **Charakterisierung** wurden sowohl die mechanischen als auch thermo-mechanischen Eigenschaften untersucht. Ferner erfolgte die Charakterisierung der Referenzklebstoffsysteme nach Alterung. Die Zugversuche mit dem Klebstoff Greenpoxy zeigten einen signifikanten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Klebstoffs durch die Zugabe von Baumwollflocken. Das System verhielt sich spröder, was sich in einer Reduzierung der mittleren Bruchdehnung zeigte. Des Weiteren reduzierte sich die mittlere maximale Zugfestigkeit von 74,2 MPa auf 49,7 MPa. Nach Auslagerung der Proben in der Wasserlagerung zeigte sich ein geringer Abfall der Zugfestigkeitswerte sowie ein Abfall des E-Moduls. Dagegen ist kein signifikanter Einfluss auf die Dehnung bei  $\sigma_{\max}$  zu erkennen. Die rheologische Untersuchung des Referenzsystems ergab eine für polymere typische und für die Applikation von Klebstoffen vorteilhafte Reduzierung der Viskosität mit zunehmender Scherrate. Die Viskosität konnte durch die Zugabe von Baumwollflocken um das ca. 20-fache gesteigert werden (Wert bei  $1 \text{ s}^{-1}$ ).

Im weiteren Projektverlauf wurden neben Baumwollflocken auch andere **biogene Füllstoffe**, wie beispielsweise Lignin, und synthetische Füllstoffe getestet. Bei allen getesteten Füllstoffen konnte eine Erhöhung der Steifigkeit der Klebstoffsysteme um bis zu 30 % gemessen werden. Die maximal ertragbare Zugspannung und Dehnung bei maximaler Zugspannung lag bei den Zellulosefasern auf gleichem Niveau, wie bei den Baumwollflocken. Abschließend betrachtet, konnte festgestellt werden, dass beide Benchmarksysteme, Greenpoxy 56/SD8822 und SA 9822, sehr gute **Beständigkeiten gegenüber Wasserlagerung** und dem Klimawechseltest nach VW PV 1200 aufwiesen. Das Klebstoffsystem Greenpoxy 56/SD 8822 zeigte durch eine längere Lagerung bei 80 °C eine deutliche Nachhärtung, die eine Erhöhung der Klebfestigkeiten im Zugscherversuch um bis zu 100 % bewirkte. Die getesteten Faserzusätze bewirkten im Vergleich zu den Baumwollflocken keine messbare Verschlechterung der Klebfestigkeiten und deren Beständigkeit gegenüber den geprüften Alterungen.

### Konzept zur Funktionalisierung von Lignin

Um ein Adhäsiv zu entwickeln, das aus nachwachsenden Rohstoffen besteht, nachhaltig hergestellt werden kann und biologisch abbaubar ist und dessen Haftkraft die Muschel nachahmt, wurden ein Konzept, bestehend aus drei Bestandteile etabliert: **Lignin oder Chitosan, Laccasen** und **Catechole**. Die funktionelle Gruppe der Muschel (die Aminosäure L-DOPA) wird, katalysiert von Laccasen, auf Lignin, das als Gerüst dient, übertragen.

Die **stoffliche Nutzung von Lignin** aus Bioraffinerien ist ein wichtiger Bestandteil für den Wertschöpfungsprozess von nachwachsenden pflanzlichen Rohstoffen. Daher wurde Organosolv (OS)-Lignin, ein Nebenstrom der Lignocellulose-Bioraffinerie, als Gerüst für das biologische Klebstoffsystem ausgewählt. Zunächst wurden die Extraktion von Lignin mittels OS-Aufschluss (Extraktion mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch) mit und ohne Liquid Hot Water (LHW) Vorbehandlung der Rohstoffe Buchenholz, Kiefernholz, Bambus und Stroh miteinander verglichen. Unter Berücksichtigung der Kompatibilität mit dem katalysierenden

Enzym (Laccasen aus *C. unicolor*), bei Bildung von möglichst wenig Nebenprodukten und in Anbetracht der Anknüpfbarkeit zur Lignocellulose-Bioraffinerie, konnte ein zweistufiges Verfahren, bestehend aus einem LHW-Aufschluss (160°C, 30 Minuten Haltezeit) und einem OS-Aufschluss (160°C, 30 Minuten Haltezeit) als beste Möglichkeit für die Gewinnung von OS-Lignin identifiziert werden. Da die erreichte Konzentration von 12,7 g L<sup>-1</sup> unter dem Aspekt der Wirtschaftlichkeit zu gering ist, wurde alternativ pulverförmiges OS-Lignin in Ethanol (50 Gew.-%) resuspendiert. Hier konnte eine Substratkonzentration von 29,1 ± 2,0 g L<sup>-1</sup> OS-Lignin erreicht werden.

Durch die Extraktion mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch liegt das Lignin nach dem Organosolv-Prozess in einer 50 Gew.-% Ethanollösung gelöst vor. Der Vorteil bei der Verwendung von gelösten Substraten liegt darin, dass sterische Hinderungen und Adsorptionseffekte während der Reaktion vermindert sind. Damit die **Laccase** die Reaktion katalysieren kann, muss sie daher stabil in Anwesenheit von hohen Ethanolkonzentrationen sein. Laccasen aus *C. unicolor* konnten als ethanolstabile Enzyme identifiziert werden und sind daher geeignete Katalysatoren für die direkte Umsetzung von gelöstem OS-Lignin. In hochkonzentrierten Ethanollösungen betrug das Temperaturoptimum 35 °C (bei pH 6,5) und das pH-Optimum pH 5 (bei 30 °C). Bei Lagerung in pH 6,5 (bei 50 Vol.-%, 4 °C) konnte nach 40 Tagen kein signifikanter Verlust der Enzymaktivität verzeichnet werden. Eine Lagerung in pH 4,5 oder bei Raumtemperatur hingegen führte zu einer Reduktion der Enzym-Aktivität. Unter geeigneten Bedingungen kann die Laccase durch Aufreinigung also mehrfach wiederverwendet werden und ist als Einsatz für Langzeitversuche geeignet.

Eine direkte enzymatische **Funktionalisierung von Lignin mit L-DOPA** konnte nicht erreicht werden. L-DOPA bildet stattdessen bevorzugt einen intramolekularen unter Bildung von Melanin. Als alternative Herangehensweise wurde eine **zweistufige Funktionalisierung** etabliert: In einem ersten Schritt wird die Aminosäure L-Lysin unspezifisch an Lignin gebunden, um einen Amin-Anker für die Funktionalisierung mit einem Catechol bereitzustellen. Anschließend werden geeignete Catechol-Donoren, katalysiert durch Laccasen, an die primären Amine des Lignins gehängt. Für die Aminierung von Lignin mit Lysin wurden die Polykondensation und die anionische Polymerisation betrachtet. Der Gehalt an primären Aminen nach der Polykondensation ist zwar deutlich höher (ca. 200 Mol.-%), allerdings wird bei dieser Reaktion Formaldehyd, das aus Gründen des biogenen Ansatzes nicht erwünscht ist, als Co-Substrat verwendet. Die anionische Polymerisation konnte erfolgreich optimiert werden, hin zu einem Gehalt an primären Aminen von 30 Mol.-%. Wichtigster Parameter ist der pH-Wert; dieser muss für eine gute Polymerisation konstant bei 11 gehalten werden. Da die Verfügbarkeit von primären Aminen theoretisch ausreichend sein sollte, um eine gute Haftkraft auszubilden, wurde der zweite Schritt der Funktionalisierung mit anionisch polymerisiertem Lysin-Lignin durchgeführt. In Modellversuchen mit 3,4-Dihydroxybenzoesäure und Diaminopentan konnte gezeigt werden, dass der wichtigste Einflussfaktor auf die Laccase-katalysierte CN Bindung zwischen einem primären Amin und einem Catechol, der pH-Wert ist. Während die Optima der Parameter Temperatur, Substratkonzentration, Sauerstoffverfügbarkeit und Ethanolgehalt im Allgemeinen mit den Optima der Laccase korrelieren, konnte für den pH-Wert eine deutliche Verschiebung hin ins basische beobachtet werden.

### **Charakterisierung des entwickelten Klebstoffes auf Ligninbasis**

Insgesamt konnte ein Lignin-Catechol Adhäsiv nach dem Vorbild der Muschel entwickelt werden, das frei von biogenen Ursprungs ist und ohne toxische Chemikalien produziert werden kann. In Stirnzugversuchen konnte eine maximale Zugfestigkeit auf Aluminiumzylindern von 0,3 MPa erzielt werden. Mittels SuperPro-Designer wurden die materialbasierten Produktionskosten auf 4,22 Euro pro kg Trockensubstanz geschätzt.

### **Funktionalisierung von Chitosan**

Die Funktionalisierung von Lignin erfordert ein zweistufiges Verfahren, bestehend aus der Aminierung von Lignin und der anschließenden Funktionalisierung der primären Amine mit Catecholen. Chitosan ist ein biogenes Polymer, das natürlicherweise bereits primäre Amine enthält, die als Anker für Catechole dienen können. Daher ist Chitosan hervorragend als Backbone für Catechol-Klebstoffe geeignet. Zur Etablierung der Haftkraft wurden zunächst Modellversuche mit Laccasen und Ligninmodellkomponenten durchgeführt. Anhand von HPLC-MS Messungen konnte gezeigt werden, dass Laccasen die Bildung einer CN-Bindung katalysieren. Eine zu starke Inkubation mit Laccasen bewirkt allerdings die Oxidation des Klebstoffsystems, was zu einem Verlust der Haftkraft führt. Eine alternative zur Laccase-katalysierten Funktionalisierung stellt die autokatalytische Funktionalisierung dar. Die autokatalytische Bildung der CN-Bindung ist pH-Wert abhängig. Mittels AT-IR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die CN-Bindung bei einem pH-Wert von 5 ausgebildet wird. Im stark sauren Milieu (pH 1) findet hingegen keine Reaktion statt. Die korrespondierenden Adhäsionsexperimente konnten die pH-Wert Abhängigkeit bestätigen. Während das Chitosan-Catechol bei pH 1 nur eine Haftkraft von 0,20 ± 0,13 MPa zeigt (Kontrolle Chitosan (pH 5) 0,23 ± 0,13 MPa), konnte bei pH 5, eine Haftkraft von 3,40 ± 0,32 MPa erreicht werden.

### **Charakterisierung von Chitosan-Catechol-Klebstoff**

Zu Beginn der Charakterisierung erfolgte die Definition des Klebspaltes. Hierfür wurden Zylinderproben (Stirnzugversuch) geklebt, die einen Klebspalt von 0,5 mm (Glasperlen) aufwiesen. Ferner wurden Proben

mit einem undefinierten Klebspalt hergestellt. Bedingt durch die starke Gelbildung von Chitosan ist der **Feststoffanteil im Klebstoff** gering. Der dadurch bedingte starke Schrumpf während der Aushärtung durch Verdampfen des Wassers führt dazu, dass ein definierter Klebspalt ein Problem darstellt. Besser geeignet sind undefinierte Klebspalte. So können die Zylinder während des Härtevorgangs zusammengleiten und die entstandenen Hohlräume werden ausgeglichen. Bei der Verwendung von Glasperlen zum Einstellen eines definierten Klebspaltes bleiben nach dem Verdampfen des Wassers Hohlräume bestehen, die die Kohäsionskräfte deutlich herabsetzen. Das überwiegende Versagensbild der Stirnabzugsversuche war adhäsiv. Durch eine Verbesserung der Oberflächenvorbehandlung konnte die Zugfestigkeit signifikant erhöht werden. Proben mit geschliffener Aluminiumoberfläche wiesen eine Zugfestigkeit von  $1,79 \pm 0,36$  MPa auf, wohingegen die Festigkeit von Korund gestrahlten Proben auf  $4,56 \pm 0,54$  MPa erhöht werden konnte. Des Weiteren konnte durch die Zugabe von 2 % Lignin zum entwickelten Chitosan-Klebstoffs ein geeigneter Füllstoff gefunden werden, der die Haftkraft nicht beeinträchtigt, aber den Feststoffgehalt im Klebstoffsystem erhöht.

Da die betrachteten Naturpolymere (Lignin und Chitosan) bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegen ist ein geeignetes Lösemittel für die Ausbildung einer Haftung notwendig. Es handelt sich also um **physikalisch abbundene Nassklebstoffe**, die verschiedene Probleme verursachen: Zum einen können große Flächen von undurchlässigem Material (z.B. Metall) nicht miteinander verklebt werden, da das Lösemittel aus dem Klebstoff herausdiffundieren muss. Zum anderen sind diese Klebstoffe häufig wenig Beständig gegen das Lösemittel selbst. Da unser Chitosan-Catechol-Klebstoff im wässrigen Milieu funktionalisiert und gehärtet wird, ist eine entsprechend geringe Stabilität gegen Wasser gegeben. Unsere Kostenkalkulation hat ergeben, dass die materialbasierten Produktionskosten für das Chitosan-Catechol bei rund 7 Euro pro kg liegen.

### **Demonstratoranwendung**

Zur Beurteilung der erzielten Haftfestigkeit wurde das Chitosan-Klebstoff im mit handelsüblichen Klebstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen verglichen. Während Dextrin und Stärke relativ geringe Haftkräfte aufweisen ( $0,35 \pm 0,17$  MPa und  $0,50 \pm 0,17$  MPa nach 3 Tagen Aushärtung bei 40 °C) zeigt Gummi Arabicum eine Haftkraft von  $2,10 \pm 0,45$  MPa. Unser Chitosan-Klebstoff erreicht eine Haftfestigkeit von  $4,56 \pm 0,54$  MPa, also eine 2,2-mal höhere Haftkraft als Gummi Arabicum, der nächst beste Naturklebstoff. Mit einer maximalen Zugfestigkeit von 4,5 MPa liegt der Chitosanklebstoff noch unterhalb der für die Automobilindustrie langjährig optimierten Epoxide. Aufgrund einer zu geringen Beständigkeit gegenüber Wasser wird eine Anwendung im Innenraum des Autos angestrebt. Flächige Verklebungen wie beispielsweise die Halterung des Feuerlöschers im Rennwagen sind denkbar. Des Weiteren zeigte der Chitosanklebstoff beim Verkleben von Pappe gute Eigenschaften durch das saugfähige Material. Die Verklebung eines mit Textil überzogenen Dachhimmels wäre ebenfalls möglich.

## BioDur

# Klebstoffe auf Basis epoxidierter pflanzlicher Öle und hydroxyfunktioneller Polyester aus natürlichen Monomeren

Laufzeit: 01.09.2015 – 28.02.2018

Teilvorhaben 1: Untersuchungen zur Polymerisation der im TV 2 entwickelten Monomere und Formulierung der Klebstoffe, FKZ 22020514

Ausführende Stelle: Fraunhofer IFAM

Projektleiter: Prof. Dr. Andreas Hartwig

Kontakt: [Andreas.Hartwig@ifam.fraunhofer.de](mailto:Andreas.Hartwig@ifam.fraunhofer.de)

Teilvorhaben 2: Funktionalisierung epoxidierter Pflanzenöle/ester und Synthese telecheler Polyole, FKZ 22004715

Ausführende Stelle: Hobum Oleochemicals

Projektleiter: Dr. Michael Blumenstein

Kontakt: [mblumenstein@hobum.de](mailto:mblumenstein@hobum.de)

Teilvorhaben 3: Entwicklung und Erprobung von biobasierten Klebstoffen sowie Gelen für künstliche Fingernägel, FKZ 22004815

Ausführende Stelle: Wellmann Technologies

Projektleiter: Dr. Stefanie Wellmann

Kontakt: [stefanie@wellmanntech.de](mailto:stefanie@wellmanntech.de)

Teilvorhaben 4: Entwicklung und Erprobung von biobasierten Klebstoffen für Holz und Möbel, FKZ 22004915

Ausführende Stelle: Jowat SE

Projektleiter: Dr. Hartmut Henneken

Kontakt: [hartmut.henneken@jowat.de](mailto:hartmut.henneken@jowat.de)

Abschlussbericht: <https://www.fnr.de/index.php?id=11150&fkz=22020514>

## Projektbeschreibung

Mit Epoxidharzen können hochfeste Klebverbindungen gefertigt werden. Sie stellen Schlüsselkomponenten in allen wichtigen Produkten einer modernen Industriegesellschaft dar. Die Herstellung konventioneller Epoxidharze erfolgt auf petrochemischem Wege unter Verwendung von Bisphenol A. Dieses steht unter dem Verdacht als endokriner Disruptor zu wirken. Daher besteht zusammen mit der Hauptintension, eine ökologischere Alternative für die heutigen Epoxidharze zu entwickeln, eine zusätzliche Motivation darin Epoxidharze ohne Bisphenol A synthetisieren zu können. Das Projekt **BioDur** adressiert überdies auch den Ersatz weiterer synthetischer Strukturklebstoffklassen.

Das Verbundprojekt ‚Klebstoffe auf Basis epoxidierter pflanzlicher Öle und hydroxyfunktioneller Polyester aus natürlichen Monomeren‘ (**BioDur**) wurde im Rahmen des Förderschwerpunktes „Klebstoffe und Bindemittel“ aus dem Energie und Klimafond des BMEL gefördert. Mit dem Ziel der Formulierung von epoxidbasierten Klebstoffen mit einem Eigenschaftsprofil ähnlich dem konventioneller Epoxidharz-, Acrylat- und Polyurethanklebstoffe, die zu mehr als 95 % aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen, wurden mit der Entwicklung von Klebstoffen für (i) künstliche Fingernägel und für (ii) Holz und Möbel zwei prototypische Anwendungen verfolgt.

**BioDur** untergliederte sich in vier Teilvorhaben (TV): TV1 ‚Untersuchungen zur Polymerisation der im TV 2 entwickelten Monomere und Formulierung der Klebstoffe‘ baute auf TV2 die ‚Funktionalisierung epoxidierter Pflanzenöle/ester und Synthese telecheler Polyole‘ auf und diente als Orientierung für die beiden Endanwendungen, die sich der ‚Entwicklung und Erprobung von biobasierten Klebstoffen sowie Gelen für künstliche Fingernägel‘ (TV3) und der ‚Entwicklung und Erprobung von biobasierten Klebstoffen für Holz und Möbel‘ (TV4) widmeten.

Es wurden unterschiedliche Varianten einer kationischen Polymerisation betrachtet. Im Besonderen wurde der Fokus vor dem Hintergrund der in TV3 & TV4 spezifizierten Anwendungen auf eine photochemisch (TV3) und eine thermisch (TV4) induzierte Polymerisation gelegt. In beiden Fällen gelang es **BioDur** Systeme aufzubauen, bestehend aus den aus TV2 herrührenden Komponenten und einem jeweils für die Initiierung geeigneten Initiatorsystem, die die adressierten adhäsiven Eigenschaften zeigten. Obgleich nicht alle in TV4 (Entwicklung und Erprobung von biobasierten Klebstoffen für Holz und Möbel) gestellten Anforderungen durch diese Formulierung erfüllt werden konnten. Im Zuge dessen wurde eine alternative Polymerisation mit Potential für Energieeinsparung durch Reduktion der benötigten Prozessenergie während der Initiierung entwickelt. Es handelt sich dabei um eine photochemisch vorinitiierte Polymerisation, die nachgeschaltet bei deutlich moderateren Temperaturen thermisch gehärtet wird. Die durchgeführten Versuche indizieren, dass eine durch diese Vorgehensweise erzielte Vernetzung sich von rein photochemisch oder rein thermisch initiierten Netzwerken unterscheidet. Eine zweistufige Initiierung hätte die Neugestaltung des bereits durch vorhandene Infrastruktur in der Möbelindustrie vorgegebenen Prozesses nach sich gezogen und wurde daher nicht weiter verfolgt. Dennoch handelt es sich um eine attraktive Alternative mit Blick auf die Prozessoptimierung für Produktneuentwicklungen, die durch die gesteigerte Energieeffizienz eine wirtschaftlichere Produktion gewährleistet.

Im Zusammenhang mit der Formulierungsentwicklung, gelang es ein **BioDur** System vorzubereiten, dessen Entwicklung innerhalb des TV3 (‚Entwicklung und Erprobung von biobasierten Klebstoffen sowie Gelen für künstliche Fingernägel‘) zu einem vielversprechenden Prototyp führte.

Die Verwendung von Monomeren, deren Bausteine auf nachwachsende Rohstoffe zurückzuführen sind, adressiert den Aspekt der Sicherung der Rohstoffversorgung. Die Optimierung der Rohstoffversorgung wird durch den Einsatz heimischer oder gut verfügbarer epoxidierter ungesättigter Pflanzenöle, sowie im Falle der eingesetzten Telechele durch oligomere Polyester auf Basis nachwachsender Rohstoffe sichergestellt.

Durch die Etablierung einer völlig neuen Klasse nachwachsender Rohstoffe (oligomere Polyester) und deren Einsatz zusammen mit einer schon verfügbaren Rohstoffklasse (epoxidierte Pflanzenöle) ergeben sich besondere Chancen aber auch Risiken. Eines der Risiken ist der noch hohe Grundlagencharakter.

## Projektergebnisse

**BioDur** bietet die Chance neuartige Klebstoffe mit einer bisher nicht möglichen Kombination aus technischer Performance und ökologischer / physiologischer Verträglichkeit zu generieren und zu etablieren. Dies zeigten die Ergebnisse des prototypischen Anwendungsfalls ‚künstliche Fingernägel‘, die eine große Akzeptanz für das ausformulierte Produkt nahelegen. Potenzielle andere Anwendungen konnten ebenfalls aufgrund des Eigenschaftsprofils identifiziert werden.

Ein großer Teil der Arbeiten bestand darin das wissenschaftliche Konzept zu verifizieren und auf die Anwendungsbreite hin zu untersuchen. Dies schloss potenzielle kommerzielle Anwendungen, aber auch Allein aufgrund der Variationsbreite der möglichen Rohstoffe und deren Herstellmethoden mit den daraus folgenden Kombinationsmöglichkeiten resultiert eine unübersehbare Parametervielfalt. Bei den Telechelen gab es zwei geplante Monomere (Milchsäure, 3-Hydroxybuttersäure), deren Eigenschaften von der Synthesemethode abhängig sind. Die Molmassen und Zahl funktioneller Gruppen sind variabel und durch Endgruppenfunktionalisierung besteht die Möglichkeit das Telechel individuell anzupassen. Hierzu wurde innerhalb von **BioDur** das Grundkonzept verifiziert, obgleich eines der beiden Monomere (3-Hydroxybuttersäure) aus Gründen der Wirtschaftlichkeit und experimentellen Umsetzbarkeit nicht weiter verfolgt wurde. Weiterhin lag der Fokus auf verschiedenen epoxidierten Ölen, zahlreichen verfügbaren Initiatoren und Nukleierungsmitteln, um Kenntnisse über die Wechselwirkung mit den neuartigen Rohstoffen zu generieren. Aufgrund der immensen Vielfalt bestand die Hauptaufgabe dieses Vorhabens eine Grundlagenbasis zu schaffen.

Es wurden bekannte nachwachsende Rohstoffe in neuartigen Formulierungen eingesetzt. Im Besonderen wurden oligomere Polyester auf Basis nachwachsender Rohstoffe‘ als eine neue Rohstoffklasse erschlossen (TV1). Hierin wurde innerhalb des Projektes die Ökobilanz kontinuierlich kritisch mit Blick auf den eingesetzten Startalkohol (wie 1,3-Propandiol versus 1,2-Propandiol) oder die Notwendigkeiten einzelner Prozessschritte wie Trocknen bewertet und entsprechend angepasst. Diese Kombination kann weit über die prototypisch im Projekt bearbeiteten Beispiele hinaus genutzt werden. Damit konnte das Vorhaben einen wesentlichen Beitrag

für eine signifikant verstärkte Nutzung nachwachsender Rohstoffe im Bereich der Klebstoffe leisten.

Das **BioDur** System wird in einer kationischen Polymerisation, je nach Anwendungsfall photochemisch oder in Kombination mit einem thermischen Impuls gehärtet. Dafür wurde eine Initiatorauswahl evaluiert. Es erfolgte eine breite Charakterisierung unterschiedlicher **BioDur** Polymere. Darauf basierend konnten Korrelationen hinsichtlich der chemischen und mechanischen Eigenschaften gezogen und Spezifikationsgrenzen, sowie eine Musterrezeptur (30 wt % oligomere Milchsäure einer mittleren Molmasse von 1000 Da in epoxidiertem Öl mit möglichst hohem Oxirangehalt) formuliert werden.

Im Anwendungsbereich Holz und Möbel wurden die PLLA-Muster (PLLA: telechele Polymilchsäure) und epoxidierten Pflanzenöle untersucht. Es zeigte sich, dass die zur Verfügung gestellten Rohstoffe aufgrund ihrer Eigenschaften, bspw. Kombinationsmöglichkeit mit gängigen Rohstoffen oder ihrer thermischen Stabilität, sowie der erzielten Produktperformance nur bedingt einsetzbar sind. Für die zweite untersuchte Anwendung konnte erfolgreich ein prototypischer Klebstoff für künstliche Fingernägel erarbeitet werden.

#### TV 1

Es wurden PLLA Telechele unterschiedlicher Molmassen (ca. 400 - 7000 g/mol) und PHB-Telechele synthetisiert. Weiterhin wurden neben den linearen auch verzweigte Telechele dargestellt: PLLA basiertes Triol mit Glycerin, sowie PLLA mit Rizinusöl oder Erytritolen (Meso- und Penta-) als Startalkohol. Zur Charakterisierung wurden verschiedene Methoden eingesetzt und Eigenschaften bestimmt (MS, Spektroskopie, Kristallinität, OH-Zahl etc.). Die Bedingungen unter denen sich ein noch liquides Telechel ergibt und welchen Einfluss der Restlactidgehalt auf die Polymerisation (AP4) hat wurden bestimmt. Eine Vorschrift für einen ersten Upscale wurde erarbeitet, erfolgreich umgesetzt und optimiert.

Infolge der zu Tage getretenen thermischen Instabilitäten einiger PLLAs wurden Untersuchungen angestellt und Maßnahmen zur Stabilisierung getestet. Schließlich konnten Zusammenhänge zwischen thermischer Labilität und der Funktionalität und Länge der PLLA festgestellt werden und durch eine Optimierung der Telechelsynthese eine Stabilisierung erzielt werden.

Im Zuge der adressierten optimalen Ökobilanz und der Vermarktung wurde innerhalb des Konsortiums die Wahl des Startalkohols diskutiert. Das bis dato eingesetzte 1,3-Propandiol kann auf fermentativem Weg aus biogenem Glycerin gewonnen werden. Der vergleichsweise hohe Preis dieses Rohstoffes beschränkt den Einsatz auf Spezialanwendungen. Dies wurde mit einem Wechsel zu 1,2-Propandiol (Propylenglykol) evaluiert. Dieses kann großindustriell ebenfalls auf der Basis von biogenem Glycerin oder Sorbit hergestellt werden. Es besitzt gegenüber seinem petrochemisch gewonnenen Pendant deutlich weniger als ein Viertel dessen Treibhauspotentials und kann zu wettbewerbsfähigen Preisen erworben werden. Neben den beiden Diolen wurde des weiteren Glycerin und Rizinusöl als biogene Startalkohole eingesetzt, um verzweigte PLLA zu erhalten (Abb. 01).

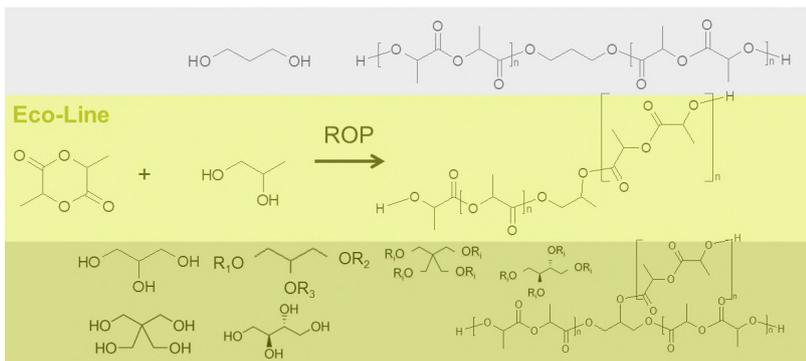


Abb. 01 Veresterungen mittels Ringöffnungspolymerisation (ROP) zur Synthese linearer und verzweigter oligomerer Milchsäure (PLLA); links Lactid und verwendete Startalkohole; nicht gezeigt das Reaktionsprodukt der Umsetzung mit dem Initiator Rizinusöl, Eco-Line bezeichnet die als ökologischer und ökonomischer bewerteten PLLA mit 1,2-Propylenglykol als Startalkohol.

L-Lactid	Alkohole	Telechele
	1,3-Propandiol	> 10 PLLA (Optimierung der Synthese)
	1,2-Propandiol (eco)	Eco-Line; M = 400 < x < 7000 g/mol
	Glycerol, Ricinolein	Trifunktional
	Penta & Meso-Erythritol	Tetraunktional

Mit Blick auf die Verarbeitungs-, die Erweichungstemperaturen und Viskositäten der hergestellten Milchsäureoligomere wurde der interessante Bereich für den Einsatz innerhalb des Projektes auf Massen zwischen ca. 400 – 5000 Da eingegrenzt.

Die Darstellung der PHB Telechele gestaltete sich aufwendig und unwirtschaftlich. Mit Blick auf die Verwendung der gewonnenen Telechele für die kationische Polymerisation bestehen überdies Unverträglichkeiten mit den epoxidierten Ölen. Im Zuge der Formulierung des BioDur Systems wurden Verträglichkeitsstudien mit den unterschiedlichen Mustern (Telechele und epoxidierte Pflanzenöle/-ester) durchgeführt und unter Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren kationisch polymerisiert (thermisch und

photochemisch). Eine Auswahl von Systemen wurde charakterisiert (DMA, Zug-Scher, Rollenschälversuch, Gelgehalt und Pendelhärten) um Zusammenhänge der variierten Systemparameter mit den resultierenden Polymereigenschaften ableiten zu können.

Die Polymere waren nicht kristallin (DSC).

Die Hydrolysestabilität wurde für ausgewählte Systeme untersucht: eine gezielte Manipulation seitens der Telechele in Abhängigkeit vom eingebauten Startalkohol ist möglich.

Mit Blick auf die kationische Polymerisation der BioDur Systeme wurden Mischbereiche (Telechel-Öl) und weitere Prozessparameter untersucht. Die Ergebnisse der von mehreren Partnern unter verschiedenen Aspekten durchgeführten Verträglichkeitsstudien wurden abgeglichen und der Bereich interessanter Kombinationen jeweils eingegrenzt. Eine Auswahl unterschiedlicher BioDur Systeme wurde untersucht und Zusammenhänge abgeleitet.

## TV 2

Nachdem eine Auswahl epoxidierter Pflanzenöle/-ester mit guter Verträglichkeit bezüglich des kationischen Initiators getroffen wurde, wurden deren unter UV gehärteten Polymerfilme beurteilt. Es ergab sich keine Verbesserungen hinsichtlich der mitgeführten Referenz (epoxidiertes Pflanzenöl, LV 14084 A), obwohl die Verträglichkeit der modifizierten Pflanzenöle mit einem verzweigten PLLA verbessert werden konnte. Nicht zuletzt wurde ein erfolgreiches Upscaling der geeigneten Öle in den Kilomaßstab vorgenommen.

Die Synthesen telecheler Polyole auf Basis von Milchsäure und Hydroxybuttersäure führten zu der Wahl eines effizienteren Transesterifizierungskatalysators aus insgesamt 23 getesteten Katalysatoren. Dieser Katalysator zeichnet sich dadurch aus, dass er zinnfrei und in geringen Mengen aktiv ist und darüber hinaus eine schnelle und saubere Reaktion katalysiert. Des Weiteren wurden die Synthesebedingungen hinsichtlich verfahrenstechnischer Parameter wie Temperaturverlauf, Katalysatormenge, Zugabe Edukte, Rührgeometrie, etc. und Produktkonstanz (Reproduzierbarkeit) optimiert. Das Kristallisationsverhalten konnte erfolgreich eingestellt werden: mit einem mit 'Ölsäure' modifiziertem Telechel kristallisiert selbiges nicht mehr (kristallisierendes Ausgangstelechel). Schließlich wurde ein technisch optimiertes Verfahren für die Telechelsynthese im Kilomaßstab (Reaktor, Temperaturführung, Rührtechnik, ...) entwickelt und eine Extrapolation der Startparameter für industrielle Prozesse (Kilomaßstab bis hin zu Technikumsmaßstab) durchgeführt.

Im Rahmen der Optimierung der Einzelparameter für das Gesamtsystem wurden die Synthesebedingungen entsprechend der gewünschten Anwendungen variiert. Für einen Anwendungsbereich des Projektpartners Jowat zeigte sich eine Instabilität des Polylactidpolyols. Unter den thermischen Belastungen während der Anwendung zeigten sich Zersetzungserscheinungen. Deshalb wurde die Synthese der Polyoleinheit modifiziert. Das Produkt zeigte in analytischen Tests ein verbessertes Verhalten.

Ausgehend von den Versuchen im Rahmen des Feintunings des Gesamtsystems wurde ein Scale-up in den Bereich über 5 kg Ansatzgröße durchgeführt. Es waren vor allem Änderungen im Handling und der Prozessführung erforderlich; während Edukt- und Katalysatorverhältnis beibehalten werden konnten. Letztlich steht nun eine Herstellvorschrift für den Multikilomaßstab zur Verfügung.

## TV 3

Innerhalb des Rohstoffscreenings wurde ein BioDur System identifiziert, das innerhalb der Entwicklung kennzeichnungsfreier, pflanzenbasierter kosmetischer Klebstoffe und Gele für künstliche Fingernägel optimiert werden konnte. Dieses System zeichnet sich durch eine geringe Wasseraufnahme und eine unerwartet hohe Acetonbeständigkeit aus. Zur Verbesserung des Systems wurde der Zusatz von Acrylaten (R43 frei) geprüft.

Davon ausgehend wurde die Formulierung hinsichtlich des verwendeten zinnfreien Katalysators und im nächsten Schritt unter Verwendung eines antimonfreien Photoinitiators für die kationische Polymerisation untersucht und das System ,Green 150' formuliert.

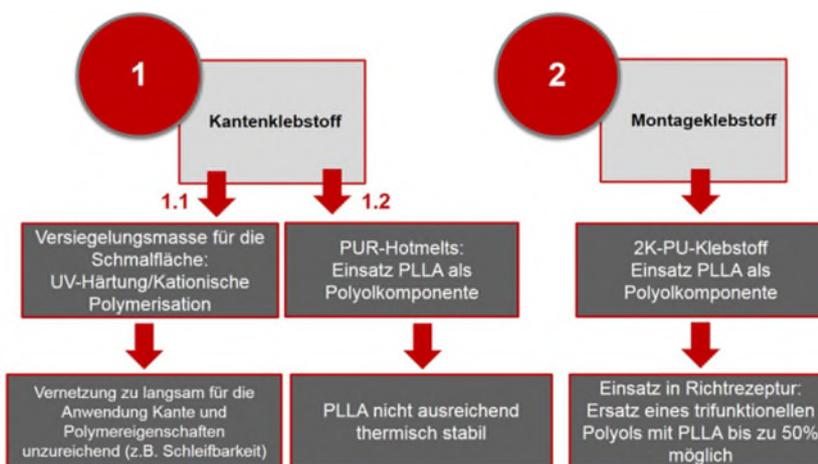
Im Ergebnis lässt sich hierfür ein positives Fazit ziehen: aufgrund seiner in mehrfacher Hinsicht optimierten grünen Zusammensetzung, erfüllt es das Kriterium für kennzeichnungsfreie Materialien. Die Formulierung entwickelt keine störenden Gerüche und ist hautfreundlich. Weiterhin ist die Oberfläche nach der Polymerisation klebfrei, was sich in der Einsparung von Arbeitsschritten übersetzt, da sich das Aufbringen einer „Kralle“ als künstlicher Fingernagel erübrigt. Dies setzt eine entsprechende Modellierung und Haftung auf dem Nagel voraus.

Die Feldversuche mit dem System ,Green 150' verliefen erfolgreich. Die zunächst identifizierten Schwächen konnten behoben werden und es resultierte eine Produktvorstufe, deren Entwicklung zur Marktreife im Nachgang des Projektes weiterverfolgt wird.

In Abb. 02 ist die Unterteilung des Teilvorhabens und das Fazit der Arbeiten dargestellt. Teilbereich 1 widmete sich der Entwicklung eines Klebstoffes für den Bereich der **Kantenklebung bzw. -versiegelung**. Aufgrund der sehr schnellen Vorgänge in der Prozesstechnik der Kantenklebung (bspw. das Ankleben von Kunststoffkanten an die Schmalfläche von Holzwerkstoffen), wurde zunächst festgestellt, dass die kationische Polymerisation als Härtingsmechanismus für diesen Prozess weniger geeignet sein wird. Der Fokus wurde daher auf die Entwicklung einer Versiegelungsmasse für die Schmalfläche von Holzwerkstoffplatten gelegt, wobei auch diese Prozessführung ebenfalls eine schnelle Weiterverarbeitung, z.B. Schleifbarkeit der Oberfläche, verlangt. Die Versiegelungsmasse dient zur Verfestigung der losen Spanplattenmittelschicht an den Kanten und zur Schaffung einer glatten Oberfläche für eine nachfolgende Ummantelung bzw. für eine Lackaufbringung.

Nach Verträglichkeitsuntersuchungen der PLLA-Muster und der epoxidierten Pflanzenöle miteinander sowie mit weiteren Rohstoffen wurden Klebstoffformulierungen hergestellt und auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die Formulierungen leider nicht den Anforderungen einer Versiegelungsmasse nach dem Lastenheft gerecht wurden. Die Härtung mittels kationischer Polymerisation ist nicht schnell genug, um im Verarbeitungsprozess eingesetzt werden zu können. Auch eine Optimierung durch Verwendung verschiedener Photoinitiatoren und weiteren Additiven zeigte keinen ausreichend positiven Effekt auf die Aushärtungsgeschwindigkeit und die Eigenschaften der Klebstofffilme, beispielsweise auf ihre Härte und damit Schleifbarkeit im weiteren Prozess.

Abb. 02 Kurzfassung der Ergebnisse des Teilvorhabens 4.



Um die Entwicklung eines Kantenklebstoffs auf Basis PLLA im Projekt weiter zu verfolgen wurde der Einsatz der Polylactid-Muster als Polyolkomponente in PUR-Hotmelts getestet. Bei den notwendigen hohen Temperaturen von 140-160°C für die Hotmelt-Herstellung und Verarbeitung zeigten die PLLA-Proben jedoch eine unzureichende thermische Stabilität, welche dazu führt, dass sie als Rohstoffe für den Hotmelt-Bereich ohne weitere thermische Stabilisierung nicht geeignet sind.

Um die generelle Einsetzbarkeit der PLLA-Muster in den Bereichen der Klebstoffformulierung zu verifizieren wurden im weiteren Verlauf des Projektes Untersuchungen zur thermischen Stabilität und zur Stabilisierung der Polylactide mittels Modifizierung unternommen.

Im Teilbereich Montageklebstoff wurde der Einsatz der PLLA-Muster ebenfalls als Austausch der Polyolkomponente getestet. Diese 2K-PU-Systeme werden im Gegensatz zu Hotmelts i.d.R. bei Raumtemperatur hergestellt und verarbeitet, es sei denn ein Rohstoff erfordert ein Aufschmelzen vor der Verarbeitung. Um den Einfluss des Austausches bewerten zu können wurde eine Richtrezeptur verwendet. Es zeigte sich, dass in dieser Richtrezeptur die trifunktionelle Polyolkomponente mit einem Gehalt von bis zu 50 w% gegen trifunktionelle PLLA-Muster ausgetauscht werden konnte. Die Klebstoffe auf Basis der Richtrezeptur mit petrochemischen Polyolen bzw. PLLA-Diolen wurden u.a. in Zug-Scher-Versuchen mit Normbuche- und ABS-Prüfkörpern untersucht, wobei die Werte in einem Bereich zwischen ca. 4.0 und 6.2 N/mm<sup>2</sup> lagen.

# BIOHM

## Entwicklung biobasierter nicht reaktiver Hotmelt-Klebstoffe

Laufzeit: 01.06.2015 – 31.12.2018

FKZ: 22026314

Ausführende Stelle: Johann Heinrich von Thünen-Institut

Projektleiter: Dr. Henning Storz

Kontakt: [henning.storz@thuenen.de](mailto:henning.storz@thuenen.de)

Abschlussbericht: <https://www.fnr.de/index.php?id=11150&fkz=22026314>

### Projektbeschreibung

Nicht reaktive Hotmelt-Klebstoffe sind lösemittelfreie Klebstoffe, die in geschmolzener Form auf die zu verbindenden Teile aufgetragen werden und ihre Klebwirkung beim Erstarren entfalten. Aufgrund ihrer Vielseitigkeit werden sie zunehmend, vor allem in der Verpackungs-, Holz- und Möbel- und Bauindustrie eingesetzt. Das Marktvolumen im europäischen Verpackungssektor beträgt zurzeit ca. 160kt/a.

Aufgrund der sehr guten Eigenschaftsprofile und des guten Preis-Leistungsverhältnisses, werden konventionelle Hotmelt-Klebstoffe derzeit praktisch ausschließlich aus petrochemischen Grundkomponenten (Basispolymere, Tackifier, Wachse, Stabilisatoren u.a.) hergestellt. Aufgrund schwindender fossiler Ressourcen und dem sich wandelnden Konsumentenverhalten hin zu einer vermehrten Verwendung von biobasierten Produkten steigt auch die Nachfrage nach biobasierten Hotmelt-Klebstoffen für Papier- und Kartonverpackungen.

In den vergangenen 25 Jahren wurden bereits erste biobasierte Basispolymere für Hotmelt-Klebstoffe entwickelt. Diese konnten sich aufgrund mangelnder Eigenschaften, begrenzter Verfügbarkeit von biobasierten Komponenten und aufgrund hoher Kosten nicht durchsetzen. Daher wurden in diesem Projekt neue biobasierte Basispolymere und Komponenten für nicht reaktive Hotmelt-Klebstoffe hergestellt, geprüft und in der Entwicklung neuartiger biobasierter Hotmelt-Klebstoffformulierungen für Papier- und Kartonverpackungen eingesetzt. Ziel des Projektes war es biobasierte Hotmeltklebstoffe zu entwickeln, die eine Alternative zu konventionellen Hotmelt-Klebstoffen darstellen und sich mit etablierten Prozess- und Verarbeitungstechnologien verarbeiten lassen.

### Projektergebnisse

Im Rahmen des Projektes wurden zunächst biobasierte Homopolyester, Copolyester und Polyesterblends als Komponenten für biobasierte Hotmelt-Klebstoffe hergestellt und klebtechnisch charakterisiert. Dazu wurden bereits kommerziell verfügbare und biobasiert herstellbare Dicarbonsäuren und Diole zu Polyestern umgesetzt und material- und klebtechnisch charakterisiert.

Von den zehn hergestellten Homopolyestern zeigten sich die mit Monomeren ohne Seitengruppen hergestellten, als für die Anwendung als Basispolymer in Hotmelt-Klebstoffen am besten geeignet. Bei Einsatz dieser Komponenten in Klebstoffformulierungen ist es erforderlich die Viskosität bei Applikationstemperatur und die leichte Sprödigkeit der Komponenten durch die weiteren Formulierungskomponenten zu verbessern.

Polyester und Copolyester, die einen nennenswerten Anteil an Monomeren mit Seitengruppen aufweisen zeigten sich, aufgrund relativ hoher Viskositäten, für den Einsatz als Komponenten in nicht reaktiven Hotmelt-Klebstoffen als deutlich weniger geeignet

Unter den klassischen Applikationsbedingungen nicht reaktiver Hotmelt-Klebstoffe zeigen die hergestellten biobasierten Polyester, wie die meisten Polyester, eine starke Alterung. Diese führt zu einer deutlichen Viskositätsabnahme. Zur Stabilisierung der Viskosität unter Applikationsbedingungen (150°C, 48h) wurde eine geeignete Rezeptur konventioneller Stabilisatoren entwickelt und ein stabilisierendes biobasiertes Pflanzenölderivat identifiziert.

Die Optimierung der Rezepturen der für den Einsatz in Hotmelt-Klebstoffen für Papier- und Kartonverklebungen hergestellten Formulierungen zeigte, dass sich die Viskosität und Kohäsion der

Rezepturen nicht mit den im Rahmen des Projektes hergestellten Polyestertypen und verbreitet eingesetzten konventionellen Weichmachern und biobasierten Tackifierharzen für Polyestersysteme verbessern lassen.

Dennoch sind die erzielten Fortschritte und Ergebnisse des Projektes vielversprechend, sodass die Entwicklungsarbeiten mit den optimierten Basispolymeren und Stabilisatoren fortgesetzt werden.

# BioPSA

## Haftschmelzklebstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe

Laufzeit: 01.02.2016 bis 31.01.2018

Teilvorhaben 1: Herstellung und Testung der Klebstoffe, FKZ 22026814

Ausführende Stelle: Jowat SE

Projektleiter: Dr. Hartmut Henneken

Kontakt: [hartmut.henneken@jowat.de](mailto:hartmut.henneken@jowat.de)

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

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

Projektleiter: Udo Dominikat

Kontakt: [Ulrich.Wesselmann@logotape.de](mailto:Ulrich.Wesselmann@logotape.de)

Teilvorhaben 3: Anwendungsuntersuchungen, FKZ 22004115

Ausführende Stelle: Henkel AG & Co. KGaA

Projektleiter: Dr. Eckhard Pürkner

Kontakt: [Benjamin.Brammertz@henkel](mailto:Benjamin.Brammertz@henkel)

Teilvorhaben 4: Rückgratpolymere, FKZ 22004215

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

Projektleiter: Dr. Inna Bretz

Kontakt: [inna.bretz@umsicht.fraunhofer.de](mailto:inna.bretz@umsicht.fraunhofer.de)

Teilvorhaben 5: Formulierung und Optimierung von Klebstoffsystemen, FKZ 22004315

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

Projektleiter: Prof. Dr. Klaus-Uwe Koch

Kontakt: [klaus-uwe.koch@w-hs.de](mailto:klaus-uwe.koch@w-hs.de)

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

## Projektbeschreibung

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

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

Bestandteile des Projektplans.

## Projektergebnisse

### Teilvorhaben 1 (Jowat SE, FKZ: 22026814)

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

Alle erhaltenen PLA-Muster wurden seitens der Jowat SE auf ihre Eignung als Rohstoff in einer Klebstoffformulierung untersucht. Eine Verträglichkeitsprüfung (Transparenzprüfung) aller erhaltenen PLA-Muster zeigte, dass diese Typen nur mit wenigen gängigen Rohstoffen der Klebstoffformulierung verträglich sind. Dabei zeigte sich das Labormuster PEU-Polyol-004 durch seine elastisch-kohäsiven Eigenschaften sehr vielversprechend. Der mit dem Muster PEU-Polyol-004 entwickelte Labelling-Klebstoff „Bio25“ wies zunächst in 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“ konnte somit mit dem Scale-Up-Muster nicht wiedergespiegelt werden. Weitere Versuche mit den Scale-Up-Mustern wurden dann unter Einsatz eines weiteren TPU als Backbone-Unterstützung durchgeführt und zeigten generell interessante klebtechnische Eigenschaften. Jedoch wurde auch hier eine mangelnde thermische Stabilität nachgewiesen und die Klebstoffe sind daher nicht industriereif. Beim Upscaling der Klebstoffformulierungen wurde besonders auf eine temperaturschonende Herstellung geachtet. Das Produkt JuwenoL HM12 zeigt jedoch bei Temperaturbelastung ebenfalls einen starken Abfall der Viskosität und damit eine unzureichende Stabilität.

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

### Teilvorhaben 2 (Logo tape, FKZ 22004015)

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

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

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

Die Anforderungsprofile für Klebebänder aus Basis nachwachsender Rohstoffe unterscheiden sich grundsätzlich nicht von den Anforderungsprofilen konventioneller Klebebänder. Die spezifischen Eigenschaften biobasierter Polymere, wie z. B. die Wasseraufnahmefähigkeit, die Wärmeempfindlichkeit, die

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

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

### **Teilvorhaben 3 (Henkel, FKZ 22004115)**

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

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

### **Teilvorhaben 4 (Fraunhofer UMSICHT, FKZ 22004215)**

Ziel des Teilvorhabens war es, die Herstellung des Rückgratpolymers PLAColl-1 auf Basis von Milchsäure in den industriellen Maßstab zu übertragen. Zusätzlich erfolgten eine Anpassung der Rückgratpolymere auf Basis der Ergebnisse aus dem vorherigen Projekt sowie die Synthese von Rückgratpolymeren auf Basis von Recycling-Produkten (PLA-Produktionsabfälle) als alternativem Herstellungsverfahren. Um klebtechnische Anforderungen besser erfüllen zu können, sollte die Struktur des Rückgratpolymers angepasst werden. Zum Beispiel können durch ein verzweigtes Diol eingebrachte Verzweigungen zu einem besser verarbeitbaren Material mit einer erhöhten Schmelzestifeigkeit führen. Als Bewertungskriterien wurden die Zusammensetzung und die molekularen Parameter des entwickelten Rückgratpolymer PLAColl-1 festgelegt. Die erhaltenen polymeren Materialien sollten durch das modifizierte Polymerrückgrat die klebtechnisch wichtigen elastomeren Eigenschaften sowie die Kohäsion in dem gewünschten Bereich aufweisen. Für die am besten geeigneten Rückgratpolymeren sollte eine Übertragung der Synthese vom Labormaßstab in den technischen Maßstab

erfolgen. Die Herstellungsverfahren sollten hinsichtlich ihrer technischen Realisierbarkeit eingeschätzt werden. Für diese Synthesen im größeren Maßstab (> 2,5 kg) war vorgesehen, dass Fraunhofer UMSICHT die im Labor- und Technikum entwickelten Syntheseparameter an einen industriellen Unterauftragnehmer weitergibt und die Polymere dort fertigen lässt. Die Bearbeitung der Arbeitsschritte des Teilvorhabens sollte durch die polymeranalytische und physikalische Charakterisierung der Ausgangskomponenten und der synthetisierten Produkte unterstützt werden.

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

### **Teilvorhaben 5 (WHS, FKZ 22004315)**

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

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

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

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

# BORAWELL

## Boraxfreie Wellpappenherstellung

Laufzeit: 01.11.2015 bis 30.04.2018

Teilvorhaben 1: Klebstoffanwendung, FKZ 22027314

Ausführende Stelle: Papiertechnische Stiftung (PTS)

Projektleiter: Dr.-Ing. Tiemo Arndt

Kontakt: [Tiemo.Arndt@ptspaper.de](mailto:Tiemo.Arndt@ptspaper.de)

Teilvorhaben 2: Klebstoffformulierung, FKZ 22017315

Ausführende Stelle: Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) – Klebtechnik und Oberflächen

Projektleiter: Dr. Peter Bitomsky

Kontakt: [peter.bitomsky@ifam.fraunhofer.de](mailto:peter.bitomsky@ifam.fraunhofer.de)

Abschlussbericht: <https://www.fnr.de/index.php?id=11150&fkz=22027314>

## Projektbeschreibung

Im Rahmen des Forschungsvorhabens sollte eine neuartige stärkebasierte Wellpappenverklebung durch Substitution umweltbedenklicher boraxhaltiger Stärkeklebstoffsysteme bei gleichzeitigem Erhalt der Klebe- und Verarbeitungseigenschaften entwickelt werden.

Durch Definition und Erprobung alternativer Vernetzungssysteme, sollten innovative boraxfreie Stein-Hall-Klebstoffe unter Berücksichtigung typischer Laufzeiten von Wellpappenmaschinen und wirtschaftlicher Aspekte in die industrielle Praxis überführt werden. Die Eignung der Neuentwicklung wird am Leistungsspektrum etablierter boraxhaltiger Klebstoffsysteme gemessen.

## Projektergebnisse

Das Ziel einer möglichen Alternative für Borax in Wellpappenleimen wurde mit einer bestimmten Formulierung erreicht. Details können an dieser Stelle aus Gründen einer laufenden Patentanmeldung noch nicht genannt werden.

Die erfolgreiche Erprobung des Systems im Rahmen von Technikums- und Betriebsversuchen, lieferte den Nachweis zur Nutzbarkeit der Projektergebnisse für die Praxis. Die Herstellung, Verarbeitung und die Laufeigenschaften waren an den Produktionsanlagen der Projektpartner unauffällig.

Die boraxfreie Verklebung hatte keinen negativen Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften der hergestellten Wellpappen. Darüber hinaus war die erzielte Verklebungsfestigkeit Welle/Decke mindestens gleichwertig mit der boraxhaltigen Referenz.

Die uneingeschränkte Rezyklierbarkeit des Verpackungsmaterials konnte auch beim kompletten Boraxersatz bestätigt werden. Gemessen am Leistungsspektrum boraxhaltiger Leimsysteme, wurden die Erwartungen an das neue Additivsystem mehr als erfüllt.

Für die Serienreife sieht ein Folgeprojekt weitere Versuche in Technikum und Betrieb vor, um die Übertragbarkeit in die Praxis zu gewährleisten.

# CycloCarb

## Mehrcyclische organische Carbonate als Vernetzer für biobasierte und formaldehydfreie Klebstoffe

Laufzeit: 01.02.2016 – 15.09.2019

FKZ: 22027014

Ausführende Stelle: Thünen-Institut für Holzforschung

Projektleiter: Dr. Ralph Lehnen

Kontakt: [ralph.lehnen@thuenen.de](mailto:ralph.lehnen@thuenen.de)

Abschlussbericht: <https://www.fnr.de/index.php?id=11150&fkz=22027014>

### Projektbeschreibung

Auf nationaler und internationaler Ebene gibt es verstärkte Bestrebungen den verschärften Bestimmungen zur Formaldehydemission aus Holzwerkstoffen zu begegnen. Zugleich wird nach wie vor nach höherwertigen stofflichen Verwendungsmöglichkeiten von Lignin und anderen biogenen Rohstoffen gesucht. Vor diesem Hintergrund war es das vorrangige Ziel des Forschungsvorhabens innovative Klebstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen zu entwickeln, deren Vernetzung ohne Zusatz von Formaldehyd oder Formaldehydspendern erfolgt (Abb. 1).

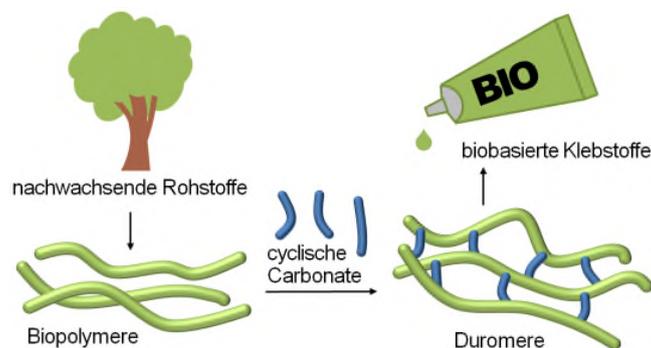


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Vernetzung von Biopolymeren mit cyclischen Carbonaten zur Herstellung von biobasierten und formaldehyd-freien Klebstoffen.

Als neuartige Vernetzer wurden geeignete Verbindungen aus der Substanzklasse der cyclischen organischen Carbonate (COC) identifiziert, da sie mit zahlreichen funktionellen Gruppen kovalente Bindungen eingehen können. COCs sind zwar seit etwa 50 Jahren bekannt, doch obwohl sie hervorragende Eigenschaften als grüne Lösungsmittel für Synthese und Katalyse aufweisen, ist ihr chemisches Potential bislang nicht vollständig erschlossen. Ein großer Vorteil der Carbonate ist ihre geringe Toxizität und Flüchtigkeit. Zudem können bereits einige Vertreter dieser Klasse vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen und Kohlendioxid hergestellt werden.

Da die als Vernetzer geeigneten mehrcyclischen Carbonate nicht kommerziell erhältlich sind, wurden im Rahmen des Vorhabens unterschiedliche Carbonate hergestellt und charakterisiert. Die Reaktivität der Vernetzer gegenüber nachwachsenden Rohstoffen (v.a. Lignin, Kohlenhydrate, Hemicellulosen und Proteinen) wurde getestet. Aufgrund des Reaktionspotentials der neuartigen Vernetzer wurde in Zusammenarbeit mit dem projektbegleitenden Partner Prefere Resins GmbH auch der Ersatz von Formaldehyd in konventionellen Klebstoffen (z.B. Phenolharzen) getestet. Anwendungsorientierte Verklebungsversuche an Furnieren sowie die Herstellung und Prüfung von Holzwerkstoffmustern sollten das Potenzial einer technischen Anwendung der neuartigen Verklebungssysteme zeigen.

Zusammengefasst wurden im Projekt damit die folgenden wesentlichen wissenschaftlichen und technischen Arbeitsziele verfolgt:

1. Entwicklung und Erprobung der Substanzklasse „Mehrfunktionelle cyclische organische Carbonate“ als Vernetzungsmittel für Klebstoffanwendungen
2. Stofflich höherwertige Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen, besonders von Kohlenhydraten und Proteinen in Klebstoff-Systemen
3. Einsatz der neuen Vernetzer als Formaldehydersatz in konventionellen Klebstoffen und Harzen

## Projektergebnisse

### Synthese von mehrcyclischen Carbonaten

Zunächst wurden verschiedene mehrcyclische Carbonate im Labormaßstab hergestellt und mittels FTIR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert, da die entsprechenden Produkte bislang nicht kommerziell erhältlich sind. Bei den verwendeten Ausgangsstoffen handelt es sich um petrochemisch erzeugte Epoxide. Diese wurden basisch katalysiert bei 170 °C unter kontinuierlichem CO<sub>2</sub>-Fluss zu den entsprechenden cyclischen Carbonaten umgesetzt. Um außerdem auch nachwachsende Rohstoffe für die Herstellung von cyclischen Carbonaten zu nutzen, wurde zusätzlich carbonatisiertes Sojabohnenöl hergestellt. Dieses kann in zwei Schritten aus Sojabohnenöl gewonnen werden und bietet mit sechs Carbonat-Funktionen eine hohe Anzahl an potentiellen Verknüpfungspunkten pro Molekül. In Anlehnung an die erfolgreichen Laborsynthesen wurden drei cyclische Carbonate zudem im Liter-Maßstab hergestellt, um ausreichende Mengen für die Herstellung von Holzwerkstoffen und Produktmustern zu erhalten. Das Upscaling der Synthese erfolgte unter Atmosphärendruck in einem Doppelmantel-Glasreaktor. Es konnten jeweils etwa 2 Liter der cyclischen Carbonate mit einer Ausbeute von bis zu 94% erhalten werden.

### Herstellung von Vernetzungsprodukten mit mehrcyclischen Carbonaten

Die ersten Laborversuche zur Herstellung von Vernetzungsprodukten aus cyclischen Carbonaten mit sowohl konventionellen Harzen wie Novolak als auch mit Biopolymeren wie Lignin zeigten, dass sich bicyclisches (BCC) und tricyclisches Carbonat (TCC) sowie carbonatisiertes Sojabohnenöl (CSBO) grundsätzlich als Vernetzer eignen. Dazu wurden sowohl Novolak als auch Lignin jeweils in unterschiedlichen Konzentrationen mit den cyclischen Carbonaten und dem Katalysator DBU (Diazabicycloundecen) vermischt und bei verschiedenen Temperaturen erhitzt. Anschließend Löslichkeitsuntersuchungen der Vernetzungsprodukte ergaben, dass sich 1:1 (w/w) Mischungen aus Carbonat und Novolak sowie aus Carbonat und Lignin bei Temperaturen von mindestens 170 °C innerhalb von einer Stunde zu unlöslichen Vernetzungsprodukten umwandeln. Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen sind entsprechend längere Reaktionszeiten notwendig.

Durch die Vernetzung von Novolaken mit cyclischen Carbonaten wurden homogene, farbig-transparente, glasartige Feststoffe erhalten, die im Gegensatz zu ihren Edukten weder in Ethanol noch in Aceton löslich sind. Außerdem konnten in DMSO unlösliche Vernetzungsprodukte aus Lignin und cyclischen Carbonaten hergestellt werden. Da Lignin und die verwendeten cyclischen Carbonate vollständig in DMSO löslich sind, konnte das Vernetzungsprodukt von den nicht umgesetzten Edukten abgetrennt und gravimetrisch bestimmt werden. Unter den gegebenen Bedingungen konnten Lignin-Carbonat-Copolymerisate mit einer Ausbeute von bis zu 79 % erhalten werden.

Die Untersuchungen zeigten zudem, dass die Reaktivität zwischen dem biobasierten CSBO und Lignin deutlich geringer ist als die Reaktivität zwischen BCC und Lignin. Vermutlich sind die Carbonat-Funktionen von CSBO innerhalb der Fettsäure-Ketten schlechter zugänglich, während die Carbonat-Funktionen von BCC am Kettenende sterisch günstiger liegen. Des Weiteren könnte die Vernetzungsreaktion durch die flexible Etherkette zwischen den Carbonat-Funktionen in der BCC-Struktur begünstigt sein. Eventuell wirkt sich auch die geringe Polarität von CSBO negativ auf die Reaktivität gegenüber Komponenten mit phenolischen Hydroxygruppen aus. Im Vergleich zwischen Novolak und Lignin wurde ersichtlich, dass Novolake gegenüber cyclischen Carbonaten reaktiver sind als Lignin. Möglicherweise ist dies auf die im Vergleich zu Lignin höhere Dichte an Hydroxy-Funktionen und die strukturelle Heterogenität des Lignins zurückzuführen.

### Thermoanalytische und FTIR-spektroskopische Untersuchungen der Vernetzung mit mehrcyclischen Carbonaten

Mittels Differential-Scanning-Calorimetry (DSC) konnte gezeigt werden, dass die Vernetzungsreaktionen von Novolak sowie von Lignin mit den cyclischen Carbonaten unter Zusatz des Katalysators DBU im Temperaturbereich von etwa 150-240 °C erfolgt. Die erhaltenen DSC-Thermogramme zeigen für die Vernetzungsreaktion typische exotherme Signale in dem entsprechenden Temperaturbereich. Dabei wurde auch beobachtet, dass die Vernetzungsreaktion von Mischungen aus Lignin und cyclischen Carbonaten bei etwa 10-30 °C höheren Temperaturen einsetzt als die Reaktion von Novolak mit cyclischen Carbonaten.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Vernetzungstemperatur von der Katalysatormenge (0-10 mol%) abhängt. Je mehr DBU zur Mischung gegeben wurde, desto geringer ist die entsprechende Temperatur und desto höher ist die Intensität der exothermen Signale im Thermogramm.

Die Umsetzung der cyclischen Carbonat-Funktion durch Ringöffnung und CO<sub>2</sub>-Abspaltung während des Vernetzungsvorganges wurde mittels FTIR-Spektroskopie nachgewiesen und in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur verfolgt. Die Intensität des Signals der Carbonylschwingung bei ca. 1800 cm<sup>-1</sup> nimmt mit steigender Reaktionstemperatur in einem Bereich von 150-240 °C ab.

### **Test der Verklebungs- und Verarbeitungseigenschaften**

In Vorversuchen haben Klebstoffprüfungen mit Holzprüfkörpern gezeigt, dass gute Klebewirkungen durch die Vernetzung mit cyclischen Carbonaten erzielt werden konnten. Mit Mischungen aus cyclischen Carbonaten, Novolak (ca. 1:1 w/w) und geringen Mengen an DBU konnten Holzprüfkörper erhalten werden, deren Verklebungen standardisierte Vortests bestanden. Hingegen ergaben Mischungen aus Lignin, cyclischen Carbonaten und DBU unter den erprobten Bedingungen zunächst nur sehr geringe oder keine Klebewirkungen. Vor diesem Hintergrund wurde eine Methode entwickelt, mit der Lignin und cyclische Carbonate zunächst zu reaktiven höhermolekularen Lignin-Präpolymeren umgesetzt werden können. Hierzu wurden unterschiedliche Varianten getestet und gangbare Synthesewege optimiert. Das Präpolymer konnte anschließend unter Zusatz von weiteren Polymeren und Vernetzern als Klebstoff mit guten Verklebungseigenschaften eingesetzt werden.

Die Zugscherfestigkeiten von Furnierverklebungen wurden mittels Automated Bonding Evaluation System (ABES) in Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung und der Pressstemperatur bestimmt. Mischungen aus Novolaken und cyclischen Carbonaten (ca. 1:1 w/w) konnten aufgrund der hohen Viskosität bislang nur unzulänglich verarbeitet werden, so dass die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nicht gegeben war. Mit Mischungen aus Lignin-Präpolymer, unmodifiziertem Lignin und cyclischem Carbonat konnten Zugscherfestigkeiten von bis zu 4 N/mm<sup>2</sup> erreicht werden. Auch unter Zusatz von Sojaproteinisolat und Kichererbsenmehl wurden ausgezeichnete Leimfugen erhalten. Allerdings wurden die Festigkeiten unter den gegebenen Bedingungen nicht verbessert. Um die Einsetzbarkeit der entwickelten Rezepturen zu verifizieren werden zum Projektabschluss noch normgerechte Furnierverklebungen durchgeführt und getestet.

### **Zusammenfassung und Ausblick**

Die im Projekt entwickelten Rezepturen und Ansätze haben gezeigt, dass mehr- und polycyclische Carbonate zur Vernetzung von klassischen, petrochemisch basierten Klebstoffen geeignet sind. Darüber hinaus konnte mit der Entwicklung von Lignin-Carbonat-Präpolymeren ein wichtiger Schritt zu neuen biobasierten und formaldehydfreien Klebstoff-Systemen erfolgen. In Zusammenarbeit mit dem projektbegleitenden Partner Prefere Resins GmbH wurde eine Erfindungsmeldung sowie eine Patentanmeldung zur Verwendung von mehrcyclischen Carbonaten als Vernetzer eingereicht. Eine Publikation sowie eine Präsentation auf dem International Symposium on Wood, Fiber and Pulping Chemistry (ISWFPC 2019) wird im September 2019 folgen.

Die entwickelten Produkte sind für die Verklebung von Holz und Holzwerkstoffen geeignet. Auf dem Weg zur Anwendung der neuen Klebstoffe im Bereich der Holzindustrie und in anderen Branchenbereichen sind allerdings weitere Entwicklungsmaßnahmen notwendig, ohne die eine wirtschaftliche Verwertung nicht erreicht werden kann. Das hierzu bestehende Interesse bedeutet jedoch, dass unter Einbeziehung weiterer Konsortialpartner zukünftig Fragen zur Reaktionsführung, Applikationstechnik sowie zur Wirtschaftlichkeit geklärt werden müssten.

# DextriPlast

## Entwicklung von biogenen Schmelzklebesystemen für medizinische Anwendungen

Laufzeit: 01.07.2016 – 31.12.2019

Teilvorhaben 1: Stärkesynthese, FKZ 22027414  
Ausführende Stelle: Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Projektleiterin: Prof. Thomas Heinze  
Kontakt: [thomas.heinze@uni-jena.de](mailto:thomas.heinze@uni-jena.de)

Teilvorhaben 2: Klebstoffherstellung, FKZ 22005415  
Ausführende Stelle: Jowat SE  
Projektleiter: Dr. Hartmut Henneken  
Kontakt: [hartmut.henneken@jowat.de](mailto:hartmut.henneken@jowat.de)

Teilvorhaben 3: Anwendungsuntersuchungen, FKZ 22022515  
Ausführende Stelle: Emerell GmbH  
Projektleiter: Dirk Clasen  
Kontakt: [dirk.clasen@emerell.com](mailto:dirk.clasen@emerell.com)

Abschlussbericht: <https://www.fnr.de/index.php?id=11150&fkz=22027414>

## Projektbeschreibung

Das Projekt beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von schmelzbaren und biokompatiblen Polysaccharidderivaten, mit deren Additivierung und Formulierung zu vollwertigen Klebstoffen und mit der thermischen Prozessierung zu einem geeigneten Klebstoffsystem. Diese werden an Tierkadavern sowie an lebenden Tieren auf Eignung und Verträglichkeit getestet. Ziel ist die Herstellung eines voll funktionstüchtigen Pflastersystems für die veterinärmedizinische Anwendung bei schwierig zu verschließenden Wunden im Bereich von Großtieren.

## Projektergebnisse

### Teilvorhaben 1

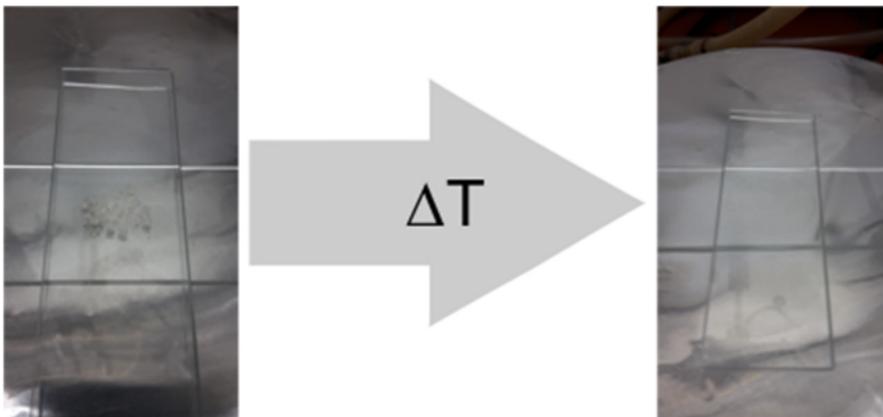
Im Rahmen des Teilvorhaben 1 konnten klar schmelzbare Stärkefettsäureester über verschiedene Synthesemethoden gewonnen werden. Zunächst wurden diese aus Stärke und dem entsprechenden Fettsäurechlorid in geschmolzenem Imidazol, welches als Lösungsmittel, Base und Katalysator dient, gewonnen. Die Verwendung des Säurechlorides sollte jedoch aus Kostengründen und wegen der Bildung korrosiven Chlorwasserstoffes während der Reaktion vermieden werden. Im Laufe des Projektes konnte auch die Umesterung von Vinylcarboxylaten mit Stärke realisiert werden. Dabei wurden einerseits geschmolzenes Imidazol und andererseits Dimethylsulfoxid (DMSO) als Lösungsmittel verwendet. Im Falle von DMSO wurde hier noch  $K_2CO_3$  in katalytischen Mengen benötigt. Auch konnten Stärkefettsäureester durch *in situ*-Aktivierung der Fettsäure (z. B. mit *p*-Toluolsulfonylchlorid, *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid, 1,1'-Carbonyldiimidazol oder Oxalylchlorid/*N,N*-Dimethylformamid) erhalten werden. Weiterhin waren Mischester der Stärke über eine Synthese mit Fettsäure und einem symmetrischen Carbonsäureanhydrid in geschmolzenem Imidazol zugänglich.



**Abbildung 1:** Stärkelaurat, gewonnen aus Stärke und Lauroylchlorid in geschmolzenem Imidazol

Die erhaltenen Stärkeester wurden per Elementaranalyse, FTIR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert, um auf Struktur-Eigenschafts-Beziehungen schließen zu können. Weiterhin wurden die Schmelzpunkte bzw. -bereiche überprüft, da diese für die anschließende thermische Prozessierung essentiell sind.

Für alle erhaltenen Stärkeester wurde festgestellt, dass der Schmelzbereich durch einen höheren Substitutionsgrad (DS) zu niedrigeren Temperaturen verschoben werden kann. Weiterhin ist dieser Einfluss auf die Schmelztemperatur bei Fettsäuren (z. B. Laurinsäure) größer als bei kurzen Carbonsäuren (z. B. Propionsäure). Langkettige Substituenten begünstigen auch die elastischen Eigenschaften der erhaltenen Stärkeester, wohingegen die Stärkeester kurzkettiger Carbonsäuren sehr spröde erscheinen. Die Verwendung von Mischestern ermöglicht eine Kombination der Eigenschaften.



**Abbildung 2:** Stärkelaurat zwischen zwei Objektträgern vor und nach thermischer Behandlung

## Teilvorhaben 2

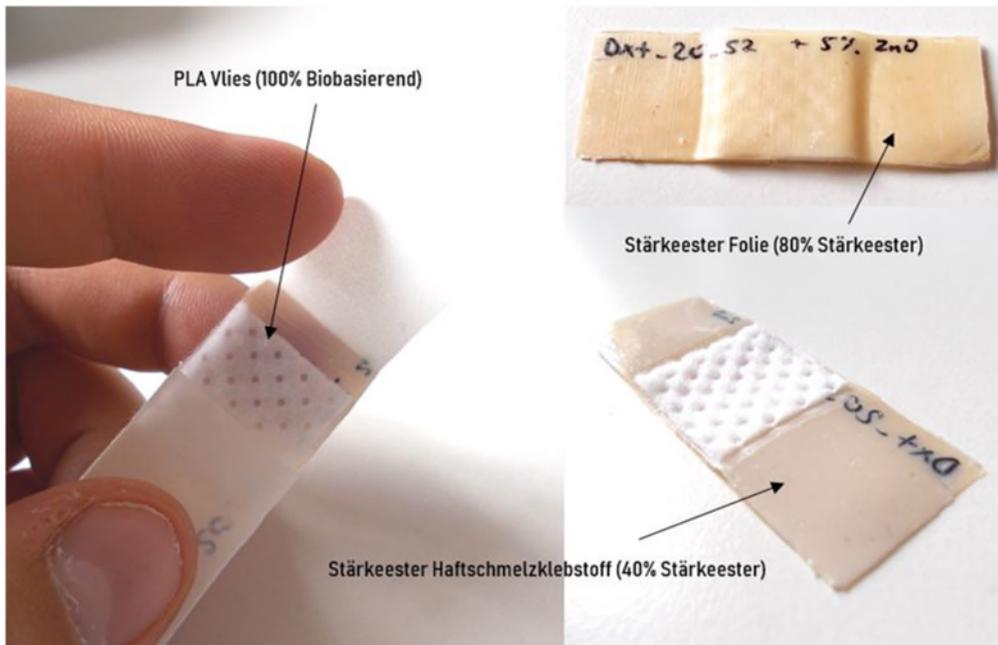
In der ersten Projektphase ist es gelungen auf Basis der Stärkeester eine neue Basisrezeptur zu erstellen. Untersuchungen der Verträglichkeit der Stärkeester mit anderen gängigen Rohstoffen zeigt eine gute Affinität zu polaren und unpolaren Rohstoffen aus der Industrie, was die Formulierbarkeit deutlich vereinfacht hat. Mit der Basisrezeptur wurden alle weiteren Muster auf Kohäsion, Elastizität und Klebrigkeit bewertet. Da am Anfang Rohstoffe ohne medizinische Zulassung zum Einsatz kamen, wurde der Transfer zu Rohstoffen mit medizinischer Zulassung erfolgreich durchgeführt. Die klebtechnischen Eigenschaften der Stärkeesterbasierten Haftschmelzklebstoffe wurden mittels Loop-Tack, Schälfestigkeit, wie auch SAFT-Test überprüft und mit den Eigenschaften eines Referenz-Wundpflaster verglichen. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den klebtechnischen Eigenschaften der Referenz. Im Rahmen der Applikationsversuche wurde neben einem dreilagigen Wundpflasterverbunds auch eine neue Applikationsvariante des Wundpflasterverbundes mitverfolgt.

Das Stabilisieren der Formulierung ist gerade bei der Verwendung von Biopolymeren eine der wichtigen Voraussetzungen um das Produkt produzieren und später auch verarbeiten zu können. Diesbezüglich wurde eine ausführliche Stabilitätsprüfung wie auch Optimierung mit dem Fokus auf Viskositäts-, Massen-, und Farbstabilität vorgenommen. Es ist gelungen eine signifikante Verbesserung der Stabilität der Formulierung zu erzielen.

Im Rahmen der Beschichtungsversuche wurde die Stärkeester-Folie mittels Compoundierung optimiert und auch auf ihre Wasserdampfdurchlässigkeit hin getestet. Die Folien wurden aufgrund der Kompatibilität

zwischen Folie und Klebstoff ausgewählt.

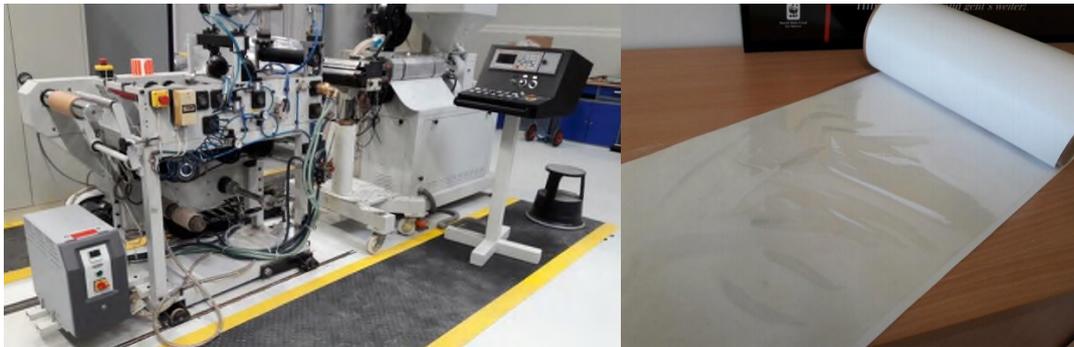
Ein Labor-Prototyp des Wundschnellverbandes wurde in Analogie zur Referenz hergestellt.



**Abbildung 3:** Stärkebasiertes Klebstoffsystem (Pflasterform)

### Teilvorhaben 3

Im Rahmen des Teilvorhabens 3 gab es die Zielsetzung, eine dünne, stabile Folie (siehe Foto 2) auf Basis des Stärkeesters auf einer Technikumsextrusionsanlage (siehe **Abbildung 4**) herzustellen, die später als Pflasterfolie für den PSA und dem Vlies dient und eine Atmungsaktivität aufweisen soll. Hierbei konnte schon mit den ersten Mustern aus dem Stärkeester eine ca. 80 µm dicke Folie hergestellt werden, die kurz darauf bei Jowat in Kombination mit dem PSA getestet wurde.



**Abbildung 4:** Technikumsextrusionsanlage und damit hergestellte Stärkelauratfolie

Es zeigte sich jedoch, dass diese Folie noch recht spröde war und trotz Modifikation des Stärkeesters leider keine ausreichende Flexibilität aufwies. Außerdem zeigte sich, dass die Folie den Weichmacher des PSA aufnahm, was an sich die Flexibilität verbesserte. Dies führte allerdings dazu, dass der PSA weniger klebrig wurde, so dass man nach einer Verbesserung durch die Zugabe von einem anderen Polymer suchte. Dieses Polymer sollte am besten auch aus biobasierten Rohstoffen aufgebaut sein. Man hat hier an niedrigschmelzende Co-Polyester sowie an biobasierte thermoplastische Polyurethane gedacht. Die Versuche waren positiv in Bezug auf die Flexibilisierung. Einzig die Beständigkeit gegen den Weichmacher war hier noch ein Problem, welches man durch modifizierte Stärkepolymere erreichen will und die Atmungsaktivität soll durch eine Lasermikroperforation erreicht werden, welche beide derzeit noch ausstehen.

### Teilvorhaben 4

Im Teilvorhaben 4 sollen zunächst Zytotoxizitätstest der entwickelten Klebstoffe im Labor mit einer erprobten humanen epithelialen Zelllinie durchgeführt werden.

Weiterhin sollen, nach Beantragung eines Tierversuchs und verschiedenen Kadaversuchen, die entwickelten Wundverbundmaterialien am Tier, bevorzugt Pferd, getestet werden. Im Tierexperiment soll die Fixierung der Wundauflagen simuliert werden, sowie deren biologischen Verträglichkeit durch klinische und histologische Untersuchungen nachgewiesen werden. Ziel ist es außerdem unterschiedliche Wundverschluss-Prototypen auf ihre praktische Eignung zu untersuchen.

In den ersten Klebeversuchen wurden fünf Klebstoff-Folien-Kombinationen (Abbildung 5) gegenüber dem kommerziell erhältlichen Pflaster „Hypafix“ getestet (Tabelle 1), wobei die fünf entwickelten Klebstoffe in der Klebkraft dem „Hypafix“ noch unterlegen waren, sodass eine Weiterentwicklung durch den Projektpartner Jowat SE notwendig war. Weiterhin hat sich erwiesen, dass eine Klebstoffdicke von 60 µm nicht ausreichend ist, sodass sich auf eine Klebstoffdicke von 500 µm festgelegt wurde.

Zusätzlich wurde im Laufe des Projektes die Entwicklung einer flexiblen Klebstoffaufbringung und flexibler Wundaufgabe geplant und diskutiert (Abbildung 6).

**Tabelle 1:** Vergleich der Klebstoffsysteme mit dem kommerziellen "Hypafix" auf rasierter Pferdehaut

## Rasiert

Außentemperatur: 15°C

Hauttemperatur: 28,6°C

500µm	Klebkraft	Anbringen	Ablösen	Rückstände	Bemerkung
DXT 02 BM S2	+	++	++	Keine	
DXT 12 S2	+	++	++	Keine	
DXT 13 S2	+	++	++	Keine	
DXT 15 S2	+	++	++	Keine	
DXT 20 S2	++	++	+/-	50%	Ließ sich rückstandslos entfernen
Hypafix	+++	+	++	keine	



**Abbildung 5 & 6:** Klebstoffsystem aufgebracht auf rasierter Pferdehaut (links), rechts: alternatives Wundverschlussystem aus Stärkeesterfolie mit der Möglichkeit zur Erzeugung eines Unterdruckes

Momentan werden die Zytotoxizitätstests im Zelllabor durchgeführt und der Tierversuchsantrag wird gemeinsam mit den Projektpartnern erstellt.

# Glykolaldehyd-Aminoharze

## Formaldehydfreie Aminoharze auf Basis von Glykolaldehyd für Holzwerkstoffe und Dekorpapiere

Laufzeit: 01.09.2015 – 31.08.2018

FKZ: 22021114

Ausführende Stelle: Fraunhofer-Institut für Holzforschung, WKI

Projektleiter: Dr. Frauke Bunzel

Kontakt: [frauke.bunzel@wki.fraunhofer.de](mailto:frauke.bunzel@wki.fraunhofer.de)

Abschlussbericht: <https://www.fnr.de/index.php?id=11150&fkz=22021114>

### Projektbeschreibung

Die Veröffentlichung der Einstufung von Formaldehyd als Mutagen der Kategorie 2 nach CLP-Verordnung (Stoff kann vererbare Schäden verursachen) und Karzinogen der Klasse 1B (Stoff ist wahrscheinlich beim Menschen krebserzeugend) im Europäischen Amtsblatt bedeutet, dass ab dem 1. April 2015 Formaldehyd dementsprechend gekennzeichnet sein muss. Für die deutsche Klebstoff- und Holzwerkstoffindustrie werden sich mit der Neueinstufung von Formaldehyd vermutlich Auswirkungen in naher Zukunft ergeben auf

- den Arbeitsschutz (Technische Regel für Gefahrstoffe [TRGS] 201 „Einstufung und Kennzeichnung bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen“), möglicherweise werden niedrigere Arbeitsplatzgrenzwerte verbindlich,
- den Verbraucherschutz durch das Inverkehrbringen von Klebstoffen und Holzwerkstoffen (TRGS 200 „Kennzeichnung von Stoffen, Zubereitungen und Erzeugnissen“),
- die Grenzwerte für karzinogene Substanzen hinsichtlich TA Luft (2002) (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft) bei Produktionsanlagen,
- die Grenzwerte bezüglich E1-Klassifizierung der Holzwerkstoffe,
- das AgBB Bewertungsschema (2012): Beachtung der kanzerogenen Stoffe (Formaldehyd ist ein VVOC [very volatile organic compound], welche im AgBB-Schema zurzeit noch nicht bewertet werden),
- das Recycling formaldehydhaltiger Holzwerkstoffe (Altholzverordnung)

In Deutschland werden für die Herstellung von Holzwerkstoffen jährlich ca. 0,75 Mio. t Klebstoffe eingesetzt. Etwa 96 % der Klebstoffe sind formaldehydhaltige Aminoharze (auch als Aminoplastharze bezeichnet, z.B. Harnstoff- und Melamin-Formaldehyd-Harze). Eine Reduzierung des Formaldehydgehalts in Klebstoffen für Holzwerkstoffe bzw. in Imprägnierharzen in Dekorpapieren für die Beschichtung scheint aus gegenwärtiger Sicht nicht ausreichend zu sein, vielmehr muss der Einsatz formaldehydfreier Harze in den Fokus gerückt werden.

Mögliche formaldehydfreie Klebstoffe im Holz- und Holzwerkstoffbereich müssen folgende Anforderungen erfüllen: ausreichende Verfügbarkeit (Ersatz von ca. 675.000 t formaldehydhaltiger Amino- und Phenolharze), Unbedenklichkeit für Umwelt und Gesundheit sowie technische und wirtschaftliche Konkurrenzfähigkeit. Eine ausreichende, ökonomisch und technisch akzeptable formaldehydfreie Klebstoff-Alternative zu den eingesetzten formaldehydhaltigen Klebstoffen steht derzeit nicht zur Verfügung.

Derzeitige formaldehydfreie Klebstoffe für Holzprodukte sind z.B. polymeres Diphenylmethandiisocyanat (PMDI), Polyvinylacetat (PVAc), Polyacrylat-Klebstoffe, Polyamine sowie Klebstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe (Stärke, Protein, Lignin etc.), deren industrieller Einsatz insgesamt weniger als ca. 5 % der eingesetzten Klebstoffe ausmacht. In Deutschland werden weniger als 1 – 4 % der Holzwerkstoffe mit PMDI als Bindemittel hergestellt. Größere PMDI-Mengen würden für die Holzwerkstoffherstellung nicht oder frühestens in 10 Jahren zur Verfügung stehen. PMDI wird derzeit als krebserregend nach EG-Kategorie 3 (Stoffe, die wegen möglicher krebserzeugender Wirkung beim Menschen Anlass zur Besorgnis geben) eingestuft. Die anderen alternativen Klebstoffe kommen wegen verschiedener Nachteile wie hoher Preis, geringe Verfügbarkeit sowie Reaktivität und Feuchtebeständigkeit der Verleimung nicht in Frage.

Bei der Herstellung von Sperrholz, Laminated Veneer Lumber (LVL, Furnierschichtholz) oder Tischlerplatten sowie bei der Furnierung von Holzwerkstoffen kommt wegen der Flächenverleimung hinzu, dass das formaldehydfreie polymere Diisocyanat (PMDI) ohne Modifizierung hierfür nicht geeignet ist. Formaldehydfreie

Klebstoffe sind auch insbesondere für dünne MDF von hoher Bedeutung, die unbeschichtet als Rückwände von Möbeln eingesetzt werden und flüchtige Stoffe stärker als beschichtete Platten emittieren.

Ziel des Vorhabens war es daher, den Formaldehyd in den bisher hauptsächlich für Holzwerkstoffe verwendeten Aminoharzen durch Glykolaldehyd zu ersetzen. Der Einsatz dieser neuen Harze sollte ohne Veränderung der etablierten Verarbeitungsbedingungen erfolgen, keine Verschlechterung der Produkteigenschaften bewirken und im Herstellungspreis mit derzeitigen formaldehydhaltigen Aminoharzen vergleichbar sein. Da Glykolaldehyd bisher nicht in entsprechenden Mengen kommerziell verfügbar ist, musste er am Fraunhofer IAP durch Umpolung aus Paraformaldehyd hergestellt werden. Anschließend wurden Aminoharze auf Basis von Glykolaldehyd synthetisiert und am Fraunhofer WKI auf ihre Anwendungsfähigkeit bei der Herstellung von Holzwerkstoffen getestet.

Da der Glykolaldehyd aus Paraformaldehyd hergestellt wird, muss parallel zum Fortschritt im Projekt (Herstellung von Glykolaldehyd  $\Rightarrow$  Synthese von Aminoharzen  $\Rightarrow$  Einsatz der Klebstoffe in Holzwerkstoffen) auch die Aldehydanalytik in den entsprechenden Zwischen- bzw. Endprodukten entwickelt werden.

Die neuen Klebstoffe sollen den zukünftigen Anforderungen an die Formaldehyd- und VOC-Emissionen und dem Recycling der Holzwerkstoffe und Folgeprodukte (stoffliche Nutzung von formaldehydfreiem Altholz) gerecht werden. Ferner sollen die Klebstoffe für die Verleimung von Partikeln (z.B. Spanplatten, OSB) und Fasern (z.B. MDF) sowie Flächenverleimungen (z.B. Sperrholz, LVL) aus Laub- und Nadelholz geeignet sein. Formaldehydfreie Bindemittel für Holzwerkstoffe sowie formaldehydfreie Imprägnierharze für Dekorpapiere sind aus den ausgeführten Gründen nicht nur für die Holzwerkstoff- und Möbelindustrie, sondern auch für den gesamten Innenausbau (Wandelemente, Laminat-Fußböden, Türen) von elementarer Bedeutung. Insbesondere in diesem Bereich sind klein- und mittelständische Betriebe zu finden.

## Projektergebnisse

Es wurden gezielt mehrere Glykolaldehyde mit unterschiedlichen Restgehalten an Formaldehyd synthetisiert und daraus Klebstoffe für Holzwerkstoffe hergestellt. Der Formaldehydrestgehalt konnte durch geeignete Reaktionsführung (Reaktionszeit und -temperatur) auf ein Minimum reduziert werden. Die Maßstabsvergrößerung der Glykolaldehydsynthese in den Technikumsmaßstab (7,5 L) wurde durchgeführt und die Reaktionsführung an die veränderten Gegebenheiten (andere Geometrie des Reaktionsgefäßes, andere Temperatursteuerung, veränderte Rührergeometrie) angepasst. Es stand somit ausreichend Material für die weitere Klebstoffherstellung zur Verfügung.

Es wurde eine Analytikmethode entwickelt, die es ermöglicht, Glykolaldehyd und Formaldehyd gleichzeitig zu quantifizieren. Diese Methode beruht auf der Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und der anschließenden Trennung der Aldehyd-Derivate mittels HPLC. Des Weiteren wurden zwei bereits für die Bestimmung von (freiem) Formaldehyd etablierte Methoden auf ihre Eignung zur Quantifizierung von Glykolaldehyd bzw. Glykolaldehyd-basierten Harzen untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Acetylaceton-Methode selektiv für Formaldehyd ist, d. h. Glykolaldehyd wird mit dieser Methode nicht erfasst. Im Gegensatz dazu werden bei der Sulfit-Methode alle Aldehydgruppen erfasst. Bei Wahl der geeigneten Reaktionsbedingungen kann mit dieser Methode der Gehalt an freien Aldehyden in Harzen bestimmt werden.

Bei der Synthese der Aminoharze wurde nicht nur der Restgehalt an Formaldehyd variiert, sondern auch das Verhältnis von Aldehyden zu Melamin. Hier konnten Harze mit einem maximalen Melaminanteil von 1 : 3,6 (Melamin zu Aldehyd) synthetisiert werden. Eine weitere Zugabe von Melamin führte zu einer sofortigen Vernetzung des Harzes, sodass es nicht mehr für die Herstellung von Holzwerkstoffen verwendet werden konnte. Die Harze wurden nach der Synthese hinsichtlich Feststoffgehalt und Aushärtung (mittels Rheometer) charakterisiert. Der Beginn der Aushärtung der Harze lag z. T. unter den Aushärtetemperaturen kommerzieller Formaldehyd-basierter Harze.

Aus den hergestellten Klebstoffen wurden Spanplatten und MDF hergestellt. Bei einem relativ hohen Restgehalt an Formaldehyd waren die Querszugfestigkeiten vergleichbar mit einer MDF hergestellt mit einem handelsüblichen formaldehydfreien Klebstoff. Hervorzuheben sind die sehr niedrigen Werte der Wasseraufnahme und Quellung im Vergleich zur Referenz. Die Ergebnisse der Herstellung von Spanplatten zeigen sehr gute mechanische als auch hygri-sche Eigenschaften, die einer Spanplatte mit einem handelsüblichen Harz übertreffen. Die Formaldehydabgabe (Flaschenmethode) ergab aber nach 24 h sehr hohe Formaldehydabgaben. Die Eigenschaften der hergestellten Holzwerkstoffe hängen hierbei stark von dem Restgehalt an Formaldehyd ab. Je höher der Restgehalt, umso besser werden die Eigenschaften. In weiteren Versuchen wurde der Restgehalt an Formaldehyd reduziert, die mechanischen und hygri-schen Eigenschaften der daraus hergestellten Holzwerkstoffe zeigten dann aber geringere Festigkeiten und hohe Quellungswerte, möglicherweise bedingt durch den höheren Gehalt an Nebenprodukten bei der Glykolaldehydsynthese in Form von Zuckeraldehyden. Die Formaldehydemissionen konnten durch die Reduzierung des Formaldehydrestgehaltes stark herun-tergesetzt werden.

Um die Harze als Imprägnierharze einsetzen zu können, wurden diese beim Projektpartner charakterisiert. Dabei stellte sich heraus, dass die Harze in der vorhandenen Form aufgrund der bräunlichen Färbung und der niedrigen Wasserbeständigkeit noch nicht einsetzbar sind.

Auch wenn mit einem niedrigen Formaldehydgehalt die mechanischen Ergebnisse der hergestellten Holzwerkstoffe nicht zufriedenstellend waren, konnten dennoch im Vergleich zu einem formaldehydhaltigen Referenzharz niedrigere Quellungswerte erreicht werden. Der Einbau von Glykolaldehyd in die chemische Struktur des Harzes scheint eine hydrophobierende Wirkung zu bewirken.

Außerdem wurden wichtige Erfahrungen im Bereich der Synthese von Glykolaldehyd durch Umpolung aus Formaldehyd gesammelt. Verschiedene Parameter wie Temperatur, Reaktionszeit, Katalysatormenge und Lösungsmittel wurden zunächst im Labormaßstab evaluiert. Diese Erkenntnisse konnten dann beim Scale-up in den Technikumsmaßstab genutzt werden, z. T. musste die Reaktionsführung auch an die veränderten Gegebenheiten angepasst werden, da ein optisches Kriterium für die Erkennung des Endpunktes der Reaktion in einem geschlossenen Edelstahlreaktor nicht geeignet war. Durch Aufzeichnung des Druck- und Temperaturverlaufes gelang es dennoch, die Reaktion zu steuern, dass der Restgehalt an Formaldehyd deutlich reduziert werden konnte. Des Weiteren wurden Versuche zur Aufreinigung des Glykolaldehyds durch Destillation durchgeführt.

Zusätzlich wurden im Labormaßstab erste Versuche durchgeführt, um die Eignung einer alternativen, nicht auf Formaldehyd als Ausgangsmaterial basierenden, Syntheseroute zu prüfen. Sollte diese umsetzbar sein, würde Glykolaldehyd ohne bzw. mit sehr geringen Mengen an Verunreinigungen zur Verfügung stehen.

# Glykopack

## Entwicklung biobasierter Hotmelt-Klebstoffe und deren Anwendung in Papier- und Kartonverpackungen

Laufzeit: 01.09.2015 – 31.08.2018

Teilvorhaben 1: „Entwicklung biobasierter Compounds und Formulierung der Klebstoffe“, FKZ 22021714

Ausführende Stelle: Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.

Projektleiter: Dr. Simona Schwarz, Sandra Haufe, Dr. Dana Schwarz

Kontakt: [simsch@ipfdd.de](mailto:simsch@ipfdd.de); [haufe@ipfdd.de](mailto:haufe@ipfdd.de); [schwarz-dana@ipfdd.de](mailto:schwarz-dana@ipfdd.de);

Teilvorhaben 2: „Verarbeitungstechnische Prüfungen“, FKZ 22005515

Ausführende Stelle: Papiertechnische Stiftung, PTS Heidenau

Projektleiter: Birgit Kießler, Benjamin Poppitz

Kontakt: [birgit.kiessler@ptspaper.de](mailto:birgit.kiessler@ptspaper.de); [benjamin.poppitz@ptspaper.de](mailto:benjamin.poppitz@ptspaper.de);

Abschlussbericht: <https://www.fnr.de/index.php?id=11150&fkz=22021714>

## Projektbeschreibung

Der Verpackungsmarkt in Deutschland ist ein stetig wachsender Markt, in dem Papierprodukte eine zentrale Rolle spielen. Vielfach stellen diese den Anspruch, eine ökologisch sinnvolle Alternative zu Kunststoffverpackungen zu sein. Einen solchen Anspruch könnten sie künftig unterstreichen, wenn auch die in ihrem Herstellungsprozess in großem Umfang eingesetzten meist unverzichtbaren Klebstoffe auf nachwachsenden Rohstoffen basierten. Seit der Entwicklung thermoplastischer Stärke gibt es Bestrebungen, Stärke und kohlehydratbasierte Polymere für Hotmelt-Klebstoffe zu verwenden. Solche Produkte sind in zahlreichen Veröffentlichungen und Patenten beschrieben. Sie haben den Markteintritt bis heute jedoch nicht geschafft. Das Forschungsvorhaben hatte zum Ziel, stärkebasierte Hotmelt-Klebstoffe bis zur Marktfähigkeit für Faltschachtel- bzw. Wellpappenverpackungen zu entwickeln. Die Materialien sollten hinsichtlich Verfügbarkeit, Kosten, Verarbeitungseigenschaften, Klebkraft, Alterung und Rezyklierbarkeit der verarbeiteten Produkte bewertet und zur Anwendung gebracht werden. Das Forschungsvorhaben hatte folgende wissenschaftlich-technische Arbeitsziele:

**Rohstoffe:** Auf Seiten der Rohstoffe sollten zahlreiche Aufgaben gelöst werden, um die thermoplastischen Eigenschaften eines Stärkeproduktes in den für Klebgrundmaterialien anwendbaren Bereich zu bringen. Neben der Modifizierung der Stärke selbst spielten dabei insbesondere Additive und Co-Komponenten eine Rolle, die möglichst ebenfalls biobasiert ausgewählt werden sollten. Ein Anteil von 75 % nachwachsender Rohstoffe an dieser Grundformulierung wurde als realistisches Arbeitsziel angestrebt.

**Rezeptur:** Um aus den Grundformulierungen einen Klebstoff für Kartonverpackungen zu entwickeln, wurden weitere Additive benötigt, die z. B. die Verarbeitbarkeit und die Klebrigkeit sowie die Temperaturbeständigkeit der Klebstoffe positiv beeinflussen. Diese zusätzlichen Additive sollten soweit wie möglich auf natürlichen Ressourcen basieren (Bienenwachs, Kolophonium u.a.). Ziel war es, dass der Gehalt an nachwachsenden Rohstoffen gegenüber der Grundformulierung durch diesen Schritt noch einmal gesteigert wird (> 75 %).

**Verarbeitung:** Für die Akzeptanz der neuen Klebstoffe ist es mit entscheidend, dass diese auf verfügbaren Anlagen verarbeitet werden können. Sollten heutige Auftragsköpfe und Tankanlagen sich als ungeeignet erweisen, werden sogenannte „Melt-on-demand“-Systeme einzusetzen sein, deren Eignung für die speziellen Produkte gegebenenfalls angepasst werden müsste. So war es auch Ziel des Projektes, geeignete Auftragssysteme zu spezifizieren. Die Entwicklung einer neuen Auftragstechnologie war nicht Ziel des Vorhabens.

Anwendung: Im Rahmen des Forschungsvorhabens sollte eine konkrete Pilotanwendung aus dem Bereich der Kartonverpackungen umgesetzt werden. Diese sollte möglichst den Bereich der Lebensmittelverpackungen einschließen. Die Umsetzung sollte im Technikums- bzw. Produktionsmaßstab erprobt werden.

Rezyklierbarkeit: Der Altpapierkreislauf darf durch die Einführung der neuen Klebstoffe nicht beeinträchtigt werden. Deshalb sollte der Gehalt an klebenden Bestandteilen bei der Rezyklierung der Verpackungsprodukte sich nicht erhöhen. Durch den Einsatz der biobasierten Grundstoffe besteht sogar die Chance, hier eine Verbesserung zu erzielen. Dies sollte durch entsprechende Versuche nachgewiesen werden.

## Projektergebnisse

Das Forschungsvorhaben „Glykopack“ hatte zum Ziel, einen biobasierten Hotmelt-Klebstoff bis zur Marktfähigkeit für Faltschachtel- bzw. Wellpappenverpackungen zu entwickeln. Dabei sollte eine Komponente der Klebstoffrezeptur aus thermoplastischer Stärke bestehen. Die Ausgangsstoffe und daraus entwickelten Compounds sollten hinsichtlich Verfügbarkeit, Kosten, Verarbeitungseigenschaften, Klebkraft, Alterung und Rezyklierbarkeit der verarbeiteten Produkte bewertet und zur Anwendung gebracht werden.

Hauptziel der Schmelzkleberentwicklung war ein größtmöglicher Ersatz petrochemischer Rohstoffe durch biobasierte Alternativen. Im Vorhaben wurde ein biobasierter Anteil der Klebstoffformulierungen von mindestens 75 % angestrebt. Das Ziel wurde erreicht. Die innerhalb des Vorhabens entwickelte Klebstoffrezeptur weist einen Bioanteil von 89 % auf.

Für die Akzeptanz eines neu entwickelten Klebstoffes ist es entscheidend, dass dieser auf verfügbaren Anlagen verarbeitet werden kann. Dazu wurden innerhalb des Vorhabens Zielkriterien für Schmelzklebstoffe für Verpackungen im Nonfood- und im Lebensmittelbereich in einem Lastenheft festgelegt, die richtunggebend für die Rezepturbewertung waren. Anhand der vereinbarten Parameter konnte im Laufe des Projektes ein biobasierter Schmelzklebstoff entwickelt werden, der hinsichtlich Viskosität, Klebkraft, Abbindezeit und Wärmestand die Zielstellung erfüllt. MOSH/MOAH-Messungen der entwickelten Klebstoffformulierung im Vergleich zu Standard-Hotmelts haben ergeben, dass das Entwicklungsprodukt auch für Lebensmittelverpackungen geeignet ist. Die mit diesem Produkt verklebten Verpackungsprodukte sind zudem rezyklierbar.

Für einen anwendungstechnischen Test des Entwicklungsproduktes auf einer kommerziell verfügbaren Auftragsanlage wurde dessen Herstellung apparatetechnisch hochskaliert. Der anwendungstechnische Test im Vergleich zu zwei Standard-Hotmelts hat ergeben, dass eine Applikation möglich ist. Es besteht noch Optimierungsbedarf in Bezug auf die Thermostabilität. Die biobasierte Klebstoffformulierung hat sich beim Auftragen in Viskosität und Farbe nach mehreren Stunden Lagerung bei Verarbeitungstemperatur verändert. Es wurden aber bezüglich Verarbeitbarkeit weitreichende Grundlagen für einen biobasierten marktfähigen Klebstoff gelegt. Die Verarbeitungstemperatur der Entwicklungsklebstoffe liegt mit 120 °C - 140 °C unter der von Standard-Hotmelts.

Es ist zu erwarten, dass der Gesamtpreis der entwickelten Klebstoffformulierung, bestehend aus Rohstoffpreis, Herstellungskosten und Investitions- und Betriebskosten, weiterhin unterhalb des im Lastenheft vereinbarten Preises von 10 €/kg liegen wird. Die Verfügbarkeit der Einzelkomponenten der Entwicklungsrezeptur ist gegeben.

Es wäre zu überlegen, ob das als gesundheitsgefährdend geltende Kolophonium beispielsweise durch ein Kolophoniumderivat oder durch ein Chitosanderivat ersetzt werden könnte. Weiterhin wurde empfohlen, das Titandioxid aufgrund der drohenden Einstufung als karzinogen, durch ein anderes, nicht gesundheitsschädliches Pigment zu ersetzen. Die Substitution sollte ohne Verlust der vereinbarten Zielkriterien erfolgen. Es besteht dahingehend noch Forschungsbedarf.

# HoFuPreg

## Holz furnierprepregs mit anteilig-biobasiertem Bindemittel

Laufzeit: 01.07.2015 – 30.09.2017

Teilvorhaben 1: „Entwicklung der Bindemittel und Verbundvorhabenkoordination“, FKZ 22026014

Ausführende Stelle: Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP – Forschungsbereich PYCO

Projektleiter: Dr. Sebastian Steffen

Kontakt: [sebastian.steffen@iap.fraunhofer.de](mailto:sebastian.steffen@iap.fraunhofer.de)

Teilvorhaben 2: „Entwicklung von Mehrschichtmaterialverbänden“, FKZ 22005915

Ausführende Stelle: Hochschule für nachhaltige Entwicklung Eberswalde

Projektleiter: Prof. Dr. Alexander Pfriem

Kontakt: [alexander.pfriem@hnee.de](mailto:alexander.pfriem@hnee.de)

Teilvorhaben 3: „Entwicklung eines Formsitzes nach der EN 45545“, FKZ 22006015

Ausführende Stelle: Pagholz Formteile GmbH

Projektleiter: Uwe Widmann

Kontakt: [uwi@pagholz.de](mailto:uwi@pagholz.de)

Teilvorhaben 4: „Entwicklung der Flammschutzmittel“, FKZ 22006115

Ausführende Stelle: Schill + Seilacher Struktol GmbH

Projektleiter: Dr. Berthold Just

Kontakt: [bjust@struktol.de](mailto:bjust@struktol.de)

Teilvorhaben 5: „Untersuchungen zum Einsatz im Instrumentenbau“, FKZ 22006215

Ausführende Stelle: Synotec Psychoinformatik GmbH

Projektleiter: Dr. Friedrich Blutner

Kontakt: [blutner@synotec.de](mailto:blutner@synotec.de)

Teilvorhaben 6: „Untersuchungen zum Einsatz im Systemmöbel-bereich“, FKZ 22006315

Ausführende Stelle: System 180 GmbH

Projektleiter: Andreas Stadler

Kontakt: [stadler@system180.com](mailto:stadler@system180.com)

Abschlussbericht: <https://www.fnr.de/index.php?id=11150&fkz=22026014>

## Projektbeschreibung

Zur Erweiterung des Einsatzspektrums des Naturwerkstoffes Holz, insbesondere in Form von Furnierschichten in technischen Anwendungen wurden im Rahmen des Verbundvorhabens neuartige hochfeste holzfurnierbasierte Prepregs entwickelt. Die Zielstellung des Vorhabens lag einerseits in der Entwicklung geeigneter Formulierungen von Harzsystemen, wie auch der notwendigen Imprägniertechnologie.

Andererseits war die funktionale Anpassung dünner Holzschichten als lagerstabiles und anwendungsorientiert-weiterverarbeitbares Prepreg mit Multifunktionalität unter Beachtung gestalterischer Aspekte eine zusätzliche Zielstellung. Holzfurnierprepregs, d.h. Holzfurniermaterialien mit (vorvernetzten) Reaktivharzkomponenten als Matrix waren zum Zeitpunkt der Antragstellung nicht bekannt.

Die heute übliche Herstellung von Holzwerkstoffen erfolgt durch Rekombination von Holzeinzelbestandteilen, z.B. von Furnieren, unter Nutzung von in der Regel synthetischen Bindemitteln. Die Herstellung und Imprägnierung der dünnen Holzfurnierschichten erfolgt in der Regel durch technisch aufwändige Imprägnierverfahren, wie zum Beispiel die Vakuum-Druck-Imprägnierung. Das hierfür eingesetzte Bindemittel ist in der Regel ein Harnstoff-, Melamin- oder alternativ ein Phenol-Formaldehydharz bzw. Mischsysteme aus diesen Komponenten. Beim Einsatz dieser Harze entsteht ein hoher Anteil an freiem Formaldehyd, welches zukünftig aufgrund rechtlicher Vorgaben deutlich reduziert werden muss. Die hohe Formaldehydfreisetzung resultiert vor allem daraus, dass die Harze ohne Vorvernetzung weiterverarbeitet werden.

Im Rahmen dieses Verbundvorhabens wurden daher ein möglichst einfaches Imprägnierverfahren und eine möglichst geringe Formaldehydfreisetzung angestrebt. Bezüglich der Imprägnierverfahren sollte eine Verfahrenstechnik entwickelt werden, die eine kontinuierliche Tränkung der Holzfurnierabschnitte auf einer horizontalen Imprägnier- und Beschichtungsanlage erlaubt. Durch die kontinuierliche Fertigung sollte im Wesentlichen die Wirtschaftlichkeit des Werkstoffs und die Reproduzierbarkeit der Werkstoffeigenschaften verbessert werden. Hierbei galt es vor allem, den Tränk- und Imprägnierprozess so zu gestalten, dass eine vergleichbar gute Durchtränkung wie bei herkömmlichen Imprägnierverfahren erfolgt. Dem Imprägnieren folgt unmittelbar die Vorvernetzung des Reaktivharzes, wobei die resultierenden Prepregs eine hinreichende Lagerstabilität aufweisen müssen. Durch die im Anschluss erfolgende weitere Vernetzung des Bindemittels unter Druck und Temperatur wurden aus den Holzfurnierprepregs Werkstoffe hergestellt, die je nach Anwendungsfall eingesetzt und zu Bauteilen verarbeitet wurden.

Einen wesentlichen Anteil am Erfolg der Verfahrensentwicklung trägt auch das eingesetzte Bindemittel. Im Rahmen des Projekts wurde ein naturstoffmodifiziertes Phenolharz (Resol) unter Verwendung von Holzöl als nativ-basierter Modifikator entwickelt, das eine optimale Durchtränkung des Holzes, herausragende Werkstoffeigenschaften (Feuchtigkeits- und Formbeständigkeit sowie hervorragende Oberflächengüte) und gleichzeitig eine deutlich geringere Formaldehydemission erlaubt. Weitere natürliche Öle wurden ebenfalls untersucht, lieferten jedoch in Bezug auf die Verarbeitbarkeit und die technischen Eigenschaften der Holzwerkstoffe wesentlich niedrigere Kennwerte.

Für den potentiellen Einsatz der Holzfurnierprepregs im Bau- und Verkehrswesen müssen strenge Brandschutzanforderungen erfüllt werden. Auf Grund der Brennbarkeit des Holzes ist der Einsatz von flammschutz-ausgerüsteten Bindemitteln unumgänglich. Unmodifizierte Resole (intrinsisch bereits sehr flammfest) können diese Anforderungen in der Regel gut erreichen, durch die Naturstoffmodifizierung wird die Brandfestigkeit jedoch stark verringert. Zur Erreichung der Projektziele wurden daher spezielle Flammenschutzmittel entwickelt und untersucht, die im günstigsten Fall zu Synergien mit den Naturstoffen und dem Holz führen. Basierend auf den sehr guten Eigenschaften in Faserverbundkunststoffen wurden insbesondere die reaktiven Derivate des phosphorhaltigen Flammenschutzmittels 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) im Rahmen des Verbundvorhabens eingesetzt. Die Einbindung des DOPOs und der untersuchten Derivate gelang jedoch nicht, so dass ein zusätzlicher Schritt zur Imprägnierung mit Flammenschutzmittel in die Prozesskette eingeführt und weitere nicht-reaktive Flammenschutzadditive zur Flammfestigkeitsoptimierung verwendet werden mussten, um die geforderten technischen Eigenschaften in Bezug auf die Flammfestigkeit zu erreichen.

Im Rahmen des Projekts wurden verschiedene Anwendungen für die entwickelten Holzfurnierprepregs untersucht. Im Vordergrund standen hierbei die Verwendung als nahezu freiformbarer Holzersatzwerkstoff für Systemmöbel, Musikinstrumente und Sitze für Schienenfahrzeuge sowie andere Anwendungen. Die Verwendung als Furniere zur Erzeugung von Deckschichten und Dekoroberflächen ist ebenfalls ein wichtiger Anwendungsfall, so dass auch die Abbildung der Holzstruktur an der Oberfläche des Bauteils von Bedeutung war, um den optischen Anforderungen an Holzbauteilen gerecht zu werden.

## Projektergebnisse

Das Projekt wurde in fünf Arbeitspaketen bearbeitet, anhand derer die Ergebnisse im Folgenden dargestellt werden sollen.

### **Arbeitspaket 1: Naturstoffmodifizierte Bindemittel**

Im Rahmen des Arbeitspaketes 1 wurden verschiedene Pflanzenöle (Leinöl, Rapsöl und Holzöl) als mögliche Modifikatoren für Phenol-Formaldehydharze betrachtet. Die Auswahl der Öle erfolgte auf Basis des Gehalts an reaktiven Doppelbindungen. Hierbei zeigte sich, dass mit Bezug zu den geforderten Werkstoffeigenschaften und der im Projekt gewählten Syntheseroute (kovalente Anbindung des Pflanzenöls

an den Rohstoff Phenol) Rapsöl und Leinöl nicht geeignet sind. Das Holzöl (Tungoil, Herkunft: China) hingegen erlaubt eine Naturstoff-modifizierung von bis zu 20 Ma.-% im Phenolharz und liefert Holzwerkstoffe mit guten mechanischen Eigenschaften. Im Vergleich zum Holzöl liegen die enthaltenen Doppelbindungen beim Lein- und Rapsöl isoliert und nicht konjugiert vor, wodurch sich Lein- und Rapsöl deutlich schwieriger mit dem Phenol bzw. die in der Reaktion zwischen Phenol und Formaldehyd entstehenden Hydroxylgruppen umsetzen lassen und die Umsetzung zwingend einen Katalysator erfordert.

Hinsichtlich der Verwendung der Phosphinsäure 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxid als reaktives Flammenschutzmittel für das entwickelte naturstoffmodifizierte Phenolharz wurden verschiedene Versuchsprodukte synthetisiert, die aufgrund ihrer chemischen Funktionalität kovalent in das Phenolharz eingebunden werden können. DOPO ließ sich mit verschiedenen Glycidylethern gut umsetzen. Für aliphatische Reste ist die Umsetzung im Projekt neu entwickelt worden. Bevorzugt wurden Glycidylether von aliphatischen di- oder trifunktionellen Alkoholen. Durch eine Optimierung der Synthese im Verlauf des Projekts konnte die Synthese der gewünschten Flammenschutzmittel umweltfreundlich ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Auf Katalysatoren konnte allerdings nicht verzichtet werden. Leider lieferten die entwickelten DOPO-Glycidetheraddukte als Flammschutzkomponente im Bindemittel keine ausreichenden Eigenschaften.

Um die Verträglichkeit mit dem Phenolharzbindemittel zu verbessern, wurden daher auch verschiedene biobasierte Öle mit DOPO umgesetzt. Diese Öle waren Holzöl und Eugenol. Leider war eine Addition mit DOPO nicht erfolgreich, so dass dieser Ansatz ebenfalls nicht zum Erfolg führte.

Für die Erreichung der Projektziele konnten demnach keine geeigneten bzw. ausreichend effektive Flammenschutzmittel entwickelt werden, um die angestrebten Werkstoffeigenschaften in Bezug auf die Brandfestigkeit zu erfüllen (Anforderungen aus der DIN EN 45545-2 Hazard Level 3).

Entsprechend dieser Feststellung mussten zur Erreichung der Projektziele in Bezug auf die Anwendung der Holzfurnierprepregs in Sitzen für Schienenfahrzeuge alternative Lösungen gefunden werden. Es zeigte sich, dass eine reine Additivierung des Harzsystems mit den im Projekt untersuchten phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln allein nicht ausreichend ist, so dass eine zusätzliche Imprägnierung der Holzfurniere vor der Imprägnierung mit dem holzölmodifizierten und zusätzlich flammgeschützten Phenolharz erforderlich ist. Als besonders geeignet erwies sich hierfür ein im Projekt eingesetztes wässriges, kommerziell verfügbares Flammenschutzmittel (Flammenschutzmittel 1, FSM 1) aus der Disflamoll-Reihe des Herstellers Lanxess. Dieses Flammenschutzmittel wurde in verschiedenen Verdünnungen untersucht, um den notwendigen Flammenschutzmittelgehalt einstellen zu können. In Kombination mit einem borhaltigen Flammenschutzmittel wurden sehr gute Eigenschaften am Holzfurnierlaminat gefunden, die einen Einsatz in Schienenfahrzeuganwendungen insbesondere im Bereich der höchsten Anforderungsklasse HL 3 nach DIN EN 45545-2 erlauben. Durch die Kombination beider Flammenschutzmittel lassen sich Werkstoffe mit maßgeschneiderter Flammfestigkeit auch für die geringeren Anforderungsklassen entsprechend einstellen. Einen wesentlichen Einfluss auf die Brandeigenschaften der neuen Werkstoffe auf Basis der entwickelten Holzfurnierprepregs zeigen die verschiedenen Holzarten (Birken- und Buchenholz). Dies ist auf die unterschiedlichen Strukturen im Holzgefüge zurückzuführen. Die Ergebnisse in Bezug auf die Flammfestigkeit der entwickelten Birkenholzfurnierlamine, die aus den entwickelten Birkenholzfurnierprepregs hergestellt wurden, kann wie folgt zusammengefasst werden:

1. Um die Klassifizierung in die Gefährdungsklasse HL2 (Anforderung: MARHE  $\leq 90$  kW/m<sup>2</sup>) zu erreichen, ist eine Vorimprägnierung mit Flammenschutzmittel 1 notwendig und ein Laminataufbau mit sechs und mehr Lagen ausreichend. (HL2 ist für ca. 80% der Schienenfahrzeuge erforderlich).
2. Die Klassifizierung in Stufe HL3 (Anforderung: MARHE  $\leq 60$  kW/m<sup>2</sup>) erfordert hingegen einen Zusatz von 15 Ma.-% des Flammenschutzmittels 2 zum Phenolharz, wobei mindestens neun Lagen (ca. 5 mm) erforderlich sind.

Im Gegensatz hierzu konnte unter Verwendung der beschriebenen Flammenschutzmittel mit Buchenholzfurnieren nur eine Einstufung nach DIN EN 45545-2 in HL2 erreicht werden. Die synergistischen Eigenschaften der Flammenschutzmittelkombination aus Flammenschutzmittel 1 und 2, wie sie bei Birkenholz beobachtet werden konnte, zeigt sich bei den Buchenholzfurnieren nicht. Durch die Kombination mit Flammenschutzmittel 2 konnte lediglich eine geringfügige Erhöhung der Flammfestigkeit erreicht werden. Für die Erreichung der Einstufung HL2 sind mindestens 6 - besser 9 - Furnierlagen erforderlich.

Darüber hinaus wurden im ersten Arbeitspaket die Formaldehyd-Freisetzung aus den verschiedenen Formulierungen - auch im Vergleich mit nicht modifiziertem Harz - untersucht. Bei den Untersuchungen wurden Formaldehyd-Emissionen sowohl aus verschiedenen Formulierungen wie auch in verschiedenen Stadien (frisch imprägniert, getrocknet, vorvernetzt und ausgehärtet) miteinander verglichen. Dazu wurde das für Holzwerkstoffe entwickelte Verfahren der Bestimmung der Formaldehydabgabe nach der Flaschen-Methode angewandt. Ergebnisse aus den Untersuchungen konnten in die weitere Formulierung der Phenolharzmodifikationen einbezogen werden. Ebenfalls wurde die Abschwächung der Formaldehydemission über den Verlauf einer Lagerung untersucht.

## **Arbeitspaket 2: Kontinuierlicher Imprägnierprozess**

Mit Bezug zum Arbeitspaket 2 wurden die verschiedenen Harzauftragsverfahren untersucht und die möglichst vollständige Imprägnierung in Abhängigkeit von der Bindemittelformulierung und der Holzart untersucht. Die Untersuchung erfolgte mittels Mikroskopieaufnahmen der Querschnitte, um aussagefähige und bewertbare Mikroskopieaufnahmen zu erhalten, wurden unter anderem unterschiedliche Färbemittel und Verfahren - wie die Einfärbung des Phenolharzes oder die Einfärbung nach erfolgter Imprägnierung - auf ihre Tauglichkeit hin untersucht. Die Methodik der Einfärbung musste dazu mit der Auswahl der UV-Filter und der Lichtführung des Mikroskops abgeglichen werden. Es zeigte sich, dass prinzipiell Tauch- und Rakelverfahren gegebenenfalls auch in Kombination mit einer Kalandereinheit (zwei übereinander angeordnete Walzen mit definiert einstellbarem Spalt) eingesetzt werden können, um eine oberflächliche Imprägnierung der Furniere zu erreichen. Wesentliche Herausforderung war jedoch in Bezug auf einen kontinuierlichen Prozess die anlagentechnische Umsetzung. Die angestrebte Fertigung auf der Imprägnier- und Beschichtungsanlage, wie sie für faserverstärkte Kunststoffe standardmäßig eingesetzt werden, gelang nicht. Ursächlich hierfür war, dass die Furniere nicht auf einer Rolle geliefert werden können, so dass zwingend eine blattweise Zuführung erforderlich ist, die jedoch nur durch ein entsprechendes Transportband ermöglicht werden könnte. Aufgrund der nur begrenzt einsetzbaren Beschichtungseinheiten eignen sich nur Kettenbänder als mögliches Transportmedium. Für brandfeste Holz furnierlaminare ist zudem eine zweistufige Imprägnierung mit Flammschutzmittel und Harz erforderlich. Aufgrund der Beschaffenheit des Flammschutzmittels (wässrige Lösung von Phosphorsäuresalzen) ist ein Vakuum-Druck-Verfahren für diesen Imprägnierschritt erforderlich. Die zur Verfügung stehenden Imprägnierverfahren bzw. -anlagen konnten daher im Rahmen dieses Vorhabens nicht eingesetzt werden. In enger Zusammenarbeit wurde daher ein Vakuum-Druck-Verfahren ausgewählt, um die Ziele hinsichtlich der Werkstoffentwicklung zu erreichen. Das Up-Scaling auf kontinuierliche Produktionsanlagen ohne die Verwendung eines Vakuum-Druck-Verfahrens ist nach Diskussion mit Vertretern von Maschinenbauunternehmen bei Verwendung spezieller Walzentechnologien möglich, erfordert jedoch hohe Entwicklungs- und Investitionskosten. Aufgrund der begrenzten Möglichkeiten im Rahmen dieses Vorhabens konnten leider keine entsprechenden Versuche bzw. Entwicklungen durchgeführt oder Anlageinvestitionen getätigt werden. Es gelang jedoch dank der engen Zusammenarbeit, den Durchlauf Trockner des Projektpartners Pagholz in den Prozess zu integrieren, wodurch die Wirtschaftlichkeit gegenüber dem Laborverfahren deutlich erhöht werden konnte. Auf diese Weise war es möglich, in einer Arbeitsschicht (8 Stunden) in etwa die dreifache Menge an Holz furnierprepregs herzustellen.

Die in der Antragstellung gestellte Aufgabe, ein Hochfrequenz-Umformungssystem zur Umformung, Trocknung und Aushärtung von Prepregs um endkonturnahe Bauteile zu entwickeln, wurde zugunsten der Entwicklung und des Baus einer mobilen Druckimprägnieranlage aufgegeben, die eine vollständige Imprägnierung der Furniere ermöglicht. Da kurz nach Bewilligung der Förderung am Standort des IAP-PYCO in Wildau eine derartige Mikrowellen-Anlage in Betrieb genommen werden konnte, konnten Arbeiten zur kontinuierlichen Trocknung und Vorvernetzung dort stattfinden. Für die vorausgehende Imprägnierung konnte die mobile Imprägnieranlage am Standort Wildau installiert und genutzt werden.

## **Arbeitspaket 3: Ermittlung der Werkstoffparameter und Arbeitspaket 4: Prüfung von Benchmarkmaterialien und -verfahren**

Begleitend zu den Arbeiten in den AP 1 und 2 wurden im Rahmen des dritten Arbeitspaketes die Werkstoffparameter der Holz furnierprepregs und die Bindemittelleigenschaften charakterisiert. Dieses Arbeitspaket verlief parallel zur Entwicklung des Bindemittels und der Prozesstechnik und ermöglichte die Fortschrittskontrolle in Bezug auf die Erreichung der im Meilenstein 1 (AP 4) definierten Zieleigenschaften (Lastenheft). An diesem Arbeitspaket arbeiteten beide Forschungspartner sowie die Industriepartner Pagholz, Synotec und System 180 mit. Die Charakterisierung des Werkstoffs erfolgte in enger Zusammenarbeit (Kommunikation und Austausch der Ergebnisse) und unter Einbeziehung der jeweiligen Expertise der Partner. Zentrale Eigenschaften sind aus heutiger Sicht die Formaldehydemission, die mechanischen Eigenschaften, die Brandfestigkeit, die optischen Eigenschaften/Oberflächengüte sowie die Verformbarkeit der Holz furnierprepregs.

Ziel des Arbeitspaketes 4 war die Charakterisierung von Benchmarkmaterialien und Verfahren, um das benötigte Eigenschaftsprofil für die Entwicklung festzulegen. Dies geschah anhand des Lastenhefts, das zum Meilenstein 1 „Lastenheft definiert“ erstellt wurde. Im Anschluss an die Erstellung des Lastenhefts wurden im Rahmen dieses Arbeitspaketes die Voraussetzung für die Fertigung der einzelnen Demonstratoren geschaffen und die notwendige Verarbeitungstechnologie aufgebaut bzw. sichergestellt. An diesem Arbeitspaket waren die Partner Pagholz und HNE Eberwalde federführend beteiligt. Die weiteren Partner wirkten beratend mit, stellten die für die jeweiligen Demonstratoren benötigten Eigenschaften zusammen und konzipierten die Demonstratoren und deren Herstellung (insbesondere Synotec und System 180).

Die Ergebnisse zu diesem Arbeitspaket lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Mechanische Festigkeit der Pressholzlamine ist im Vergleich zur Referenz deutlich reduziert. Dies muss auf die Flammschutzadditive zurückgeführt werden. Die erreichten mechanischen Eigenschaften erlauben jedoch den Einsatz, erfordern jedoch anwendungsbezogen ggf. eine Neuberechnung der Konstruktion.
- Sehr gute Brandfestigkeit nach DIN EN 45545-2 – Anwendungsbezogen können Birkenholzfurnierwerkstoffe mit einem Hazard Level 2 oder 3 und Buchenholzfurnierwerkstoffe mit einem Hazard Level 2 hergestellt werden. In beiden Werkstoffklassen ist eine Kombination aus flammenschutzimprägnierung und flammfestausgerüstetem Phenolharz notwendig.
- Gute mechanische Eigenschaften für die Anwendung im Instrumentenbau – Hierdurch kann eine akustisch-relevante lokale Anpassung der Werkstoffdicke erfolgen.
- Positive Beeinflussung der Prägnanz, Ansprache und Artikulation für Instrumente
- Imprägnierung von Vollhölzern ebenfalls positive Effekte in Bezug auf den Klang
- Geringe Formaldehydemission aufgrund des hohen Umsetzungsgrades des Phenolharzes vor der Formgebung
- Gute Formgebungseigenschaften aufgrund der zulässigen Biegeradien (Durchtränkung erlaubt höhere Verformung im Vergleich zu beileimten Furnieren)
- Ausreichende Lagerstabilität der Prepregs bei Raumtemperatur
- Imprägnierte Furniere eignen sich zur Beschichtung von MDF-Platten.
- Gesperrte Lamine können nahezu verzugsfrei hergestellt werden.

### **Arbeitspaket 5: Demonstratorherstellung und –prüfung**

#### a) Holzsitze für Schienenfahrzeuge

Die produktionsnahen Pressversuche zu einem Demonstrator auf den Produktionspressen des Partners Pagholz verliefen nicht erfolgreich. Im Rahmen der Verarbeitungsversuche wurde ein Tauchkantenwerkzeug mit geringen Toleranzen für eine Rücklehne eines Stuhls eingesetzt. Beim Verpressen der gesperrten (versetzt angeordnet) imprägnierten Furnierblätter entstanden erhebliche Mengen an Gasen, die die Herstellung eines Lagenverbundes unmöglich machten. Dies zeigte sich vor allem durch ein Aufblähen und Aufreißen der Lamine, da keine ausreichende Entlüftung während des Pressvorgangs möglich war. Aufgrund der massiven Gasentwicklung konnte auch an Stellen, an denen visuell keine Blasenbildung beobachtet wurde, kein Laminatverbund erreicht werden, da der Pressdruck aufgrund des inneren Werkzeugdrucks nicht ausreichend war. Die Variation der Pressbedingungen (Temperatur, Druck) und der Programmierung von Entlüftungsstufen führte zu keiner Verbesserung der Lagenhaftung.

Im Labor wurden die hergestellten Holzfurnierprepregs daher genauer untersucht. Es zeigte sich, dass der Vortrocknungsgrad im Vergleich zu den Labormustern deutlich geringer war, so dass die Vorvernetzung und die Entfernung des Lösungsmittels nicht mit den im Labor erreichten Vernetzungsgraden übereinstimmen. Um eine ausreichende Vortrocknung/Vorpolymerisation einzustellen war es erforderlich, die Prepregs erneut für 7,5 min bei 135 °C im Trockenschrank zu trocknen. Die Zeiten und Temperaturen sollten 1:1 auf die Anlagentechnik des Partners Pagholz übertragen werden können. Aus den so nachgetrockneten Prepregs konnten sehr homogene 23-lagige Lamine (≈ 6 mm) bei 220 bar und 125 °C für 70 min unter Verwendung von Abstandshaltern hergestellt werden. Dies entspricht in etwa den Prozessbedingungen beim Partner Pagholz. Eine weitere Probe wurde für 130 min gepresst. Hierbei sollte ermittelt werden, ob die mechanischen Eigenschaften und die Brandfestigkeit bereits nach 70 min ausreichend sind oder ob sich diese durch die längere Härtung noch ändern. Die Lamine zeigten einen sehr guten Verbund und ergaben im Cone-Kalorimeter (50 kW/m<sup>2</sup>) sehr gute Brandfestigkeiten. In Bezug auf die Wärmefreisetzung, den MARHE-Wert und die maximale Wärmefreisetzung sind nur geringfügige Unterschiede zu erkennen. Die Rauchgasdichte ändert sich jedoch mit der Dauer der Härtung noch erheblich, allerdings würde voraussichtlich auch die höhere Rauchgasdichte in Bezug auf die Erreichung des HL3 bei der Probe die nur 70 min gehärtet wurde noch genügen. Da die Rauchgasdichteproofung im Rahmen der DIN EN 45545-2 mit einem anderen separaten Prüfverfahren durchgeführt wird, konnte eine diesbezügliche Prüfung im Projekt nicht erfolgen.

#### b) Akustisch optimierte Geigendecke

Die Grundidee des Demonstrators für die Massenfertigung wurde entsprechend der Ergebnisse aus AP 3 bzw. 4 ausgearbeitet. Auf einen Trägerkörper (Spritzguss, Composite bzw. Pressholz) wurden die entwickelten Holzfurnierprepregs formschlüssig aufgebracht. Leider ließen sich trotz intensiver Bemühungen die Furnierkörper nicht formschlüssig im Bereich der Ecken verkleben. Die Furniere wurden deshalb nur bis in den Randbereich aufgeklebt. Es resultiert hierbei ein farblich (z.B. schwarz) abgesetzter Kleberand. Dieser Randbereich wurde so optimiert, dass er als markantes Designfeature fungieren kann. Die notwendigen Feinoptimierungsarbeiten wurden komplett beim Partner Synotec durchgeführt. Ergebnis war ein optisch und akustisch ansprechender Demonstrator, der die Möglichkeiten der Holzbehandlung durch das neuentwickelte Bindemittelsystem für ein zunächst „exotisch anmutendes“, kommerziell aber hoch interessantes Produkt belegt. Entscheidend dabei war die Möglichkeit des zielgerichteten akustischen Feintunings, welches ermöglicht, die akustischen Basis-, Herz- und Kopfnotenmerkmale über den Parametern der feinen Zeitstruktur noch besser aufeinander abzustimmen. Der damit erzeugte klangästhetische Effekt ist bemerkenswert. Hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang die zu erwartenden großen Multiplikatoreffekte für andere Instrumentengruppen und den Rohstoff Holz.

### c) Systemmöbelbereich

Die Demonstratoren für den Systemmöbelbereich nutzen teilweise die auf Holzwerkstoffplatten verpressten Furniere und teilweise aus mehreren Lagen Furnier erzeugte Paneele mit plastischer Formgebung. Die ersten Kleinserien von Holzfurnierprepregs wurden beim Partner System 180 erfolgreich zu Mustern und Demonstratoren verpresst.

Für die erste Anwendung wurde eine MDF-Platte auf einer herkömmlichen Furnierpresse mit Holzfurnierprepregs als Decklagen verpresst. Die Verarbeitung der Holzfurnierprepregs entsprach vollumfänglich den Erwartungen und konnte ohne Schwierigkeiten appliziert werden. Anwendung würde ein solcher Demonstrator beispielsweise in Trennwänden und ähnlichen Bauteilen finden können.

Für Anwendungen mit mehreren Furnierlagen wurde zunächst ein Lagenaufbau aus drei Lagen Holzfurnierprepregs auf einer Furnierpresse miteinander verpresst. Alle Lagen wurden sehr gut miteinander verbunden und es konnte eine ebene, nahezu verzugsfreie Platte erhalten werden. Zur Ermittlung der dreidimensionalen Verformbarkeit wurde im nächsten Schritt ein Werkzeug für eine Wellenform aus Holz hergestellt.

Aufgrund des geringen Druckes und der schwierigen Temperierung zur Aushärtung der Holzfurnierprepregs, schlugen diese Versuche fehl. Um eine bessere Aufheizung der Holzfurnierprepregs zu erreichen, wurde ein entsprechendes Werkzeug aus Aluminium gefertigt. Gemeinsam mit dem Partner IAP-PYCO wurde zusätzlich versucht auf einem Vakuumheiztisch die Welle abzuformen. Auch hierbei zeigte sich, dass der aufgebrachte Druck nicht ausreichend war um die Furnierlagen miteinander zu verpressen. Dieser Versuch wurde daher anschließend auf einer Hydraulikpresse wiederholt. Der Druck konnte entsprechend eingestellt und eine gute Abformung der Wellenform erhalten werden.

Für diesen Anwendungsfall wurde eine multifunktionale Schreibtischleuchte entworfen. Durch das neuartige Material kann im Gegensatz zu anderen Werkstoffen eine einfache Integration von elektrischen Leitungen und Kontaktflächen erreicht werden. Für die Herstellung eines Demonstrators wurden entsprechend ein mehrfach geteiltes Werkzeug entworfen und hergestellt. Es war geplant, diese Einzelteile auf dem Vakuumheiztisch des IAP-PYCO zu fertigen und anschließend miteinander zu verbinden. Die hergestellten Metallformen mit abzuformenden Sichtflächen wurden für die Herstellungsversuche vorgeheizt, anschließend mit den Holzfurnierprepregs belegt und dann bei maximalem Vakuum für mindestens 60 Minuten verpresst. Leider konnte bei diesen Versuchen kein Materialverbund erzielt werden. Für die Fertigung der Schreibtischleuchte würden daher Tauchkantenwerkzeuge benötigt, wie sie beispielsweise beim Partner Pagholz für die Herstellung von Pressholzbauteilen eingesetzt werden, benötigt. Dies ließ sich jedoch mit den im Projekt geplanten Mitteln nicht realisieren. Die Fertigung der Werkzeuge soll im Nachgang zum Projekt erfolgen. Wie die Ergebnisse für die Herstellung dreidimensional verformter Teile (Wellenform) zeigten, ist die prinzipielle Machbarkeit und Eignung des Werkstoffs nachgewiesen worden.

### **Zusammenfassung und Ausblick**

Die im Projekt entwickelten anteilig naturstoffmodifizierten Holzfurnierprepregs können anwendungsbezogen ausgewählt und weiterentwickelt werden. Insbesondere in Bezug auf die Brandfestigkeit und die akustischen Eigenschaften konnten gegenüber dem Stand der Technik eine höhere Performance erreicht werden. Im Projekt konnten die prinzipielle Eignung für die verschiedenen Anwendungsfelder Sitze für Schienenfahrzeuge, Instrumentenbau und die Anwendung im Büro- und Möbelbereich gezeigt werden.

In den genannten Anwendungsfeldern sind im Anschluss entsprechende Produktentwicklungen und Substitutionsvorhaben zu heutigen Produkten und Werkstoffen erforderlich. In Bezug auf den Büro- und Möbelbereich sowie den Instrumentenbau sind bereits ausreichende Eigenschaften nachgewiesen worden, so dass in diesen Bereichen direkt mit der entsprechenden Produktentwicklung begonnen werden kann. Hierfür ist jedoch die Investition in neue Fertigungsanlagen erforderlich, um die dreidimensionale Umformung und die gleichzeitige Vernetzung der Reaktivharze erreichen zu können.

In Bezug auf die Anwendung der neuen Holzfurnierprepregs in Schienenfahrzeugsitzen sind weitere Entwicklungsmaßnahmen notwendig, um die Wirtschaftlichkeit insbesondere des Imprägnierverfahrens und der Pressbedingungen zu erhöhen. Ohne diese ist eine wirtschaftliche Verwertung aus heutiger Sicht nicht zielführend. Inhaltlich müssten diese Vorhaben auf die Beschleunigung der Vernetzungsreaktion der naturstoffmodifizierten Phenolharze abzielen. Die Beschleunigung des Imprägnierverfahrens erfordert eine entsprechende Investition in die Imprägniertechnologie, die im Rahmen dieses Vorhabens geführten Gespräche mit Vertretern verschiedener Maschinenbauunternehmen belegten jedoch die prinzipielle Möglichkeit. Dies bedeutet allerdings, dass eine optimierte Anlagentechnik unter Einbeziehung eines Partners im Bereich Imprägnieranlagenbau entwickelt bzw. angepasst werden muss. Dies entspricht einem hohen finanziellen Aufwand.

## InnoBond

# Entwicklung materialadaptierter Klebstoffsysteme zur Verwendung in keilgezinkten und flächenverklebten Vollholzwerkstoffen aus unbehandelten und modifizierten einheimischen Laubhölzern

Laufzeit: 01.04.2016 – 31.03.2019

FKZ: 22027114

Ausführende Stelle: Georg-August-Universität Göttingen

Projektleiter: Prof. Dr. Holger Militz

Kontakt: [hmilitz@gwdg.de](mailto:hmilitz@gwdg.de)

Abschlussbericht: <https://www.fnr.de/index.php?id=11150&fkz=22027114>

## Projektbeschreibung

Die Förderung des Projektes erfolgte im Förderschwerpunkt „Klebstoffe und Bindemittel – Klebstoffe und Bindemittel für die Holz- und Holzwerkstoffindustrie“, welcher vom BMEL ausgeschrieben und von der FNR betreut wurde. Die Leitung und Koordination des Projektes oblag der Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte der Georg-August-Universität Göttingen. Weitere Projektpartner aus der Industrie waren die Jowat SE in Detmold, Holz Schiller GmbH in Regen und die Schaeferwerke Gödecke GmbH & Co. KG SG in Dassel.

Die zu Beginn des Projektes definierten Ziele fokussierten die Verwendung einheimischer (Laub-) Hölzer im nicht-tragenden Konstruktionsbereich und die optimale Anpassung der Verklebungstechnologie. Durch eine potentielle Substitution von Tropenholz und dem bisher hauptsächlich verwendeten Nadelholz, sollte somit ein direkter Beitrag zur Förderung nachhaltiger Waldwirtschaft erbracht und dem Waldumbau in Deutschland Rechnung getragen werden. In diesem Zusammenhang nimmt die Verklebungstechnologie eine Schlüsselrolle zur Entwicklung neuer Produkte und Erschließung neuer Märkte ein. Im Verlauf des Projektes wurden Klebstoffformulierungen an das verwendete Holzmaterial angepasst und auf Beständigkeit, mechanisch-physikalische, sowie chemische Eigenschaften untersucht. Die Resistenz der Klebstoffe gegenüber Verfärbungen bildete den Schwerpunkt der durchgeführten Experimente. Verfärbungen von Klebfugen stellen ein großes Problem für Hersteller, aber auch für den Endkunden dar. Die Analyse von vielen Schadensfällen zeigte, dass die Verfärbungen keinem eindeutig erkennbaren Muster folgen, teilweise sehr schnell binnen weniger Tage auftreten oder erst nach mehreren Jahren. Zwar haben diese Verfärbungen keinen Einfluss auf die Gebrauchsfähigkeit des Produktes, jedoch entsteht eine geminderte optische Ästhetik. Um die entsprechenden Faktoren zu bestimmen wurden Inhaltsstoffe aus verschiedenen Laub- und Nadelhölzern, sowie unterschiedlich modifizierten Hölzern extrahiert und mit jeder chemischen Komponente der Klebstoffe in Kontakt gebracht. Anschließend erfolgten eine optische Bewertung und die Erfassung der Verfärbungsneigung. Im weiteren Verlauf wurden die Klebstoffe modifiziert und Klebfilme gezogen, welche mit Extraktstoffen versetzt waren. Diese wurden mit verschiedenen mikroskopischen Methoden untersucht, ebenfalls wurde die Oberflächenbeschaffenheit mittels LSM bestimmt. Weiterhin wurden die verschiedenen Extraktfraktionen auf ihren pH-Wert und die Reaktion mit Metallionen untersucht. Parallel zu den Laborarbeiten fanden praxisorientierte Verklebungen von Vollholz statt, die langen Bewitterungszyklen unterworfen wurden um die Verfärbung direkt am Produkt analysieren zu können.

Die gewonnenen Erkenntnisse werden in Zukunft dabei helfen, den vermehrten Einsatz einheimischer Laubhölzer zu fördern und eine Basis für die Weiterentwicklung materialadaptierter Klebstoffe bilden.

## Projektergebnisse

Um die wissenschaftlichen und technischen Ziele des Projektvorhabens zu erreichen, wurden zahlreiche, auf einander aufbauende Untersuchungen durchgeführt. Aus wissenschaftlicher Perspektive wurden insbesondere die Beständigkeit eines Klebstoffes, bzw. einer Klebefuge, der ästhetische Eindruck

(Verfärbung) und die zugrunde liegenden, komplexen Wechselwirkungen untersucht. Aus technischer Sicht sollte das Projekt Erkenntnisse zur praxisnahen Verwendung der neu entwickelten Klebstoffe liefern und die Voraussetzungen für eine großtechnische Herstellung schaffen. Die durchgeführten Versuche mit modifizierten einheimischen Baumarten zeigten, dass die Verklebungsgüte maßgeblich von der Homogenität der Modifizierung abhängt und die verwendeten Klebstoffe keinen signifikanten Einfluss aufweisen. Die Faktoren, die zu einer Verfärbung der Leimfuge führen, konnten auf Seiten des Holzes, als auch in den Klebstoffpartikeln identifiziert werden. Hierbei handelt es sich maßgeblich um mobile aromatische Bestandteile der Extraktionsfraktionen. Abhängig von der Baumart und Orientierung des Materials, sowie des Kern- und Splintanteils, konnten mehr oder weniger starke Verfärbungen der Klebefuge nachgewiesen werden. Hierbei zeigte sich der Einfluss eines wechselnden Klimas als besonders förderlich für eine Verfärbung, die Schwankungen der Holzfeuchte und die damit verbundenen Sorptionsprozesse mobilisieren zum Einen vor allem Kerninhaltsstoffe, zum anderen aber auch Metallionen aus den Härtersystemen der Klebstoffe. Die Kombination der aromatischen Substanzen und den metallischen Ionen führt nachweislich zur Verfärbung der Leimfuge, die Geschwindigkeit ist hierbei hauptsächlich von der wechselnden Feuchte des Materials abhängig. Ebenfalls führt ein pH-Wert über 8 zu einer starken Verdunklung von Extraktlösungen mit phenolischen Komponenten. Die Verwendung von alkalischen Reinigungsmitteln auf der Holzoberfläche und somit auch der Leimfuge kann eine verspätete Verfärbung bedingen.

Die Anpassung der Klebstoffe an das Holzmaterial, insbesondere die Verwendung metallarmer oder vollständig freier Härtersysteme können eine verfärbungsfreie Verklebung und Leimfuge ermöglichen.

# LignoGlue

## Verbundvorhaben (FSP-Klebstoffe): Synthese von ligninbasierten Polymeren und deren Formulierung zu Klebstoffspezialitäten

Laufzeit: 01.11.2015 bis 30.04.2019

Teilvorhaben 1: Anwendungsuntersuchungen, FKZ 22026114

Ausführende Stelle: Jowat SE

Projektleiter: Dr. Hartmut Henneken

Kontakt: [hartmut.henneken@jowat.de](mailto:hartmut.henneken@jowat.de)

Teilvorhaben 2: Laborsynthesen, FKZ 22004415

Ausführende Stelle: Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Wilhelm-Klauditz-Institut WKI

Projektleiter: Dr. Stefan Friebel

Kontakt: [stefan.friebel@wki.fraunhofer.de](mailto:stefan.friebel@wki.fraunhofer.de)

Teilvorhaben 3: Scale-up, FKZ 22004515

Ausführende Stelle: Synthopol Chemie Dr. rer. pol. Koch GmbH & Co. KG

Projektleiter: Dr. Matthias Konrad

Kontakt: [mkonrad@synthopol.com](mailto:mkonrad@synthopol.com)

Abschlussbericht: <https://www.fnr.de/index.php?id=11150&fkz=22026114>

## Projektbeschreibung

Der Wunsch nach biobasierten Rohstoffen für die Verwendung in der chemischen Industrie ist seit Jahren ungebrochen. Durch seine gute Verfügbarkeit, vor allem als Reststoff bei der Zellstoffherstellung, stellt Lignin einen besonders attraktiven Rohstoff dar, der jedoch aufgrund seiner chemischen Eigenschaften, wie z.B. schlechter Löslichkeit in üblichen Lösemitteln, bisher wenig im Bereich der Klebtechnik genutzt wird. Im Projekt LignoGlue wurde der Ansatz verfolgt marktverfügbares Lignin als Polyether- oder Polyesterderivat zu modifizieren und somit als Rohstoff für Klebstoffe einsetzbar zu machen. Für diese Modifikationen war der Projektpartner Fraunhofer-Institut für Holzforschung WKI verantwortlich. Die Prüfung der Einsetzbarkeit dieser Modifikate in Klebstoffformulierungen wurde von dem Klebstoffhersteller Jowat wie auch vom WKI übernommen. Hierbei wurden die neuen Rohstoffe in den Polyurethansystemen PU-Prepolymere, PUR-Hotmelts, PU-Dispersionen (PUD), EPI-Dispersionen und 2K-PU untersucht. Der Projektpartner Synthopol Chemie Dr. rer.pol. Koch GmbH & Co. KG war sowohl für Up-Scale Versuche der Modifikate und der Klebstoffformulierungen zuständig.

## Projektergebnisse

Es ist dem WKI erfolgreich gelungen verschiedene Ligninpolyether (LG-OH) aus Lignin und Polyolen mit Ligningehalten bis 50% herzustellen. Zudem wurden Ligninpolyester mittels Ringöffnungspolymerisation aus Lignin und  $\epsilon$ -Caprolacton (LG-CL) hergestellt, die bis zu 30,5% Lignin enthielten. Die LG-OH konnten unter genauer Beachtung der Syntheseparameter (Ratio NCO:OH und Gehalt COOH) in eine lagerstabile Polyurethandispersion (PUD) eingearbeitet werden. In 2K-PU-Systemen wurde der Einsatz der LG-CL als Komponente geprüft und erfolgte die Verleimung bei erhöhter Temperatur, dann erfüllte der Klebstoff die Anforderungen eines D3-Klebstoffes. Zu verbessern ist die geringe Wärmestabilität der noch einfachen Formulierung.

Die Untersuchungen zu einem möglichen Up-Scale der Ligninderivate wurden größtenteils bei Synthopol durchgeführt. Hierbei konnten die Synthesen des WKI im Maßstab von 1-2 kg, bei ausgesuchten Modifikaten bis 4 kg, gut nachgestellt werden. Zudem wurde der Feststoffgehalt einer PUD auf Basis eines LG-OH durch Anpassung des Verfahrens von 20 % auf 50% erhöht.

Jowat prüfte die Ligninderivate in der PU-Hotmelt-Technologie, wobei sich zeigte, dass die Derivate für eine Anwendung in einem reaktiven Hotmelt-System aufgrund ihrer Eigenschaften nicht geeignet sind. Bei den PU-Prepolymersynthesen konnte ein bei ca. 40°C schmelzbares Muster hergestellt werden, welches in Verklebungen prinzipiell gute Endfestigkeiten und einen guten Wärmestand aufwies. Dessen sehr lange offene Zeit und geringe Anfangsfestigkeit wären für eine Anwendung aber noch zu optimieren. Im Bereich der radikalischen Emulsionspolymerisation wurden Ligninderivate als Schutzkolloid untersucht. Hierbei zeigte sich, dass sie die Polymerisation inhibierten. Die PUDs der Projektpartner wurden ebenfalls geprüft, zeigten aber für eine Klebstoffanwendung keine adäquate Filmbildung und Abbindezeit.

Als vielversprechendste Anwendung wurde der Einsatz der Ligninderivate als Postadditiv in EPI-Dispersionen identifiziert. Die Ligninderivate konnten 15 % der derzeit genutzten Polymere in einer stabilen Klebstoffformulierung ersetzen, die die Anforderungen an D1 und D4 Klebstoffe erfüllte.

# PURe-Glue

## Neue biobasierte Oligomere als Diol- und Polyol-Komponenten in Polyurethan-Klebstoffen

Laufzeit: 01.10.2015 – 31.07.2019

FKZ: 22013514

Ausführende Stelle: Technische Hochschule Köln

Projektleiter: Prof. Dr. Ulrich Schörken

Kontakt: [ulrich.schoerken@th-koeln.de](mailto:ulrich.schoerken@th-koeln.de)

Abschlussbericht: <https://www.fnr.de/index.php?id=11150&fkz=22013514>

### Projektbeschreibung

Im Rahmen des Projektes wird die Entwicklung neuartiger Polyurethan-basierter Klebstoff-Dispersionen angestrebt, die einen möglichst hohen Anteil an biobasierten Rohstoffen enthalten sollen. Das Projekt gliedert sich in einen biotechnologischen Teil und einen chemischen Teil, der jeweils im Rahmen einer Promotion bearbeitet wird. Als Ausgangsstoffe dienen Zucker (Glucose, Saccharose) und Lipide (Fettsäuren, Fettalkohole), die fermentativ zu Glykolipiden (Sophorolipiden) umgesetzt werden. Diese Produkte sollen dann zur Herstellung weiterer Intermediate dienen und als biobasierte Building-Blocks für die Polyurethansynthese dienen.

Im biotechnologischen Teil des Projekts ist die Herstellung, Isolierung, Aufreinigung und Charakterisierung von Sophorolipiden aus *Starmarella bombicola* und *Candida kuoi* geplant. Während *S. bombicola* hauptsächlich Hydroxyfettsäuren mit subterminaler Hydroxylierung bildet, ist für *C. kuoi* die terminale Hydroxylierung beschrieben. Insbesondere *C. kuoi* wurde bisher nur in sehr kleinem Maßstab hergestellt (Schüttelkolben) und soll im Rahmen dieses Projekts fermentativ bis zu einem Maßstab von 20 L produziert werden. Neben der physikochemischen und analytischen Charakterisierung der Produkte umfassen die weiteren geplanten Arbeiten die Optimierung der Glykolipidproduktion sowie der Einsatz unterschiedlicher Lipidsubstrate zur Generierung einer Strukturvielfalt. Daneben spielt die Aufreinigung eine wichtige Rolle. Es sollen möglichst Fettsäure-freie Sophorolipide bereitgestellt werden, um störende monofunktionalisierte Intermediate im Reaktionssystem zu vermeiden.

Im chemischen Teil des Projekts soll der Einsatz der Sophorolipide als gesamtes Molekül in Polyurethan Dispersionen bewertet werden. Dazu sind zuerst Untersuchungen mit Zuckern als Referenzsubstanzen vorgesehen. Es soll hierbei die Frage geklärt werden, ob zwischen den Hydroxyfunktionen (primär / sekundär) diskriminiert werden kann oder ob es Umsetzungen mit Isocyanaten zu unkontrollierter Vernetzung führen. Neben den bifunktionellen Verbindungen sind auch biobasierte Polyole von Interesse, die bereits in niedriger Konzentration zu einer Verzweigung im Polymer führen und damit den Vernetzungsgrad des resultierenden Klebstoffs beeinflussen. In einem weiteren Ansatz sollen die Hydroxyfettsäuren aus den Sophorolipiden über katalytische Spaltung gewonnen werden. Die Hydroxyfettsäuren sollen dann unter Zugabe eines Diols oligomerisiert werden um lineare, hydroxyfunktionelle Polyester-Blocks zu bilden. Wichtige Kenngrößen hierbei sind das Molekulargewicht, die Molekulargewichtsverteilung sowie der Funktionalitätsgrad der Verbindungen, die teilweise über die Synthesemethoden beeinflusst werden. Die Oligomerisierungs-Reaktionen sollen sowohl chemokatalytisch als auch biokatalytisch in geeigneten Lösungsmittelsystemen untersucht werden. Die biobasierten Oligomere sollen final gemeinsam mit der Covestro Deutschland AG in PU-Dispersionen bewertet werden hinsichtlich Preis – Performance Ratio.

### Projektergebnisse

Die wissenschaftlichen Ergebnisse sind von Frau Maresa Sonnabend (chemische Synthese + Polymertechnologie, unter Anleitung von Prof. Leimenstoll) und Herrn Christian Zerhusen (biotechnologische und biokatalytische Arbeiten unter Anleitung von Prof. Schörken) im Rahmen ihrer Promotionen ausgearbeitet worden. Im Projekt konnten darüber hinaus mehrere Abschlussarbeiten (3 Bachelor + 4 Masterarbeiten) erfolgreich abgeschlossen werden. Die Projektergebnisse wurden bisher auf 9 nationalen und internationalen

Kongressen vorgestellt, darunter z.B. der 16th Euro Fed Lipid Congress, Belfast 2018 oder der 10th Workshop on Fats and Oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry, Karlsruhe 2019. Manuskripte zur Veröffentlichung der Projektergebnisse in z.B. Eur. J. Lipid Sci. Technol. Sonderband oder Macromol. Chem. Phys. sind aktuell in Vorbereitung.

Herr Zerhusen konnte in seiner Arbeit die Herstellung und Isolierung der Sophorolipide aus *S. bombicola* und *C. kuoi* im 20 L Maßstab implementieren. Dabei stellte sich heraus, dass die Produktivitäten mit *C. kuoi* deutlich niedriger waren als mit *S. bombicola* und hier eine weitere Optimierung notwendig ist. Zur Kostenoptimierung wurden Versuche zum Biomasse-Recycling durchgeführt, hierbei konnte *S. bombicola* 5 x erfolgreich wiederverwendet werden. Ein weiterer Kostenfaktor ist die Verwendung von Ethylacetat zur Sophorolipid Extraktion. Über gravimetrische Separation und Kristallisation aus Puffer konnte auf die Verwendung von Ethylacetat bei der Extraktion lactonischer Sophorolipide verzichtet werden. Der Einsatz eines hydrophoben Lösungsmittels zur Entfernung überschüssiger Fettsäuren scheint allerdings notwendig. Gereinigte Sophorolipid-Muster aus *S. bombicola* konnten im kg-Maßstab und aus *C. kuoi* im 100 g Maßstab bereitgestellt werden.

Bei der Untersuchung verschiedener Lipidsubstrate für die Fermentation wurde eine neue Klasse langkettiger Sophorolipide entdeckt, die bisher nur in einer sehr alten Literaturstelle erwähnt war. Da diese neuartigen Sophorolipide emulgierende Wirkung zeigten, wurden sie im Rahmen der Arbeit näher untersucht. Über LC-MS und NMR konnten die Strukturen der neuen Verbindungen aufgeklärt werden und über Fütterung von Fettalkoholen bzw. Fettsäure / Fettalkohol Mischungen konnten verschiedene langkettige Sophorolipide hergestellt werden, die initial physikochemisch charakterisiert wurden.

Die Implementierung des Sophorolipids als natives Molekül in Polyurethansysteme wurde von Maresa Sonnabend in ihrer Promotion beleuchtet. Lactonische Sophorolipide (L-SL) eignen sich prinzipiell für den Einbau in Polyurethan-Prepolymersysteme. Aufgrund ihrer hohen Funktionalität bilden sie bei vollständigem Umsatz mit Diisocyanaten Netzwerke. Als Additive zeigen L-SL in den betrachteten PU-Systemen weichmachende Eigenschaften. Natives L-SL besitzt ausschließlich sekundäre OH-Gruppen. Kommerzielle Polyole mit vorrangig primären OH-Funktionalitäten reagieren mit Isocyanat-Komponenten im Vergleich zu L-SL ca. 2- bis 3,4-mal schneller. Aufgrund der verminderten Reaktivität ihrer sekundären Hydroxyl-Gruppen werden L-SL in PU-Misch-Systeme enthaltend primäre und sekundäre OH-Funktionalitäten bei NCO- zu OH-Gruppen Verhältnissen von < 1 nicht vollständig eingebaut.

Weiterhin wurde die Gewinnung von  $\omega$ - bzw. ( $\omega$ -1)-Hydroxyfettsäuren aus Sophorolipiden über chemische Modifikation und deren Verwendung in Polyurethanen betrachtet. Die Hydroxyfettsäuren konnten über Säurekatalyse gewonnen werden, wobei die Hydroxyfettsäuren dabei bereits zur Oligomerisierung neigten. Die erhaltenen ( $\omega$ -1)HFAs können zu Polyester-Diolen und anschließend zu Polyurethanen umgesetzt werden. Allerdings führten bereits kleinste Glucose-Verunreinigungen zu Vernetzungsreaktionen. Bei entsprechender Reinheit eignen sich die hergestellten ( $\omega$ -1)-HFAs mit ihren flexiblen Kohlenstoffketten zur Herstellung von unpolaren amorphen linearen Polyestern, die zu Polyurethanen mit niedrigen Glasübergangstemperaturen umgesetzt werden können. Die Charakterisierung von Performance-Parametern können im Rahmen der Projektlaufzeit allerdings nicht mehr abgeschlossen werden, da die Verunreinigungen der HFA zu unerwarteten Herausforderungen beim Umsatz zu Polyesterpolyolen mit Diisocyanaten, insbesondere in Mischsystemen mit kommerziell und anwendungstechnisch gängigen Polyolen, geführt haben.

Als weiteres Ergebnis konnte ein Syntheseweg aus den ( $\omega$ -1)-Hydroxyfettsäuren via Curtius-Umlagerung zur Herstellung von biobasierten Phosgen-freien A/B-Polyurethanen erschlossen werden. Diese Syntheseroute wird aktuell in der Arbeitsgruppe von Herrn Leimenstoll näher untersucht. Die finalen biotechnologischen Arbeiten von Herrn Zerhusen in der AG Schörken sollen zeigen, ob immobilisierte Lipase aus *Pseudozyma antarctica* in Lösungsmittelsystemen für die Oligomerisierung der Hydroxyfettsäuren geeignet sind. Über GPC-Analysen wurde hier bereits Oligomere im Bereich von 2000 Da detektiert. Nach Abschluss der praktischen Arbeiten soll eine finale Bewertung der Syntheserouten und Produkte gemeinsam mit der Covestro Deutschland AG erfolgen.

# PVAc-Zucker-Klebstoff

## Entwicklung formaldehydfreier Dispersionsklebstoffe auf Basis von Polyvinylacetat und Zuckerderivaten für die Holzwerkstoffherstellung

Laufzeit: 01.11.2015 – 31.12.2018

Teilvorhaben 1: Bindemittelsynthese, Holzwerkstoffherstellung und –prüfung, FKZ 22027514

Ausführende Stelle: Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Wilhelm-Klauditz-Institut WKI

Projektleiterin: Dr. Claudia Schirp

Kontakt: [claudia.schirp@wki.fraunhofer.de](mailto:claudia.schirp@wki.fraunhofer.de)

Teilvorhaben 2: Anwendungsuntersuchungen, FKZ 22003815

Ausführende Stelle: Jowat SE

Projektleiter: Dr. Hartmut Henneken

Kontakt: [hartmut.henneken@jowat.de](mailto:hartmut.henneken@jowat.de)

Abschlussbericht: <https://www.fnr.de/index.php?id=11150&fkz=22027514>

## Projektbeschreibung

Derzeit kommen als Klebstoffe in der Holzwerkstoffherstellung überwiegend formaldehydhaltige Aminoplastharze zum Einsatz. Vor dem Hintergrund, dass Formaldehyd von der Europäischen Kommission als mutagen und kanzerogen wirkende Substanz eingestuft wurde, sind die Bestrebungen, formaldehydfreie Klebstoffe für die Holzwerkstoffherstellung zu entwickeln, von enormer ökonomischer Bedeutung und dementsprechend groß.

Dieses Vorhaben hat zum Ziel, einen neuartigen formaldehydarmen und zudem biobasierten Dispersionsklebstoff auf Basis von Polyvinylacetat (PVAc) für die Holzwerkstoffherstellung zu entwickeln. PVAc-Dispersionen sind allgemein unter dem Namen Weißleim bekannt und insbesondere für flächige Verklebungen gebräuchlich. Ihr thermoplastischer Charakter schränkt die Anwendung von PVAc als Klebstoff in der Holzwerkstoffherstellung zurzeit jedoch ein. Die Idee ist deshalb, die Glasübergangstemperatur durch Copolymerisation von Vinylacetat mit einem radikalisch polymerisierbaren Zuckerderivat anzuheben, um somit die thermoplastischen Eigenschaften einem Duroplasten anzugleichen. Darüber hinaus beschäftigt sich das Vorhaben mit der Anpassung der Verfahrensbedingungen zur Anwendung eines Dispersionsklebstoffs in der Holzwerkstoffherstellung. Die klebtechnische Qualität und das Emissionsverhalten der neu entwickelten PVAc-Klebstoffe wird anhand mechanischer Werkstoffprüfungen sowie VOC-Messungen bewertet.

Bei dem Vorhaben handelt es sich um ein gemeinsames Verbundvorhaben des Fraunhofer WKI mit dem Klebstoffhersteller Jowat SE. Daneben sind vier führende Holzwerkstoffhersteller an dem Vorhaben beteiligt, die die Branchen der Span- und Faserplatten- sowie die Sperrholzherstellung repräsentieren.

## Projektergebnisse

Im Rahmen des Projekts ist es gelungen, ein Copolymer auf Basis von Polyvinylacetat und einem Zuckeracrylat als neuwertiges Bindemittel zu synthetisieren und die Synthese vom Labor- in den Technikumsmaßstab zu übertragen, sodass sich bereits bis zu 60 kg Klebstoff herstellen ließen. Emissionsmessungen ergaben, dass der final entwickelte Klebstoff kein Formaldehyd emittierte. Die Anwendung der im Projekt entwickelten Klebstoffe zur Holzwerkstoffherstellung zeigte im Vergleich mit handelsgängigen PVAc-Klebstoffen und einem konventionellen formaldehydhaltigen Aminoplastharz (Kondensationsharz), dass sich nach Anpassung der Verfahrensbedingungen mit PVAc-Klebstoffen Spanplatten mit nahezu vergleichbaren mechanischen Eigenschaften wie mit einem konventionellen formaldehydhaltigen Kondensationsharz herstellen lassen, wobei das Quellverhalten trotz Zugabe von Wachs

als Hydrophobierungsmittel noch ein Defizit darstellt. Ferner ist es gelungen, formstabile mitteldichte Holzfasерplatten (MDF) und (Form-)Sperrhölzer aus Buchenfurnieren herzustellen.

# TGProHol

## Transglutaminase-quervernetzte Proteine als Bindemittel für Holzwerkstoffe

Laufzeit: 01.10.2015 – 28.02.2019

Teilvorhaben 1: Enzymoptimierung, FKZ 22025814

Ausführende Stelle: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Projektleiter: Prof. Dr. Markus Pietzsch

Kontakt: [markus.pietzsch@pharmazie.uni-halle.de](mailto:markus.pietzsch@pharmazie.uni-halle.de)

Teilvorhaben 2: Verfahrensentwicklung, FKZ 22025815

Ausführende Stelle: Institut für Holztechnologie Dresden gGmbH

Projektleiter: Dr. Detlef Krug

Kontakt: [detlef.krug@ihd-dresden.de](mailto:detlef.krug@ihd-dresden.de)

Abschlussbericht: <https://www.fnr.de/index.php?id=11150&fkz=220258>

## Projektbeschreibung

Holzwerkstoffe finden eine breite Verwendung in der Möbel- und Bauindustrie. Das zur Herstellung verwendete Bindemittel ist, auch heute noch, überwiegend ein formaldehydhaltiges Kunststoffharz, das wegen des günstigen Preis-/Leistungsverhältnisses, einer hohen Reaktivität sowie geringen Schwankungsbreiten der Klebstoffeigenschaften immer noch bei der Holzwerkstoffproduktion dominiert. Neben den hauptsächlich verwendeten Harnstoff-Formaldehyd (UF-) Harzen werden auch melaminverstärkte UF (mUF) oder (für Sperrholz oder LVL, in den USA und Kanada auch partikelförmige Holzwerkstoffe) Phenol - Formaldehyd (PF) Harze in der Holzwerkstoffindustrie verwendet. Als industrierelevante, formaldehydfreie Alternative für Partikelwerkstoffe sind momentan polymere Diphenylmethan-4,4-Diisocyanate (PMDI) im Einsatz. Diese können jedoch von den Isocyanat-Herstellern nicht in der Menge bereitgestellt werden, welche für eine Produktion der mehr als 49 Mio. m<sup>3</sup> Spanplatten, OSB und MDF nötig waren, die 2017 in Europa hergestellt wurden.

Im Laufe der letzten Jahrzehnte kam es jedoch zu einem Umdenken hinsichtlich des Einsatzes von Formaldehyd basierten Bindemitteln. Da diese auf petrochemischen Stoffen basieren, ist dieses Produkt an die Preisentwicklung von Rohöl gekoppelt und an dessen Verfügbarkeit.

Als problematisch ist zudem die Emission von Formaldehyd aus den Holzwerkstoffen bewerten. Formaldehyd wurde von der Internationalen Agentur zur Forschung an Krebs (IARC, International Agency for Research on Cancer) 2006 als „karzinogen gegenüber Menschen“ (Gruppe 1) klassifiziert. Das Bundesamt für Risikobewertung (BfR) gruppierte Formaldehyd ebenfalls als karzinogen (Kategorie 1) ein, behielt aber das „safe level“ für eine maximale Formaldehydkonzentration in der Luft bei 0,1 ppm (0,12 mg/m<sup>3</sup>).

Ziel des Projektes war daher die Weiterentwicklung eines alternativen Prozesses zur Herstellung von Holzwerkstoffen, insbesondere Spanplatten, unter Nutzung eines vollständig auf Proteinbasis generierten Zwei-Komponenten-Bindemittels. Eine Komponente stellt ein kommerziell verfügbares pflanzliches Protein und die andere Komponente eine mikrobielle Transglutaminase (mTG) dar. Diese dient als Katalysator für die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen den Proteinmonomeren. Im Rahmen eines Vorgängerprojektes mit der FKZ 22021807 konnte bereits gezeigt werden, dass enzymatisch quervernetzte Proteine als Bindemittel im Formsandbau zu einer Verbesserung des Produktes hinsichtlich der Festigkeit führen können. Weiterhin konnte der positive Einfluss der mikrobiellen Transglutaminase zur Fertigung von Gießereisandkörpern gezeigt werden. Durch Einsatz von Erbsenproteinen und der Quervernetzungsaktivität der mikrobiellen Transglutaminase konnte eine Steigerung der Festigkeit um 36 % im Bezug zur nicht enzymatisch quervernetzten Probe erreicht werden.

Da bei der industriellen Spanplattenherstellung hohe Temperaturen vorherrschen und die Enzymaktivität durch die thermische Beständigkeit beschränkt ist, sollte die mTG hinsichtlich ihrer thermischen Beständigkeit

verbessert werden. Dazu kamen geeignete molekularbiologische Methoden (gezielte Mutagenese und DNA shuffling) zur Anwendung. Ebenfalls sollten diese Methoden verwendet werden, um eine hitzeinduzierbare Aktivierung der mTG zu erreichen. Dadurch könnte eine kosteneffizientere Aktivierung des Enzyms erreicht und der Prozess der Spanplattenherstellung vereinfacht werden.

Weiterhin sollten Untersuchungen zur Lokalisation des Bindemittels in der Spanplatte und der Wiederverwertbarkeit der Holzspäne unternommen werden. Eine Wiederverwertung der Späne ist bei, mittels formaldehydbasierenden Klebstoffen hergestellten, Holzwerkstoffen nicht ohne Zusatztechnologien (wie z.B. Dämpfprozesse in Autoklaven) möglich. Es überwiegt derzeit die energetische Nutzung.

Bereits in den 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts wurden im IHD Holzwerkstoffe mittels alleiniger Proteinbindung hergestellt. Allerdings mussten die Proteine stark verdünnt werden, um mittels Sprühen appliziert werden zu können. Diese niedrigen Feststoffgehalte der Proteine führten u.a. zu langen Presszeiten, um die Feuchte aus dem Vlies zu entfernen. Das war der Hauptgrund dafür, dass eine alleinige Proteinbindung für die Holzwerkstoffindustrie aus Kapazitätsgründen nicht in Frage kam. Die Anwendung von Proteinen als Holzwerkstoff-Bindemittel setzt daher voraus, dass sie in einer geeigneten Form appliziert werden können. Dies war einer der Untersuchungsschwerpunkte des IHD. Zudem wurden für die Plattenherstellung optimale technologische Parameter ermittelt. Für Proteine typisch waren höhere Feuchtigkeiten der Partikel vor dem Heißpressen vorteilhaft. Aufgrund der relativ hohen Viskosität und der damit verbundenen schlechten Versprühbarkeit waren nur maximal 10 %ige Lösungen zu applizieren, was lange Presszeiten bei geringfügig abgesenkten Presstemperaturen zur Herstellung prüfbarer Platten nach sich zog. Des Weiteren sollte untersucht werden, ob proteingebundene Platten mit Enzymen bessere Eigenschaften aufweisen als solche ohne enzymatische Quervernetzung. Der Einsatz der Enzyme führte bei Casein zu besseren Festigkeiten und niedrigeren Quellwerten.

Da die Bedingungen bei der Holzwerkstoffherstellung durch hohe Temperaturen (Blowline, Pressen) nicht verändert werden können, sind weitere Anpassungen der Enzyme an Verarbeitungstechnologien erforderlich.

Wie die MDF-Versuche zeigten, sind die Proteine in der Lage, Formaldehyd aus dem Holz zu binden. Dies sollte in Nachfolgeprojekten weiter untersucht werden.

## Projektergebnisse

### Teilvorhaben 1 (MLU)

Arbeitspakete (AP)	Wesentliche Ergebnisse
AP A.1 Entwicklung eines 2-Komponenten-Bindemittelsystems	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Klonierung der Konstrukte für die Expression des SUMO-Propeptids (+/- FRAP) erfolgreich abgeschlossen</li> <li>• Untersuchungen zur Interaktion zwischen Pro-Peptid und mTG abgeschlossen</li> <li>• Untersuchungen zur Coexpression des Pro-Peptids und mTG abgeschlossen</li> <li>• Untersuchungen zur Coexpression des SUMO-Pro-Peptids und mTG abgeschlossen</li> <li>• Produktion und Dissoziationsuntersuchungen der Pro-Peptid-Varianten abgeschlossen</li> <li>• Herstellung von Pro-mTG-Mutanten, die automatisch bei höheren Temperaturen aktiviert werden, erfolgreich abgeschlossen</li> </ul>
AP A.2 Untersuchungen zur Lokalisierung und Beschaffenheit des Bindemittels in der Spanplatte	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Röntgenkristallographische Messungen des Bindemittels sind abgeschlossen. Kristalline Strukturen, die die hohe mechanische Stabilität erklären könnten, wurden nicht gefunden.</li> </ul>
AP A.3 Weitere Verbesserung von Transglutaminasen und Bereitstellung der Enzyme	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 31 TG-Varianten wurden produziert und hinsichtlich der ihrer Hitzebeständigkeit analysiert.</li> <li>• Charakterisierung der Variante TG<sup>16</sup> hinsichtlich Inaktivierungsverhalten und Aktivität</li> <li>• Die beste Variante (TG<sup>16</sup>) weist die höchste jemals berichtete Halbwertszeit von 38 min bei 60°C auf.</li> </ul>

AP A.4 Untersuchungen zum Recycling von proteingebundenen Spanplatten	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Casein-gebundene Spanplatten lassen sich durch Behandlung mit einer Proteinase „auflösen“, um die Späne wieder nutzbar zu machen (Rezyklisierung)</li> <li>• Nach Waschen und Trocken können die Späne wieder zur Herstellung von Spanplatten verwendet werden.</li> </ul>
--	---

## Teilvorhaben 2 (IHD)

Arbeitspakete (AP)	Wesentliche Ergebnisse
AP B1 Untersuchungen zur Verarbeitbarkeit der Proteine	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materialbeschaffung von Proteinen (Caseinat, Erbsenprotein S85F und F85F) und Enzymen (Activa WM)</li> <li>• Beschaffung von Referenzharzen</li> <li>• Mischungsversuche von Proteinen und Enzymen</li> <li>• Versuche zur Aktivierung/Deaktivierung der Enzyme</li> </ul>
AP B2 Bestimmung der optimalen Vernetzungsbedingungen von Transglutaminase und unterschiedlichen Proteinen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analysen mittels ABES</li> <li>• Viskositätsuntersuchungen</li> <li>• Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR-Spektrometer) – Untersuchung der Proteinstruktur</li> <li>• Oszillationsviskosimetrie: Bestimmung der Aushärtung/Denaturierung</li> <li>• Herstellung von Spanplatten unter Variation: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Feuchtegehalt der Partikel,</li> <li>• Temperaturregime in der Heißpresse,</li> <li>• Partikel Trocknung vor und nach Protein- bzw. Enzymapplikation</li> </ul> </li> </ul>
AP B3 Entwicklung einer industrienahen Applikationstechnologie zur Beaufschlagung von Holzspänen und -fasern mit Transglutaminase und unterschiedlichen Proteinen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ermittlung der für die Vernetzung des Proteins optimalen Applikationstechnologie bei der Herstellung von Spanplatten im Labormaßstab durch Variation: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ermittlung geeigneter Feststoffgehalte</li> <li>• Viskositätsmessungen</li> <li>• Applikation im Produktionsprozess (Protein, Enzym getrennt/gemischt),</li> <li>• Reaktionszeit (Protein-Enzym-Komplex)</li> </ul> </li> </ul>
AP B4 Herstellung von Spanplatten mittels quervernetzten Proteinen unter Variation von Proteinart und -anteil sowie Enzymanteil	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Herstellung von Spanplatten im Labormaßstab unter Variation der Zugabeform und des Bindemittelsubstitutionsgrades</li> <li>• Referenz: synthetisches Bindemittel (UF-Harz, geplant)</li> <li>• ausschließliche Protein- bzw. Enzymzugabe (begonnen),</li> <li>• Variation der Bindemittel-, Protein- und Enzymanteile <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Referenz: 100 % UF</li> <li>○ 100 % Protein</li> <li>○ 100 % Protein + Enzym</li> <li>○ 50 % Protein + UF-Harz</li> </ul> </li> <li>• Eigenschaftsprüfungen</li> </ul>
AP B5 – B 8 Planung und Durchführung von Industrierversuchen zur Herstellung von Holzwerkstoffen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Planung Industrierversuche</li> <li>• Herstellung von Referenzvarianten</li> <li>• Herstellung von Holzwerkstoffen mit Proteinanteilen</li> <li>• Optimierung</li> </ul>

Meilenstein (M)	Erreichungsstand
M 1 Verarbeitbarkeit quervernetzter Proteine	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verarbeitbarkeit ist gegeben, Entscheidung nach Abschluss AP B4, ob Platteneigenschaften ausreichend</li> </ul>
M 2 Industrietaugliche Lösung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Industrierversuche wurden durchgeführt</li> </ul>
M 3 Optimierung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Versuche zur Optimierung der Rezeptur</li> </ul>