

HANSER



Leseprobe

zu

Lacke und Beschichtungen für die Verpackungsindustrie

von Thomas Z. Kesmarszky

Print-ISBN: 978-3-446-47018-7

E-Book-ISBN: 978-3-446-47019-4

Weitere Informationen und Bestellungen unter
<https://www.hanser-kundencenter.de/fachbuch/artikel/9783446470187>

sowie im Buchhandel

© Carl Hanser Verlag, München

Inhalt

Vorwort	XIII
Der Autor	XV
1 Thermoaktivierbare Beschichtungen	1
1.1 Einführung	1
1.2 Was fällt unter den Begriff Kunststoff?	1
1.3 Begriffsbestimmung	2
1.4 Aufbau thermoaktivierbarer Beschichtungen	5
1.4.1 Bindemittel	5
1.4.2 Pigmente	5
1.4.3 Füllstoffe	6
1.4.4 Additive	6
1.4.5 Lösemittel	6
1.4.6 Rheologieadditive, Dispergieradditive	6
1.5 Charakteristische Merkmale von thermoaktivierbaren Beschichtungen	7
1.5.1 Filmbildung als Verarbeitungsmerkmal	7
1.5.2 Verschiedene Arten der Filmbildung	8
1.5.2.1 Filmbildung aus organischen Lösemitteln	9
1.5.2.2 Filmbildung aus wässrigen Lösemitteln	10
1.5.2.3 Filmbildung aus wässrigen Dispersionen	11
1.5.2.4 Filmbildung aus organischen Dispersionen	13
1.5.3 Haftfestigkeit als Beschichtungseigenschaft	15
1.5.3.1 Beschaffenheit von Aluminiumoberflächen	16
1.5.3.2 Warmwalzen von Aluminium	17

1.5.3.3 Kaltwalzen und Glühen von Aluminium	17
1.5.3.4 Walzöle und Walzemulsionen	19
1.5.3.5 Bildung und Aufbau einer gewalzten Aluminium-oberfläche	20
1.5.3.6 Haftfestigkeitsverlust – eine chemische Reaktion an der Aluminiumoberfläche	22
1.5.4 Kunststoffoberflächen	24
1.5.4.1 Beschaffenheit von Kunststoffoberflächen	25
1.5.4.2 Benetzung und Oberflächenenergie	26
1.5.4.3 Aktivierung von Kunststoffoberflächen	28
1.5.4.4 Fehlstellen an der Substratoberfläche, Einschlüsse und Verunreinigungen	29
1.5.5 Die Siegelnhaftfestigkeit als Dichtigkeitsmerkmal	29
1.5.5.1 Die Prinzipien des „Heißversiegelns“	30
1.5.5.2 Grundlagen verschiedener Adhäsionsmechanismen	31
1.5.5.3 Heißsiegelverfahren	32
1.5.5.4 Aufheiztemperatur, Pseudo-Adhäsion und Kohäsiv-Adhäsion, Schmelze	34
1.5.6 Warmnahtfestigkeit als Dichtigkeitsmerkmal	35
1.5.6.1 Testverfahren für die Warmnahtfestigkeit	35
1.5.6.2 Prüfgeräte und Prüfverfahren mit der Messgröße Trennkraft	36
1.5.6.3 Prüfgeräte und Prüfverfahren mit der Messgröße Trennweg	36
1.5.6.4 Definition der Abzugscharakteristik – Lock Seal/Peel/ Easy Peel/Soft Peel und des Bruchbildes	38
1.5.6.5 Beurteilung der Haftfestigkeit und der Siegelnah- eigenschaften	38
1.5.6.6 Beispiele für Bruchbilder	39
1.5.7 Gleitfähigkeit von beschichteten Oberflächen – Reibungskoeffizienten	40
1.5.8 Dichtigkeit von Verpackungen	41
1.5.9 Porendichtigkeit bei Aluminium-Abdeckungen	43
1.5.10 Lebensmittelechtheit und Füllgutbeständigkeit	46

2	Chlorhaltige thermoaktivierbare Beschichtungen	57
2.1	Allgemeines	57
2.2	Polyvinylchlorid-Homopolymer (PVC)	58
2.3	Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymere (VC/VAc)	64
2.4	Vinylchlorid-Vinylisobutylether-Copolymere (VC/VIBE)	67
2.5	Vinylchlorid-Vinylacetat-Terpolymer mit Dicarbonsäuren (VC/VAc-DCA)	69
2.6	Vinylchlorid-Vinylacetat-Terpolymer mit Hydroxylgruppen (VC/VAc-OH)	70
2.7	Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymere mit Epoxid-Gruppen (VC/VAc-EP)	72
2.8	Vinylchlorid-Hydroxy(meth)acrylat-Copolymere (VC/Ac-OH)	73
2.9	Chemie und Eigenschaften	75
2.9.1	Thermoaktivierbare Beschichtungen, siegelfähig gegen Polyvinylchlorid und amorphen Polyester auf metallischen Untergründen	75
2.9.2	Siegelcharakteristika verschiedener VC/VAc-Terpolymer mit Dicarbonsäuren	76
2.9.3	Oberflächenbeschaffenheit von lackierten thermoaktivierbaren Beschichtungen auf Aluminium-Substraten	78
2.9.4	Verschiebung des Siegelbeginns in Abhängigkeit vom Vinylacetat-Anteil	79
2.9.5	Einstellung der Haftfestigkeit und Siegelnahtfestigkeiten	82
2.9.6	Abmischungen von Vinylchlorid-Vinylacetat-Terpolymeren mit Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymeren	82
2.9.7	Untersuchungen zur Siegelnahtfestigkeit und Haftfestigkeit an Abmischungen von Vinylchlorid-Vinylacetat-Terpolymeren mit Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymeren und Vinylchlorid-Homopolymeren	84
2.9.8	Siegelnahtfestigkeit in Abhängigkeit vom Auftragsgewicht	87
2.9.9	Wasserfestigkeit von chlorhaltigen thermoaktivierbaren Beschichtungen	89
2.9.10	Wasserfestigkeit - in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit	92
2.9.10.1	Wasserfestigkeiten bei Siegelung gegen Polyvinylchlorid	92
2.9.10.2	Wasserfestigkeiten bei Siegelung gegen amorphe Polyester	103

2.9.11	Sterilisationsverhalten von chlorhaltigen thermoaktivierbaren Beschichtungen	109
2.9.12	Das Weißenlaufen von chlorhaltigen thermoaktivierbaren Beschichtungen unter Wassereinfluss	113
2.9.13	Vernetzungen von chlorhaltigen thermoaktivierbaren Beschichtungen	119
2.9.14	Optimierung der Vernetzung – Beurteilung der Eigenschaften ...	124
3	Polyacrylathaltige thermoaktivierbare Beschichtungen	133
3.1	Allgemeines	133
3.2	Acrylathaltige Bindemittel zur Verwendung für thermoaktivierbare Beschichtungen	135
3.2.1	Thermoplastische Acrylatharze	136
3.2.2	Vernetzbare und reaktive Acrylatharze	147
3.2.3	Hydroxyfunktionelle Acrylatharze	148
3.2.4	Carboxyfunktionelle Acrylatharze	149
3.2.5	Amino-, amidofunktionelle Acrylatharze	150
3.2.6	Epoxyfunktionelle Acrylatharze	151
3.3	Chemie und Eigenschaften	152
3.3.1	Thermoaktivierbare Beschichtungen mit Polyacrylat-Harzen ...	152
3.3.2	Abmischungen von VC/VAC-Terpolymeren mit verschiedenen Polyacrylat-Harzen	153
3.3.3	Thermoaktivierbare Beschichtungen für Pharmaanwendungen, siegelfähig gegen Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid und kaltverformbares Bodenmaterial	161
3.3.4	Thermoaktivierbare Beschichtungen gegen amorphe Polyester- Bodenmaterialien (APET und GPET)	173
3.3.5	Gleitfähige thermoaktivierbare Beschichtungen, siegelnd gegen Polyvinylchlorid	180
3.3.6	Thermoaktivierbare Beschichtungen mit sehr hohen Siegelnahtfestigkeiten	182
3.3.7	Zusammenhang zwischen Trocknungstemperaturen, Siegelnahf- festigkeiten, Haftfestigkeit und Bruchbildern von thermoaktivier- baren Beschichtungen bei Pharmaabdeckungen	185
3.3.8	Thermoaktivierbare Beschichtungen für Molkereiabdeckungen, siegelfähig gegen Polystyrol-Behältnisse	190

3.3.8.1	Siegelung und Bruchbild am Bechermaterial mit Anriss- und Weiterreißeigenschaften	193
3.3.8.2	Warmnahtfestigkeit (Hot Tack) und Platzdruck (Burst-Pressure) an gefüllten Bechern unter warmen Abfüllbedingungen („hot-fill“)	208
3.3.8.3	Beurteilung der Gleitreibungseigenschaften (COF) für die Stapel- bzw. Entstapelbarkeit von vorgestanzten Platinen	209
3.3.8.4	Porentest (Pinhole-Test) für Aluminium-Abdeckungen zur Beurteilung der homogenen und geschlossenen Filmbildung der Beschichtung	211
3.3.8.5	Füllgutbeständigkeit mittels Buttermilchtest	213
4	Olefinhaltige thermoaktivierbare Beschichtungen	219
4.1	Allgemeines	219
4.2	Polyethylen	220
4.3	Polypropylen	224
4.4	Polypropylen-Polyethylen-Copolymere und amorphe Polyolefine	227
4.5	Amorphe und schwach kristalline Polyalphaolefine	228
4.6	Polyolefin-Dispersionen in organischen Lösemitteln	230
4.7	Polyolefinische Elastomere	238
4.8	Thermoplastische Kohlenwasserstoff-Harze	243
4.8.1	Aliphatische KW-Harze	243
4.8.2	Aliphatisch/aromatische KW-Harze	243
4.8.3	Aromatische KW-Harze	244
4.8.4	KW-Harze aus Styrol/α-Methylstyrol-Monomeren	244
4.8.5	KW-Harze aus hydrierten Styrol/α-Methylstyrol-Monomeren	244
4.8.6	Hydrierte KW-Harze	244
4.8.7	Untersuchungen zur Thermostabilität verschiedener KW-Harze	248
4.9	Chemie und Eigenschaften	250
4.9.1	Thermoaktivierbare Beschichtungen aus Polyolefin-Dispersionen für Aluminium-Abdeckungen, vorwiegend siegelfähig gegen Polypropylen-Behältnisse	250
4.9.1.1	Standard-Polyolefin-Dispersionen	250

4.9.1.2	Polyolefin-Dispersionen mit Styrol/Elastomeren und aromatischen Kohlenwasserstoff-Harzen (LSG KK)	254
4.9.1.3	Polyolefin-Dispersionen mit Styrol/Elastomeren, aromatischen Kohlenwasserstoff-Harzen (LSG KK) sowie Füllstoff-Anreibungen (ANR)	258
4.9.1.4	Polyolefin-Dispersionen mit Styrol/Elastomeren, aromatischen Kohlenwasserstoff-Harzen (LSG KK) sowie Antiblock (ANR)	263
4.9.1.5	Phenol/Epoxid-Harze und Polyolefin-Dispersionen	270
4.9.1.6	Phenol-Resol/Co-Polyester-Harze und Polyolefin-Dispersionen	280
4.9.1.7	Porendichtigkeit und Korrosionsbeständigkeit	285
4.9.1.8	Sterilisation durch Dampf-Autoklavierung	285
5	Polyesterhaltige thermoaktivierbare Beschichtungen	291
5.1	Allgemeines	291
5.2	Herstellung von linearen, hochmolekularen, gesättigten Polyestern ...	297
5.3	Kristallisierungsverhalten von Polyethylenterephthalat	299
5.4	Nukleierung	300
5.5	Lineare amorphe hochmolekulare gesättigte Copolyester	301
5.6	Verzweigte amorphe, hochmolekulare Copolyester	307
5.7	Gesättigte hydroxyfunktionelle Copolyester	309
5.8	Biopolyester	311
5.8.1	Biohomopolyester	311
5.8.2	Biocopolyester	312
5.8.3	Bioterpolyester	312
5.9	Chemie und Eigenschaften	313
5.9.1	Thermoaktivierbare Beschichtungen aus Copolyester-Harzen für Aluminium und Polyester-Abdeckungen	313
5.9.2	Copolyesterhaltige thermoaktivierbare Beschichtungen	315
5.9.3	Polyesterhaltige Grundierungen für thermoaktivierbare Beschichtungen	325
5.9.4	Haftvermittler und thermoaktivierbare Beschichtungen für spezielle transparente Polyester-Abdeckungen und Behältnisse ..	333

6	Thermoaktivierbare Beschichtungen mit kombinierten Siegeleigenschaften	341
6.1	Allgemeines	341
6.2	Theoretische Betrachtungsweise der Vorgänge bei der Heißversiegelung von thermoaktivierbaren Beschichtungen	342
6.3	Systeme mit kombinierten Siegeleigenschaften nach dem Stand der Technik	343
6.4	Chemie und Eigenschaften	356
6.4.1	Thermoaktivierbare Beschichtungen mit kombinierten Siegeleigenschaften laut Stand der Technik	356
6.4.2	Thermoaktivierbare Beschichtungen mit kombinierten Siegeleigenschaften haftend auf Aluminium	370
6.4.3	Thermoaktivierbare Beschichtungen mit kombinierten Siegeleigenschaften, haftend auf Aluminium und Polyester	382
6.4.4	Porendichtigkeit von verschiedenen thermoaktivierbaren Beschichtungen mit kombinierten Siegeleigenschaften	411
6.4.5	Sterilisations- und UV-Beständigkeit von thermoaktivierbaren Beschichtungen mit kombinierten Siegeleigenschaften	412
7	Überblick über relevante thermoaktivierbare Beschichtungen	417
8	Anwendungen von thermoaktivierbaren Beschichtungen	441
8.1	Verbraucher und Konsumenten	441
8.1.1	Lidding-Reel-Fed-Getränke	441
8.1.2	Aluminiumkapselsysteme	442
8.1.3	Aluminium-Deckel/Deckel	443
8.1.4	Aluminium-Foil-Behälter	443
8.1.5	Abdeckmaterial	443
8.1.6	Flexible Filmabdeckung	445
8.1.7	Leicht abziehbare Abdeckung für Glasbehälter	446
8.2	Pharma und Healthcare	446
8.2.1	Deckelfolien für Blisterpackungen	446
8.2.2	Kaltverformbare Folie für Barrierefleister	447
8.2.3	Pharmazeutische Verpackungen mit Anti-Haft-Effekt	448

8.2.4 Pharmazeutische Streifenverpackungen mit Durchdrückmechanismus	448
8.2.5 Pharmazeutische Verpackungsfolie für Spritzen und Katheter . . .	449
8.2.6 Pharmazeutische Abdeckfolie für Kontaktlinsenverpackungen . .	449
Abkürzungen	451
Danksagung	455
Index	457

Vorwort

Im Anfang war das Wort ...

Ursprünglich wurden die vorliegenden Ergebnisse und Beiträge aus den Manuskripten, Berichten und Präsentationen der Entwicklungsabteilung und eigener wissenschaftlicher Arbeiten für den internen Gebrauch der Constantia Pirk GmbH & Co. KG zusammengetragen, diskutiert und verfasst. Damit konnte die nun bereits über vier Jahrzehnte währende, intensive und erfolgreiche praktische Arbeit dieser Firma auf dem Gebiet der thermoaktivierbaren Beschichtungen (kurz TABs) nach und nach wissenschaftlich untermauert und abgerundet werden.

Das vorliegende Buch über thermoaktivierbare Beschichtungen beschränkt sich im Stoff und Inhalt auf thermoplastische Polymere, mit einigen Ausnahmen, als Bindemittel, die gelöst oder dispergiert in organischen Lösemitteln, zur Versiegelung von Verpackungsmaterialien geeignet und benutzt werden. Dem Schwerpunkt nach sind die Darlegungen dem historischen Aufbau, der wirtschaftlichen und technischen Bedeutung sowie den lebensmittelrechtlichen Anforderungen ausgerichtet. Gemäß dem historischen Verlauf werden schwerpunktmäßig chlorhaltige, acrylathaltige, polyolefinhaltige und polyesterhaltige TABs sowie TABs aus kombinierten chemischen Verbindungsklassen mit kombinierten Siegeleigenschaften diskutiert. Neben den für TABs essenziellen Eigenschaften werden als weiteres in sehr ausführlichen Kapiteln moderne TABs besprochen, die multifunktionell auf metallischen sowie auf polymeren Untergründen appliziert werden können und gegen verschiedene gängige Polymere siegelfähig sind.

Ein primäres Ziel dieses Buches ist es Fachleute und Interessierte, die sich mit der Entwicklung, Formulierungen und Applikationen von TABs beschäftigen, zu informieren, wie die eingesetzten Bindemittel und Additive miteinander unter thermischen Einflüssen wirken und welche Effekte sie bei der richtigen Zusammensetzung und Anwendung hervorrufen können und wo Vorteile gegenüber den Mitwettbewerbern zu erreichen sind.

Das Buch stellt einen idealen Lesestoff für Lackchemiker und -ingenieure aus Industrie, Handel, Instituten, Hochschulen und Behörden dar.

Die Gliederung des Buches gibt dem Leser zuerst eine Einführung in die wichtigsten Parameter, die TABs beschreiben und welche Parameter diese charakterisieren. Beschrieben wird außerdem am Anfang jedes Abschnittes ein kurzer Überblick über die behandelten Bindemittel und Stoffklassen. Als weitere Charakteristika werden die Chemie und die Eigenschaften erläutert. In den Schlusskapiteln wird eine Zusammenfassung der beschriebenen TABs mit bildlichen Darstellungen und die gängigen Anwendungen aufgezeigt. Die zahlreichen Literaturhinweise erlauben dem Leser ein vertieftes Eindringen in die Materie.

Die Kapitel über Eigenschaften und Variationen der Formulierungsmöglichkeiten sind generell umfassend gehalten und beschrieben damit sie dem Leser eine optimale Möglichkeit zur Information geben können. Diesem Ziele dienen auch die zahlreichen Abbildungen und detaillierten Tabellen.

Die rasante Weiterentwicklung von TABs und deren Applikationsmöglichkeiten wurde bei der Gestaltung des Buches nach dem neuesten Stand der Technik Rechnung getragen. Ich bin zuversichtlich, dass das Buch den Lesern in allen wesentlichen Punkten eine gute Unterrichtung vermitteln und als Nachschlagewerk eine Hilfe sein wird. Ich sehe in dem Buch eine moderne Darstellung der dynamischen Entwicklung von TABs neben der Entwicklung von siegelfähigen Kunststofffolien. Das umfangreiche Literaturverzeichnis soll dem Lesenden erleichtern, sich anhand der Originalliteratur weiter zu informieren. So denn steht geschrieben...

... im Anfang war die Tat!

Der Autor

Thomas Z. Keskarszky

Der Autor

Dr. Thomas Z. Keshmarszky, geb. 1959, studierte zuerst ein Jahr Verfahrenstechnik, dann Chemie, Polymer-, Textil- und Faserchemie an der Universität Stuttgart. Nach der Promotion im Jahr 1990 trat er in die Industrie ein und war er schwerpunkt-mäßig beim Aufbau eines Prüflabors für Kunststoffe in Stuttgart beteiligt. 1995 trat er als Laborleiter in die Klöckner Pentaplast GmbH ein. Das Hauptaufgaben-gebiet bestand in der Entwicklung von Oberflächenfilmen aus Polyvinylchlorid, Polyolefinen, Polyester und Lackierungen für den Möbelbereich. 2000 wechselte er in die Verpackungsindustrie zu Hueck Folien, später zu Constantia Pirk, einem Unternehmen der Constantia Flexibles Gruppe. Sein Fachgebiet umfasst bis heute das Gebiet der Lacke und Beschichtungen für Verpackungsmaterialien sowie einen großen Teil der Analytik auf diesem Gebiet.

Thermoaktivierbare Beschichtungen

■ 1.1 Einführung

In diesem Buch befassen wir uns mit Lacken bzw. thermoaktivierbaren Beschichtungen (TABs), deren Eigenschaften und deren Bindemitteln, die geeignet sind für die Veredelung von Packstoffen für eine Vielzahl von Füllgütern. Dabei müssen die Bindemittel für die Formulierung dieser Beschichtungen die Anforderungen der Verpackung und des Kunden erfüllen.

Kunststoffe, d.h. auch Lackbindemittel, umgeben uns heutzutage im Alltag in vielen Lebensbereichen. Die global jährlich produzierte Kunststoffmenge ist in den letzten knapp 70 Jahren sehr stark gestiegen – auf ein Niveau von etwa 360 Millionen Tonnen im Jahr 2018. Damit hat sich das reine Produktionsvolumen von Kunststoffen weltweit im Vergleich zu 1976 circa versiebenfacht. In Europa ist die Produktionsentwicklung weniger rasant. In den vergangenen zehn Jahren stagniert das pro Jahr produzierte Kunststoffvolumen tendenziell innerhalb der europäischen Kunststoffindustrie. Kunststoff gleich Plastik?

Im Jahr 2018 wurden in Deutschland knapp 18,9 Millionen Tonnen Verpackungen verbraucht. Der Verpackungsverbrauch pro Kopf betrug im selben Jahr rund 227,5 Kilogramm. Ursachen für den seit Jahren ansteigenden Verpackungsverbrauch waren unter anderem die Zunahme von Online-Käufen, To-go-Getränke und -Speisen sowie der Trend zu Dosierhilfen, aufwendigeren Verschlüssen und wie derverschließbaren Verpackungen.

■ 1.2 Was fällt unter den Begriff Kunststoff?

Unter dem Begriff Kunststoff werden Thermoplaste, Polyurethane, Duroplaste, Elastomere, Klebstoffe, Beschichtungen und Dichtungsmassen zusammengefasst. Die einzelnen Kunststoffsorten werden in Europa unterschiedlich stark nachge-

fragt. Sie finden Verwendung in verschiedenen Einsatzgebieten – insbesondere aber innerhalb von Verpackungen.

Die Kunststoffindustrie in Deutschland ist im europäischen Maßstab führend. Die Produktionsmenge der Kunststoffindustrie in Deutschland entspricht etwa einem Drittel des gesamten europäischen Produktionsvolumens an Kunststoffen. Das Recycling von Kunststoffen und der Aufbau einer veritablen Kreislaufwirtschaft stellt aufgrund der Auswirkungen von beispielsweise Plastikmüll auf die Umwelt eine Herausforderung dar.

Zur weltweiten Betrachtung der Produktionsmenge an Kunststoffen allgemein ist die Entwicklung der weltweiten Produktionskapazität von Biopolymeren von 2010 bis 2023 zu betrachten. Im Jahr 2018 belief sich die Produktionskapazität von Biopolymeren weltweit auf rund 2,6 Millionen Tonnen. Davon entfielen rund eine Million Tonnen auf biologisch abbaubare Produkte.

Interessant zu betrachten ist das Ranking der Länder mit dem höchsten Anteil an schlecht entsorgtem Plastik weltweit im Jahr 2010 und eine Prognose für 2025. Für das Jahr 2025 wird prognostiziert, dass China rund 18 Millionen Tonnen pro Jahr an schlecht entsorgtem Plastik zu verzeichnen hat.

Untersuchungsergebnisse zeigen die Verwertungsquote von Kunststoffverpackungen in der Europäischen Union nach Ländern in den Jahren 2010 und 2017 als steigend an. Mit rund 74 Prozent wies Litauen im Jahr 2017 die höchste Recyclingquote von Kunststoffverpackungen innerhalb der Europäischen Union auf.

■ 1.3 Begriffsbestimmung

Der Begriff „Lack“ ist der Oberbegriff für eine Vielzahl von Beschichtungsstoffen auf der Basis organischer Substanzen. Nach DIN 55 945 [1] und DIN EN ISO 4618 [2] ist der Begriff „Lack“ eindeutig beschrieben.

Laut Industriestatistik lassen sich „Lacke“ allgemein in die folgenden chemischen Kategorien einteilen. In der Tabelle 1.1 sind die wichtigsten chemischen Klassen von lösemittelhaltigen Systemen aufgezeigt.

Tabelle 1.1 Jahresproduktionsmengen 2017 der wichtigsten chemischen Lacktypen in Tonnen; Quelle: Statistisches Bundesamt, VCI, VdL

Bezeichnung	Jahresproduktionsmenge 2017 [Tonnen]
Alkydharzlacke, lufttrocknend	50 005
Alkydharzlacke, wärmetrocknend	33 890
Ölfarben, Öllacke	8932
Nitrocelluloselacke	13 858

Bezeichnung	Jahresproduktionsmenge 2017 [Tonnen]
Bitumen- und teerhaltige Lacke	6880
Farben auf Basis Schellack oder Ähnlichem	4.057
Phenol-, Harnstoff-, Melaminharzlacke	3170
Polyesterlacke und -farben	62 866
Epoxidharzlacke	62 017
Polyurethanharzlacke	62 441
Polystyrol- und Polyvinylharzlacke	34 947
Acrylharzlacke	65 261
Lacke auf Basis synth. Polymere	45 973
High Solids	47 856

Zur Vervollständigung seien hier noch die zehn größten europäischen Lackproduzenten 2017 genannt.

Akzo Nobel befindet sich auf dem ersten Platz, gefolgt von BASF Coatings. Neben dem Münsteraner Unternehmen sind noch weitere deutsche Unternehmen in dem Ranking vertreten, vier der zehn gelisteten Unternehmen haben ihren Hauptsitz in Deutschland. Zwei davon gehören sogar zu den fünf größten Unternehmen nach Jahresumsatz (siehe Tabelle 1.2).

Tabelle 1.2 Europas zehn größte Lackproduzenten im Ranking 2017; Quelle: Farben und Lack, Vincentz Network

Rang	Unternehmen	Land	Coatings-Umsätze in Mio. EUR	Unternehmens-Umsätze in Mio. EUR	Mitarbeiter	Anzahl der Produktionsstätten
1	Akzo Nobel	Niederlande	9500	14 200	45 600	200
2	BASF Coatings	Deutschland	3200	57 600	9300	20
3	Jotun	Norwegen	1678	1678	9800	37
4	Hempel	Dänemark	1424	1424	5800	28
5	DAW	Deutschland	1300	1300	5600	n. a.
6	Cromology	Frankreich	737	737	3900	13
7	Beckers Group	Deutschland	600	600	1800	24
8	Tikkurila	Finnland	572	572	3000	13
9	Brillux	Deutschland	500	500	2400	4
10	RIH (Helios)	Österreich	400	500	3000	21

Thermoaktivierbare Beschichtungen (TABS) sind thermoplastische Materialien, die auf Substratoberflächen aufgetragen und später durch Wärme und Druck aktiviert werden können. Sie unterscheiden sich von herkömmlichen Heißschmelzklebstoffen, die im geschmolzenen Zustand aufgebracht und zwischen den Substraten in einem einzigen Schritt gekühlt werden. Typischerweise sind sowohl Heißschmelzklebstoffe als auch TABs thermoplastisch, weil sie sich beim Erwärmen nicht chemisch ändern und weil ihre Bindungen immer durch Wärme wieder gelöst werden können.

Diese Beschichtungen sind in der Regel lösungsmittel- oder wasserbasierte Systeme, die in flüssiger Form aufgebracht werden können. Einige Beschichtungen können auch als Heißschmelzbeschichtung über Gravur-, Schlitz- oder Extrusionsverfahren aufgebracht werden. Diese Arten von Heißsiegel-klebstoffen sind nicht der Schwerpunkt dieser Abhandlung. Solide, freie thermoplastische Folien (wärmeempfindliche Folien) können auch als TABs eingesetzt werden. In bestimmten Fällen ist ein Klebstoff nicht erforderlich, da ein thermoplastisches Filmsubstrat selbst versiegelt werden kann.

Der Begriff „Thermoaktivierbare Beschichtung“ impliziert in erster Linie Temperatur, Wärme und Thermoplastizität. Um die Funktion des thermischen Verbindens bzw. Verschweißens zu beschreiben, ist in erster Linie eine Affinität von Lack zum Untergrund und zu den zu verschließenden Behältnissen wichtig.

Durch die richtige Kombination von Verweilzeit, Druck und Temperatur verbindet sich die Beschichtung auf der Basisfolie mit dem Kunststoffmaterial der Behältnisse.

Zusätzlich zu den Eigenschaften der Beschichtung selbst hängt die Heißsiegelleistung von der Siegeltemperatur und dem Druck, der Geschwindigkeit, dem Substrat und der Beschichtungsdicke ab.

Da TABs in der Verpackungsindustrie ausschließlich einen direkten Kontakt zum jeweiligen verpackten Nahrungsmittel haben, müssen diese lebensmittelrechtlich unbedenklich sein und die gesetzmäßigen internationalen und nationalen Vorgaben erfüllen (FDA § CFR 175 300, Kunststoffverordnung EU Nr. 10/2011 und BfR-Empfehlungen sowie den jeweiligen nationalen Bestimmungen).

■ 1.4 Aufbau thermoaktivierbarer Beschichtungen

Bei der Formulierung von TABs (Heißsiegellack; Abk. dt. HSL) bzw. (Heat Seal Coating; Abk. engl. HSC), wie schon grob aufgezählt, sind hauptsächlich folgende Bestandteile enthalten und aufzuführen:

- Bindemittel
- Pigmente und Färbemittel
- Füllstoffe
- Additive
- Lösemittel
- Rheologieadditive, Dispergieradditive

Im Folgenden wird die allgemeine Zusammensetzung von TABs kurz besprochen.

1.4.1 Bindemittel

Über die Auswahl des Bindemittels werden die primären Eigenschaften der Beschichtung und die Morphologie des Lackfilms bestimmt. Ebenso werden die Hafung zum Untergrund, manche optische und mechanische Eigenschaften sowie Beständigkeiten im hohen Maße von der Art des Bindemittels bestimmt. In der Praxis werden, um ein gewisses Eigenschaftsprofil zu erreichen, verschiedene Bindemittel miteinander gemischt. Eine nähere Beschreibung und hier in kurzen Auszügen zitiert gibt Literatur [3].

1.4.2 Pigmente

Nach DIN EN ISO 18451-1 ist die Definition der Pigmente geregelt [4].

Je nach chemischem Aufbau und dessen Eigenschaften können Pigmente in anorganische und organische Pigmente unterteilt werden.

Diese bestimmen bei Beschichtungen den Farbton sowie die Deckfähigkeit und Korrosionsbeständigkeit gegen verschiedene Medien. Wobei man bei TABs mit der Pigmentierung wegen den lebensmittelrechtlichen Bestimmungen sehr eingeschränkt ist und meistens nur Weißpigmente (z.B. Titandioxid, Zinksulfid, Zinkoxid, Bariumsulfat und Mischpigmente) zur Lebensmittel-Kontaktseite hin verwendet werden [5].

1.4.3 Füllstoffe

Definitionen für Füllstoffe werden ebenso nach Literatur [4] benannt.

Füllstoffe dienen hauptsächlich zur Verbilligung der Rohstoffkosten, wobei die mechanischen Eigenschaften, Änderung der Rheologie, Rissverminderung, Verbesserung der Schleifbarkeit, Haftfestigkeit und Wetterbeständigkeit, innere Gleitfähigkeit und Mattierung und viele mehr ebenfalls beeinflusst werden.

1.4.4 Additive

Additive sind Hilfsstoffe, die einer Formulierung in kleinen Mengen zuaddiert werden, die bei der Herstellung und/oder Applikation der TABs bestimmte Eigenschaften hervorrufen bzw. verbessern oder die Filmeigenschaften gezielt beeinflussen.

Additive haben verschiedene Flüchtigkeits- bzw. Migrationsstufen, d.h., sie bleiben nach der Trocknung im Film (Dispergieradditive, Rheologieadditive) oder wandern an die Oberfläche (Slip-Additive) oder verflüchtigen sich (Filmbilbehilfsmittel).

1.4.5 Lösemittel

Das Lösemittel oder Lösemittelgemisch dient vor allem dazu, die Verarbeitbarkeit der festen und/oder hochviskosen Komponenten der Beschichtungen während der Herstellung, Applikation und Filmbildung zu ermöglichen. Lösemittel haben manchmal auch die Aufgabe gewollte Unverträglichkeiten von Bindemitteln zu beeinflussen. Unter Lösemitteln versteht man Flüssigkeiten, die ein Bindemittel echt auf molekularer Ebene lösen oder dispergieren. Es kann sich um organische sowie wässrige Lösemittel handeln. Für TABs werden in der Regel organische Lösemittel, insbesondere aliphatische höhersiedende Kohlenwasserstoffe im Bereich von 80–250 °C je nach Applikation, Ester, Ketone und Alkohole eingesetzt. Es ist darauf zu achten, dass der Restlösemittelgehalt nach allen Arbeitsgängen (AG's) sehr niedrig ist, wobei bei Verpackungsmaterialien meist ein RLM-Gehalt < 10 mg/m² üblicherweise nach LMR-Aspekten spezifiziert ist.

1.4.6 Rheologieadditive, Dispergieradditive

Eine Dispersion ist ein heterogenes Gemisch aus mindestens zwei Stoffen, die sich nicht oder kaum ineinander lösen oder chemisch miteinander verbinden. Dabei wird ein Stoff (dispergierte Phase, disperse Phase oder Nebenphase) möglichst fein in einem anderen Stoff (Dispersionsmittel, disperse kontinuierliche Phase oder

Hauptphase) verteilt [5–7]. Bei TABs sind dies meist milchig trübe, organische Dispersionen mit verschiedenen olefinischen Copolymeren.

■ 1.5 Charakteristische Merkmale von thermoaktivierbaren Beschichtungen

Um in der Wertschöpfungskette von Lebensmitteln weit oben zu stehen, ist deren Verpackung eine ausschlaggebende Komponente, um deren Inhalt vor mechanischer, chemischer und biologischer Beanspruchung zu schützen. Deswegen müssen durch TABs verpackte und verschlossene Lebensmittel wichtige Kriterien erfüllen. Diese Merkmale zu erläutern ist unter anderem Aufgabe dieser Abhandlung. Solche wichtigen charakteristischen Merkmale sind:

- Filmbildung
- Haftfestigkeit und Benetzung
- Siegelnhaftfestigkeit
- Warmnahtfestigkeit
- Gleitfähigkeit
- Dichtigkeit von Verpackungen
- Lebensmittelechtheit und Füllgutbeständigkeit

1.5.1 Filmbildung als Verarbeitungsmerkmal

In der Verpackungsindustrie werden fast alle Verpackungsmaterialien veredelt in Form von Bedruckung, Lackierung und thermoaktivierbaren Beschichtungen [8–18].

Die TABs haben die Aufgabe durch die lackierten Verschlussfolien das Lebensmittel vor Verschmutzung durch Versiegelung der Behältnisse zu schützen. Dabei kommt die Beschichtung mit dem Lebensmittel in direkten Kontakt und muss den gesetzlichen Bestimmungen des Lebensmittelrechtes entsprechen.

Die TABs basieren in den meisten Fällen auf Polymeren und werden in relativ dünnen Schichten von 0,002 bis 0,01 mm aufgetragen. Ausnahmen bilden die Plastisole und Organosole.

Die Polymere müssen auf dem eingesetzten Substrat eine gute Haftkraft besitzen und einen porenenfreien Film bilden. Durch den Vorgang der Filmbildung, den man umgangssprachlich als „Trocknung“ bezeichnet, gehen die in Lösung befindlichen Polymere in den geschlossenen, festen Zustand über.

1.5.2 Verschiedene Arten der Filmbildung

Die Filmbildung ist ein komplexes Gebiet verschiedener physikalischer und chemischer Einzelprozesse, die sich abhängig von den verwendeten Bindemitteln (Filmbildnern) zum Teil überlagern oder beeinflussen. Diese Vorgänge sind in Literatur [19–22] sehr gut beschrieben und nachfolgend nur kurz zitiert.

In Abhängigkeit von den eingesetzten Bindemitteln kann man die Filmbilde- bzw. Trocknungsarten zuordnen.

Beschichtungsstoffe, die physikalisch trocknen

Bindemittel, die echt gelöst oder dispergiert sind

Die Filmbildung erfolgt durch das Verdunsten der Lösemittel und/oder des Wassers bei verschiedenen Trocknungstemperaturen und Trocknungsprofilen.

Beschichtungsstoffe, die durch Sauerstoff (oxidativ) oder durch Wasser (Feuchtigkeit) aushärten und trocknen

Diese Gruppe beinhaltet hauptsächlich lösemittelfreie oder -haltige Einkomponenten-beschichtungsstoffe.

Die Filmbildung erfolgt im ersten Schritt durch Antrocknung bei niedriger oder erhöhter Temperatur.

Danach erfolgt die eigentliche Filmbildung im zweiten Schritt durch Vernetzung mit Luftsauerstoff oder Luftfeuchtigkeit.

Beschichtungsstoffe, die zuerst physikalisch antrocknen und anschließend chemisch aushärten

Bindemittel, die echt gelöst oder dispergiert sind

Die anfängliche Filmbildung erfolgt durch Verdunsten des Lösemittels und/oder Wassers.

Die eigentliche Filmbildung erfolgt durch chemische Vernetzung meistens von Einkomponenten- und/oder Zweikomponentensystemen.

Beschichtungsstoffe, die rein chemisch aushärten

lösemittel- bzw. dispersionsmittelfreie, fließfähige Beschichtungsstoffe, meistens Zweikomponentensysteme

Die Filmbildung erfolgt nach Aufbringen auf dem Substrat durch eine selbstständig ablaufende chemische Vernetzung.

Die Aktivierung zu dieser Vernetzung bzw. Filmbildung erfolgt durch Wärme, Ultraschall, UV- und Elektronenstrahlen.

Pulverlacke

Es handelt sich hierbei um feste pulverförmige Beschichtungsstoffe unterschiedlicher Partikelgrößen.

Die Filmbildung erfolgt hier rein physikalisch durch Aufschmelzen der pulverförmigen Beschichtungsstoffe auf eine aufgeheizte Oberfläche, das sogenannte Einbrennverfahren.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei TABs zwei schwerpunktmäßige Prozesse der Filmbildung ablaufen:

- Filmbildung durch physikalische Trocknung der Beschichtungsstoffe
- Filmbildung durch Antrocknung und anschließende chemische Aushärtung

Dabei findet physikalisch mit der Umgebung immer ein energetischer sowie stofflicher Austausch statt. Weiter festgestellt sind die äußeren Einflüsse, die auf das beschichtete Substrat einwirken, bestimmd für den Ablauf der Filmbildung. Dabei spielt der äußere Energieeintrag auf das System eine entscheidende Rolle.

Des Weiteren ist die Filmbildung von TABs aus den folgenden Verarbeitungszuständen schwerpunktmäßig zu nennen:

- Filmbildung aus organischen Lösemitteln
- Filmbildung aus wässrigen Lösemitteln
- Filmbildung aus wässrigen Dispersionen
- Filmbildung aus organischen Dispersionen

1.5.2.1 Filmbildung aus organischen Lösemitteln

Während eines Beschichtungsvorganges von TABs aus den hergestellten Lösungen kann die Filmbildung durch Trocknung oder Aushärtung als Abfolge von physikalischen und/oder chemischen Prozessen ablaufen [23].

Unter einer verdünnten Polymerlösung versteht man, dass keine Wechselwirkung zwischen den Polymeren untereinander besteht, sondern nur Wechselwirkungen zwischen Lösemittel und Polymer (Bild 1.1).

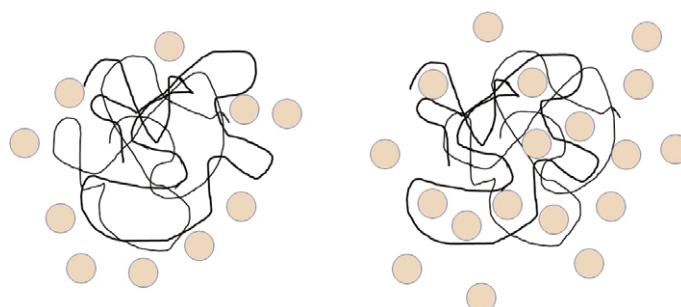


Bild 1.1 Schematische Darstellung von Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösemittel

Der Trockenprozess kann über die anlagentechnische Steuerung beeinflusst und beschleunigt werden. Bei physikalisch trocknenden Systemen kann der feste Lackfilm wieder durch das geeignete Lösemittel gelöst bzw. angequollen werden. Chemisch ausgehärtete Lackfilme können unter Umständen weder angequollen noch ganz aufgelöst werden.

Die Wasserfestigkeit erhöht sich bei Beschichtungen aus Lösungen deutlich, natürlich hängt das Ganze vom eingesetzten Bindemittel ab, da keine Zusatzstoffe, wie z. B. Emulgatoren, Salze etc., wie in Dispersionen vorhanden sind. Dadurch erhält man in der Regel einen geschlossenen Lackfilm nach Verdunsten des Lösemittels.

Da die Menge an verdunstetem Lösemittel beim Trockenprozess erheblich ist, wird bei den heutigen Anlagen meist eine thermische Nachverbrennung angehängt, bei der man die zusätzlich erzeugte Wärme dem Trockenprozess wieder zuführt. Dabei sind, je nach eingesetztem Lösemittel, aus verschiedenen gesetzlichen Aspekten der Arbeits- und Umweltschutzmaßnahmen die unteren (UEG) und oberen Explosionsgrenzen (OEG) einzuhalten. Früher hat man das verdunstete Lösemittel auf Aktivkohle adsorbiert und abgekühlt und einer Rektifizierung zugeführt. Dort werden über Kolonnenböden die verschiedenen Lösemittel durch Destillation getrennt und dem Lackherstellungsprozess wieder zugeführt. Die Rentabilität dieser Anlagen ist meist sehr begrenzt und die Unterhaltung meist teurer als der Einsatz frischer, zugekaufter Lösemittel. Stand der Technik sind heute Lacksysteme mit > 50 Gew.-% an Festkörpern, d. h. einem Lösemittelanteil von < 40 Gew.-%, die auf herkömmlichen Lackiermaschinen verarbeitet werden können [24-27].

1.5.2.2 Filmbildung aus wässrigen Lösemitteln

Polymermoleküle, die in Wasser echt löslich sein sollen, müssen sehr hydrophil (wasserliebend) sein. Da konventionelle, nicht modifizierte Bindemittel, von wenigen Ausnahmen abgesehen, hydrophob und damit nicht wasserlöslich sind, müssen sie dementsprechend chemisch modifiziert werden. Das Konzept ausreichender Hydrophilie funktioniert durch Einbau von einer genügenden Menge an Säure- und Basengruppen [19].

Das heißt, echte molekulardisperse Lösungen von Bindemitteln setzen das Vorhandensein vieler hydrophiler Gruppen in den Molekülen und niedrige Molmassen voraus. So muss bei anionischer Stabilisierung die Säurezahl hoch sein.

Echte wässrige Bindemittellösungen sind wegen des hohen Neutralisationsbedarfes (z. B. Amine), des hohen Colöserbedarfes, der niedrigeren Molmasse, bei schwachen Filmbildungseigenschaften nach dem Trocknen und dem schnellen hydrolytischen Abbau bestimmter Molekülgruppen bei Lagerung der Lacke nur noch von geringer Bedeutung [28].

1.5.2.3 Filmbildung aus wässrigen Dispersionen

Aus Umweltschutz-, aber auch Kostengründen wurde in den vergangenen 30 Jahren zunehmend auf organische Lösungsmittel in Farben und Lacken verzichtet. Dispersionen bestehen aus in Wasser fein verteilten wasserunlöslichen Polymerteilchen [29–34]. Diese können durch Emulsionspolymerisation (Primärdispersionen) oder durch nachträgliches Dispergieren von Polymerlösungen oder -schmelzen in Wasser hergestellt werden. Bei den heutigen Feststoffgehalten von 60 bis 70 Massenprozent weisen diese Dispersionen oft niedrige Viskositäten auf. Die Viskosität ist hier unabhängig von der Molmasse des Polymerisats (Bild 1.2).

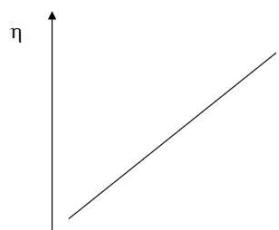


Bild 1.2
→ Lineare Funktion zwischen Molmasse und Viskosität.
M Abhängigkeit der Viskosität von der Molmasse

Die Formulierung von wässrigen Beschichtungen auf Basis von Dispersionen ist oftmals komplizierter als mit organischen Lösemitteln. Dispersionen enthalten häufig neben den Latexteilchen und dem Dispergiermittel Wasser eine Vielzahl weiterer Additive, wie Emulgatoren, Entschäumer, Schutzkolloide und niedermolekulare Salze. Diese bleiben nach der Verfilmung im Film und haben damit Einfluss auf die Filmeigenschaften. Durch diese Zusatzstoffe ist die Wasserfestigkeit nur bedingt gegeben.

Der Filmbildungsvorgang von wässrigen TABs kann anhand der Filmbildung von Latexdispersionen sehr gut beschrieben werden und verläuft analog dazu. Dabei werden aus heutiger Sicht zwei entscheidende Theorien von Vanderhoff [35, 36] und Croll [37, 38] diskutiert. Beide sind extreme Eckpunkte von vier Theorien, die sich im Laufe der Zeit in wässrigen Medien etabliert haben [39].

Bei Vanderhoff ordnen sich die Micellen aufgrund des durch die Trocknung immer beschränkten Platzes zu einer Kugelpackung an. Croll vermutet die frühe Bildung einer Hautschicht, während die Wasserfront zurückweicht [40].

Es wird allgemein angenommen, dass dieser Vorgang in die folgenden drei Schritte aufgeteilt werden kann [41–44]:

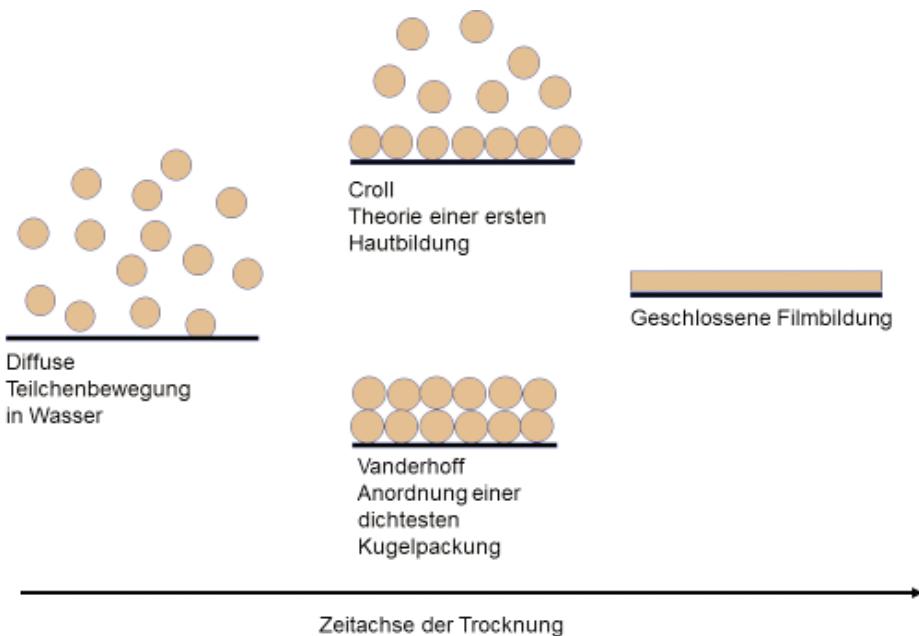


Bild 1.3 Zeitlicher Vergleich der von Vanderhoff (unten) und Croll (oben) postulierten Trocknungswege [40]

1. Stufe:

Verdampfen von Wasser und somit Aufkonzentrieren der Polymerpartikel. Diese bilden eine dichteste Packung.

2. Stufe:

Für Temperaturen oberhalb der Mindestfilmbildungstemperatur (MFT, im Allgemeinen ähnlich der Glasübergangstemperatur des Polymers) werden die Teilchen nun deformiert.

3. Stufe:

Es kommt nun zum Aufbrechen der aus hydrophilem Material (Tensid, Salze, Wasser) gebildeten Grenzflächen. Für Temperaturen oberhalb des Glasübergangs kommt es zur Interdiffusion der Polymermoleküle. Es bildet sich ein geschlossener, transparenter Film. Abhängig von den äußeren Bedingungen und der verwendeten Dispersion bleibt das hydrophile Material aus den Grenzflächen im trockenen Film eingeschlossen oder es wird an der Film/Luft- bzw. Film/Substrat-Grenzfläche ausgeschwitzt.

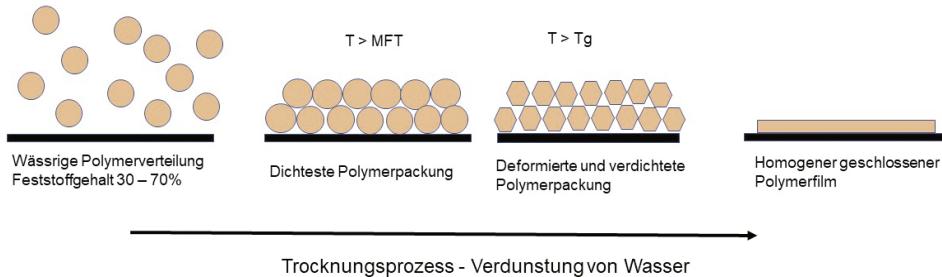


Bild 1.4 Schematische Darstellung des Filmbildungsprozesses aus wässrigen Polymerdispersionen [45, 46]

Eine Filmbildung wird aus einer Dispersion nur erreicht, wenn die Trocknung bei einer Temperatur erfolgt, die höher als die Mindestfilmbildetemperatur (MFT) ist. Die MFT ist eine wichtige Eigenschaft und Kenngröße für jede thermoaktivierbare Beschichtung. Der Begriff minimale Filmbildetemperatur beschreibt die Temperatur, bei der die Kolloidaldispersion gerade trocken verschmilzt und einen glatten Film bildet. Befindet man sich unterhalb dieser Temperatur, schmelzen die Teilchen nicht auf und es bilden sich Risse. Verschiedene Normen beschreiben die Bestimmung der MFT von Dispersionen.

Vergleicht man die MFT mit der Glasübergangstemperatur T_g , sind diese eng miteinander verknüpft, aber in der Regel liegt die MFT höher als der T_g -Wert [43]. Erstaunlich ist, dass bei zunehmender Polarität der Polymere eine Umkehrung der Realitäten erfolgt, welches bedeutet, dass die MFT niedriger als die Glasübergangstemperatur T_g liegt. Ein typisches Beispiel sind Polyamid-Dispersionen. Hier wirkt das Wasser als Weichmacher und senkt die MFT deutlich, aber auch gleichzeitig weniger die Glasübergangstemperatur T_g .

Die sogenannten Filmbildhilfsmittel (z.B. Wasser) wirken als temporäre Weichmacher. Sie erniedrigen die MFT, erweichen die Polymere bei der Filmbildung und verdunsten nach der Filmbildung [44, 47]. Man erhält dadurch einen harten Film, der erst im höheren Temperaturbereich, weit über der MFT, seinen Erweichungsbereich zeigt [48–52].

Um einen optimalen Lackfilm zu erhalten, sollte die Verarbeitungstemperatur ansteigend hoch und die Trocknungsduer lang gewählt werden, welches wiederum keine optimale Kosteneffizienz darstellt [53].

1.5.2.4 Filmbildung aus organischen Dispersionen

Als Bestandteil für thermoaktivierbare Beschichtungen werden oftmals neben den wässrigen Dispersionen sehr häufig organische Dispersionen verwendet. Dabei unterscheidet man bei organischen Dispersionen in zwei Bereiche, die Plastisole und Organosole [54–56].

Plastisole sind stabile Polymerdispersionen, die durch Zusätze an Weichmachern bei erhöhter Temperatur verfilmen (Bild 1.5). Bei Raumtemperatur sind diese relativ stabil, aber bei Kälte- und Wärmeeinfluss koagulieren bzw. gelieren diese.



Bild 1.5

Foto-Aufnahme einer organischen Dispersion von Copolymerisaten aus Methacrylsäureestern und Olefinen; Quelle Constantia Pirk

Organosole sind Polymere in organischen Lösemitteln dispergiert, meist weichmacherfrei, die zur Stabilisierung und zur Regelung der Viskosität einen geringen Anteil an organischen Lösemitteln angepasst an das jeweilige Bindemittel enthalten. Die Fa. Evonik führt unter dem Namen DEGACRYL®, vormals DEGALAN®, verschiedene organische Dispersionen zur Verwendung von Versiegelungen von Kunststoffen, appliziert auf Metallen und Kunststoffen [57]. In der Praxis gebräuchliche Dispersionen weisen in der Regel einen Feststoffgehalt von 40–60 % auf. Bei solch hohen Feststoffkonzentrationen können sich die Polymerkugelchen nicht mehr ungestört aneinander vorreibewegen. Es kommt zu Reibungen und Stößen zwischen den Teilchen, wodurch die Viskosität der Dispersion stark erhöht wird. Von praktischem Interesse ist es jedoch, Dispersionen mit hohen Feststoffgehalten bei gleichzeitig geringer Viskosität zu gebrauchen (z. B. bessere Verarbeitbarkeit). Die Viskosität einer solchen Dispersion ist jedoch nicht nur vom Feststoffgehalt abhängig, sondern auch von der Teilchengrößenverteilung sowie von den effektiven Wechselwirkungspotenzialen der Kolloide.

Generell gilt, je niedriger der Feststoffgehalt, je größer die Teilchen und je breiter die Teilchengrößenverteilung, umso dünnflüssiger ist die Dispersion. Heutzutage ist es möglich, niedrigviskose Dispersionen mit Feststoffgehalten von bis zu 70 % zu erhalten, indem man die Verteilung der Teilchengrößen so wählt, dass die kleinen Partikel in die Hohlräume zwischen den großen Partikeln passen [58].

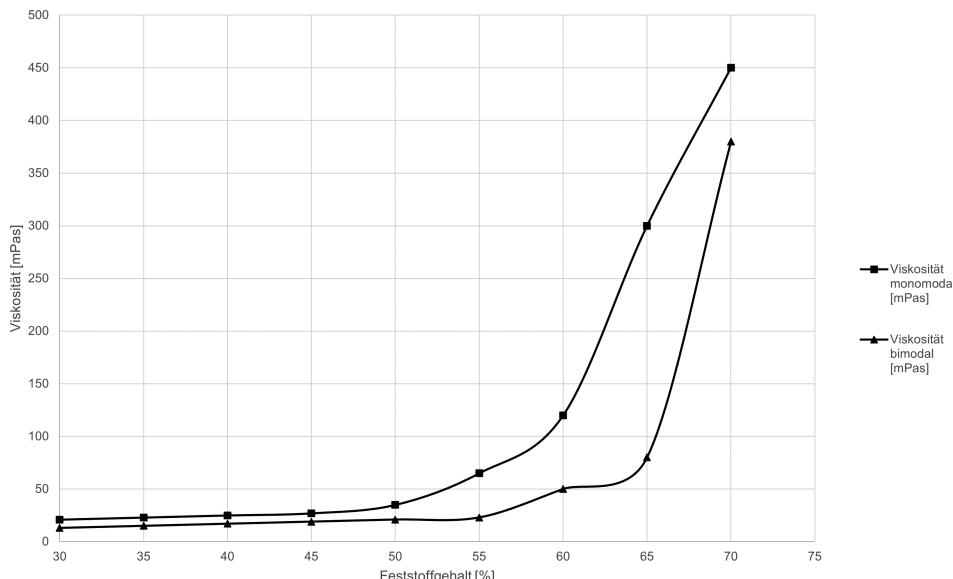


Bild 1.6 Abhängigkeit der Viskosität vom Feststoffgehalt und von der Größenverteilung der Teilchen von Polymerdispersionen in mono- bzw. bimodaler Phase

1.5.3 Haftfestigkeit als Beschichtungseigenschaft

Haftung bzw. Haftfestigkeit repräsentiert eine Erscheinung, die auf zwischenmolekularen Wechselwirkungen an den Phasengrenzen fest/gasförmig und fest/flüssig oder fest/fest beruht und als Widerstand gegenüber einer trennenden Beanspruchung in Erscheinung tritt [59].

Der Zusammenhalt bei den Volumenphasen wird von dreidimensional wirkenden Kräften im Volumen bewirkt. An der Oberfläche wirken die Kräfte jedoch nicht in allen Raumrichtungen in gleicher Höhe. Das führt dazu, dass sich die Atome und Moleküle an der Oberfläche in einem energiereicherem Zustand befinden. Mit den noch vorhandenen Restkräften werden Moleküle aus der angrenzenden Gas- oder Flüssigphase angezogen. Ihre Anbindung erfolgt dann durch Chemisorption oder Physisorption. Dieser Mechanismus bildet die wichtigste Grundlage der Haftung [60–63]. Da in der Verpackungsindustrie das Aluminium als Grundmaterial für Deckelmaterialien eine wichtige Rolle spielt, wird im Folgenden die Ausbildung, Entstehung, Verbesserung und auch das Versagen der Haftfestigkeit von Beschichtungen anhand dieses Beispiels eingehend diskutiert. In einem späteren Kapitel werden die Merkmale der Haftfestigkeit an Kunststoffoberflächen darauf aufbauend weiter besprochen.

1.5.3.1 Beschaffenheit von Aluminiumoberflächen

Die Beschaffenheit von Oberflächen im Mikro- und Sub-Mikrometerbereich spielt eine wesentliche Rolle im Lebenszyklus von Produkten, die aus Metall hergestellt werden [64].

Aluminiumverpackungen sind neben Kunststoffverpackungen heute nicht mehr wegzudenken. Mit ihnen werden z.B. Erfrischungsgetränke, Essen zum Mitnehmen, Küchenfolie, Kosmetika, Medikamente, Aerosole etc. verpackt. Aluminiumverpackungen tragen durch ihre einzigartige Eigenschaftskombination zur effizienten Herstellung, Lagerung, Verteilung, zum Handel und zur Verwendung vieler Produkte bei.

Aluminium als Verpackungsmaterial ist leicht, flexibel und gut recycelbar. Diese Eigenschaften kommen sowohl Lebensmitteln und Getränken als auch Arzneimitteln zugute. Aluminiumverpackungen verteilen sich auf:

- 50 Prozent flexible Anwendungen – Menüschalen, Lebensmittelbehälter, unbeschichtete Folien und beschichtete Folien
- 50 Prozent starre Anwendungen – Getränke- und Konservendosen, Spraydosen, Schraubkorken, Tuben usw.

Als Vorteil für den Verbraucher kann Aluminium als Verpackung für Konserven, Tiefkühlkost und Fertiggerichte verwendet werden. Für die Verbraucher bedeutet das Zeitersparnis und einfachere Zubereitung.

Aluminiumverpackungen ermöglichen unter anderem den Transport der Produkte lokal, regional und global.

Die Aluminiumverpackung ist das Optimum in der Verpackung. Aufgrund der Formstabilität und der hygienischen, feuchtigkeitsabweisenden und lichtundurchlässigen Beschaffenheit ist Aluminium als Verpackung vor allem für empfindliche Produkte geeignet. So wird die Haltbarkeit der Produkte verlängert. Für die verschiedenen Anwendungen werden verschiedene Folienlegierungen mit ihren Eigenschaften eingesetzt [64].

Tabelle 1.3 Folienlegierungen und deren Anwendungen [64]

Al-Legierung	Al-Legierungsnummer	Dicke [µm]	Eigenschaften	Anwendungen
„reines“ Aluminium	1050 1200	>0,006	weich, kaschiert mit Kunststoff und/oder Papier in Ver- bundfolien	Joghurtdeckel Kaffeeverpackungen Zigarettenfolie Suppenbeutel aseptische Verpackungen Blister Durchdrückpackungen technische Anwendungen

Al-Legierung	Al-Legierungsnummer	Dicke [µm]	Eigenschaften	Anwendungen
Al/Fe	8079	>0,006	hohe mechanische Werte	Beutel
	8011		Verformbarkeit	aseptische Verpackungen
	8111		hohe Verformbarkeit	ungeprägtes Deckelband
	8021B		Durchdrückresistenz	Schokoeinwickler Flaschenhalsfolie
Al/Fe/Mn	8014	>0,020	sehr hohe Festigkeitswerte	glattes Deckelband spezielle hochhitzebeständige Folien

1.5.3.2 Warmwalzen von Aluminium

Vom 60 Zentimeter dicken Barren wird z. B. Aluminium bis auf 6 Mikrometer Dicke – mittels komplexer Arbeitsgänge – für Millionen von Joghurtdeckeln oder Tausende Motorhauben gewalzt [65–67].

Die Warmwalze walzt die bis zu neun Meter langen, vorgefrästen Al-Barren mit enormer Kraft zwischen zwei rotierenden Stahlwalzen. Der Werkstoff ist auf 510 °C vorgewärmt und lässt sich so immer dünner auswalzen. Ein vormals 60 Zentimeter dicker Barren wird dabei millimeterdünne und Hunderte Meter lang.

Aufwendige Prozessrechner überwachen minimale Toleranzen bei Dicke und Breite. Bis zu 29-mal wird das Material hin- und hergewalzt. Aufgewickelt auf großen Rollen, sogenannten Coils, gelangen die Bänder zum Abkühlen in ein Hochregallager. Bis zu 15 Tonnen schwer ist ein Coil. Das vorgewalzte Band ist je nach Anwendung oder Maschinenauslegung zwischen 0,7 und 1,5 mm stark und 800 bis 2100 mm breit. Hierbei spricht man von harten Al-Bändern.

1.5.3.3 Kaltwalzen und Glühen von Aluminium

Zu Beginn wird das Band vorgeglüht, das heißt bei Temperaturen von etwa 450 °C für die Weiterverarbeitung, das eigentliche Kaltwalzen, „weich“ gemacht. In einem oder in mehreren Arbeitsgängen – den Stichen – wird das Al-Band anschließend bis auf die gewünschte Enddicke gewalzt: Dünnband bis auf 1 bis 0,06 mm und Folien auf 0,06 bis 0,006 mm (ein Menschenhaar ist achtmal so dick) [65, 68].

Um die im Walzprozess entstehende Verformungswärme abzuleiten, aber auch um die Metalloberflächen zu schmieren, wird als Kühlsmiermittel das sogenannte Walzöl auf die Al-Oberfläche und Arbeitswalze aufgebracht. Das teilweise verdampfende Walzöl wird in modernen Anlagen über stationäre Absaugungen erfasst,

in einer Abluftreinigungsanlage zurückgewonnen und schließlich dem Prozess wieder zugeführt.

Das bearbeitete Band wird am Ende des Walzprozesses erneut als Coil aufgewickelt.

Weil die Weiterverarbeitung der Produkte häufig weiches oder für die Beschichtungsvorgänge entfettetes Material erfordert, wird die Rollenware einer intensiven Temperaturbehandlung, dem Glühen, unterzogen

Die Glühcharge werden aus mehreren Rollen zusammengestellt und in Öfen bis zu 100 Stunden lang bei Temperaturen bis ca. 350 °C wärmebehandelt.

Als Alternative dazu lässt sich das Band auch im Durchlauf glühen: In diesem Fall wird das Band abgewickelt, durch einen Ofen geleitet und danach wieder aufgewickelt. Die Beheizung der Glühöfen erfolgt indirekt durch erdgasbefeuerte Strahlrohre. Welches dieser beiden Verfahren angewendet wird, hängt jeweils von der Dicke des Materials und den gewünschten Eigenschaften ab.

Das gefertigte Bandmaterial bzw. die Folie wird entweder an externe Kunden geliefert oder weiterverarbeitet, beispielsweise in der Veredlung zur Beschichtung mit geeigneten thermoaktivierbaren Beschichtungen.

Beim Kaltwalzen von Al-Bändern treten oft Verunreinigungen durch Walzöl, Abrieb, Schmierstoffkomponenten und Oxide auf. Durch technische Reinigung in einer wässrigen alkalischen Lösung – das Entfetten – lassen sie sich nahezu entfernen. Dabei läuft das Al-Band durch ein Entfettungsbad, dessen Lauge umgewälzt und kontinuierlich ersetzt wird.

Neben der Rekristallisation der Kornstruktur der Folie und der Entfernung des Walzöls besteht die Hauptaufgabe des Glühens darin, eine Oberfläche zu erzeugen, die nicht nur eben, homogen und beständig ist, sondern auch gute Benetzbartigkeit und Haftung zeigt. Auch die Abrolleigenschaften müssen erhalten bleiben, d.h., ein unkontrolliertes Oxidwachstum auf der Oberfläche, die zum Verkleben der Folie beim Abwickeln führen könnte, ist zu vermeiden.

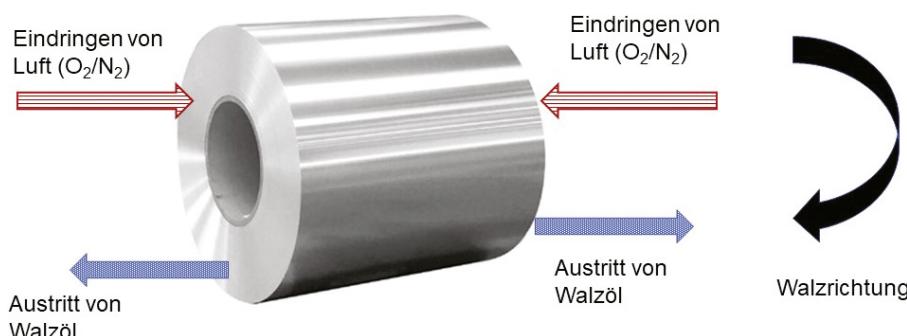


Bild 1.7 Schematische Darstellung eines Aluminium-Coils während des Glühprozesses

1.5.3.4 Walzöle und Walzemulsionen

Moderne Walzöle sind Produkte von Aromaten-armen, linear aliphatischen, zyklischen und verzweigten höher siedenden Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 220 °C bis 290 °C. Weiterhin haben diese Produkte hohe Flammpunkte [69, 70].

Kaltwalzöle werden hauptsächlich zum Walzen von Aluminium, Kupfer und Edelstahl verwendet. Diese bestehen im Wesentlichen aus:

- Basisöl
- Antioxidans
- gegebenenfalls Metallpassivatoren
- gegebenenfalls Leitfähigkeitsverbesserer
- Verschleißschutzadditiven
- Reibwertverminderer

Welche und wie viele der oben genannten Additive zum Einsatz kommen, hängt von den genauen Walzbedingungen ab.

Bei Walzemulsionen für Aluminium und Buntmetalle sind die Emulsionen meist komplexer zusammengesetzt. Das Konzentrat enthält unter anderem:

- Basisöl
- Emulgatoren
- Netzmittel
- Schmierung zur Erniedrigung der Reibung
- Antioxidantien
- Verschleißschutzadditive
- Korrosionsschutz
- Metallpassivatoren
- Biozide

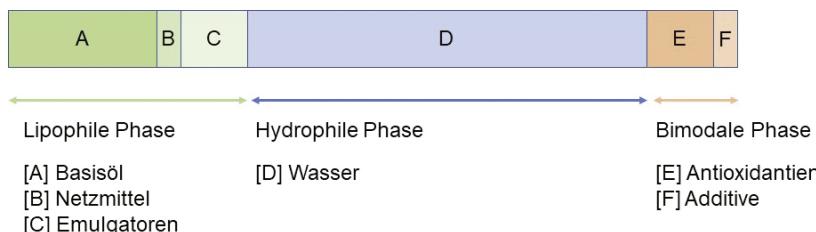


Bild 1.8 Schematische Darstellung der Zusammensetzung eines Walzöles

Trotz des Einsatzes von Emulgatoren ist jede Emulsion mehr oder weniger stabil, d.h., nach einer gewissen Zeit (einige Minuten bis zu einigen Wochen, je nach Zusammensetzung) „rahmt“ eine Emulsion auf, das bedeutet, an der Oberfläche schwimmen die Ölropfchen auf oder es schwimmt gar Öl auf, d.h., weiter unten wird die Emulsion dünner, enthält weniger Öl. Dieser Effekt wird beeinflusst vom Basisöl, dem Emulgator, der Temperatur, der Zeit, von Verunreinigungen usw.

Die Aufgabe der Emulgatoren besteht darin, durch Verringerung der Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser die Herstellung stabiler Emulsionen zu ermöglichen. Man unterscheidet die Anionen-aktiven, nicht ionogenen und kationogenen Emulgatoren, für die einfache, aber typische Stoffklassen genannt werden. Durch Salze starker Säuren und Basen oder durch Stoffe, die mit den Emulgatoren chemische Verbindungen eingehen, kann die Emulsion gebrochen werden. Über die Bedeutung der Emulgatoren für die Schmierwirkung beim Kaltwalzen gibt es wenig Hinweise, obwohl der Anteil der Emulgatoren bis zu 50 % des Emulsionsöles betragen kann. Die Schmierwirkung einer Emulsion wird teilweise auf chemische, teilweise auf adsorptive Bindung der Ölschicht an der Metalloberfläche zurückgeführt.

Diese durch das Entfetten von harter Al-Folie oder durch Glühen von weicher Al-Folie entstandenen Reste von Walzölen und Walzemulsionen, besonders verharzte Additive im Walzöl und abgebaute Emulgatoren in der Walzemulsion, bereiten erhebliche Schwierigkeiten bei der Haftfestigkeit von Beschichtungssystemen. Ein unangenehmer Nebeneffekt sind die in Gegenwart von Sauerstoff oxidierenden Bestandteile, die zu erheblicher und störender Geruchsbildung führen. Eine Untersuchung über die Bestandteile und Rückstände wurde unter anderem von der Fa. Attophotonics Biosciences GmbH durchgeführt [71].

1.5.3.5 Bildung und Aufbau einer gewalzten Aluminiumoberfläche

Entscheidend für die Applikation von Lacken, insbesondere für TABs, ist das Verständnis der Prozesse an der Oberfläche von gewalzten Aluminiumbändern [72, 73]. Es wird im unteren Teil von Bild 1.9 ein dreilagiges Modell gezeigt, bestehend aus einer Oberschicht (OS), Zwischenschicht (ZS) (beide oxidhaltig) und der reinen Metallschicht, hier im Beispiel Aluminium (Al).

Nach dem Walzen bildet sich sofort eine kontinuierliche amorphe Oxidschicht aufgrund der Reaktion zwischen Sauerstoff und Feuchtigkeit in der Umgebung und der neu erzeugten Metalloberfläche. Dies ist ein sogenanntes „Umgebungstemperatur“-Oxid [74].

Eine Oxidschicht (O) bildet sich auf dem Al-Untergrund (Al) durch Luftsauerstoff

- Nach dem Glühprozess vergrößert sich die Zwischenschicht (ZS)
Oxidbildung in der Zwischenschicht (ZS)

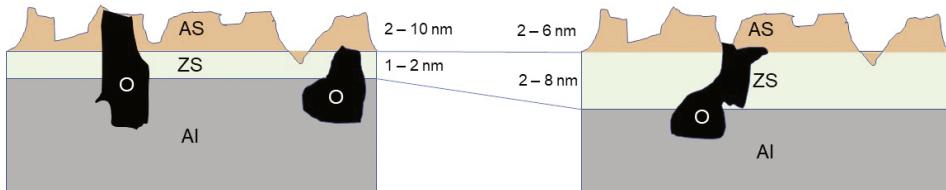


Bild 1.9 Schematische Darstellung eines Oxidwachstums an einer Aluminiumoberfläche vor und nach dem Glühprozess [74,75]

Während des Temperns, typischerweise bei Temperaturen von etwa 300 °C, wächst dieses Oxid, das die Barriere bildet, aufgrund der erhöhten Diffusion von Sauerstoff durch das Oxid und der Reaktivität mit dem Metall in der Ofenatmosphäre dicker. Die Art des Oxids in der oberen Schicht ändert sich auch während des Glühens. Diese Änderung geht mit einem Wasserverlust einher und führt zu einem kompakteren Oxid mit allgemein höherem Widerstand. Dieses Oxidwachstum findet an der Grenzfläche zwischen Oxid und Metall statt. Die resultierende Sperrsicht liefert die Korrosionsbeständigkeit des Metalls, während die obere Schicht die Haftung an Beschichtungen gewährleistet.

Die beste Schichthomogenität ohne irgendwelche Defekte ist in reiner Aluminiumfolie zu sehen und diese hat auch den besten Widerstand gegen chemische Angriffe.

Da bei Umformungs- und Verpackungsanwendungen ein Bedarf an mechanischer Festigkeit besteht, sind jedoch Legierungen mit einer bestimmten Kornstruktur und -verteilung sowie Micellenbildung von Oxiden einer bestimmten Art und Größe erforderlich. In Bezug auf die Anzahl und Größe der Ausfällungen sind einige in die Oberfläche eingebettet, während größere die Gleichförmigkeit des Oxids stören und sogar die Oxidschicht durchbrechen können.

Da Verbindungen wie AlFeSi oder Al₃Fe in Gegenwart eines Elektrolyts edler sind als die umgebende Metallmatrix, kann das Aluminium selbst als Opferanode fungieren, um lokal elektrochemisch in Oxid umgewandelt zu werden. Normalerweise kann dies nur bei erhöhten Temperaturen und bei Anwesenheit von Feuchtigkeit, Elektrolyt und Sauerstoff auftreten [75].

1.5.3.6 Haftfestigkeitsverlust – eine chemische Reaktion an der Aluminiumoberfläche

Die eigentliche Haftfestigkeit von TABs, d. h. die Anbindung an die Al-Oberfläche, ergibt sich bei Temperaturen zwischen 140 °C und 170 °C [76]. Die Bindungen, die hierbei an der polaren, hydroxidhaltigen Oberfläche des Aluminiums entstehen, resultieren zum einen aus der Verseifung des Aluminiums unter Abspaltung von Wasser bei 170 °C, zum Zweiten aus der Bildung einer Reihe von Wasserstoffbrückenbindungen mit der hydrophilen Aluminiumoberfläche bei 140 °C. Eine Darstellung ist in Bild 1.10 gegeben.

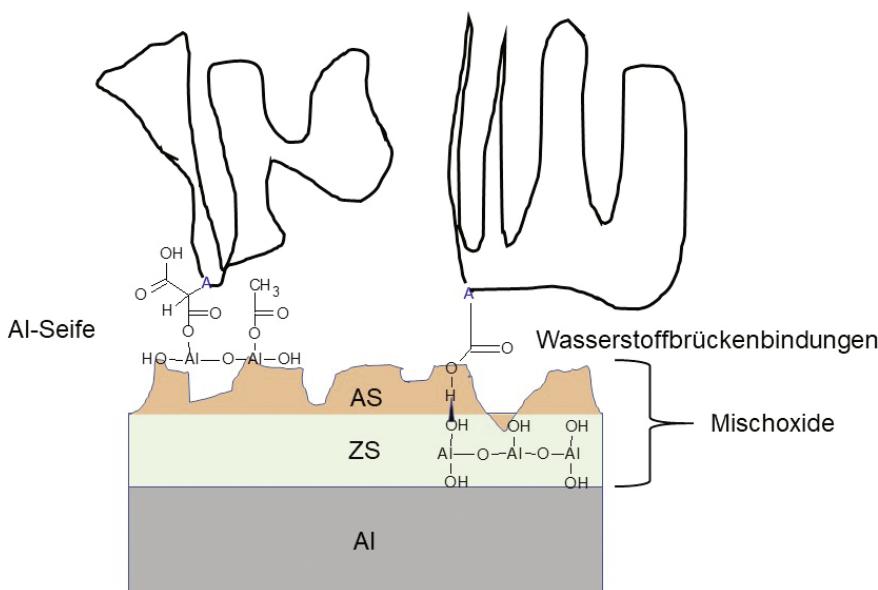


Bild 1.10 Bindungen zwischen Beschichtungen und der Aluminiumoberfläche [76]

Entgegengesetzt zur normalen Umgebungstemperatur können bei der Heißabfüllung, Pasteurisierung und Sterilisation Sauerstoff und Wasser sehr leicht durch die TABs durchdringen und chemische Reaktionen, z.B. Verseifungen, auslösen und die Haftfestigkeit der TABs sogar bis zum Ablösen herabsetzen. Die Folge davon ist beim Öffnen des Behälters Fadenzug des Lackes oder das Ablösen der Lackhaut von der Aluminium-Deckelfolie, Bild 1.11 und Bild 1.12. Diese Haut kann dann in das Lebensmittel einfallen, welches als wenig hygienisch und für das Lebensmittel bedenklich angesehen werden kann.

**Bild 1.11**

Ablösungen der Lackschicht durch z. B. Feuchtigkeit, Glyceride und Fettsäureester;
Quelle: Constantia Pirk

**Bild 1.12**

Bildliche Darstellung der Kratzbarkeit eines Lackfilms durch Unterwanderung von aggressiven Substanzen; Quelle: Constantia Pirk

Ein Beispiel aus der Praxis hierfür ist bei funktionellen chlorhaltigen TABs der Gehalt an VAc-Comonomeren und der Gehalt an freien, nicht gebundenen Dicarbonsäuren. Meist bei Pasteurisierungen und Sterilisationen tritt eine Verseifung der Acetat-Gruppen ein und damit sinkt die Wasserfestigkeit von VC/VAc-Terpolymeren erheblich.

Bei Polymeren, die aus einer Lösung heraus polymerisiert werden, liegen die Dicarbonsäuren als Anhydride vor, da die Polymerisationstemperaturen niedriger sind als bei den üblichen Verfahren. Erst beim Lackieren durch den Trocknungsprozess oberhalb von 140 °C erfolgt die Ringöffnung des Anhydrids und die Anbindung an die Al-Oberfläche. Chemisch gesehen haben Anhydride den Vorteil sterisch von der gleichen Seite an die Al-Oberfläche anzudocken. Bei einpolymerisierten Dicar-

Index

Symbolle

2-Phasen-Struktur 238
(TABS) 417

A

Abdeckmaterial 443
Abmischungen von VC/VAC-Terpolymeren mit verschiedenen Polyacrylat-Harzen 153
Acrylathaltige Bindemittel zur Verwendung für thermoaktivierbare Beschichtungen 135
Acrylatharze 133
Acrylsäure 133
Additive 6
Aktivierung von Kunststoffoberflächen 28
Aliphatisch/aromatische KW-Harze 243
Aliphatische KW-Harze 243
Allgemeines 57, 219, 291, 341
Aluminium 57
Aluminium-Deckel/Deckel 443
Aluminium-Foil-Behälter 443
Aluminiumkapselsysteme 442
Amino-, amidofunktionelle Acrylatharze 150
amorphen Polyester (APET) 57
Amorphe und schwach kristalline Polyalpholedfine 228
Anwendungen von thermoaktivierbaren Beschichtungen 441
Aromatische KW-Harze 244

Aufbau 5

Aufheiztemperatur, Pseudo-Adhäsion und Kohäsiv-Adhäsion, Schmelze 34

B

Beflammmung 28
Begriffsbestimmung 2
Beispiele für Bruchbilder 39
Benetzung 26
Beschaffenheit von Aluminiumoberflächen 16
Beschaffenheit von Kunststoffoberflächen 25
Beschichtungen 133
Beschichtungsstoffe 2, 8
Beurteilung der Gleitreibungseigenschaften (COF) für die Stapel- bzw. Entstapelbarkeit von vorgestanzten Platinen 209
Beurteilung der Haftfestigkeit und der Siegelnahreigenschaften 38
Bildung und Aufbau einer gewalzten Aluminiumoberfläche 20
Bindemittel 5
Bindemitteln (Filmbildnern) 8
Biocopolyester 312
Biohomopolyester 311
Biopolyester 311
Bioterpolyester 312
Block 238

C

- Carboxyfunktionelle Acrylatharze 149
Charakteristische Merkmale 7
Chemie und Eigenschaften 75
Chemisorption 15, 25
Chlorhaltige thermoaktivierbare Beschichtungen 57
Copolyesterhaltige thermoaktivierbare Beschichtungen 315
Copolymere 64

D

- Deckelfolien für Blisterpackungen 446
Definition der Abzugscharakteristik – Lock Seal/Peel/Easy Peel/Soft Peel und des Bruchbildes 38
Di-Block-Polymeren 242
Dicarbonsäuren 64
Dichtigkeit 41
Die Siegelnahtfestigkeit als Dichtigkeitsmerkmal 29
Durchdrückverpackungen 134

E

- Eigenschaften 420
Einführung 1
Einschlüsse 29
Emulsionspolymerisation 136
Emulsionsverfahren 64
Epoxyfunktionelle Acrylatharze 151

F

- Fehlstellen an der Substratoberfläche, Einschlüsse und Verunreinigungen 29
Filmbilbehilfsmittel 13
Filmbildung 7
Filmbildung aus organischen Dispersionen 13
Filmbildung aus organischen Lösemitteln 9
Filmbildung aus wässrigen Dispersionen 11

- Filmbildung aus wässrigen Lösemitteln 10

- Flexible Filmabdeckung 445
Formfüll- und Siegelmaschinen 35
Füllgutbeständigkeit 46
Füllgutbeständigkeit mittels Buttermilchtest 213
Füllstoffe 6

G

- Gesättigte hydroxyfunktionelle Copolyester 309
Glasübergangstemperatur (Tg) 13, 61
Gleitfähige thermoaktivierbare Beschichtungen 180
Gleitfähigkeit 40
Glycidylmethacrylat 72
Grundlagen verschiedener Adhäsionsmechanismen 31

H

- Haftfestigkeit 15, 82
Haftfestigkeitsverlust – eine chemische Reaktion an der Aluminiumoberfläche 22
Haftvermittler und thermoaktivierbare Beschichtungen für spezielle transparente Polyester-Abdeckungen und Behältnisse 333
Heißsiegelverfahren 30, 32
Herstellung von linearen, hochmolekularen, gesättigten Polyester 297
Homopolymerisate 64
Hydrierte KW-Harze 244
Hydroxyacrylsäureestern 73
Hydroxyfunktionelle Acrylatharze 148

I

- isotaktischen Polypropylen 226

K

- Kaltverformbare Folie für Barrierefolien **447**
Kaltwalzen und Glühen von Aluminium **17**
kindergesicherte Verpackungen **134**
Kristallisationsverhalten von Polyethylen-terephthalat **299**
Kunststoff **1**
Kunststoffoberflächen **24**
KW-Harze aus hydrierten Styrol/α-Methylstyrol-Monomeren **244**
KW-Harze aus Styrol/α-Methylstyrol-Monomeren **244**

L

- Lackproduzenten **3**
LAROFLEX **67**
Lebensmittelchtheit **46**
Leicht abziehbare Abdeckung für Glasbehälter **446**
Lidding-Reel-Fed-Getränke **441**
Lineare amorphe hochmolekulare gesättigte Copolyester **301**
Lösemittel **6**
Lösungs- bzw. Füllungsverfahren **64**
Lösungspolymerisation **136**

M

- Methacrylsäure **133**
Mindestfilmbildtemperatur (MFT) **13**

N

- Nukleierung **300**

O

- Oberflächenbeschaffenheit **78**
Oberflächenenergie **26**
Olefinhaltige thermoaktivierbare Beschichtungen **219**

- Optimierung der Vernetzung **124**
Organosole **13**

P

- Perl- bzw. Suspensionspolymerisation **136**
Pharma und Healthcare **446**
Pharmazeutische Abdeckfolie für Kontaktlinsenverpackungen **449**
Pharmazeutische Streifenverpackungen mit Durchdrückmechanismus **448**
Pharmazeutische Verpackungen mit Anti-Haft-Effekt **448**
Pharmazeutische Verpackungsfolie für Spritzen und Katheter **449**
Phenol/Epoxid-Harze und Polyolefin-Dispersionen **270**
Phenol-Resol/Co-Polyester-Harze und Polyolefin-Dispersionen **280**
Physisorption **15, 25**
Pigmente **5**
Plasmabehandlung **28**
Plastisole **13**
Plateau Initiation Temperature (PIT) **34**
Polyacrylate **133**
Polyester **291**
Polyesterhaltige Grundierungen für thermoaktivierbare Beschichtungen **325**
Polyesterhaltige thermoaktivierbare Beschichtungen **291**
Polyethylen **219 f.**
Polymeren **23**
Polymethacrylate **133**
Polyolefin-Dispersionen in organischen Lösemitteln **230**
Polyolefin-Dispersionen mit Styrol/Elastomeren, aromatischen Kohlenwasserstoff-Harzen (LSG KK) sowie Füllstoff-Anreibungen (ANR) **258**
Polyolefin-Dispersionen mit Styrol/Elastomeren, aromatischen Kohlenwasserstoff-Harzen sowie Antiblock **263**

- Polyolefin-Dispersionen mit Styrol/ Elastomeren und aromatischen Kohlenwasserstoff-Harzen (LSG KK) 254
- Polyolefine 219
- Polyolefinische Elastomere 238
- Polypropylen 224
- Polypropylen-Polyethylen-Copolymere und amorphe Polyolefine 227
- Polyvinylchlorid (PVC) 57
- Polyvinylidenchlorid (PVDC) 57
- Porendichtigkeit 43, 88
- Porendichtigkeit und Korrosionsbeständigkeit 285
- Porendichtigkeit von verschiedenen thermoaktivierbaren Beschichtungen mit kombinierten Siegeleigenschaften 411
- Porentest (Pinhole-Test) für Aluminium-Abdeckungen zur Beurteilung der homogenen und geschlossenen Filmbildung der Beschichtung 211
- Prüfgeräte und Prüfverfahren mit der Messgröße Trennkraft 36
- Prüfgeräte und Prüfverfahren mit der Messgröße Trennweg 36
- Pulverlacke 8
- PVC-P 60
- PVC-U 60
- R**
- Reibungskoeffizient 41
- Rheologieadditive, Dispergieradditive 6
- S**
- Sachetverpackungen 134
- SBS-Tri-Block 241
- Seal Initiation Temperature (SIT) 34
- Siegelbeginn 79
- Siegelcharakteristika 76
- Siegelnahfestigkeiten 82
- Siegelung und Bruchbild am Bechermaterial mit Anriss- und Weiterreißeigenschaften 193
- Sprühkoronabehandlung 29
- Standard-Polyolefin-Dispersionen 250
- Sterilisation durch Dampf-Autoklavierung 285
- Sterilisations- und UV-Beständigkeit von thermoaktivierbaren Beschichtungen mit kombinierten Siegeleigenschaften 412
- Sterilisationsverhalten 109
- Styrolblockcopolymere 240
- Styrol-Butadien-Elastomere 238
- Substanz- oder Masseverfahren 64
- Substanzpolymerisation 136
- Suspensionsverfahren 64
- Systeme mit kombinierten Siegeleigenschaften nach dem Stand der Technik 343
- T**
- TAB 417
- Temperatur 92
- Terpolymere 64
- Testverfahren für die Warmnahtfestigkeit 35
- Theoretische Betrachtungsweise der Vorgänge bei der Heißversiegelung von thermoaktivierbaren Beschichtungen 342
- thermischen Eigenschaften 61
- Thermoaktivierbare Beschichtungen 1
- Thermoaktivierbare Beschichtungen aus Copolyester-Harzen für Aluminium und Polyester-Abdeckungen 313
- Thermoaktivierbare Beschichtungen aus Polyolefin-Dispersionen für Aluminium-Abdeckungen, vorwiegend siegelfähig gegen Polypropylen-Behältnisse 250
- Thermoaktivierbare Beschichtungen für Molkereiabdeckungen, siegelfähig gegen Polystyrol-Behältnisse 190
- Thermoaktivierbare Beschichtungen für Pharmaprodukte, siegelfähig gegen Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid

- und kaltverformbares Bodenmaterial 161
- Thermoaktivierbare Beschichtungen gegen amorphe Polyester-Bodenmaterialien 173
- Thermoaktivierbare Beschichtungen mit kombinierten Siegeleigenschaften 341
- Thermoaktivierbare Beschichtungen mit kombinierten Siegeleigenschaften haftend auf Aluminium 370
- Thermoaktivierbare Beschichtungen mit kombinierten Siegeleigenschaften, haftend auf Aluminium und Polyester 382
- Thermoaktivierbare Beschichtungen mit kombinierten Siegeleigenschaften laut Stand der Technik 356
- Thermoaktivierbare Beschichtungen mit Polyacrylat-Harzen 152
- Thermoaktivierbare Beschichtungen mit sehr hohen Siegelnahtfestigkeiten 182
- Thermoplastische Acrylatharze 136
- Thermoplastische Kohlenwasserstoff-Harze 243
- Tri-Block-Polymeren 242
- Trockenprozess 10
- U**
- Überblick über relevante thermoaktivierbare Beschichtungen 417
- Untersuchungen zur Thermostabilität verschiedener KW-Harze 248
- V**
- VC/Ac-OH 73
- VC/VAc-Copolymere 64
- VC/VAc-DCA 69
- VC/VAc-EP 72
- VC/VAc-OH 70
- VC/VAc/VL Typ 96
- VC/VIBE-Copolymere 67
- Verbraucher und Konsumenten 441
- Vernetzbare und reaktive Acrylatharze 147
- Vernetzung 119
- Verschiedene Arten der Filmbildung 8
- Verunreinigungen 29
- Verzweigte amorphe, hochmolekulare Copolyester 307
- Vinylacetat, 64
- Vinylchlorid 67
- Vinylisobutylether 64, 67
- W**
- Walzöle und Walzemulsionen 19
- Warmnahtfestigkeit als Dichtigkeitsmerkmal 35
- Warmnahtfestigkeit (Hot Tack) und Platzdruck (Burst-Pressure) an gefüllten Bechern unter warmen Abfüllbedingungen 208
- Warmwalzen von Aluminium 17
- Wasserfestigkeit 10, 89
- Weißenlaufen 113
- Z**
- Zeit 92
- Zusammenhang zwischen Trocknungs-temperaturen, Siegelnahtfestigkeiten, Haftfestigkeit und Bruchbildern von thermoaktivierbaren Beschichtungen bei Pharmaabdeckungen 185