

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

- 1, Deutsches Kunststoff-Institut (DKI)
- 2, TU-Darmstadt, Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik
- 3, Hochschule Darmstadt, Chemie-Biotechnologie, Mikrobiologie

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16344 N**

***Papier- und Kartonverpackungen für Lebensmittel und Gartenbauprodukte mit  
mikroverkapselten, antimikrobiellen Wirkstoffen***

(Bewilligungszeitraum: 01.02.2010 - 31.01.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

Kunststoffe; Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V.

Darmstadt, 27.04.2012

Ort, Datum

Dr. Roland Klein

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

- 1, Deutsches Kunststoff-Institut (DKI)
- 2, TU-Darmstadt, Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik
- 3, Hochschule Darmstadt, Chemie-Biotechnologie, Mikrobiologie

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16344 N**

***Papier- und Kartonverpackungen für Lebensmittel und Gartenbauprodukte mit  
mikroverkapselten, antimikrobiellen Wirkstoffen***

(Bewilligungszeitraum: 01.02.2010 - 31.01.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

Kunststoffe; Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V.

Darmstadt, 27.04.2012

Ort, Datum

Dipl.-Ing. Christiane Trumpp

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

- 1, Deutsches Kunststoff-Institut (DKI)
- 2, TU-Darmstadt, Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik
- 3, Hochschule Darmstadt, Chemie-Biotechnologie, Mikrobiologie

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16344 N**

***Papier- und Kartonverpackungen für Lebensmittel und Gartenbauprodukte mit  
mikroverkapselten, antimikrobiellen Wirkstoffen***

(Bewilligungszeitraum: 01.02.2010 - 31.01.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

Kunststoffe; Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V.

Darmstadt, 27.04.2012

Ort, Datum

Prof. Dr. Regina Heinzl-Wieland

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

# Danksagung

Das IGF-Vorhaben 16344 N der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft Kunststoffe e. V., Schlossgartenstraße 6, 64289 Darmstadt zum Thema

*„Papier- und Kartonverpackungen für Lebensmittel und Gartenbauprodukte mit mikroverkapselten, antimikrobiellen Wirkstoffen“*

wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Für diese Förderung sei gedankt.

Auch für die Unterstützung der beiden Forschungsvereinigungen Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. & Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im Verband Deutscher Papierfabriken e.V. sei gedankt.

Weiterhin danken wir den im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen für ihre fachliche Unterstützung.

Der vorliegende Bericht ist der Abschlussbericht zu diesem Forschungsvorhaben.

## IGF-FV-Nr. 16344 N

### Papier- und Kartonverpackungen für Lebensmittel und Gartenbauprodukte mit mikroverkapselten, antimikrobiellen Wirkstoffen

#### Beteiligte Forschungsstellen / -vereinigungen

##### Forschungsstelle 1:

Deutsches Kunststoff-Institut (DKI)  
Schloßgartenstr. 6  
64289 Darmstadt



Ansprechpartner: Dr. Roland Klein  
Telefon: 06151 – 164545  
Telefax: 06151 – 292855  
www.dki-online.de

##### Forschungsstelle 2:

Technische Universität Darmstadt  
Fachgebiet Papierfabrikation  
und Mechanische Verfahrenstechnik  
Alexanderstr. 8  
64283 Darmstadt



Ansprechpartner: Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel  
Telefon: 06151 – 162154  
Telefax: 06151 – 162454  
www.pmv.tu-darmstadt.de

##### Forschungsstelle 3:

Hochschule Darmstadt  
Fachbereich Chemie- und Biotechnologie  
Fachgebiet Mikrobiologie  
Schnittspahnstr. 12  
64287 Darmstadt



Ansprechpartner: Prof. Dr.rer.nat. Regina Heinkel-Wieland  
Telefon: 06151 – 168204  
Telefax: 06151 – 168404  
www.h-da.de/cub

##### Forschungsvereinigung:

Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. (FGK)  
Schloßgartenstr. 6  
64289 Darmstadt

##### kooperierende

##### Forschungsvereinigung:

Verband Deutscher Papierfabriken e.V.  
Kuratorium für Forschung und Technik der  
Zellstoff- und Papierindustrie im VDP e.V.  
Adenauerallee 55  
53113 Bonn  
www.vdp-online.de



##### gefördert durch das

Bundesministerium für Wirtschaft und  
Technologie aufgrund eines Beschlusses des  
Deutschen Bundestages



## Zusammenfassung

Antimikrobielle Verpackungen können im Vergleich zu herkömmlichen Verpackungen die Qualität von Lebensmitteln über einen längeren Zeitraum erhalten, indem sie das Wachstum verderbniserregender Keime verhindern oder verlangsamen. Während antimikrobielle Ausrüstungen derzeit fast ausschließlich bei Kunststoffverpackungen zu finden sind, gibt es im Bereich der Papier- und Kartonverpackungen erst vereinzelte Lösungsansätze. Gerade leicht verderbliches Obst und Gemüse wird häufig über einen längeren Zeitraum in Kartonverpackungen transportiert und gelagert. Eine Verpackung, die die Haltbarkeit dieses Packgutes verlängert, könnte zahlreichen kleinen und mittelständischen Unternehmen zu einem Innovationsschub verhelfen.

Um ein Material zu entwickeln, das zur Herstellung antimikrobiell ausgerüsteter Kartonverpackungen geeignet ist, wurden in diesem Projekt zunächst mit antimikrobiellen Wirkstoffen beladene bioabbaubare Mikropartikel hergestellt, die den Wirkstoff nur bei Bedarf abgeben. Auf diese Weise wird einerseits das Packgut nicht unnötig belastet und andererseits die Wirksamkeit über einen möglichst langen Zeitraum aufrecht erhalten. Dabei wurde festgestellt, dass insbesondere monolithische Mikrokugeln aus dem bioabbaubaren Polymer PLGA besonders für diese Anwendung geeignet sind. Die Mikrokugeln lassen sich im Vergleich zu den ebenfalls hergestellten und untersuchten Mikrokapseln auf einfache Weise unter Einsatz kommerziell verfügbarer Ausgangssubstanzen herstellen. Gegenüber den Kapseln sind bei den Kugeln weiterhin eine ausreichende mechanische Stabilität und Wärmeformbeständigkeit keine zwingende Voraussetzung um eine unbeabsichtigte und vorzeitige Wirkstofffreisetzung zu vermeiden.

Sowohl die Kapseln als auch die Kugeln ließen sich mit üblichen Applikationsmethoden auf Papier und Karton auftragen, ohne dass dabei die verpackungsrelevanten Materialeigenschaften beeinträchtigt wurden. Es wurden geeignete Verfahren und Bindemittel gefunden, die für eine gute Haftung der Partikel auf Papier sorgen, ohne deren Wirksamkeit zu unterbinden. Eigens für die hier untersuchte Fragestellung wurde ein mikrobiologischer Test weiterentwickelt, so dass einerseits geeignete Wirkstoffe gefunden werden konnten und andererseits die Wirksamkeit der entwickelten Materialien auf Papier- und Kartonbasis demonstrieren zu können. Als der am besten geeignete Wirkstoff mit breitem Wirkspektrum wurde das 4-Hexylresorcin identifiziert, das auch in Depotform auf Papier aufgetragen seine Wirksamkeit behält und aufgrund seiner Zulassung als Lebensmittelzusatzstoff für die antimikrobielle Ausrüstung von Lebensmittelverpackungen geeignet ist. Ebenso konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe der entwickelten Mikropartikel die Keimbelastung - insbesondere auch in kontaminiertem Recyclingpapier, das häufig die Basis für Obst- und Gemüseverpackungen ist - herabgesetzt werden kann. Verpackungen, die auf diese Weise antimikrobiell ausgerüstet sind, können demnach also als Quelle für eine Kontamination des Packgutes ausgeschlossen werden und können eine Verbreitung von verderbniserregenden Mikroorganismen über mehrere Verpackungseinheiten hinweg verhindern.

Die Präsentation der Ergebnisse sowohl in den Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses als auch bei anderen Veranstaltungen stieß jeweils auf großes Interesse seitens der Industrie. In mindestens einem Unternehmen wurden zu Testzwecken sogar bereits Mikropartikel, die den Wirkstoff 4-Hexylresorcin enthalten, hergestellt, so dass nach Anpassung der Verfahren eine Umsetzung der Projektergebnisse in die Praxis mittelfristig zu erwarten ist.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.



4.2.2.4	Optische und sensorische Prüfungen.....	67
4.2.2.5	Bewertung der Kapselanzahl und Kapselverteilung .....	68
4.2.3.	Ergebnisse der Applikationsversuche .....	69
4.2.3.1	Laborblattbildung .....	69
4.2.3.2	Rakelversuche .....	72
4.2.3.3	Sprühversuche .....	80
4.2.3.4	Druckversuche.....	88
4.2.3.5	Laborcoaterversuche .....	90
4.2.3.6	Versuche auf einer Wellpappenanlage.....	91
4.2.3.7	Ergebnisse der Deinkbarkeitsuntersuchungen .....	93
4.3.	Untersuchung des Abbauverhaltens der Mikrokapseln.....	95
4.3.1.	Enzymatischer Abbau von PLGA .....	95
4.3.2.	Abbauverhalten farbstoffgefüllter PLGA-Mikrokapseln.....	96
4.4.	Entwicklung und Anpassung maßgeschneiderter mikrobiologischer Testmethoden	98
4.4.1.	Auswahl der Testorganismen.....	98
4.4.2.	Modifizierter Hemmhoftest.....	100
4.4.3.	Wirkstoffscreening .....	103
4.4.4.	Bestimmung der minimalen Hemmkonzentrationen von 4-Hexylresorcin....	105
4.5.	Mikrobiologische Untersuchungen zur Wirksamkeit von antimikrobiell ausgerüsteten PLGA-Mikropartikeln und aktiven Papieren .....	109
4.5.1.	Mikrobiologische Untersuchungen wirkstoffgefüllter PLGA-Mikropartikel	109
4.5.2.	Mikrobiologische Untersuchungen von wirkstoffhaltigen Papieren.....	110
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>118</b>
<b>6.</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>122</b>
<b>7.</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>125</b>
7.1.	Rezepturen für die Herstellung der Mikrokapseln nach dem W/O/W- Doppelmulsionsverfahren .....	125
7.2.	Synthesevorschriften zur Herstellung von bi- und trifunktionellen Polylactiden und Lactid/Glycolid-Copolymeren .....	127
7.3.	Allgemeine Synthesevorschrift für die Herstellung abbaubarer Mikrokapseln mit der Grenzflächenpolykondensation.....	129
7.4.	Allgemeine Vorschrift zur Herstellung monolithischer, wirkstoffgefüllter und abbaubarer Mikrokugeln .....	130
7.5.	Informationen zu den für die Applikationsversuche eingesetzten chemische Additiven, Druckfarben und Bindemitteln.....	130
7.6.	Datenblatt Sumet K Control Coater .....	132
7.7.	Umrechnungstabelle der Geschwindigkeit des Rakelgerätes .....	133

7.8. Übertragung des Kapsel- zu Bindemittelverhältnisses vom Rakeln zum Sprühauftrag	133
7.9. Überprüfung des Kapselauftrags bei den zweischichtigen Aufträgen .....	134
7.10. Versuchspläne der Druckversuche .....	135
7.11. Ergebnisse der Rakelversuche, Diagramme.....	137
7.12. Ergebnisse der Laborblattbildungsversuche, Diagramme.....	141
7.13. Ergebnisse der Sprühversuche, Diagramme .....	145
7.14. Ergebnisse Druckversuche, Diagramme .....	157

## **1. Einleitung**

Moderne Lebensmittelverpackungen müssen heute neben dem Schutz der Waren vor Verlust und Beschädigung während Transport und Lagerung eine Vielzahl zusätzlicher Funktionen erfüllen. So sollen sie beispielsweise verkaufsfördernd oder informativ sein. Insbesondere sollen sie aber auch die Qualität der Lebensmittel über einen möglichst langen Zeitraum erhalten. Gerade für den Transport und die Lagerung von Obst und Gemüse, die über einen Zeitraum von einigen Tagen bis zu mehreren Wochen in der Verpackung verweilen, werden häufig Kartonverpackungen, die zum Großteil aus Recyclingpapier hergestellt werden, verwendet.

Unter idealen Bedingungen verdirbt die Ware dabei nicht oder nur langsam. Es können jedoch verschiedene Faktoren den Verderb von Lebensmitteln herbeiführen oder beschleunigen. Dies können beispielsweise ein falscher Feuchtigkeitsgehalt, die Anwesenheit von Reifegasen, die als Stoffwechselprodukt auftreten, aber auch zu hohe Sauerstoffgehalte sein. Besonders problematisch ist der Befall des Packgutes mit Mikroorganismen wie Bakterien, Hefen oder Schimmelpilzen, die sich rasch vermehren und somit weiteres Packgut nicht nur innerhalb einer Verpackungseinheit, sondern auch über mehrere Verpackungseinheiten hinweg befallen können. Die Mikroorganismen können bei der Ernte, dem Verpackungsprozess, aber auch durch das Verpackungsmaterial selbst auf das Packgut übertragen werden. Gerade in Recyclingpapier ist häufig eine große Zahl unterschiedlicher Mikroorganismen zu finden [Öqvist 2008, Väisänen 1989], die möglicherweise auch auf das Packgut übergehen, sich dort unter geeigneten Bedingungen verbreiten und somit zu einem Verderb der Ware beitragen können. Besonders empfindlich sind vor allem Füllgüter mit einem hohen Wassergehalt, wie Obst, Gemüse und Blumen [Eisenbeis 2000].

### **1.1. Aktive und antimikrobielle Verpackungen**

Verschiedene Lösungen für Verpackungen, die einen Verderb von Lebensmitteln verzögern oder verlangsamen können, existieren auf dem Markt. Solche Verpackungen, die zu diesem Zweck aktiv mit dem Packgut oder der Atmosphäre innerhalb oder außerhalb der Verpackung in Wechselwirkung treten, werden als aktive Verpackungen bezeichnet. Aktive Komponenten können beispielsweise unerwünschte Stoffe wie Wasserdampf, das Reifegas Ethylen oder unangenehm riechende Substanzen adsorbieren oder absorbieren.

Eine spezielle Form der aktiven Verpackungen sind antimikrobielle Verpackungen. Sie verhindern oder verzögern das Wachstum von Mikroorganismen, die im Produkt, im Kopfraum der Verpackung oder aber im Verpackungsmaterial selbst vorhanden sind. Dies wird beispielsweise durch Säckchen, Pads oder andere Einlagen erreicht, die in die Verpackungen gegeben werden und dort flüchtige antimikrobielle Wirkstoffe kontinuierlich abgeben. Diese Form aktiver Verpackung leidet allerdings unter

mangelnder Akzeptanz seitens der Verbraucher unter anderem auch durch die Angst des versehentlichen Verzehrs. Wirkstoffe können darüber hinaus direkt in das Verpackungsmaterial eingearbeitet oder auf deren Oberfläche aufgetragen werden. Einige Verpackungsmaterialien können sogar von sich aus antimikrobiell wirken. Schließlich können antimikrobiell wirksame Substanzen auch durch Bindung an das Verpackungsmaterial immobilisiert werden [Appendini 2002].

Die Wirksamkeit solcher antimikrobiell ausgerüsteter Verpackungen und Verpackungsmaterialien kann anhand zahlreicher Beispiele belegt werden. In der Fachliteratur sind sowohl aktuelle Übersichtsartikel [Campbell 2009, Ayala-Zavala 2008, Tripathi 2008, Serrano 2008, López-Rubio 2004] als auch Lösungen spezieller Probleme zu finden.

## **1.2. Ausgangssituation und Problemstellung**

Die meisten Konzepte für antimikrobiell ausgerüstete Verpackungen existieren im Bereich der Kunststoffverpackungen. Für Verpackungen aus Papier und Karton sind in der Fachliteratur und auf dem Markt nur wenige Beispiele zu finden [Microbeguard, Soares 2012, Bordenave 2010, Lee 2011]. Eine Übertragung der Erkenntnisse aus dem Kunststoffbereich auf Papier, Karton oder Wellpappe ist insbesondere für kleine und mittlere Unternehmen von Interesse, da weit über 90% der deutschen papierverarbeitenden Betriebe, die im Bereich Verpackungsherstellung tätig sind, dem kmU-Bereich angehören. Ein vergleichbarer Anteil an kmU ist auch in der Papierindustrie zu finden, die die Rohstoffherzeugung für Papier- und Kartonverpackungen gewährleistet.

Eine direkte Übertragung der antimikrobiellen Ausrüstung von Verpackungen aus dem Kunststoff- in den Papierbereich erscheint durch die verschiedenen Material- und Oberflächeneigenschaften sowie die geringeren Barriereigenschaften des Papiers nicht besonders praktikabel. Es wurde deshalb im Rahmen dieses Projektes ein neues, für Papier- und Kartonverpackungen angepasstes Konzept entwickelt und getestet.

Der Verderb von Obst und Gemüse, die häufig in Kartonverpackungen gelagert und transportiert werden, beginnt meist an der Oberfläche. Dort kann eine Verunreinigung zum Beispiel durch den Verpackungsprozess oder das Verpackungsmaterial, das direkten Kontakt zu den Lebensmitteln hat, auftreten. Auch beim Transport können durch Oberflächenverletzung, Abrieb und Erschütterung Keime und Sporen auf das Füllgut übergehen. Die wesentliche Aufgabe antimikrobiell ausgerüsteter Verpackungen sollte also darin bestehen, das Oberflächenwachstum von Mikroorganismen auf Lebensmitteln zu verhindern. Derzeit wird dies häufig durch Applikation von Wirkstoffen durch Tauchen oder Sprühen direkt auf die Lebensmittel erzielt. Diese Verfahren haben jedoch den Nachteil, dass die Konservierung meist durch eine

Überdosierung erreicht wird, was aus ökonomischen und gesundheitlichen Gründen als Mangel angesehen werden muss.

Idealerweise müsste sich demnach ein antimikrobieller Wirkstoff im Verpackungsmaterial oder auf dessen Oberfläche befinden, so dass er einerseits dort ein Wachstum verderbniserregender Keime verhindert oder verlangsamt und andererseits die Ausbreitung dieser Mikroorganismen über mehrere Verpackungseinheiten hinweg verhindert, wenn das Packgut aus einer anderen Quelle befallen wurde. Damit der Wirkstoff vor äußeren Einflüssen geschützt ist, um eine möglichst lange Aktivitätsperiode zu erzielen, und damit auch das Packgut nicht unnötig belastet wird, wäre dessen Applikation in einer Depotform sinnvoll, die den Wirkstoff nur dann freisetzt, wenn ein mikrobieller Befall stattfindet.

Eine geeignete Lösung für dieses Problem ist die Einbettung eines Wirkstoffs in Mikropartikel, die auf einfache Weise auf eine Papieroberfläche aufgetragen oder beim Papierherstellungsprozess in die Masse eingebunden werden können. Die Hülle oder die Matrix der Mikropartikel können beispielsweise aus einem bioabbaubaren Material bestehen, das von den gleichen Mikroorganismen oder deren Stoffwechselprodukten - wie beispielsweise Enzymen - abgebaut werden kann, die auch das Packgut befallen. Wenn nun dieses Material abgebaut wird, wird der Wirkstoff freigesetzt und tötet die Mikroorganismen ab oder hemmt deren Wachstum (Abbildung 1).

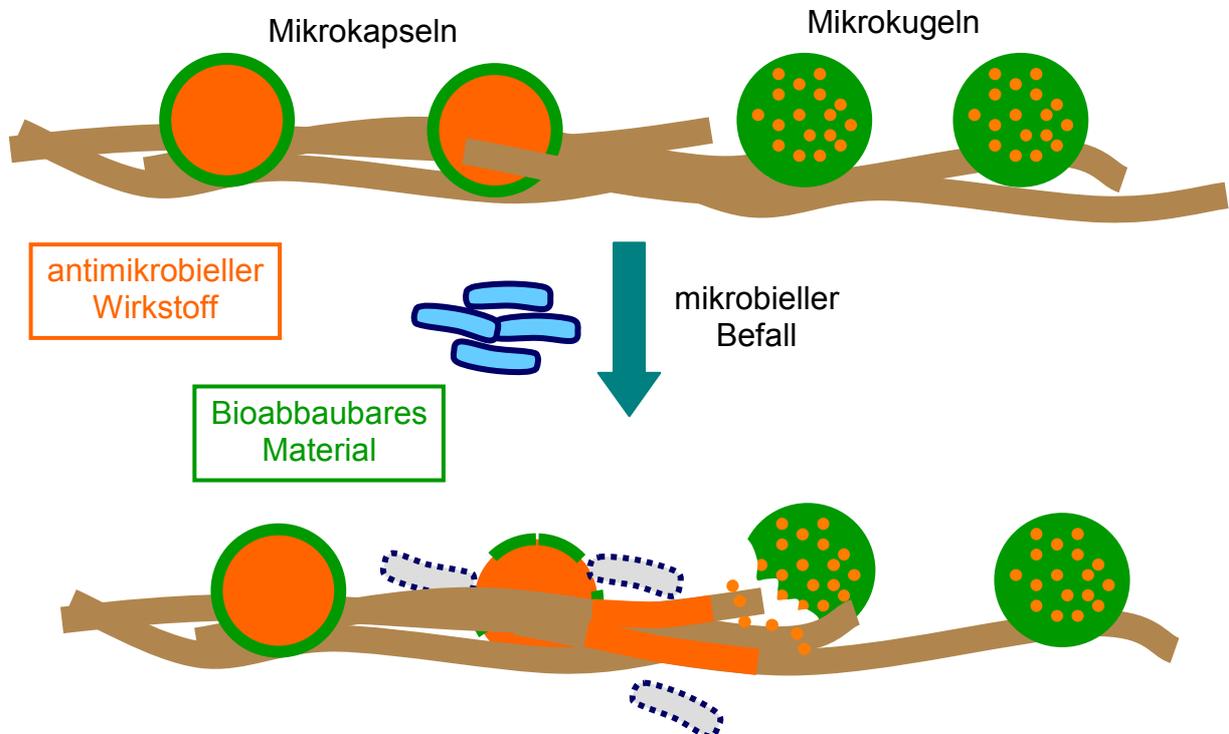


Abbildung 1. Schematische Darstellung einer möglichen Funktionsweise bioabbaubarer, mit antimikrobiellem Wirkstoff beladener Mikropartikel.

## 2. Aufgabenstellung

Ziel dieses Projektes war die Entwicklung antimikrobiell wirksamer Verpackungsmaterialien auf Karton-, Papier- und Wellpappenbasis für Obst und Gemüse. Dazu sollten geeignete, mit antimikrobiell wirksamen Substanzen ausgerüstete Mikropartikel entwickelt werden, die den Wirkstoff erst durch den Kontakt mit Mikroorganismen oder Enzymen (Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen) freisetzen.

Bei den Mikropartikeln kann es sich sowohl um Mikrokapseln handeln, die mit einem flüssigen oder in einem Lösungsmittel gelösten Wirkstoff gefüllt sind, oder um monolithische Mikropartikel, bei denen der Wirkstoff in ein bioabbaubares Material eingebettet ist (Abbildung 1). Diese beiden Typen unterscheiden sich insbesondere in ihrem Wirkstofffreisetzungsprofil. Während bei den Kapseln zu erwarten ist, dass der Wirkstoff rasch und hoch konzentriert austritt, sobald die Kapselwand durch Abbau perforiert ist, sollten massive Kugeln den Wirkstoff über einen längeren Zeitraum kontinuierlich, dann aber in geringeren Konzentrationen abgeben. Um eine rasche und möglichst effektive Wirkung zu erzielen, sollten im Rahmen des Projektes zunächst Mikrokapseln entwickelt werden.

Die antimikrobiell ausgerüsteten Papiere sollten bei möglichst geringen Wirkstoffkonzentrationen ausreichend und dauerhaft wirksam sein, um einerseits das Packgut nicht unnötig zu belasten und um andererseits den Preis für die aktive Komponente möglichst gering zu halten. Bei der Materialauswahl sollte berücksichtigt werden, dass die aktiven Komponenten für den Menschen nicht gesundheitsschädlich sind und nicht die Eigenschaften der Verpackung, wie beispielsweise deren mechanische Stabilität oder Bedruckbarkeit, negativ beeinflussen.

Weiterhin war zu berücksichtigen, dass insbesondere kleine und mittlere Betriebe die aktiven Komponenten kostengünstig und mit vorhandener oder leicht modifizierter Ausstattung und einfach durchzuführenden Auftragsverfahren applizieren können. Um die Wirkstoffe in Abhängigkeit von Trägermaterial, Füllgut und Umgebungsbedingungen kombinieren und bedarfsgerecht auftragen zu können, sollten hierfür flexible Lösungen gefunden werden

Um einerseits während der Projektlaufzeit eine Möglichkeit zur Erfolgskontrolle zu besitzen und um andererseits nach einer möglichen Umsetzung der Ergebnisse in die Praxis eine Testmethode für die Qualitätssicherung und Weiterentwicklung zur Verfügung zu haben, sollten mikrobiologische Testmethoden entwickelt werden, die die Untersuchung, Validierung und Qualifizierung antimikrobiell ausgerüsteter Papier- und Kartonproben erlauben.

### 3. Lösungsweg

Dieses anspruchsvolle Projekt, welches Kenntnisse aus den Bereichen Papierherstellung und -verarbeitung, Polymerchemie und Mikrobiologie erforderte, wurde von den drei Forschungsstellen DKI, PMV und h\_da in enger Interaktion und permanenter Abstimmung gemeinsam durchgeführt. Die einzeln durchzuführenden Arbeiten wurden in Arbeitspakete aufgeteilt, die von den Forschungsstellen parallel durchgeführt wurden (Abbildung 2).

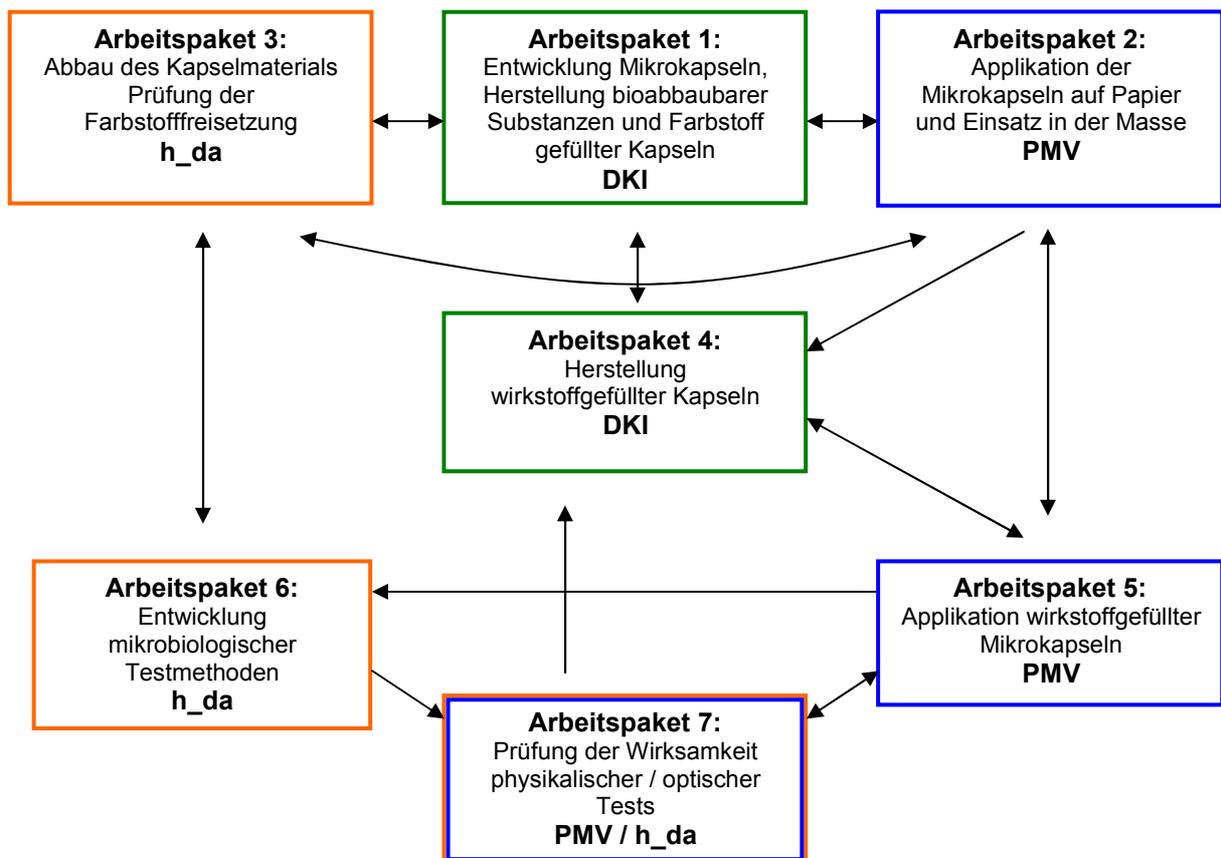


Abbildung 2. Aufteilung der Arbeitspakete auf die durchführenden Forschungsstellen.

In Arbeitspaket 1 sollten zunächst vom DKI farbstoffgefüllte Mikrokapseln aus einem kommerziell erhältlichen Material für die Hülle hergestellt werden. Der eingesetzte Farbstoff sollte dazu dienen, einerseits das Verkapselungsverfahren bezüglich Effizienz optisch verfolgen zu können und andererseits mit photometrischen Methoden Freisetzungsprofile erstellen zu können. Erste Chargen sollten gleich an die Projektpartner verteilt werden, so dass die Arbeitspakete 2 und 3 gleichzeitig mit dem ersten starten können. Die Kapseln sollten in Arbeitspaket 2 von PMV in ersten Applikati-

onsversuchen auf Papier aufgetragen werden, während parallel dazu in Arbeitspaket 3 von h\_da sowohl das Abbauverhalten des Kapselwandmaterials als auch die Farbstofffreisetzung bestimmt werden. Anhand der in den Arbeitspaketen 2 und 3 gewonnenen Erkenntnisse sollten dann in Arbeitspaket 1 erneut Mikrokapseln in modifizierter Form hergestellt werden, die einerseits stabil genug für eine Applikation auf Papier sind, andererseits ein schnelles Abbauverhalten aufweisen. Nach mehreren iterativen Optimierungszyklen sollten die Mikrokapseln in Arbeitspaket 4 mit einem in Arbeitspaket 6 als geeignet ermittelten antimikrobiellen Wirkstoff gefüllt werden. Auch die wirkstoffbeladenen Kapseln sollten schließlich in Arbeitspaket 5 auf Papier- und Kartonmuster appliziert werden, mit deren Hilfe in Arbeitspaket 6 eine ausgewählte, etablierte mikrobiologische Testmethode soweit angepasst wird, dass sie für antimikrobiell ausgerüstete Papier- und Kartonproben anwendbar ist. Weiterhin sollten diese Kartonmuster durch die Verwendung verschiedener Mikropartikel, die auf unterschiedliche Weise appliziert werden, bezüglich Wirksamkeit gegenüber Testorganismen und auch ihrer mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Von den daraus gewonnenen Erkenntnissen geleitet, sollten die Partikel, Applikationsverfahren und Testmethoden hinsichtlich der geplanten Anwendung angepasst werden.

Sollte sich im Laufe der Untersuchungen herausstellen, dass entweder ein Kapselmaterial, ein Auftragsverfahren oder eine mikrobiologische Testmethode nicht den gestellten Anforderungen genügt, so sollten unverzüglich alternative Materialien oder Methoden in den Ablaufplan aufgenommen werden.

## **4. Ergebnisse**

### **4.1. Entwicklung und Herstellung der Mikrokapseln**

#### **Arbeitspakete 1 und 4**

**Forschungsstelle DKI**

#### **4.1.1. Methodischer Ansatz und Auswahl der Materialien**

Mit der Mikroverkapselung können Flüssigkeiten und Feststoffe in einer Hülle - meist aus einem Polymer – eingeschlossen werden. Die Hülle isoliert den Inhalt von der Umgebung, bis sie ihn durch einen externen Stimulus zielgerichtet freigibt. In der Literatur sind zahlreiche Methoden zur Herstellung von Mikrokapseln beschrieben [Bartowiak 2005] [Berkland 2007, de Geest 2008, Itoh 2006]. Um ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln auswählen zu können, muss zunächst die Löslichkeit der zu verkapselnden Substanz betrachtet werden. Sowohl Wirkstoffe als auch Farbstoffe können entweder wasserlöslich oder öllöslich sein. Für jede dieser Kategorien sind mehrere Verkapselungsverfahren bekannt. Da die Kapseln auf Papier und Karton mit solchen Methoden aufgetragen werden sollen, die in der Papierherstellung und –verarbeitung üblich sind, sollten diese nach der Herstellung als wässrige Dispersion vorliegen. Demnach ist ein Verkapselungsverfahren in Wasser zu favorisieren, um einen späteren Wechsel des Lösungsmittels zu vermeiden.

Bei der Wahl des Kapselwandmaterials muss berücksichtigt werden, dass die Kapseln alle Prozesse bei der Herstellung und dem Gebrauch der aktiven Verpackungen, wie beispielsweise Trocknen, Falten oder Befüllen, überstehen müssen. Es muss also neben der Abbaubarkeit eine ausreichende thermische und mechanische Stabilität gewährleistet werden. Verschiedene bioabbaubare Materialien, die als Hülle für Mikrokapseln eingesetzt werden können, sind in der Literatur beschrieben und werden in der Praxis meist für medizinische Zwecke eingesetzt, um eine verzögerte oder lokal bzw. zeitlich gezielte Abgabe von Wirkstoffen zu ermöglichen. Ein prominentes Beispiel hierfür sind Lactid/Glycolid-Copolymere (PLGA), bei denen die Abbaugeschwindigkeit zwischen einem und 100 Tagen durch das Verhältnis von Lactid zu Glycolid eingestellt werden kann [Setterstrom 2005].

Weitere bioabbaubare und darüber hinaus natürlich vorkommende Polymere, die zur Mikroverkapselung eingesetzt werden können, sind Calciumalginat (E 404) oder Agar (E406), die auch als Lebensmittelzusatzstoffe zugelassen sind. Materialien, die ebenso als bioabbaubares Kapselmaterial verwendet werden können, sind Poly- $\epsilon$ -caprolacton [Koichiro 2004], Poly(hydroxybutyrat-co-hydroxyvalerat) [Embleton 1993] oder Hydroxyethylstärke [Devy 2006]. Auch Kombinationen verschiedener Materialien wie Alginat/Poly-L-lysin/Alginat (APA) [Strand 2003], Chitosan/Alginat [Tan 2003], Alginat/Poly-L-lysin (AP) [Zhang 2008], Gelatine/Gummi Arabicum [Yang 2005] oder

Poly-L-arginin/Poly-L-aspartat [Borodina 2007] wurden schon für die Herstellung bioabbaubarer Mikrokapseln verwendet.

Im Rahmen dieses Projektes wurden als Kapselwandmaterialien sowohl PLGA als auch reines Polylactid (PLA) eingesetzt, da diese gegenüber anderen Substanzen einige Vorteile haben: PLGA und PLA sind insbesondere gut kommerziell verfügbar und werden mit unterschiedlichen Molmassen und Comonomerzusammensetzungen von verschiedenen Anbietern auf den Markt gebracht. PLGA ist im Vergleich zu PLA aufgrund der fehlenden unpolaren Methylgruppe im Glycolidbaustein geringfügig hydrophiler. Ebenso wird in der Literatur von einer schnelleren Abbaubarkeit des PLGA berichtet. Da von der Milchsäure zwei Enantiomere (L- und D-Milchsäure) existieren, ergibt sich ein weiterer Variationsparameter in der Zusammensetzung: Reines Poly-L-lactid (PLLA) und reines Poly-D-lactid (PDLA) sind teilkristalline Materialien, während Copolymere aus beiden (Poly-D,L-lactid, PDLLA) mit zunehmendem Anteil des jeweils isomeren Monomers an Kristallinität verlieren und bei etwa gleichen Anteilen sogar komplett amorph bleiben (Abbildung 3).

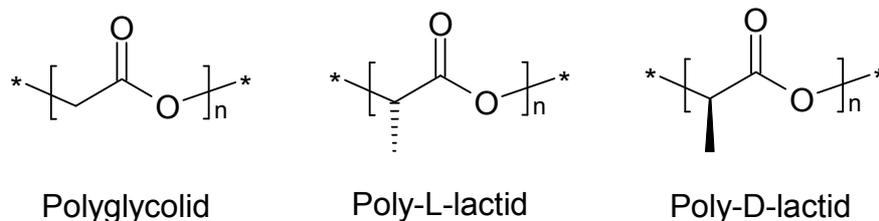


Abbildung 3. Strukturformeln der Monomereinheiten in Lactid/Glycolid-Copolymeren (PLGA)

PLGA und PLA werden im industriellen Maßstab bezüglich Molmasse und Comonomerzusammensetzung - und somit auch bezüglich Abbauverhalten und Stabilität – reproduzierbar hergestellt. Zur weiteren Optimierung ist darüber hinaus auch eine Synthese im Labor möglich. Anders als bei natürlich vorkommenden Materialien wie Alginat oder Agar sind deren Produkteigenschaften nicht von der Herkunft oder der Charge abhängig.

Schließlich ist bei der Auswahl aller weiteren einzusetzenden Substanzen zu berücksichtigen, dass diejenigen, bei denen eine Migration aus dem Verpackungsmaterial in das Packgut nicht von vornherein ausgeschlossen werden kann, für einen Lebensmittelkontakt geeignet sein müssen. Das heißt, dass sie im Idealfall sogar als Lebensmittelzusatzstoff zugelassen sein sollten.

#### 4.1.2. Verkapselung wasserlöslicher Substanzen mit dem W/O/W-Doppel-emulsionsverfahren

Bis zu dem Zeitpunkt, zu dem von der Forschungsstelle h\_da in Arbeitspaket 6 (Abschnitt 4.4.3) geeignete Wirkstoffe ermittelt wurden, sollten zunächst Farbstoffe verkapselt werden, die einerseits als Indikator für einen mikrobiellen Befall dienen könnten, andererseits auch für die Ermittlung eines Wirkstofffreisetzungssprofils durch photometrische Untersuchungen verwendet werden können. Die meisten Farbstoffe mit Lebensmittelzulassung sind wasserlöslich. Auch einige literaturbekannte antimikrobielle Wirkstoffe wie EDTA oder Nisin sind in Wasser oder verdünnter Säure löslich. Deshalb wurde zunächst als Verkapselungsverfahren das W/O/W-Doppel-emulsionsverfahren gewählt, das die Verkapselung wasserlöslicher Substanzen in wässriger Dispersion ermöglicht [Cleland 1997, Yamaguchi 2002]. Dieses Verfahren zeichnet sich darüber hinaus dadurch aus, dass für die Herstellung der Kapseln ausschließlich kommerziell verfügbare Ausgangssubstanzen verwendet werden können und keine chemische Synthese erforderlich ist, so dass es – bei Erfolg – leicht in die Praxis umgesetzt werden könnte.

Bei diesem Verfahren wird der Wirkstoff in Wasser gelöst und in einer Lösung des Kapselmaterials in einem organischen Lösungsmittel durch Einwirkung hoher Scherkräfte, die im Rahmen dieser Arbeiten mit einem Rotor-Stator-Homogenisator erzeugt wurden, emulgiert. Die dabei entstehende Primäremulsion wird nun wiederum in Wasser, das ein Schutzkolloid enthält, emulgiert. Es bildet sich als Sekundäremulsion eine W/O/W-Emulsion. Während anschließend das Lösungsmittel abgedampft wird, fällt das Polymer aus und umschließt dabei den Wirk- oder Farbstoff (Abbildung 4).

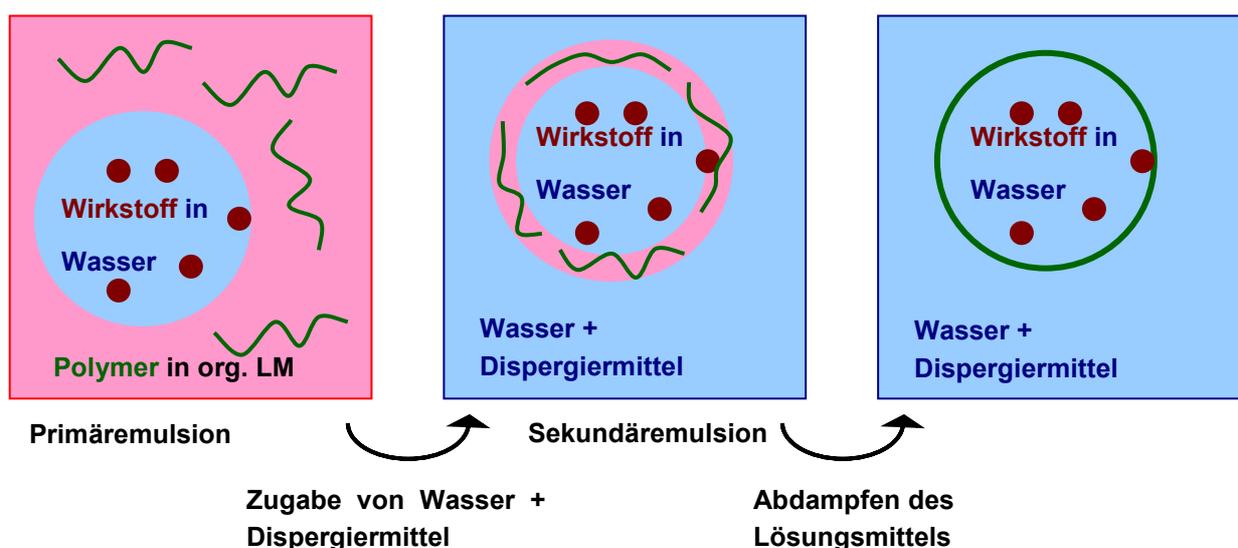


Abbildung 4. Schematische Darstellung der Mikroverkapselung wasserlöslicher Substanzen mit dem W/O/W-Doppelemulsionsverfahren

Hierbei kann eine große Anzahl unterschiedlicher Parameter variiert werden, die einen Einfluss beispielsweise auf die Kapselgröße, deren Verteilung, die Kapselwandstärke oder die Dispergierbarkeit haben können (Tabelle 1).

*Tabelle 1. Variable Parameter beim W/O/W-Doppelemulsionsverfahren*

<b>Variable Parameter in der Primäremulsion</b>	<b>Variable Parameter in der Sekundäremulsion</b>
Wässrige Phase: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Typ und Konzentration des zu verkapselnden Stoffs</li> </ul>	Wässrige Phase: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Typ und Konzentration des Schutzkolloids</li> <li>• Verhältnis der Schutzkolloide</li> </ul>
Organische Phase: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Typ und Konzentration des Polymers</li> <li>• Typ und Konzentration des Tensids</li> <li>• Verhältnis der Tenside</li> </ul>	
Herstellen der Primäremulsion (Ultra-Turrax): <ul style="list-style-type: none"> <li>• Verhältnis organische/wässrige Phase</li> <li>• Dispergierzeit</li> <li>• Temperatur</li> </ul>	Herstellen der W/O/W-Doppelemulsion (Flügelrührer): <ul style="list-style-type: none"> <li>• Verfahren zum Einbringen der Primäremulsion in die wässrige Phase</li> <li>• Verhältnis Primäremulsion/wässrige Phase</li> <li>• Zeit</li> <li>• Temperatur</li> </ul>

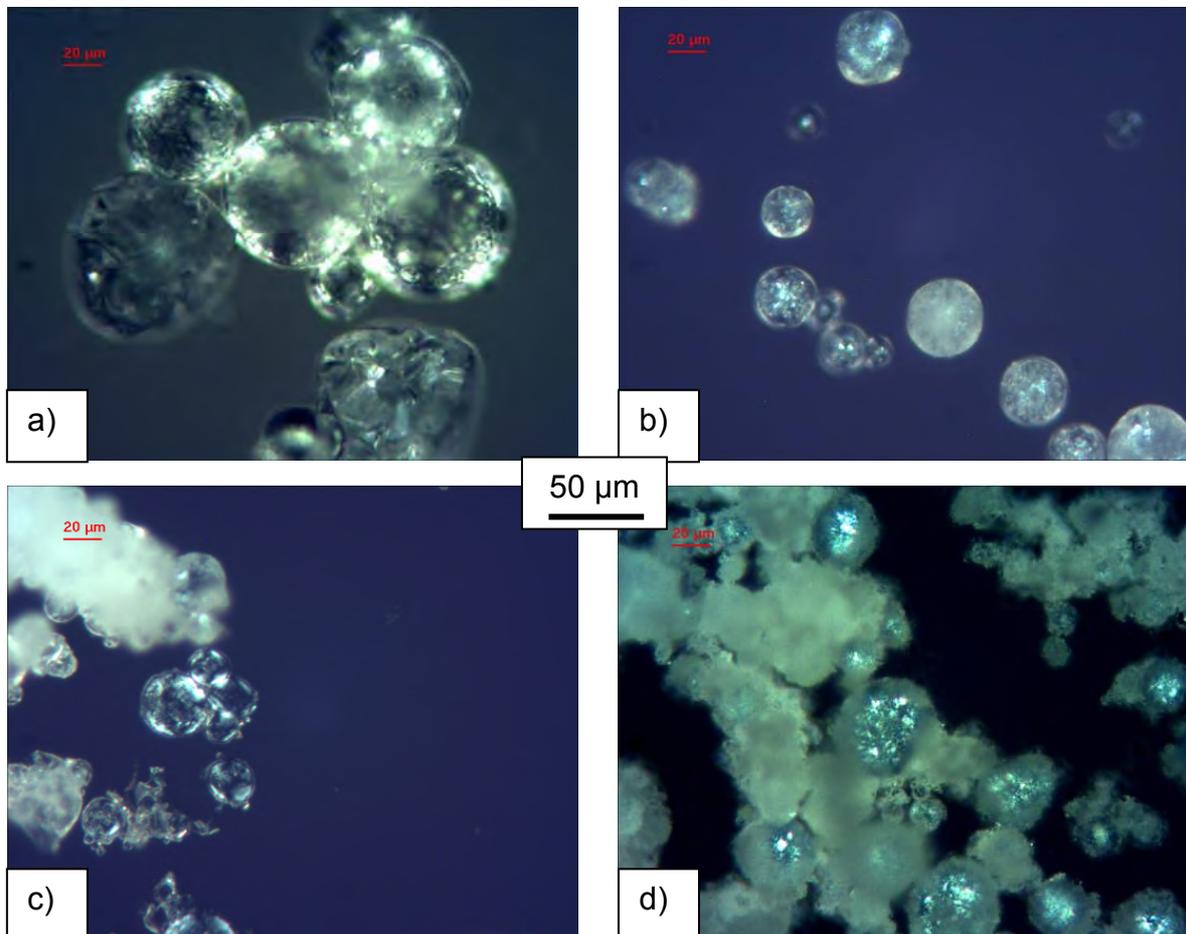
Um Kapseln zu erhalten, die einerseits mit geeigneten Methoden auf Papier aufgetragen werden können und andererseits ein geeignetes Wirkstofffreisetzungprofil aufweisen, wurden diese Parameter anhand der Ergebnisse der anderen Projektpartner ständig variiert.

Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse beschrieben, die aus den unterschiedlichen Rezepturen (Anhang 7.1) gewonnen werden konnten.

#### *4.1.2.1 Variation der Tenside in der Primäremulsion*

Zunächst wurde versucht, eine Möglichkeit zu finden, mit der die Kapseldurchmesser verlässlich eingestellt werden können, um für verschiedene Applikationsverfahren auf Papier geeignete Typen herstellen zu können. Anzustreben waren möglichst kleine

Kapseln, da nur solche für das geplante Sprühverfahren (Abschnitt 4.2.1.5) geeignet sind. Weiterhin war zu vermuten, dass zu große Kapseln eine zu hohe Oberflächenrauigkeit des Papiers hervorrufen könnten, was aus optischen und haptischen Gründen zu vermeiden war.



*Abbildung 5. Mikrokapiteln aus dem W/O/W-Verfahren, die mit unterschiedlichen Tensiden in der Primäremulsion hergestellt wurden. a) Tween 20; b) Tween 20 : Span 60 = 0,75 : 0,25; c) Tween 20 : Span 60 = 1 : 1; d) Span 60*

In ersten Versuchen wurden Typ und Konzentration der Tenside, die zur Stabilisierung der Primäremulsion eingesetzt wurden, bei sonst gleichbleibenden Bedingungen variiert (Abbildung 5).

Als Tenside wurden zwei unterschiedliche, als Lebensmittelzusatzstoff zugelassene Substanzen eingesetzt: Span 60 (Sorbitanmonostearat, E491, HLB 4,7) und Tween 20 (Polyoxyethylen(20)-sorbitan-monolaurat, E432, HLB 16,7). Bei beiden Tensiden handelt es sich um Sorbitanderivate, die unterschiedlich hydrophil und hydrophob substituiert sind. Das Verhältnis zwischen hydrophilem und hydrophobem Anteil eines Tensids gibt der HLB-Wert (hydrophilic/lipophilic balance) an. Je größer dieser ist, desto hydrophiler ist das Tensid. Solche mit kleinen HLB-Werten (4-6)

werden als Emulgatoren für W/O-Emulsionen (Wasser in Öl) eingesetzt, während solche mit Werten zwischen 8 und 18 als O/W-Emulgatoren verwendet werden. Um eine W/O/W-Doppelemulsion zu stabilisieren, ist demnach eine Kombination aus beiden Tensidklassen erfolgversprechend. Dies zeigen auch die Aufnahmen der Kapseln in Abbildung 5: Die mit reinem Tween 20 hergestellten Kapseln (Abbildung 5 a) sind sehr viel größer als die, bei denen 25% des Tween 20 durch Span 60 ersetzt wurden. Höhere Anteile an Span 60 führen zu keiner weiteren Reduzierung der Kapseldurchmesser. Vielmehr bildet sich mit zunehmendem Anteil an Span 60 ein Feststoff, der auf der Kapseldispersion aufschwimmt. Es handelt sich dabei um überschüssiges Span 60, das nach Verdampfen des organischen Lösungsmittels ausfällt. Als optimale Tensidkombination konnte für diese erste Versuchsreihe demnach ein Verhältnis von Tween 20 : Span 60 = 0,75 : 0,25 ermittelt werden.

In Versuchen zu Applikation der Kapseln auf Papier (Abschnitt 4.2.1.5), stellte sich beim Sprühen heraus, dass diese Durchmesser zu groß sind, da die Kapseln die Düsen der Apparatur verstopften. Da durch den Einsatz unterschiedlicher Tenside die Durchmesser nur geringfügig beeinflusst werden können, wurde nach weiteren Möglichkeiten zur Variation der Durchmesser gesucht.

#### 4.1.2.2 *Variation der Dispergiermittel in der Sekundäremulsion*

Die zweite Klasse an Zusatzstoffen, die die Grenzflächenspannung und damit potentiell auch die Kapselgröße beeinflussen, sind die Schutzkolloide, die als Dispergiermittel in der Sekundäremulsion eingesetzt werden. Hier wurden ebenfalls verschiedene Typen, Konzentrationen und Zusammensetzungen getestet. In Abbildung 6 sind beispielhaft zwei Ansätze gezeigt, die unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden.

In beiden Proben wurde Polyvinylalkohol (PVA) als Schutzkolloid in der gleichen Konzentration verwendet. In Probe b) wurde zusätzlich noch Byk 154 zugegeben. Hierbei handelt es sich um ein Ammoniumsalz eines Acrylatcopolymeren, das zur Stabilisierung von Pigmenten in Lacken und Klebstoffen eingesetzt werden kann und darüber hinaus für Papier- und Kartonanwendungen mit Lebensmittelkontakt verwendet werden darf.

Die beiden Proben sind repräsentativ für alle vergleichenden Untersuchungen zum Einfluss der Schutzkolloide: In keinem Fall konnte eine deutliche Beeinflussung der Kapselgröße beobachtet werden. Offensichtlich spielen die einwirkenden Scherkräfte des Homogenisators und die verwendeten Tenside eine bedeutendere Rolle, so dass die Variation der Schutzkolloide keine erkennbare Auswirkung hat.

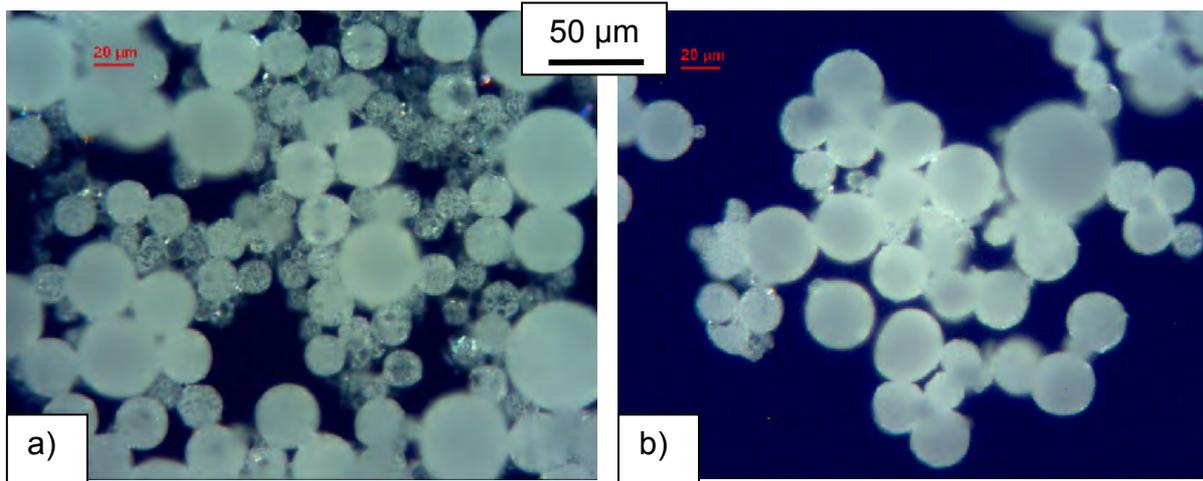


Abbildung 6. Mikroapseln aus dem W/O/W-Verfahren, die mit unterschiedlichen Schutzkolloiden in der Sekundäremulsion hergestellt wurden. a) Polyvinylalkohol; b) Polyvinylalkohol + Byk 154

Als positiv war jedoch zu verzeichnen, dass durch den Zusatz des Acrylatcopolymeren stabilere Kapseldispersionen erhalten wurden, die nach Sedimentation der Kapseln leicht zu redispergieren waren. In weiteren Versuchen wurde deshalb als Dispergiermittel in der Sekundäremulsion stets PVA in Kombination mit Byk 154 eingesetzt.

#### 4.1.2.3 Variation des Kapselwandmaterials

In weiteren Versuchen wurde geprüft, wie die Zusammensetzung des Polymers, das die Kapselwand bilden soll, die Kapselgestalt beeinflusst. Dazu wurden unter jeweils gleichen Bedingungen verschiedene Kapseln hergestellt, wobei die in Tabelle 2 aufgeführten Polymere zum Einsatz kamen.

Tabelle 2: Für die Herstellung von Mikroapseln verwendete Polymere

Abkürzung	Handelsname	Hersteller	Polymer	Verhältnis Lactid/Glycolid	T <sub>g</sub> °C	T <sub>m</sub> °C
PLLA	-	DKI	Poly-L-lactid	100/0	61	180
PLGA	Resomer RG 503	Evonik Röhm*	Poly(D,L-lactid-co-glycolid)	50/50	45	-
PDLLA	2003 D	Natureworks	Poly-D,L-lactid	100/0	58	-

\*vormals Boehringer Ingelheim

Diese drei Typen wurden ausgewählt, um zu prüfen, ob die Anwesenheit des Comonomers Glycolid oder der D-Milchsäure im Vergleich zum reinen Poly-L-lactid - letztlich also Polarität und Kristallinität des Polymers - die Kapselbildung beeinflussen. Trotz unterschiedlicher Polarität und verschiedenem Kristallisationsverhalten

der drei Polymertypen sind unter dem Lichtmikroskop betrachtet nur geringfügige Unterschiede bezüglich Kapselgröße und deren Verteilung zu erkennen (Abbildung 7). Erneut waren in allen Proben breite Verteilungen der Kapseldurchmesser zu erkennen, deren größte im Bereich von 50  $\mu\text{m}$  lagen.

Offensichtlich hat auch die Grenzfläche zwischen Wasser und dem eingesetzten Polymer einen geringeren Einfluss auf die Kapselgröße und deren Verteilung als die eingesetzten Tenside, die sich in der Grenzfläche organisieren und somit die Grenzflächenspannung in allen Fällen auf ähnliche Werte herabsetzen. Für weitere Versuche wurde deshalb PLGA als Kapselwandmaterial eingesetzt, da dieses laut Literatur am leichtesten biologisch abbaubar ist, um somit eine schnelle Wirkstofffreisetzung bei einem mikrobiellen Befall zu gewährleisten.

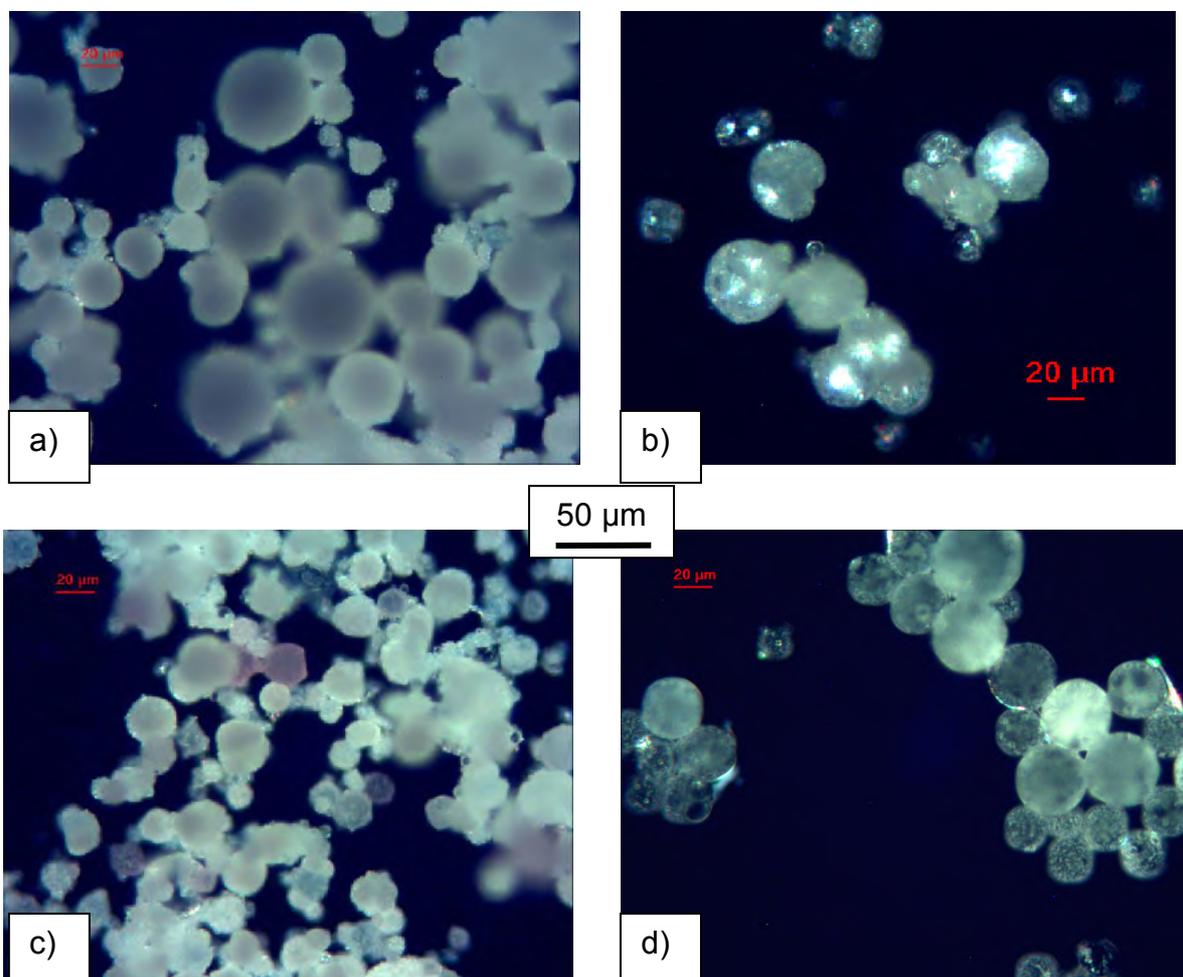


Abbildung 7. Mikrokapselformen aus dem W/O/W-Verfahren mit unterschiedlichen Polymeren als Hülle. a) PLLA; b) PDLLA; c) PLGA+PLLA 1:1; d) PLGA

#### 4.1.2.4 Variation der Konzentration der Polymerlösung

Ein weiterer Parameter, der die Kapselgestalt beeinflussen kann, ist die Viskosität der Polymerlösung, die zur Herstellung der Primäremulsion eingesetzt wird. Diese lässt sich auf einfache Weise durch Veränderung der Konzentration einstellen. In Abbildung 8 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit unterschiedlich konzentrierten Polymerlösungen gezeigt.

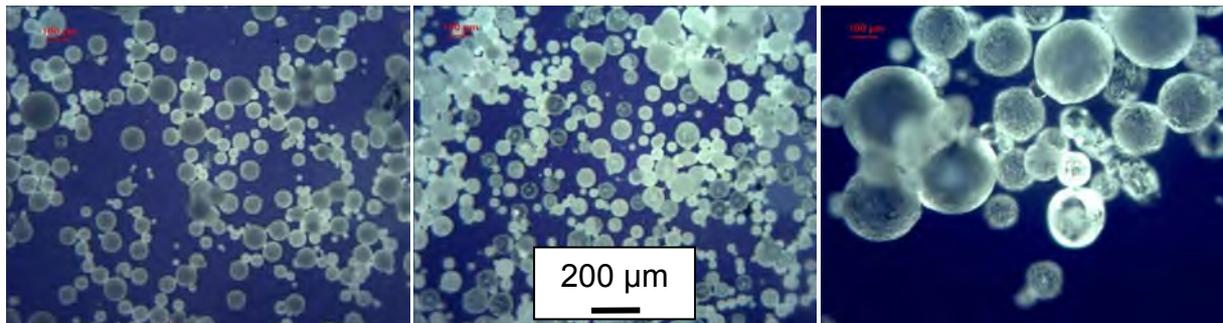


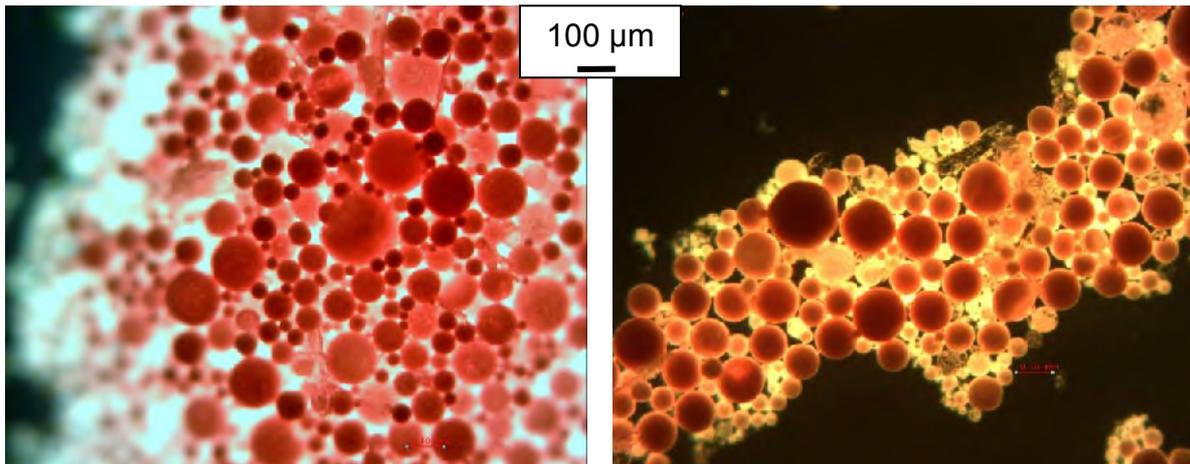
Abbildung 8. Mikrokapiteln aus dem W/O/W-Verfahren, die mit unterschiedlich konzentrierten Polymerlösungen hergestellt wurden. a) 5 g/L; b) 10 g/L; c) 20 g/L

Es ist deutlich zu erkennen, dass vor allem die hoch konzentrierte Polymerlösung (20 g/L) sehr viel größere Kapseln liefert als die beiden niedriger konzentrierten Lösungen, zwischen denen nur ein geringer Unterschied zu erkennen ist. Dieses Phänomen ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass bei der Herstellung der Primäremulsion die hochviskose Lösung vom Homogenisator weniger fein zerteilt wird oder später bei der hochkonzentrierten Polymerlösung eine kleinere Menge an Lösemittel abdampfen muss, was zu einer geringeren Volumenkontraktion führt. Ob nur einer, beide oder ganz andere Punkte die Ursache sind, lässt sich nicht mit Bestimmtheit feststellen. Aufgrund der Tatsache, dass mit der niedrigsten Polymerkonzentration die kleinsten Kapseln erhalten wurden, wurde diese für weitere Versuche eingesetzt.

#### 4.1.2.5 Zusatz von Stärke zur Primäremulsion

Bei dem eingesetzten Farbstoff handelte es sich um Amarant, einen wasserlöslichen, roten Azofarbstoff, der als Lebensmittelzusatzstoff zugelassen ist (E 123) und zum Färben von Süßwaren und Spirituosen verwendet wird. Dieser wurde ausgewählt, weil es sich hierbei um einen Lebensmittelfarbstoff handelt, der sowohl temperatur- als auch UV-beständig ist. Beide Eigenschaften sind eine wichtige Voraussetzung für dessen Einsatz in der geplanten Anwendung.

Wie in Abbildung 5 bis Abbildung 8 zu erkennen ist, war dieser Farbstoff in den Kapseln nur vereinzelt nachweisbar, während die überstehende wässrige Lösung stets rot gefärbt war. Als mögliche Ursache hierfür wurde angenommen, dass der Farbstoff schneller durch die organische Phase diffundieren kann, solange das Lösungsmittel noch nicht vollständig abgedampft ist. Um dies zu verhindern, wurde die Diffusion des Farbstoffs eingeschränkt, indem zu der Primäremulsion eine Stärkelösung zugegeben wurde, die die Viskosität der wässrigen Phase erhöht.



*Abbildung 9. Farbstoffgefüllte Mikrokapitel aus dem W/O/W-Verfahren, bei denen die Viskosität der wässrigen Phase der Primäremulsion mit Stärke erhöht wurde.*

Um agglomeratfreie und stabile Kapseldispersionen mit dieser veränderten Rezeptur zu erhalten, musste darüber hinaus das Verhältnis der Tenside neu eingestellt werden. Als günstigste Zusammensetzung stellte sich dabei ein Verhältnis von Tween 20 : Span 60 = 0,9 : 0,1 heraus, was wiederum zur Folge hatte, dass die Kapseldurchmesser etwas größer als zuvor ausfielen.

Auf diese Weise gelang schließlich die Herstellung farbstoffgefüllter Kapseln, die auch nach Waschen mit Wasser ihre Farbe behalten (Abbildung 9). Die überstehende wässrige Lösung der Kapseldispersionen färbte sich nach mehreren Tagen Lagerzeit jedoch erneut rot, was darauf hindeutet, dass die Kapselhülle keine ausreichende Barriere für den verwendeten Farbstoff darstellt.

#### *4.1.2.6 Versuche zur Verkapselung des Wirkstoffs EDTA*

Schließlich wurde geprüft, ob sich die Erkenntnisse, die bei den Versuchen zur Verkapselung des Farbstoffs gewonnen wurden, auf die Verkapselung eines geeigneten Wirkstoffs übertragen lassen und ob die Kapselhülle in diesem Fall eine besser geeignete Barriere darstellt. In Arbeitspaket 6 (Abschnitt 4.4.3) wurde von der For-

schungsstelle h\_da zeitgleich festgestellt, dass EDTA nicht nur – wie in der Literatur beschrieben – in Lösung wirksam ist, sondern auch dann, wenn es als Feststoff in eine PLGA-Folie eingebracht wird. In weiteren Experimenten wurde deshalb versucht, diesen Wirkstoff zu verkapseln. Bereits nach wenigen Versuchen stellte sich heraus, dass die bislang gewonnenen Erkenntnisse nicht übertragbar waren. Es wurden keine stabilen, agglomeratfreien und redispersierbaren Kapseldispersionen erhalten, so dass zur Herstellung geeigneter Kapseln die in Tabelle 1 aufgeführten Parameter neu angepasst werden müssten.

Als weiterer wasserlöslicher Wirkstoff mit einer Wirksamkeit, die vergleichbar mit der von EDTA ist, konnte noch Tanninsäure identifiziert werden. Die besitzt jedoch keine Zulassung als Lebensmittelzusatzstoff. Darüber hinaus haben deren wässrige Lösungen einen niedrigen pH-Wert, so dass eine schnelle Hydrolyse der Kapselwand und damit eine vorzeitige und ungewollte Wirkstofffreisetzung zu erwarten ist. Deshalb wurde auch auf Versuche zur Verkapselung dieses Wirkstoffs verzichtet.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Herstellung farbstoffgefüllter Kapseln mit dem W/O/W-Doppelemulsionsverfahren prinzipiell möglich ist und dass die Größe der Kapseln durch geeignete Wahl der Verfahrensparameter in gewissen Grenzen eingestellt werden kann. Die Kapselhülle aus PLGA stellt für den Farbstoff Amarant keine ausreichende Barriere dar. Darüber hinaus reagiert das System gegenüber einer Veränderung der zu verkapselnden Substanz sehr empfindlich, so dass für jeden Fall die Parameter neu eingestellt werden müssen. Aufgrund dieser Erkenntnisse und der Tatsache, dass zeitgleich von der Forschungsstelle h\_da ein weiterer geeigneter Wirkstoff, der im Gegensatz zu EDTA in organischen Lösemitteln löslich ist, gefunden wurde, wurde von weiteren Versuchen zur Verkapselung wasserlöslicher Substanzen abgesehen.

#### **4.1.3. Herstellung von Mikrokapseln mit der Grenzflächenpolykondensation**

Von der Forschungsstelle h\_da wurde in Arbeitspaket 6 (Abschnitt 4.4.3) die Substanz 4-Hexylresorcin als weiterer Wirkstoff mit breiter antimikrobieller Wirksamkeit auch in PLGA-Depotform identifiziert. Da dieser Wirkstoff in Wasser unlöslich, dagegen in organischen Lösungsmitteln jedoch gut löslich ist, wurde eine alternative Methode zur Herstellung von Mikrokapseln gewählt. Ein klassisches Verfahren, mit dem öllösliche Substanzen so verkapselt werden können, dass die Kapseln als wässrige Dispersion vorliegen, ist die Grenzflächenpolykondensation.

Hierbei werden in einem ersten Schritt die zu verkapselnde Substanz sowie ein Di-carbonsäuredichlorid, in einem organischen Lösungsmittel gelöst. Anschließend wird diese Lösung unter Einwirkung hoher Scherkräfte (z.B. Rotor-Stator-Homogenisator) in Wasser, in dem ein Dispergiermittel gelöst ist, emulgiert. Zu dieser Emulsion werden ein wasserlösliches Diamin und eine Base gegeben. Das Amin reagiert dann an

der Grenzfläche der dispergierten Tröpfchen mit dem Säurechlorid zum Polyamid und bildet somit die Kapselwand (Abbildung 10) [Braun 2005].

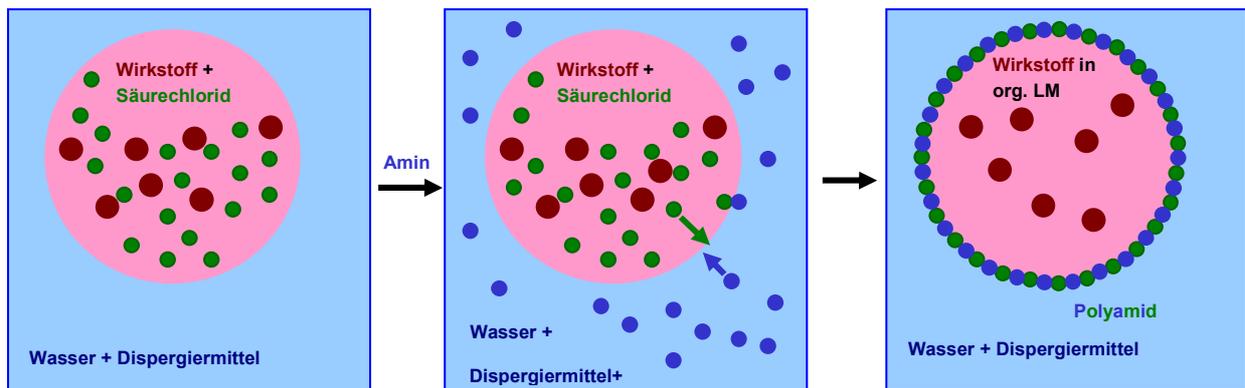


Abbildung 10. Schematische Darstellung der Herstellung von Mikrokapselfen mit der Grenzflächenpolykondensation

Die dabei entstehenden Polyamide sind jedoch in der Regel hydrolysestabil und nicht bioabbaubar. Um mit dieser Methode dennoch zu abbaubaren Kapseln zu kommen, können statt eines niedermolekularen Säurechlorids bioabbaubare Makromonomere eingesetzt werden [Luckachan 2006]. Polylactide und deren Copolymere wie PLGA beispielsweise, die an beiden Kettenenden Carbonsäurechloridfunktionen tragen, wären hierfür geeignet. Diese können dann in dem organischen Lösemittel gelöst werden und in der Grenzfläche mit dem im Wasser gelösten Amin ebenfalls zum Polyamid reagieren. Dabei entsteht ein Polyesteramid, das aus PLA- oder PLGA-Einheiten aufgebaut ist, die nun abbaubar sind, so dass im Falle eines mikrobiellen Befalls die Kapseln den Wirkstoff freisetzen können (Abbildung 11).

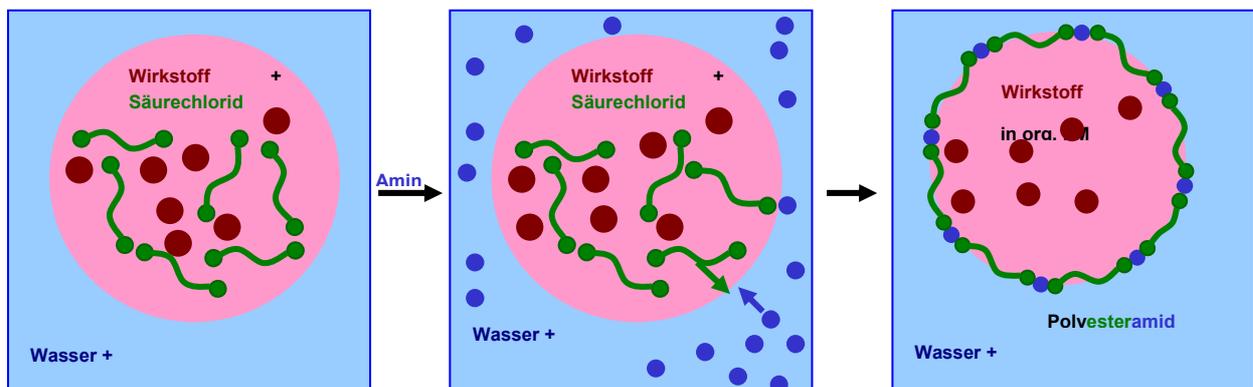


Abbildung 11. Schematische Darstellung der Herstellung bioabbaubarer Mikrokapselfen mit der Grenzflächenpolykondensation unter Verwendung bioabbaubarer Makromonomere.

Um zu so funktionalisierten Polymeren zu gelangen, ist zunächst ein Precursor-Polymer nötig, das an beiden Kettenenden geeignete Gruppen trägt, die zu Carbonsäurechloriden umgesetzt werden können. Kommerziell verfügbare PLA- und PLGA-Typen tragen jedoch in den meisten Fällen nur an einem Kettenende eine für solche

Umsetzungen geeignete Endgruppe, während das Kettenende, von dem aus die Polymerisation gestartet wurde, einen inerten Initiatorrest trägt.

Um bifunktionelle Polymere zu erhalten, muss demnach die Polymerisation auch mit einem bifunktionellen Initiator gestartet werden, so dass die entstehenden Polymere an jedem Kettenende eine Hydroxyfunktion tragen. Diese Polymere können dann in einem weiteren Schritt mit einem Überschuss eines Dicarbonsäuredichlorids umgesetzt werden, um die erforderlichen Säurechloridendfunktionen zu erhalten (Abbildung 12).

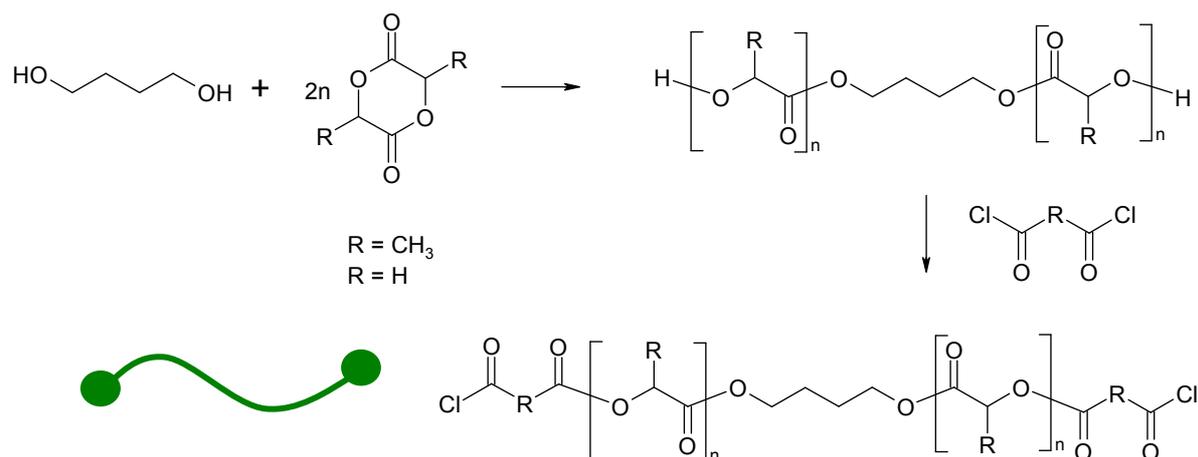


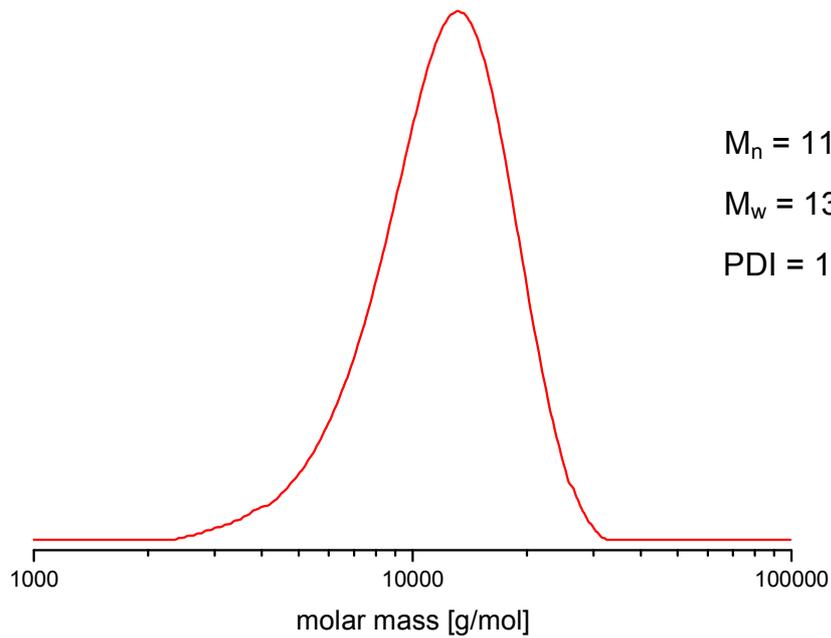
Abbildung 12. Syntheschema zur Herstellung Carbonsäurechloridendfunktionalisierter Polylactide und deren Copolymeren.

Wird statt eines bifunktionellen Initiators ein mehrfunktioneller eingesetzt, so entstehen sternförmig aufgebaute Polymere, die bei der Umsetzung mit einem Diamin vernetzte Polyesteramide liefern. Diese sollten eine höhere thermische und mechanische Stabilität der Kapseln bewirken, da die Polymerketten auch oberhalb der Glas-temperatur nicht voneinander abgleiten können.

#### 4.1.3.1 Synthese der funktionalisierten Polylactide und Lactid/Glycolid-Copolymere

Nach den im Anhang 7.2 beschriebenen Synthesevorschriften wurden verschiedene Polylactide und Lactid/Glycolid-Copolymere im Labor hergestellt. Die Molmassen wurden durch das eingesetzte Verhältnis zwischen Initiator und Monomer variiert ( $M_n \sim 3.000 - 23.000 \text{ g/mol}$ ). Unterschiedliche Lactid/Glycolid-Verhältnisse entstanden in verschiedenen Verfahrensvarianten (0 - 52 mol-% Glycolid). Bi- und trifunktionelle Polymere wurden durch Verwendung von entweder 1,4-Butandiol oder Glycerin als Startalkohol erzeugt. Die Molmassen wurden mit der Größenausschlusschromatographie (GPC), die Copolymerzusammensetzungen mit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Exemplarisch sind in Abbildung 13 die Molmassenverteilung eines Polylactids und das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum eines Lactid/Glycolid-Copolymeren gezeigt.

a)



b)

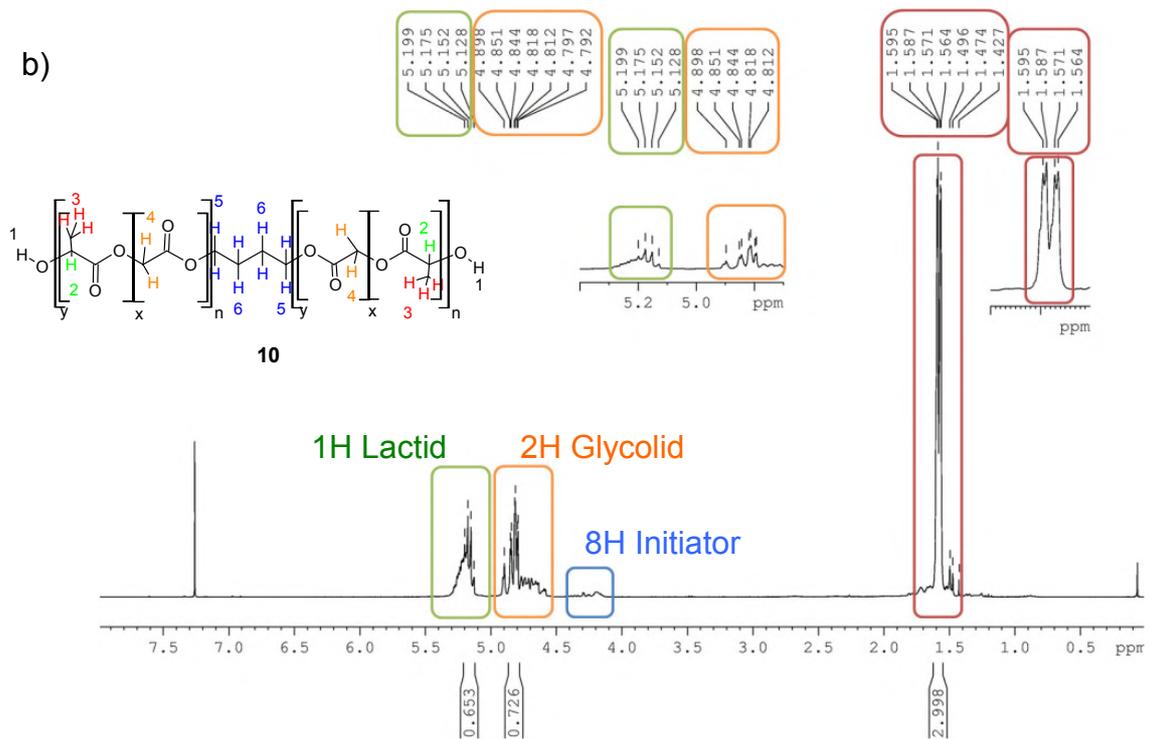


Abbildung 13. a) Molmassenverteilung eines bifunktionellen Polylactids (Größenausschlusschromatographie in THF, PS-Kalibration); b) <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eines Lactid/Glycolid-Copolymeren zur Bestimmung der Comonomerzusammensetzung (CDCl<sub>3</sub>)

Die Elugramme aus der GPC zeigen jeweils eine vergleichsweise enge Verteilung der Molekulargewichte, die den lebenden Charakter der ringöffnenden Polymerisation anzeigt. Die monomodale Verteilung der Molekulargewichte weist darüber hinaus darauf hin, dass alle Ketten von dem bifunktionellen Initiator aus gestartet wurden. Wären einige Ketten von einem monofunktionellen Alkohol gestartet worden, wäre ein weiterer Peak oder zumindest eine Schulter bei etwa der Hälfte des Molekulargewichtes zu erkennen. Ein solcher, im Reaktionsgemisch unerwünschter monofunktionaler Alkohol könnte beispielsweise Milchsäure sein, die durch Hydrolyse des Dilactids entstehen kann.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Lactid/Glycolid-Copolymeren erscheinen die Protonensignale der Lactideinheiten und die der Glycolideinheiten basisliniengetrennt, so dass anhand der Integralverhältnisse die Copolymerzusammensetzung berechnet werden kann. Darüber hinaus sind auch noch die Protonensignale des Initiators zu erkennen, so dass aus dem Integralverhältnis von Initiator und Monomereinheiten eine mittlere Molmasse abgeschätzt werden kann. Die aus der GPC und der NMR ermittelten Molekulargewichte liegen jeweils in der gleichen Größenordnung.

Um zu prüfen, ob die hergestellten Polymere über die gewünschte Funktionalität verfügen, wurden sie mit der MALDI-TOF Massenspektrometrie untersucht (Abbildung 14 und Abbildung 15).

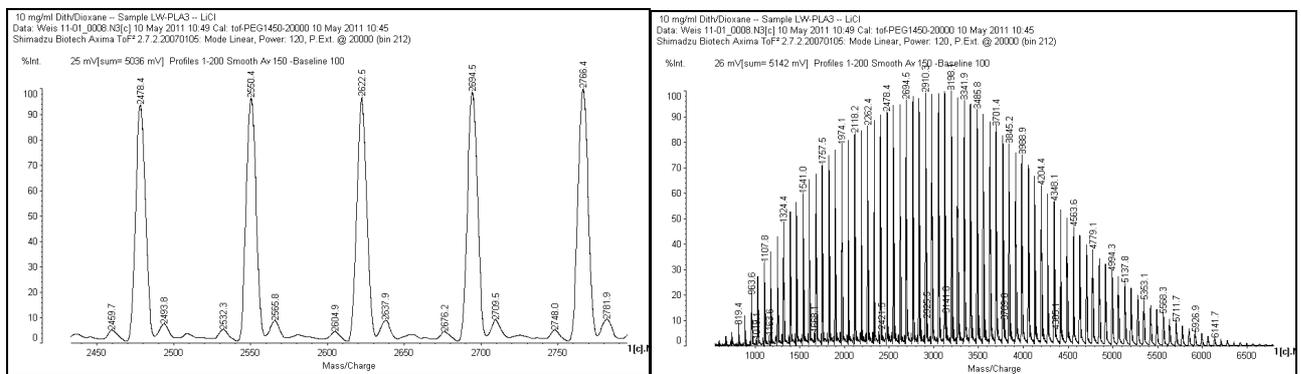


Abbildung 14. MALDI-TOF Massenspektrum eines trifunktionellen Poly(lactids).

In Abbildung 14 ist exemplarisch das MALDI-Spektrum eines Poly(lactids) gezeigt, das mit dem trifunktionellen Startalkohol Glycerin polymerisiert wurde. Die Peaks der Hauptverteilung können Polymeren zugeordnet werden, deren Massen sich um jeweils eine Lactideinheit (72 g/mol) unterscheiden. Die Lage der Peaks bestätigt, dass es sich um die gewünschten trifunktionellen Poly(lactide) handelt: Der Massenpeak bei 2622 g/mol beispielsweise entspricht dem  $\text{Li}^+$ -Addukt (Lithiumchlorid wurde bei der Messung zugegeben) eines Poly(lactids), das aus 35 Monomereinheiten, einer Glycerineinheit und drei OH-Endgruppen besteht. Die Peaks der Nebenverteilung sind den  $\text{Na}^+$ -Addukten der gleichen Polymere zuzuordnen.

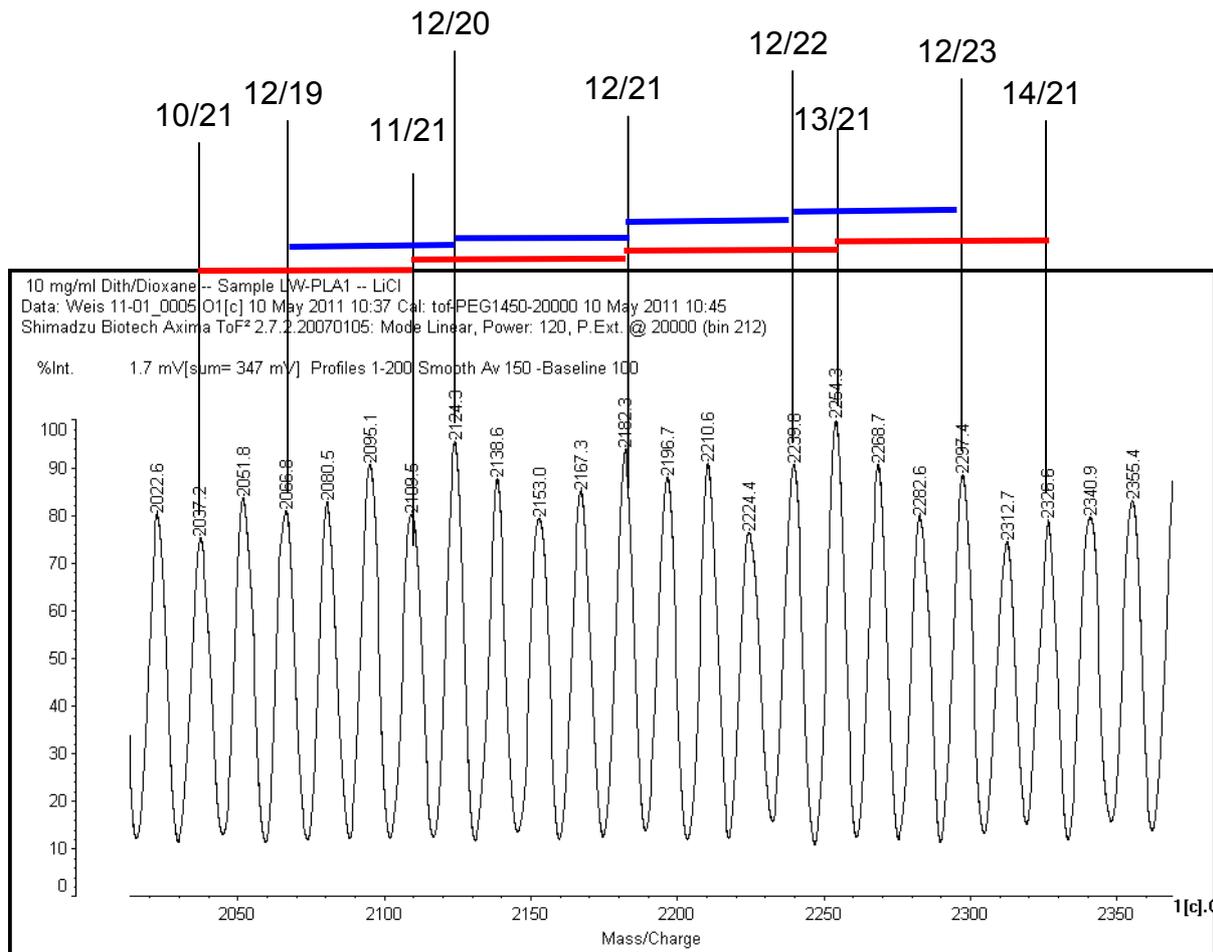
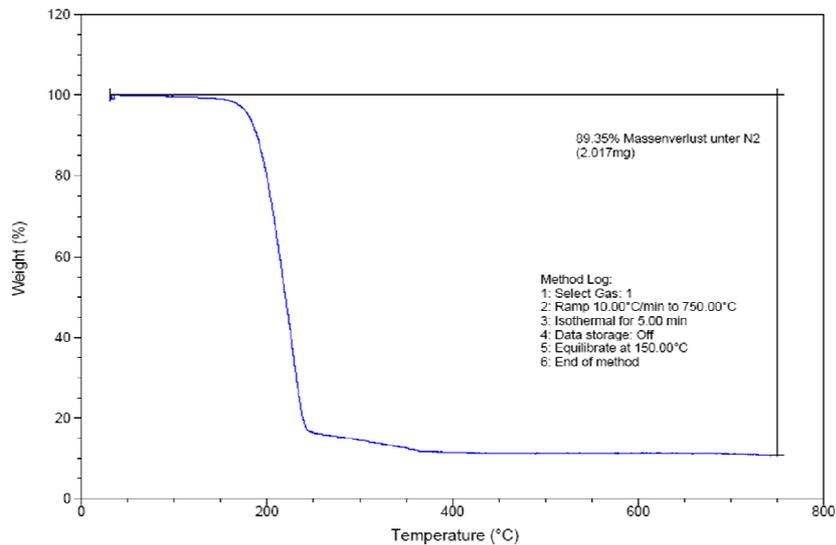


Abbildung 15. Ausschnitt aus einem MALDI-TOF Massenspektrum eines Lactid/Glycolid-Copolymeren. Die Zahlen oberhalb des Spektrums geben jeweils die Anzahl der Lactid- und Glycolideinheiten im Copolymer an (Lactid/Glycolid). Rote Linien markieren den Abstand zwischen zwei Polymeren, deren Masse sich um eine Lactideinheit (72 g/mol) unterscheidet, blaue Linien zeigen den Abstand zwischen zwei Polymeren mit dem Massenunterschied einer Glycolideinheit (58 g/mol).

Auf gleiche Weise können die Peaks in den Massenspektren der Copolymeren zugeordnet werden. In Abbildung 15 ist das Spektrum eines bifunktionellen Lactid/Glycolid-Copolymeren gezeigt. Die Peaks lassen sich jeweils einem Polymer zuordnen, das über eine Butandiolereinheit und zwei OH-Endgruppen verfügt. Dem Signal bei 2182 g/mol kann ein solches Polymer zugeordnet werden, das aus 12 Lactid und 21 Glycolideinheiten besteht. Von diesem Signal ausgehend können weitere Polymere zugeordnet werden, die sich in ihrer Masse jeweils um eine Lactid oder um eine Glycolideinheit unterscheiden.

Um Aussagen bezüglich thermischer Stabilität und Wärmeformbeständigkeit des Kapselwandmaterials treffen zu können, wurden TGA- und DSC-Messungen durch-

geführt. Aus der TGA (Abbildung 16) ist zu erkennen, dass beim Aufheizen sowohl von PLLA als auch von PLGA bei ca. 170 °C ein Masseverlust beginnt und dass bis ca. 230 °C nur noch 20% der Masse des Polymers vorhanden sind. Beide Materialien sind demnach bis 170°C stabil, was für die geplante Anwendung der Mikrokapselfeln auf Papier und Karton ausreichend ist.



**Abbildung 16. Thermogravimetrische Analyse eines zweifach hydroxyterminierten Polylactids.**

Aus der DSC erhält man Informationen darüber, bis zu welcher Temperatur ein Material wärmeformbeständig sein kann. Bei amorphen Polymeren ist dies die Glasstemperatur, teilkristalline sind bis zu ihrem Schmelzpunkt formstabil. Die in Abbildung 17 gezeigte DSC-Kurve steht exemplarisch für alle hergestellten Polylactide und Lactid/Glycolid-Copolymere. Im ersten Heizzyklus, in dem das Polymer so vorliegt, wie es aus der Synthese gewonnen wird, ist zunächst – je nach Comonomerzusammensetzung - eine Glasstufe zwischen 37°C und 60°C zu erkennen. Im weiteren Verlauf erscheint ein Schmelzpeak – ebenfalls je nach Comonomerzusammensetzung – zwischen 125°C und 170°C. Sowohl beim Abkühlen als auch beim Aufheizen im zweiten Heizzyklus ist bei keiner der Proben eine Rekristallisation zu beobachten. Das Material bleibt, nachdem es einmal aufgeschmolzen wurde, amorph und verliert demnach seine Wärmeformbeständigkeit im Bereich der Glasstemperatur. Da nach der Applikation der Kapseln auf Papier Trocknungsprozesse zu erwarten sind, die im Bereich von über 90°C (vgl. Abschnitt 4.2.1.3) liegen können, wäre ein amorphes Kapselwandmaterial ungeeignet. Ob jedoch die Polylactide und deren Copolymere nach der Grenzflächenpolykondensation amorph oder teilkristallin vorliegen, ist anhand dieser Untersuchungen nicht vorherzusagen, da die Kristallinität – insbesondere in den beschränkten Dimensionen einer Kapselwand - offensichtlich entscheidend von der Vorgeschichte des Polymeren abhängt.

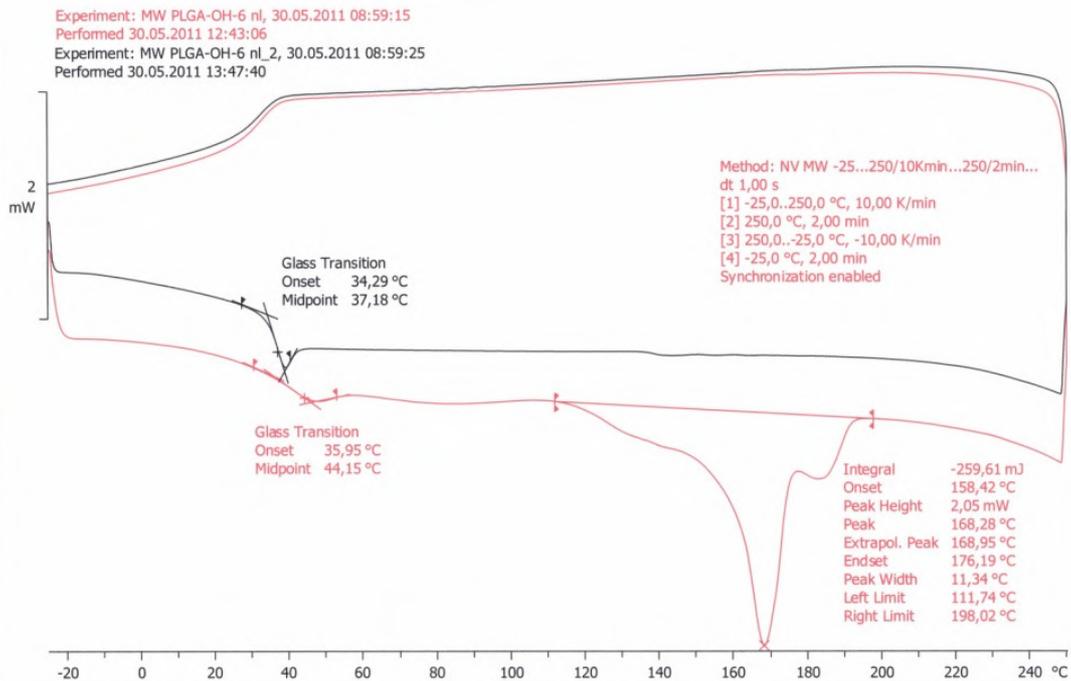
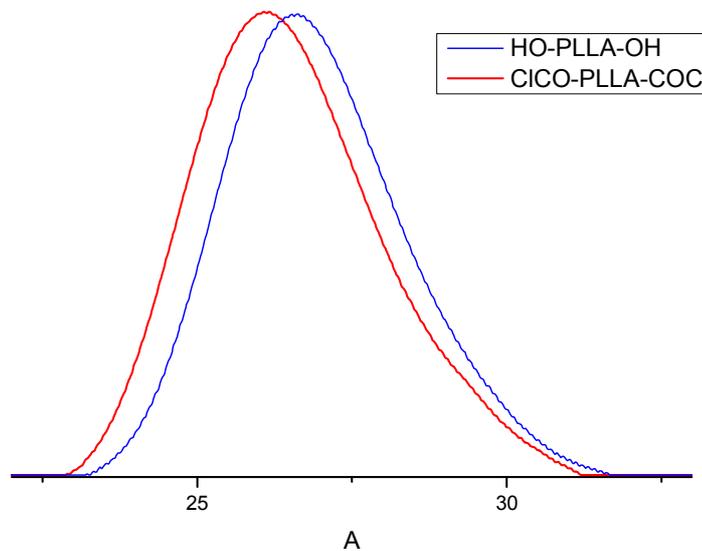


Abbildung 17. DSC-Kurve eines zweifach hydroxyterminierten Lactid/Glycolid-Copolymeren

Im finalen Schritt wurden die hydroxyterminierten Polymere in Dichlormethan mit einem Überschuss eines Dicarbonsäuredichlorids umgesetzt, um zu den für die Mikroverkapselung benötigten Makromonomeren zu gelangen (Synthsevorschrift in Anhang 7.2). Als Säurechloride wurden sowohl Sebacinsäuredichlorid als auch Adipinsäuredichlorid eingesetzt. Ein Überschuss ist deshalb notwendig, dass erstens eine Funktionalisierung aller Kettenenden gewährleistet wird, und um zweitens zu vermeiden, dass ein Säurechloridmolekül mit mehr als einer Polymerkette reagiert. Da Säurechloride hydrolyseempfindlich sind, müssen alle Schritte unter Inertbedingungen durchgeführt werden. Auf Grund der Hydrolyseempfindlichkeit waren auch die Charakterisierungsmöglichkeiten eingeschränkt. Mit der GPC war es aber möglich, eine Vergrößerung des hydrodynamischen Volumens durch die Modifizierung der Endgruppen festzustellen, was sich durch eine Verringerung des Elutionsvolumens bemerkbar macht (Abbildung 18).



*Abbildung 18. Eluogramme aus der Größenausschlusschromatographie eines zweifach hydroxyterminierten Polylactids und des entsprechenden Polymers mit Carbonsäurechloridendfunktionen.*

#### *4.1.3.2 Grenzflächenpolykondensation der Makromonomere zu bioabbaubaren Mikrokapseln*

Die erfolgreich synthetisierten Polymere mit Carbonsäurechlorid-Endfunktionen wurden schließlich zur Herstellung bioabbaubarer Mikrokapseln mit der Grenzflächenpolykondensation eingesetzt.

In ersten Versuchen wurde zunächst der öllösliche Farbstoff Disperse Blue 3 (1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-(methylamino)-9,10-anthracendion) verkapselt. Dieser Farbstoff hat keine Lebensmittelzulassung, sondern ist im Gegenteil sogar als umweltgefährlich eingestuft. In diesen Fall sollte der Farbstoff lediglich dazu dienen, in einem ersten Schritt das Verkapselungsverfahren und dessen Effektivität optisch verfolgen und qualitativ einschätzen zu können. Gemäß der Vorschrift in Anhang 7.3 wurden Kapseln mit verschiedenen endfunktionalisierten Polylactiden und Lactid/Glycolid-Copolymeren hergestellt.

Anders als bei den Kapseln, die mit dem W/O/W-Doppelemulsionsverfahren hergestellt wurden, war bei der Grenzflächenpolykondensation die überstehende Lösung stets farblos, während die Kapseln selbst tief blau gefärbt waren (Abbildung 19). Der Farbstoff diffundiert auch nach mehreren Wochen Lagerzeit nicht durch die Kapselwand. Dies ist vermutlich vor allem darin begründet, dass der Farbstoff nicht wasserlöslich ist und deshalb auch kein Bestreben hat, in die wässrige Phase zu diffundie-

ren. Demnach ist die Verwendung öllöslicher Farb- und Wirkstoffe zu bevorzugen, um einen Verlust der verkapselten Substanz bereits bei der Herstellung der Kapseln, deren Lagerung und Applikation auf Papier zu vermeiden. Aus diesem Grund wurden schließlich auch Mikrokapseln mit dem von der Forschungsstelle h\_da in Arbeitspaket 6 (Abschnitt 4.4.3) ermittelten Wirkstoff 4-Hexylresorcin hergestellt.



*Abbildung 19. Farbstoffgefüllte Mikrokapseln, die durch Grenzflächenpolykondensation eines Polylactid-Makromonomeren hergestellt wurden.*

Die Kapseldurchmesser und deren Verteilung wurden mit dem Lichtmikroskop untersucht. In Abbildung 20 sind exemplarisch die Mikroskopaufnahmen einiger Kapseln gezeigt, bei denen die Art und Funktionalität des verwendeten Kapselmaterials, der Inhaltsstoff sowie die Konzentration der eingesetzten Lösung des Makromonomers variiert wurden. Es fällt auf, dass alle auf diese Weise hergestellten Kapseln sehr viel kleiner als die mit dem W/O/W-Doppелеmulsionsverfahren hergestellten Kapseln waren. In allen Fällen lagen die Durchmesser der größten Kapseln im Bereich von ca. 2  $\mu\text{m}$ , weshalb sie sich nun auch generell für einen Sprühauftrag auf Papier eignen würden. Da bei diesem Verfahren keine Tenside eingesetzt werden, hat nun die Grenzfläche zwischen Wasser und dem verwendeten Polymer einen größeren Einfluss auf die Kapseldurchmesser, als das beim W/O/W-Doppелеmulsionsverfahren der Fall war. PLGA als geringfügig polareres Polymer besitzt eine geringere Grenzflächenspannung zur wässrigen Phase, weshalb hier zahlreiche kleinere Mikrokapseln zu beobachten sind (Abbildung 20 a) und b)). Die Polymerkonzentration, die unter anderem auch die Viskosität der Polymerlösung beeinflusst, hat hier im Vergleich zum W/O/W-Doppелеmulsionsverfahren keinen nennenswerten Einfluss auf die Kapseldurchmesser (Abbildung 20 c) und d)).

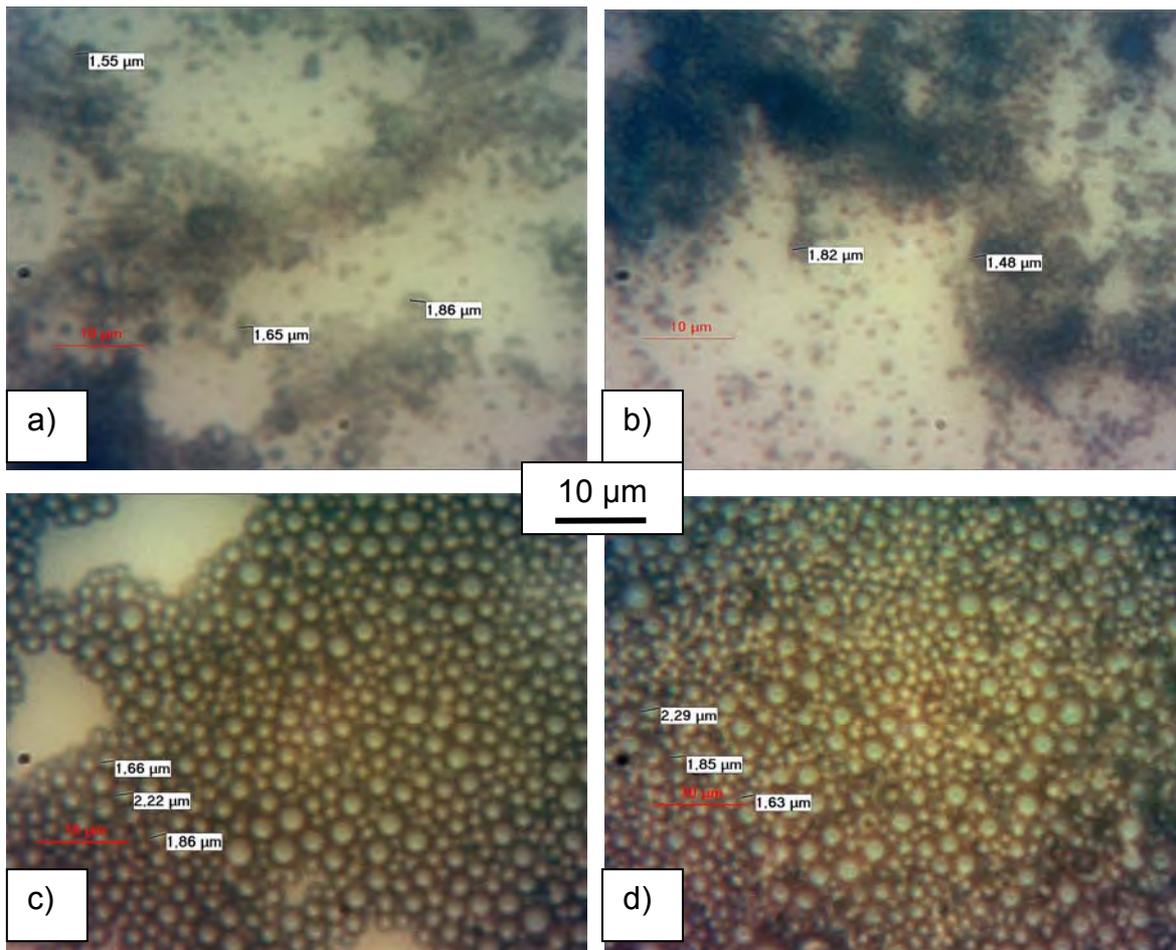


Abbildung 20. Mikrokapseln, die mit der Grenzflächenpolykondensation hergestellt wurden. a) trifunktionelles PLGA, farbstoffgefüllt; b) bifunktionelles PLGA, wirkstoffgefüllt; c) bifunktionelles PLA, Makromonomerkonzentration: 25 g/L; d) bifunktionelles PLA, Makromonomerkonzentration: 5 g/L

Wie zuvor beschrieben, hängt die Wärmeformbeständigkeit der Kapseln entscheidend davon ab, ob das Polymer in der Kapselwand amorph oder teilkristallin vorliegt. Um dies zu prüfen, wurden DSC-Messungen an den Mikrokapseln durchgeführt. Zunächst wurden die Kapseln untersucht, deren Kapselhülle aus PLGA-Makromonomeren aufgebaut ist (Abbildung 21). Um den Zustand der Kapselhülle beurteilen zu können, so wie sie direkt nach der Polykondensationsreaktion vorliegt, muss der erste Heizzyklus (schwarze Kurve) betrachtet werden. Auf den ersten Blick betrachtet, scheint das Polymer eine breite Glasstufe bei ca. 15°C und einen Schmelzpeak bei 53°C zu besitzen. Diese Werte sind jedoch weit entfernt von dem, was zu erwarten gewesen wäre. Darüber hinaus ist im zweiten Heizzyklus eine Glasstufe bei 47°C zu erkennen, so wie sie auch bei dem Precursormolekül vor dem Verkapselungsverfahren gefunden wurde.

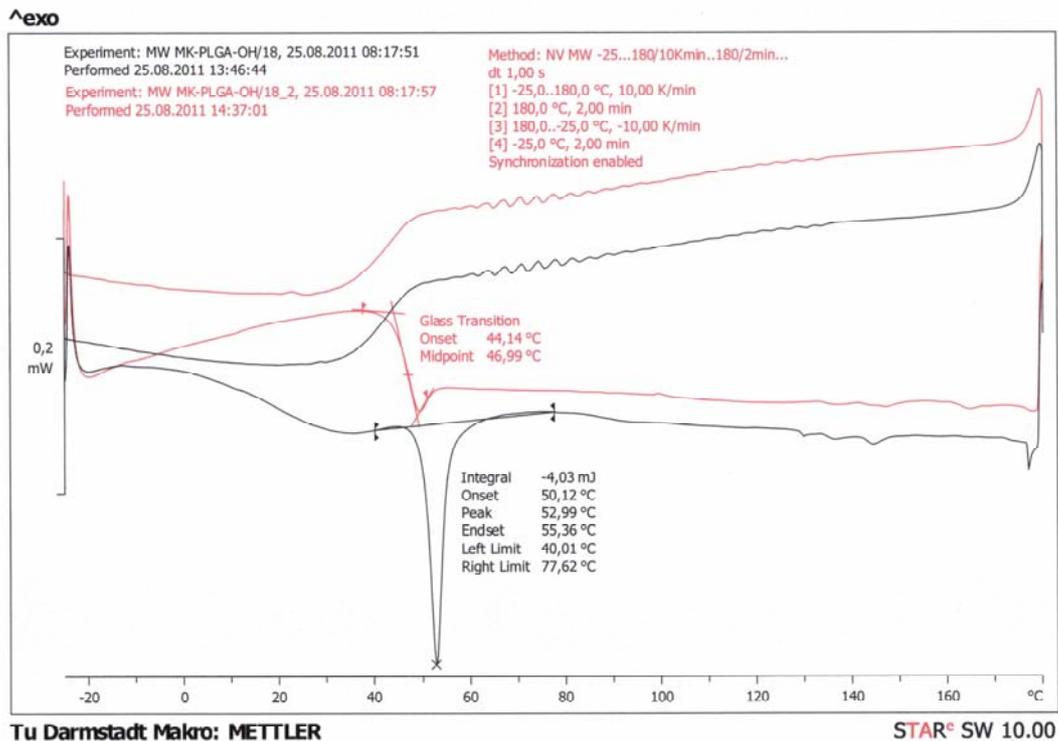
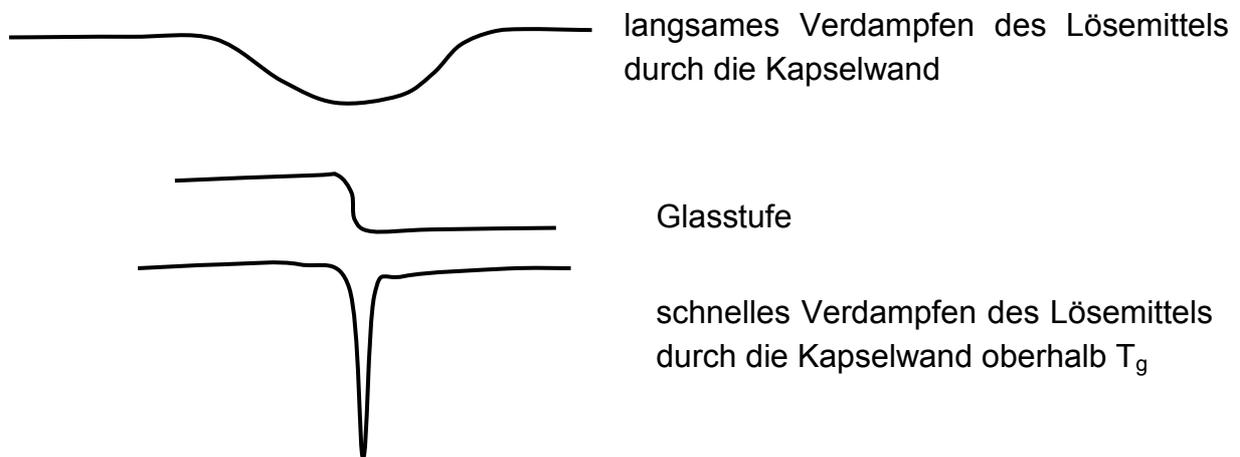


Abbildung 21. DSC-Kurve farbstoffgefüllter Mikrokapseln, deren Kapselwand aus PLGA-Makromonomeren aufgebaut ist.

Um diese Kurve richtig interpretieren zu können, muss man berücksichtigen, dass es sich nicht um das Polymer alleine handelt, sondern um gefüllte Mikrokapseln. Beim Aufheizen ist zunächst ein endothermer Verlauf der Kurve zu erkennen. Hierbei handelt es sich um das langsame Verdampfen des organischen Lösemittels (Dichlormethan), das sich noch im Inneren der Kapsel befindet. Der Peak ist deshalb sehr breit, weil das Lösemittel nur langsam durch die Kapselwand hindurch diffundiert. Im Bereich der Glasübergangstemperatur der Kapselhülle ist nun einerseits die Diffusionsbarriere geringer, andererseits können die Kapseln dem Druck des siedenden Lösemittels nicht mehr standhalten, platzen auf und geben das restliche Lösemittel nun sehr viel schneller ab. Deshalb ist nun ein steiler endothermer Verlauf der Kurve zu beobachten. Nachdem das gesamte Lösemittel verdampft ist, wird keine weitere zusätzliche Energie zum Erwärmen der Probe benötigt, weshalb die Wärmekapazität der Probe nun wieder den Wert des Polymers annehmen sollte. Da zwischen dem ursprünglichen Zustand und dem Zustand nach dem Verdampfen des Lösemittels auch noch ein Glasübergang lag, nimmt die Wärmekapazität nun den Wert an, den das Polymer auch alleine vor der Polykondensation annehmen würde. Da die Höhe der Glasstufe und die des Peaks des ersten langsamen Verdampfungsprozesses offensichtlich zufällig gleich sind, nimmt die Wärmekapazität der Probe nach dem letzten Verdampfen wieder den Wert an, den sie vor Erreichen der Glas-

stufe hatte. Zur Verdeutlichung sind die DSC-Kurvenverläufe der beschriebenen einzelnen Prozesse in Abbildung 22 schematisch dargestellt. Die Überlagerung der einzelnen Kurven liefert den tatsächlich gemessenen Verlauf (Abbildung 21).



*Abbildung 22. Schematische Darstellung der DSC-Kurvenverläufe der einzelnen Prozesse, die in lösemittelgefüllten Mikrokapseln vor und während des Glasübergangs des Kapselwandmaterials stattfinden.*

Im weiteren Verlauf des ersten Aufheizens ist in dem Bereich, wo ein Schmelzpeak zu erwarten gewesen wäre, kein Signal zu erkennen, weshalb davon ausgegangen werden muss, dass die Polymere in der Kapselwand amorph vorliegen und damit eine Wärmeformbeständigkeit bei erhöhten Temperaturen nicht gegeben ist.

Da Homopolymere der Milchsäure eine höhere Tendenz zur Kristallisation als deren Copolymere zeigen, wurden vergleichend auch noch Mikrokapseln mit der DSC untersucht, deren Kapselwand aus PLLA-Makromonomeren aufgebaut ist (Abbildung 23). In diesem Fall ist der Bereich bis 100°C nicht so eindeutig zu interpretieren, wie bei den Kapseln aus PLGA, da sich hier offensichtlich auch mit dem Glasübergang Verdampfungsprozesse überlagern, die hier allerdings weniger stark ausgeprägt sind. Sehr deutlich ist hier allerdings ein stark ausgeprägter Schmelzpeak mit einem Maximum bei ca. 140°C zu sehen. Beim Abkühlen kristallisiert das Kapselwandmaterial nicht, sehr wohl aber beim Aufheizen im zweiten Heizzyklus ab etwa 80°C. Dieser Kristallisationspeak ist im ersten Heizzyklus nicht zu erkennen, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass das Kapselwandmaterial in diesem Fall teilkristallin vorliegt. Demzufolge ist eine Wärmeformbeständigkeit dieser Kapseln bis zu Temperaturen, die im Bereich der Trockenprozesse in der Paperherstellung und Verarbeitung üblich sind, nicht auszuschließen.

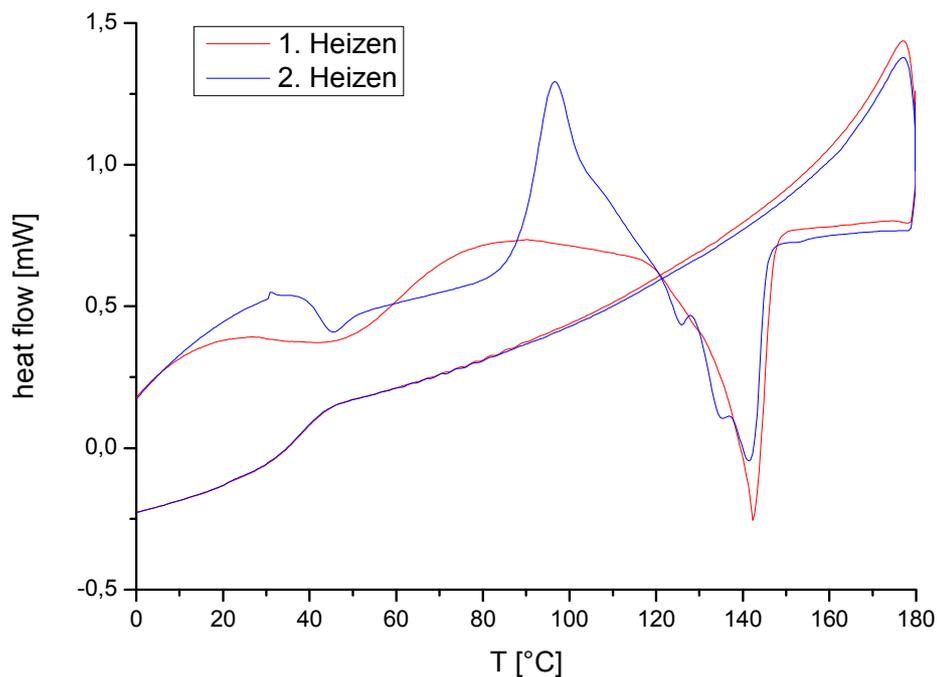
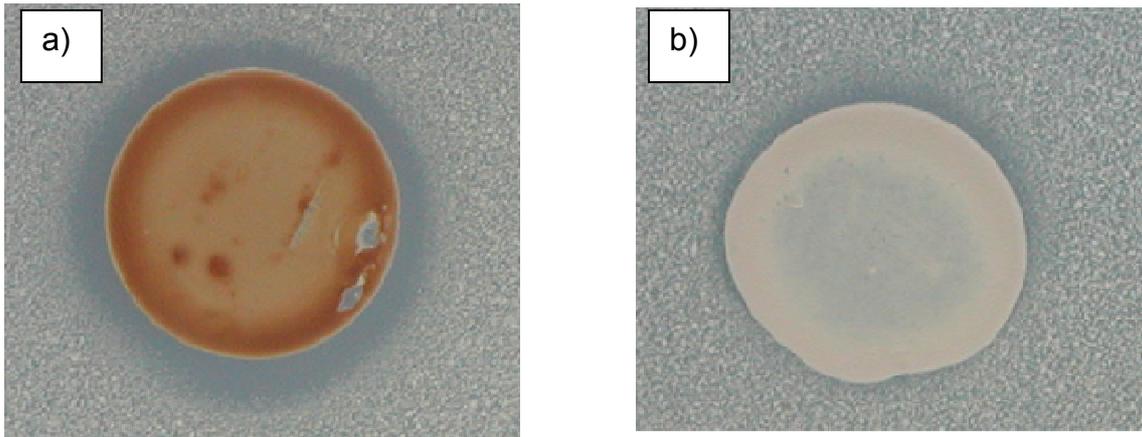


Abbildung 23. DSC-Kurve farbstoffgefüllter Mikroapseln, deren Kapselwand aus PLLA-Makromonomeren aufgebaut ist.

Die so hergestellten Kapseln wurden von der Forschungsstelle PMV auf Papier appliziert und von der Forschungsstelle h\_da auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit hin untersucht. Die Ergebnisse hierzu sind im Detail in den folgenden Kapiteln beschrieben. Vorweggenommen werden kann an dieser Stelle jedoch schon, dass wirkstoffgefüllte Kapseln, wenn sie auf ein Glassubstrat aufgetragen werden, gegenüber Testkeimen eine antimikrobielle Wirksamkeit zeigen, was durch Ausbildung eines Hemmhofes in einem modifizierten Hemmhoftest demonstriert werden konnte (Abbildung 24 vgl. Abschnitt 4.5.1). Auffällig dabei ist, dass die Kapseln, die mit einem bifunktionellen Makromonomer hergestellt wurden, einen größeren Hemmhof ausbilden als solche, die aus einem trifunktionellen Makromonomer entstanden. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die bifunktionellen Makromonomere lineare Polyesteramide liefern, während aus den trifunktionellen ein Polymernetzwerk entsteht, das vermutlich langsamer abgebaut wird und deshalb den Wirkstoff nur verzögert freisetzt. Papiere, die mit diesen Kapseln beschichtet oder hergestellt wurden, zeigten dagegen keine antimikrobielle Wirkung gegenüber Testkeimen.



*Abbildung 24. Hemmhoftests wirkstoffgefüllter Mikrokapiteln aus PLGA Makromonomeren, durchgeführt von der Forschungsstelle h\_da. a) bifunktionelles Makromonomer; b) trifunktionelles Makromonomer*

Zusammenfassend kann zu den Mikrokapiteln aus der Grenzflächenpolykondensation gesagt werden, dass mit dem beschriebenen Verfahren stabile Kapseldispersionen erhalten werden können. Da die verkapselten Substanzen hydrophob sind, verbleiben sie im Inneren der Kapseln und stehen auch nach längerer Lagerzeit noch zur Verfügung. Temperaturbeständige Kapseln können durch Verwendung von Makromonomeren erhalten werden, deren Polymere nach der Polykondensation in der Kapselwand zu Kristallisation befähigt sind. In Kapselwänden, die aus PLGA-Makromonomeren hergestellt wurden, kristallisiert das Polymer nicht, weshalb diese nur bis zu ihrer Glasübergangstemperatur im Bereich von 45°C wärmeformbeständig sind und sich deshalb nur bedingt für eine Applikation auf Papier eignen. PLGA-Kapseln die den Wirkstoff 4-Hexylresorcin beinhalten, zeigen gegenüber Testkeimen eine antimikrobielle Wirksamkeit, die nach deren Applikation auf Papier nicht mehr feststellbar ist. Auf Wirksamkeitstests von Kapseln aus Polylactid-Makromonomeren, die zwar auf Grund Ihrer Kristallinität für eine Applikation auf Papier besser geeignet wären, wurde verzichtet, da durch den zu erwartenden langsameren Abbau der Kapselwand auch keine verbesserte antimikrobielle Wirksamkeit nach einem Auftrag auf Papier in Aussicht stand.

Auf Grund der erzielten Ergebnisse und der Tatsache, dass das beschriebene Verfahren mit einem synthetischen Aufwand verbunden ist, wurde beschlossen, ein alternatives Verfahren zu testen, das im folgenden Abschnitt beschrieben ist.

#### **4.1.4. Herstellung wirkstoffbeladener, monolithischer Mikrokugeln**

Bei den untersuchten Verfahren zur Herstellung flüssig gefüllter Mikrokapseln stellten sich einige Nachteile heraus:

- Hydrophile Inhaltsstoffe können durch die Kapselwand diffundieren und somit frühzeitig und unbeabsichtigt freigesetzt werden.
- Die Verfahren sind sehr empfindlich gegenüber geringfügigen Veränderungen oder mit synthetischem Aufwand verbunden. Beide Faktoren erschweren die spätere Umsetzbarkeit in einen industriellen Maßstab.
- Eine Beständigkeit der Kapseln gegenüber erhöhten Temperaturen bei der Herstellung antimikrobieller Papiere ist auf Grund niedriger Erweichungstemperaturen nicht zu erwarten.

Weiterhin wurde von der Forschungsstelle h\_da in Arbeitspaket 6 (Abschnitt 4.4.2) festgestellt, dass der Wirkstoff 4-Hexylresorcin auch dann wirksam ist, wenn aus diesem zusammen mit kommerziell erhältlichem PLGA aus Lösung ein Film gegossen wird. Die Substanz ist also nicht nur dann wirksam, wenn sie konzentriert im Inneren einer Kapsel vorliegt und zügig freigesetzt wird, sondern auch dann, wenn sie homogen in einem abbaubaren Polymer verteilt ist und dementsprechend nur verzögert freigesetzt wird. Deshalb wurde beschlossen, statt der ursprünglich vorgesehenen Kapseln nun monolithische Mikrokugeln herzustellen, in denen der Wirkstoff homogen verteilt ist. Bei diesem Verfahren waren gegenüber den zuvor untersuchten einige Vorteile zu erwarten:

- Zur Herstellung der Kugeln können ausschließlich kommerziell verfügbare Substanzen eingesetzt werden. Das Verfahren selbst kann auf einfache Weise in wenigen Schritten durchgeführt werden. Beide Faktoren erleichtern deutlich eine spätere mögliche Umsetzbarkeit in die Praxis.
- Es werden ausschließlich öllösliche Wirkstoffe eingesetzt, die durch ihre Hydrophobizität nicht in das sie umgebende wässrige Medium diffundieren.
- Eine Wärmeformbeständigkeit ist sekundär. Auch wenn sich die Kugeln bei der Applikation oder einem Trocknungsvorgang deformieren, wird der Wirkstoff dabei nicht unbeabsichtigt freigesetzt.

Um zu derartigen Mikrokugeln zu gelangen, wird zunächst der Wirkstoff zusammen mit einem Polymer in einem organischen Lösemittel gelöst. Diese Lösung wird dann unter Einwirkung hoher Scherkräfte (z.B. mit einem Rotor-Stator-Homogenisator) in Wasser, in dem ein Dispergiermittel und ein Entschäumer gelöst sind, emulgiert. Unter Rühren bei Raumtemperatur wird dann langsam das Lösungsmittel abgedampft und es resultiert eine Dispersion von Polymerkugeln, in denen der Wirkstoff homogen verteilt vorliegt (Abbildung 25).

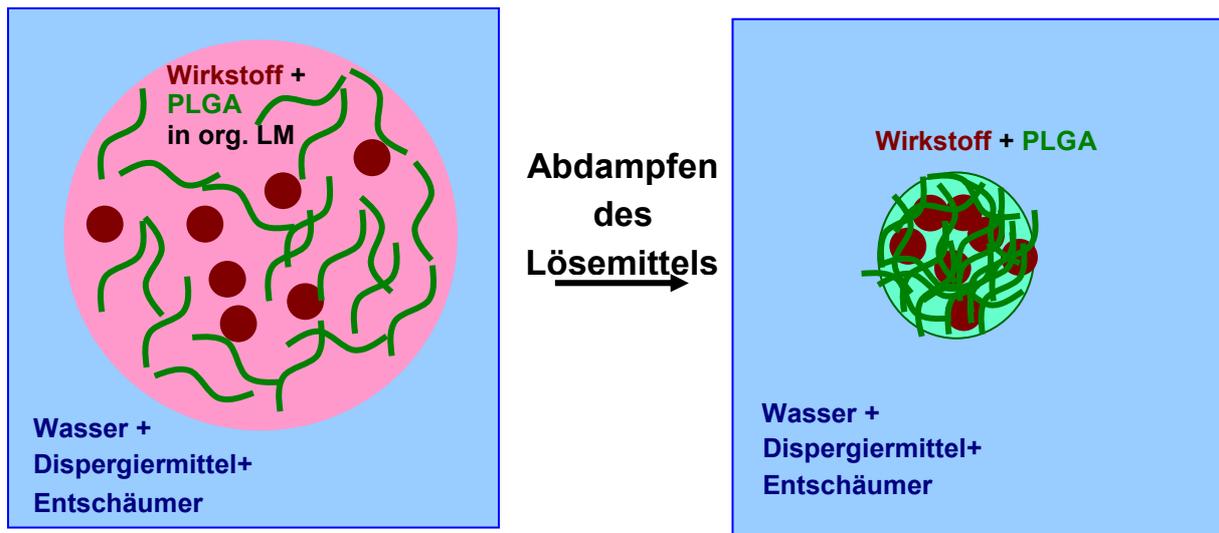


Abbildung 25. Schematische Darstellung der Herstellung wirkstoffgefüllter bioabbaubarer Mikrokugeln

Bei der Ermittlung der minimalen Hemmkonzentration des Wirkstoffs 4-Hexylresorcin in PLGA-Folien (Abschnitt 4.4.4), wurde festgestellt, dass eine breite und ausreichende Wirksamkeit der Folien vor allem dann gegeben ist, wenn die Wirkstoffkonzentration im Bereich von mehreren Gew.-% liegt (Abbildung 26). Deshalb wurden in ersten Versuchen zur Herstellung von Mikrokugeln Wirkstoffkonzentrationen von 20 und 30 Gew.-% eingestellt, so dass eine möglichst hohe antimikrobielle Wirksamkeit der Kugeln erzielt werden sollte.

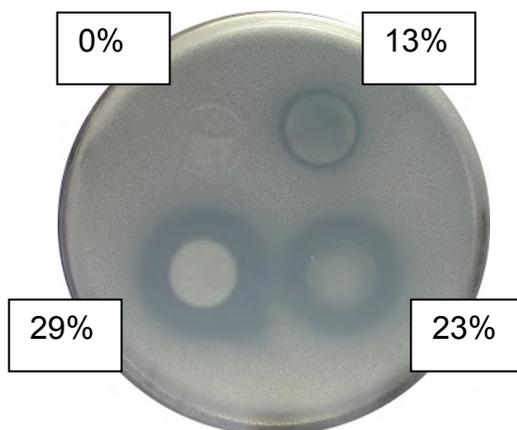


Abbildung 26. Hemmhofstest an 4-Hexylresorcin haltigen PLGA-Folien mit dem Testkeim *S. carnosus*, durchgeführt von der Forschungsstelle *h\_da*. Die Wirkstoffkonzentrationen in den Folien sind in Gew.-% angegeben.

Die Kugeln fallen nach der in Abschnitt 7.4 beschriebenen Vorschrift zunächst als Dispersion in Wasser an und sedimentieren, sobald der Rührer entfernt wird. Bei den ersten Versuchen fiel jedoch auf, dass die Kugeln nach der Sedimentation zu einer zähen Masse agglomerieren, und sich nicht mehr redispersieren lassen, was nicht der Fall ist, wenn beispielsweise kein Wirkstoff oder ein Farbstoff zugegeben wird (Abbildung 27).

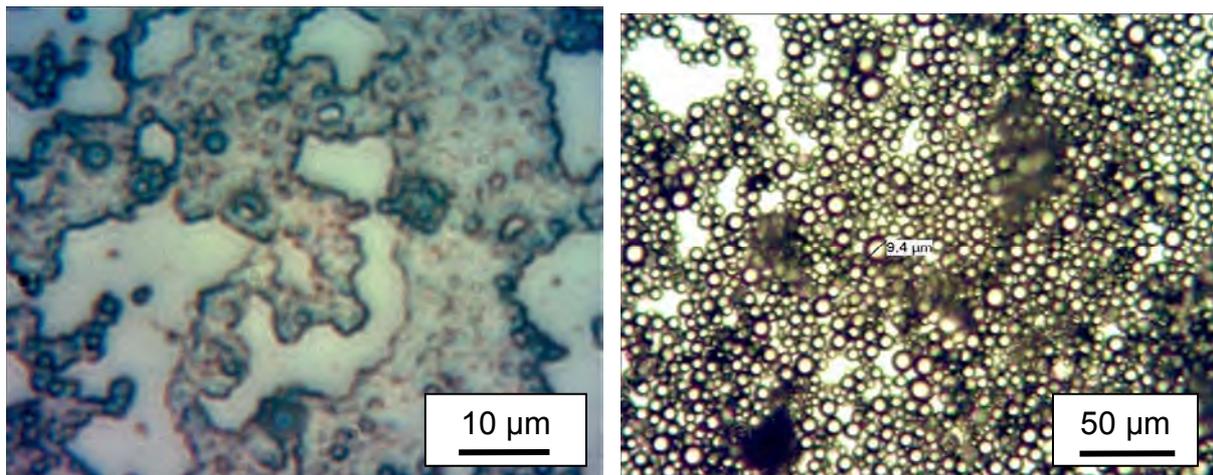


Abbildung 27. Mikrokugeln aus PLGA. a) 30 Gew.-% 4-Hexylresorcin; b) wirkstofffrei  
 Dies warf die Vermutung auf, dass der Wirkstoff, wenn er homogen in der Polymermatrix verteilt ist, als Weichmacher für das PLGA wirkt, der die Glasübergangstemperatur des Polymeren herabsetzt. Um dies zu bestätigen, wurden sowohl Filme als auch Mikrokugeln aus PLGA mit unterschiedlichem Wirkstoffgehalt hergestellt und deren Glasübergangstemperatur mit der DSC bestimmt. Wie vermutet erniedrigt das 4-Hexylresorcin mit steigender Konzentration zunehmend die Glasübergangstemperatur (Abbildung 28).

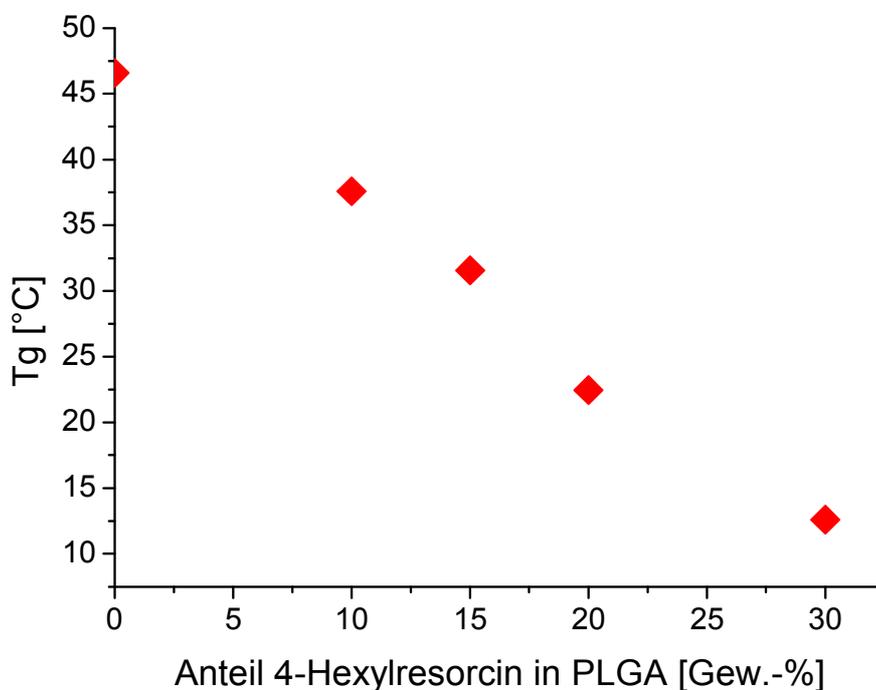


Abbildung 28. Glasübergangstemperatur von PLGA in Abhängigkeit von der Konzentration an 4-Hexylresorcin

Die Glastemperatur des reinen PLGA, die bei ca. 46°C liegt, wird bei einem Anteil von 30 Gew.-% des Wirkstoffs auf etwa 10°C abgesenkt. Wenn Mikrokugeln erhalten werden sollen, die bei Raumtemperatur in sedimentierter Form gelagert formstabil bleiben und zu einem späteren Zeitpunkt redispersiert werden sollen, darf deren Glastemperatur nicht die Raumtemperatur unterschreiten. Dies sollte bei einem Wirkstoffgehalt von 10 bis maximal 15 Gew.-% gewährleistet sein, was Versuche mit diesen Wirkstoffkonzentrationen bestätigten. Auch nach mehreren Tagen Lagerung der Kugeln in sedimentierter Form unter Wasser ließen sich diese gut redispersieren und von der Forschungsstelle PMV auf Papier applizieren. Darüber hinaus wurde von der Forschungsstelle h\_da festgestellt dass diese Kugeln sowohl alleine auf einem Glassubstrat als auch aufgetragen auf Papier eine ausreichende antimikrobielle Wirksamkeit besitzen. Für weitere Versuche wurden deshalb PLGA-Kugeln hergestellt, die 10 oder 15 Gew.-% 4-Hexylresorcin enthielten.

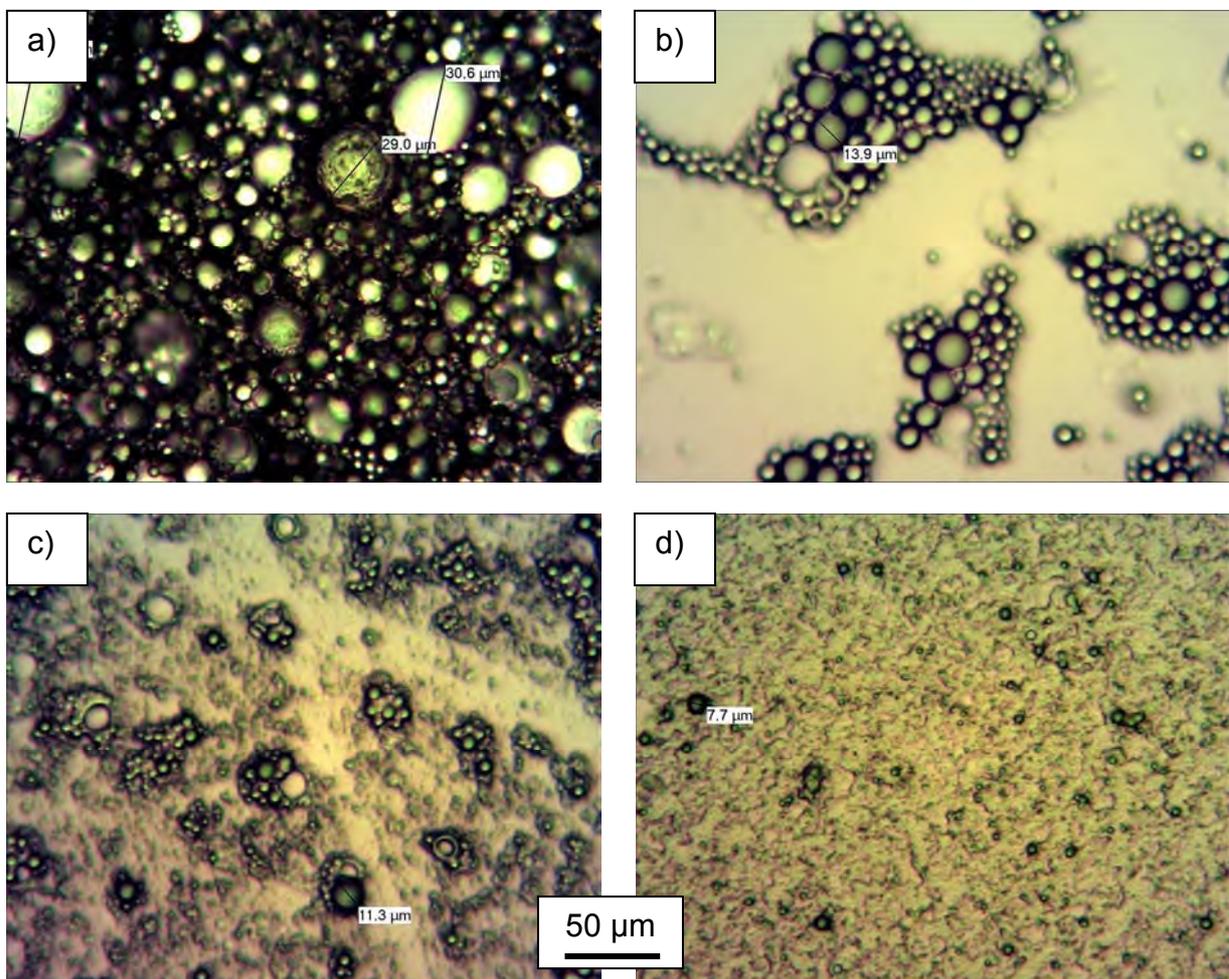


Abbildung 29. Wirkstoffbeladene Mikrokugeln, die bei gleicher Rezeptur unter verschiedenen Bedingungen hergestellt wurden. a) Flügelrührer, b) Homogenisator 2000 U/min; c) Homogenisator 4000 U/min; d) Homogenisator 6000 U/min

Wie auch schon bei den Verkapselungsverfahren zuvor wurde eine Rezepturenentwicklung durchgeführt, um zu prüfen, welche Parameter beispielsweise die Kugeldurchmesser und deren Verteilung beeinflussen. Dabei wurde festgestellt, dass weder der Typ des verwendeten Dispergiermittels noch die Polymerkonzentration einen nennenswerten Einfluss haben. Der Einsatz eines Entschäumers ist bei allen Ansätzen zwingend erforderlich, um eine Schaumbildung zu vermeiden. Die zusätzliche Verwendung von Tensiden führt zu einer starken Schaumbildung, die auch durch den Einsatz größerer Entschäumerkonzentrationen nicht zu verhindern ist. Einen wesentlichen Einfluss auf die Kugelgröße dagegen hat der Energieeintrag beim Emulgieren. Bei Verwendung eines Flügelrührers zur Herstellung der Emulsion erhält man vergleichsweise große Kugeln und eine breite Verteilung der Durchmesser. Beim Einsatz eines Rotor-Stator-Homogenisators hat die eingestellte Drehzahl einen deutlichen Einfluss (Abbildung 29). Insbesondere für eine Applikation der Kugeln auf Papier durch Sprühen werden Durchmesser von maximal 10 – 20 µm benötigt, um die Düsen nicht zu verstopfen. Beim Einsatz der Kugeln bei der Blattbildung dagegen, sind zu kleine Kugeln ungeeignet, da sonst eine zu geringe Retention zu erwarten gewesen wäre. Als ideale Rührgeschwindigkeit für den Rotor-Stator-Homogenisator wurde deshalb 3000 U/min ermittelt.

Weiterhin wurde untersucht, wie hoch der Wirkstoffgehalt in den Mikrokugeln nach deren Herstellung ist. Da dieser eine gewisse, wenn auch nur geringe, Wasserlöslichkeit (ca. 0,5 g/L) besitzt, besteht die Möglichkeit, dass ein Teil des Wirkstoffs in der wässrigen Phase gelöst und somit nicht in die Kugel eingebunden wird. Dazu wurden die Kugeln in Dichlormethan gelöst und mit der UV-Spektroskopie wurde die Extinktion am Absorptionsmaximum des 4-Hexylresorcins bei 278,5 nm gemessen. Aus dem Vergleich mit Wirkstofflösungen bekannter Konzentration konnte so die Wirkstoffkonzentration im Polymer bestimmt werden. Für Kugeln, bei denen 15 Gew.-% Wirkstoff in Bezug auf das Polymer eingesetzt wurde, wurden im Mittel Werte von 13,5 Gew.-% bezogen auf PLGA gefunden. Solche, bei denen 10 Gew.-% eingestellt waren, enthielten im Mittel 9,2 Gew.-% 4-Hexylresorcin. Es wurden also ca. 90 % des eingesetzten Wirkstoffs in die Kugeln eingebunden, während etwa 10 % in der wässrigen Phase gelöst und beim Aufreinigen aus der Dispersion herausgewaschen wurden. Für eine spätere Umsetzung in die Praxis wäre zu testen, wie der im Wasser gelöste Wirkstoff zurück gewonnen werden kann.

Schließlich wurden zu Vergleichszwecken auch noch weitere Wirkstoffe in die Kugeln eingebunden: Um einen rein natürlichen Wirkstoff zu erhalten, wurde Curcuma mit Dichlormethan extrahiert und die organische Lösung zur Herstellung der Kapseln eingesetzt. Das darin enthaltene Curcumin besitzt eine Zulassung als Lebensmittelzusatzstoff (E100, Farbstoff) und wird in der Literatur als antimikrobieller Wirkstoff beschrieben. Das Konservierungsmittel Sorbinsäure besitzt ebenfalls eine Zulassung als Lebensmittelzusatzstoff (E200) und kann aus natürlichen Rohstoffquellen gewonnen werden. Sie wurde deshalb ebenso für die Herstellung antimikrobiell ausge-

rüsteter Mikrokugeln eingesetzt. Um einen weiteren Wirkstoff testen zu können, der zuvor im Wirkstoffscreening der Forschungsstelle h\_da in Arbeitspaket 6 (Abschnitt 4.4.3) als geeignet ermittelt wurde, kam zusätzlich noch EDTA zum Einsatz. Von allen in Mikrokugeln eineingebundenen Wirkstoffen schnitt das 4-Hexylresorcin am besten ab, weshalb es für einen Großteil der Applikationsversuche und Wirksamkeitstests der Forschungsstellen PMV und h\_da eingesetzt wurde.

Die Herstellung der Mikrokugeln, die in diesem Arbeitspaket - unter besonderer Berücksichtigung der Erkenntnisse der anderen Projektpartner - als am besten geeignet ermittelt wurden, ist in Anhang 7.4 beschrieben. Es handelt sich dabei um Mikrokugeln aus dem bioabbaubaren PLGA (Resomer RG 503, Evonik Röhm, vormals Boehringer Ingelheim) das 10 Gew.-% bzw. 15 Gew.-% 4-Hexylresorcin enthält.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass von allen in diesem Projekt getesteten Methoden zur Erzeugung wirkstoffbeladener Mikropartikel das zuletzt beschriebene Verfahren zur Herstellung monolithischer Mikrokugeln für eine spätere Umsetzung in die Praxis besonders prädestiniert ist: Wie eingangs erhofft, können in wenigen, einfach durchzuführenden Verfahrensschritten mit kommerziell verfügbaren Rohstoffen stabile Dispersionen erhalten werden, die für eine Applikation auf Papier und Karton geeignet sind. Die mittleren Partikeldurchmesser werden im Wesentlichen durch den Energieeintrag beim Emulgieren, weniger durch die Art und Konzentration der eingesetzten Komponenten beeinflusst. Dadurch ist das Verfahren unempfindlich gegenüber Rezepturveränderungen und damit flexibel an verschiedene Anforderungen anpassbar. Mit wirkstoffbeladenen Mikrokugeln ausgerüstete Papiere hemmen das Wachstum von Mikroorganismen, wodurch sie für die Herstellung antimikrobieller Verpackungen geeignet sind.

## **4.2. Einsatz der Mikrokapseln auf der Oberfläche (Applikationsversuche) und in der Masse von Papier und Karton**

**Arbeitspakete 2, 5 und 7.2**

**Forschungsstelle PMV**

### **4.2.1. Vorgehensweise und Versuchsdurchführung**

#### *4.2.1.1 Versuchsansatz*

Hauptkriterium für die Applikationsversuche von Mikrokapseln und -kugeln (im Weiteren wird zur Vereinfachung von Kapseln gesprochen) war neben der grundsätzlichen technischen Machbarkeit auf den vorhandenen Anlagen vor allem die Güte des Auftrags.

Die Güte des Kapselauftrags wurde in Bewertungsschlüsseln zur qualitativen Bewertung festgelegt. Dafür wurden zum Einen Mikroskopaufnahmen von den beschichteten Flächen gemacht und qualitativ Kapselanzahl sowie Kapselverteilung bewertet. Zum Anderen wurden die beschichteten Flächen mit zwei Methoden zur Analyse der Haftfestigkeit untersucht und die beschichteten Flächen jeweils vor und nach den Untersuchungen unter dem Mikroskop beurteilt. Eine sehr gute Auftragsgüte ergab sich demnach, wenn die Beschichtungsfläche in einem hohen Maße bedeckt war, es keine bzw. nur vereinzelte Ablösungen von Kapseln gab und wenn die Kapseln gleichmäßig verteilt waren. Zum Kapselbruch kam es nach Beendigung der Anfangsversuchsphase nicht mehr.

Für das Basissubstrat wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Verpackungspapiere eingesetzt. Darauf aufbauend wurden auf Laborebene die vorhandenen Applikationsverfahren auf eine hohe Auftragsgüte hin optimiert. Entsprechend des Forschungsziels, Verpackungen für Lebensmittel und Gartenbauprodukte zu entwickeln, wurde darauf geachtet, möglichst nur Bindemittel einzusetzen, die für Lebensmittelverpackungen laut BfR Empfehlung XXXVI geeignet sind bzw. es wurden Bindemittel aus der Lebensmittelherstellung verwendet.

In einem getrennten Ansatz wurde versucht, die Kapseln ohne Bindemittel auf die Papieroberfläche aufzutragen und es wurden Blattbildungsversuche durchgeführt, bei denen die Kapseln, ebenfalls ohne Bindemittelzugabe, in das Blattgefüge bzw. zwischen zwei Lagen eingebracht wurden. Die Lagen wurden anschließend vergautscht und getrocknet. Für den Auftrag ohne Bindemittel waren die Kräfte zwischen Kapseln und Fasergefüge allerdings zu gering, so dass keine ausreichende Haftung erreicht werden konnte.

Als Basismaterial wurde für die Versuche ein Wellpappenliner (80 g/m<sup>2</sup>), einseitig und beidseitig gestrichener Faltschachtelkarton für Lebensmittelverpackungen (300/350 g/m<sup>2</sup>), Kopierpapier (80 g/m<sup>2</sup>), Backpapier (40 g/m<sup>2</sup>) sowie Seidenpapier (27 g/m<sup>2</sup>) eingesetzt. Die Applikation der Kapseln erfolgte stets auf der Rückseite des Papier- bzw. Kartonmusters bzw. auf der Innenseite der zukünftigen Verpackung.

Auf die oben genannten Papier- und Kartonmuster wurde in den verschiedenen Applikations- und Druckversuchen zunächst die Mischung aus Kapselsuspension und Bindemittel bzw. Druckfarbe aufgebracht. Es zeigte sich aber in den mikrobiologischen Untersuchungen, dass die so hergestellten Papiere keine oder eine nur geringe antimikrobielle Wirksamkeit aufwiesen und nicht in der Lage waren, einen Hemmhof [DIN EN 1104-2005] auszubilden. Grund dafür war eine Kaschierung der Kapseln bzw. eine zu geringe Menge an oberflächennahen und auf der Oberfläche liegenden Kapseln (Abbildung 30). Daher wurde im Laufe des Projektes auf einen neuen Applikationsansatz umgestellt. Hier wurde in einem ersten Auftrag das Bindemittel aufgebracht und in einem zweiten Auftrag die Kapselsuspension, so dass die Mehrzahl an Kapseln auf der Oberfläche zu finden war und ihre antimikrobielle Wirksamkeit entfalten konnte.

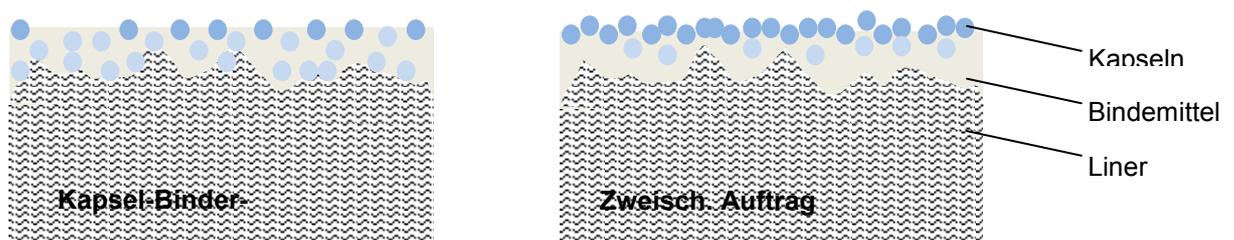


Abbildung 30. Darstellung der Kapselmenge im ein- bzw. zweischichtigen Auftrag

#### 4.2.1.2 Auswahl der Bindemittel und Druckfarben

Wichtige Kriterien für die Auswahl der Bindemittel waren eine gute Verträglichkeit mit dem Kapselmaterial, gute Filmbildungseigenschaften und Bindefähigkeit. Weiter sollten die Kapseln nicht kaschiert und damit die Wirksamkeit nicht herabgesetzt werden. Schließlich sollten sie für die Anwendung im Lebensmittelbereich zugelassen, günstig und verfügbar sein.

Für die Rakel- und Sprühversuche wurde eine Vielzahl verschiedener Bindemittel eingesetzt. Diese Bindemittel waren in der Mehrzahl handelsübliche Bindemittel aus der Papierzuliefererindustrie, Oberflächenleimungsmittel und Streichfarben sowie Bindemittel aus der Lebensmittelindustrie.

Als erstes sei Stärke erwähnt. Diese wird dem Papier in der Masse wie auch auf der Oberfläche zugegeben, um die Festigkeiten zu verbessern. Sie dient auch in Streichfarben als Bindemittel für Pigmente sowie als „Regler“ für die Rheologie der Streichfarben [Handarto, 2005]. In Rahmen des Projektes wurde, aufgrund der leicht anionischen Oberfläche der Kapseln und Kugeln, eine handelsübliche, kationisch modifizierte Kartoffelstärke eingesetzt.

Eine weitere Möglichkeit Kapseln zu binden, bietet Polyvinylalkohol (PVA). PVA wird ebenfalls als Bindemittel in Streichfarben eingesetzt. PVA wie auch die Stärke dienen zum Binden der Pigmente sowie zur Regulierung der Streichfarbenrheologie. [Feldmühle AG, Hrsg., 1982].

Eine weitere Möglichkeit stellen Pektine dar. Diese sind interessant, da sie aus natürlichen Stoffen gewonnen werden und somit für den Kontakt mit Lebensmitteln geeignet sind. Bei Pektinen handelt es sich wie bei Stärke um Polysaccharide, die ebenfalls als Bindemittel geeignet sind. Gewonnen werden sie aus Apfel- oder Citrussschalen. In Pflanzen übernehmen sie wasserregulierende Funktionen und geben der Zellstruktur Festigkeit. Klassifizieren lassen sich Pektine anhand ihres Veresterungsgrades. Mit dem Grad der Veresterung lassen sich die Eigenschaften des zu bildenden Gels steuern, zum Beispiel die Geliertgeschwindigkeit oder Gelfestigkeit [Schwedt, 2005]. Pektine werden zum Beispiel für die Gelierung von Überzügen auf Backwaren oder Marmeladen eingesetzt. Sie dienen hier als pflanzlicher Ersatz für Gelatine. Auch Gelatine kann aufgrund ihrer Gelierfähigkeit als Bindemittel verwendet werden. So dient sie unter anderem als Bindemittel für die Pigmentschicht bei Fotopapieren, wie auch zur Herstellung von Gelatinekapseln zur Einhüllung von Arzneistoffen [Lieseberg, 2006].

Zu einer Kaschierung der Kapseln und einer Herabsetzung der antimikrobiellen Wirksamkeit kam es allerdings bei allen eingesetzten Bindemitteln, weshalb der zweischichtige Auftrag im Laufe des Projektes zum Einsatz kam. Auch eine Zugabe von Aerosil 300 (Evonik), einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure, zur Herstellung feinsten Mikroporen beim Einsatz von Polyvinylalkohol (PVA), führte nicht zum gewünschten Erfolg.

#### Rakelversuche:

In Vorversuchen wurden geeignete Bindemittelrezepturen ermittelt. Dazu wurden die Muster unter dem Mikroskop qualitativ analysiert. Ausschlaggebend waren die übertragene Kapselanzahl, die Haftung der Kapseln und eine gleichmäßige Verteilung. Die Handhabung des Bindemittels sowie der Gesamteindruck des Auftrags flossen ebenfalls in die Auswahl ein.

Für die weiteren Untersuchungen wurden folgende Bindemittel eingesetzt:

- PVA BF05 (vollhydrolysiert, OMYA) 5/10/20 %,
- Stärke A 4692 (kat. Kartoffelstärke, AVEBE) 20/30%,
- Pektin Classic CU 201 (Herbstreith & Fox) 2,5 %,
- Pektin Amid CU 025 (Herbstreith & Fox) 2,5/5 %,
- Gelatine (Haushaltsgelatine, farblos) 10/20 %,
- Mischungen aus Gelatine und Pektin Amid 20/2,5 % und 10/2,5 % ( $H_3PO_4$  1 % als Nebenkomponente),
- Mischungen aus PVA BF05 und Pektin Amid 5/5 % und 5/2,5 %,
- Mischungen aus Stärke A 4692 und Pektin Amid 20/5 % und 20/2,5 % und
- Mischungen aus PVA BF05 und Stärke A 4692 20/20 % und 20/30 %.

Ein teilhydrolysiertes Polyvinylalkohol PVA BP05 wurde aufgrund der Empfindlichkeit der beschichteten Muster gegenüber Feuchtigkeit nicht weiter eingesetzt.

#### Wellpappenversuchsanlage:

Der für die Wellpappenversuche eingesetzte Stärkeleim FK 237 war ein gebrauchsfertiger Leim von Grespel & Deiters mit 25 % Feststoffgehalt.

#### Spühversuche:

Die Auswahl der Bindemittel für die Sprühversuche erfolgte anhand der Ergebnisse aus den zuvor durchgeführten Vorversuchen am Raketengerät. Daraufhin wurde in einer Vorversuchsreihe getestet, welche Bindemittel sich zum Sprühen eignen. Gelatine und Pektin eigneten sich nicht, da sie vor der Düse bereits teilweise gelierten und nicht sprühfähig waren. Auch Stärke und PVA in Feststoffkonzentrationen über 20 % waren nicht mehr ausreichend sprühfähig, so dass hier mit max. 20 %-igen Lösungen gearbeitet werden musste.

Folgende Bindemittel wurden auf der Sprühanlage eingesetzt:

- Stärke A 4692 (kat. Kartoffelstärke, AVEBE) 5/10/15/20 %,
- PVA BF05 (vollhydrolysiert, OMYA) 5/10/15/20 % und
- Mischungen aus PVA und Stärke 10/10 % und 5/5 %.

### Laborcoater:

Auch hier erfolgte die Auswahl der Bindemittel anhand der Ergebnisse aus den Rakelversuchen. Folgende Bindemittel und Bindemittelkonzentrationen wurden eingesetzt:

- PVA BF05 (vollhydrolysiert, OMYA) 5/20 %
- Stärke A 4692 (kat. Kartoffelstärke, AVEBE) 20/30 %,
- Pektin Classic CU 201 (Herbstreith & Fox) 2,5 %,
- Pektin Amid CU 025 (Herbstreith & Fox) 2,5/5 %,
- Standard Streichfarbe (68 % Feststoffanteil, Fa. CTP),
- Mischungen aus Gelatine und Pektin Amid 20/2,5 % und 10/2,5 % ( $H_3PO_4$  1 % als Nebenkomponente),
- Mischungen aus PVA BF05 und Pektin Amid 5/5 % und 5/2,5 %,
- Mischungen aus Stärke A 4692 und Pektin Amid 20/5 % und 20/2,5 % und
- Mischungen aus PVA BF05 und Stärke A 4692 20/20 % und 20/30 %.

### Druckversuche:

Eingesetzte lösemittelfreie Druckfarben für Tief- und Flexodruck:

- Sun Chemical Food Contact, rot,
- Flint Aquaprint, gelb und
- Flint Aquaprint, Verschnitt

Eingesetzte lösemittelfreie Druckfarben für Offsetdruck:

- Epple Top Sprint, gelb und
- Epple E-7377 Duftlack, ohne Duftkapseln

Alle lösemittelhaltige Druckfarben (versch. Hersteller) führten zu einer Reaktion mit den Kapseln, in deren Verlauf die Kapselwand bzw. die Kugeln zerstört wurden.

#### 4.2.1.3 Laborblattbildung

Die Laborblattbildung erfolgte nach DIN EN ISO 5269-2:05 mit einem Rapid Köthen Blattbildner.

Bei der Blattbildung wurden zwei Ansätze getestet:

1. Die Kapseln wurden vor der Blattbildung in die Faserstoffsuspension gegeben und es wurden  $80 \text{ g/m}^2$  Blätter (incl. Kapseln bei Versuchsplan 1 und exkl. Kapseln bei Versuchsplan 2) aus zwei verschiedenen Faserstoffen gebildet. Der eigentliche Ansatz aus dem Antrag wurde abgeändert. So wurde nach den Vorversuchen kein Füllstoff mehr zugegeben, da die Füllstoffzugabe keinen Einfluss auf die Kapseln erkennen ließ und es wurden anstatt der Faserstoffmischung aus dem Antrag Frischfaserzellstoff (Fichtensulfitzellstoff) sowie redispergierter Liner aus 100 % Altpapier (Fa. SCA Packaging, Aschaffenburg) eingesetzt. Weiterhin wurden keine  $120 \text{ g/m}^2$  Blätter, sondern aus Praktikabilitätsgründen wie z. B. Fassungsvermögen von Aufschlaggeräten und Verteilern und der stets begrenzten Menge an zur Verfügung stehenden Kapseln nur  $80 \text{ g/m}^2$  Blätter gebildet, die sich problemlos nach Standardbedingungen testen und auch bedingt mit Maschinenpapier vergleichen ließen.
2. Die Kapseln wurden zwischen zwei noch ungetrocknete Blätter nach der Blattbildung gesprüht oder gerakelt und die Blätter anschließend vergautscht und getrocknet. Bei den vergautschten Blättern wurde vom ursprünglichen Versuchsplan abgewichen, der die Bildung 3-lagiger Papiere ( $3 \times 40 \text{ g/m}^2$ ) vorsah. Die  $40 \text{ g/m}^2$  Blätter waren im Rakelgerät bzw. beim Besprühen aufgrund ihrer geringen Dicke und Festigkeiten im feuchten Zustand nicht handhabbar, so dass auf die Bildung von  $2 \times 60 \text{ g/m}^2$  Blättern übergegangen wurde. Diese wurden anschließend, wie geplant, mit  $120 \text{ g/m}^2$  Blättern aus dem Blattbildner verglichen.

Daraus ergaben sich folgende Versuchspläne [Luca, 2011]:

*Tabelle 3: Blattbildungsversuche mit wirkstofffreien Kugeln, 2-10 µm zur Ermittlung des Einflusses auf die Papiereigenschaften*

Nr.	Flächengewicht (incl. Kapseln) [g/m <sup>2</sup> ]	Kapselmenge <sup>1</sup> (TG 27 %) [ml]	Retentionsmittel (TG 0,05 %) [ml]	kat. Stärke (3 %)²	Kapseln Gesprüht (TG 5,4 %) [ml]	Faserstoff
1	80	0	0	nein	-	Liner aus 100% AP (SCA) 80 g/m <sup>2</sup>
2	80	4	2,4	nein	-	
3	80	4	0	nein	-	
4	80	4	0	ja	-	
5	80	4	2,4	ja	-	
6	2x60	-	-	nein	0	
7	2x60	-	-	nein	10	
8	2x60	-	-	ja	10	
9	120	-	-	nein	0	

<sup>1</sup> Die Kapselmenge von 4 ml entspricht bei einer Feststoffkonzentration von 27 % 1,08 g.

<sup>2</sup> kationische Stärke A 4692, AVEBE, TG 0,5 %, Konzentration 3 % bez. auf otro Faserstoff

*Tabelle 4: Blattbildungsversuche mit antimikrobiell wirksamen Kugeln, 2-10 µm zur Ermittlung der antimikrobiellen Wirksamkeit*

Nr. <sup>1</sup>	Flächengewicht (excl. Kugeln) [g/m <sup>2</sup> ]	Kugelmenge 15 % HR <sup>2</sup> (TG 19 %) [ml]	Retentionsmittel (TG 0,05 %) [ml]	kat. Stärke	Kugeln gerakelt <sup>3</sup> (TG 19 %)	Faserstoff
1A	2x60	-	-	-	X	Liner aus 100% AP (SCA) 80 g/m <sup>2</sup>
6A	80	20	-	-	-	
7A	80	20	2,4	-	-	
8A	80	40	2,4	-	-	
12A	80	20	-	-	-	Fichtensulfitzellstoff gemahlen, 23,5 °SR
13A	80	20	2,4	-	-	
14A	80	40	2,4	-	-	
15A	2x60	-	-	-	X	
17A	80	90	2,4	-	-	
19A	80	Nullprobe	-	-	-	Liner
20A	80	Nullprobe	-	-	-	FiSi

<sup>1</sup> Die fehlenden Versuchsnummern wurden aufgrund der generellen Unwirksamkeit der eingesetzten Kugelcharge aus Gründen der Übersicht aus der Tabelle entfernt.

<sup>2</sup> 4-Hexylresorcin

<sup>3</sup>Die Kugeln wurden auf dem Rakelgerät mit Rakel 7 im Überschuss aufgerakelt

Da das mit der Blattbildung erzeugte Blatt keine Faserorientierung hat, lässt es sich nur bedingt mit Papieren, welche auf Papiermaschinen erzeugt wurden, vergleichen. Allerdings lassen sich Aussagen über die Möglichkeit des Kapseleintrags, den Einfluss der Kapseln auf die Festigkeitseigenschaften und über die antibakterielle Wirksamkeit der Papiere treffen.

Das Retentionsmittel wurde durch einen einfachen Wirksamkeitstest mit den leicht anionischen Kapseln ausgewählt. Zum Einsatz kam Labufloc C336 AT ein kationisches Polyacrylamid von BK Giulini. Es wurden Blätter mit und ohne Retentionsmittel gebildet, bei beiden Rezepturen konnten Kapseln mit dem Mikroskop im Blattgefüge nachgewiesen werden.

Problematisch war die Trocknung der Laborblätter, da die Kapseln keine, für den Trocknungsprozess in der Papiermaschine und im Laborblattbildner, ausreichende Temperaturbeständigkeit aufwiesen. Auch für die später eingesetzten Kugeln musste die Trocknungstemperatur von 93 °C Standardtrocknungstemperatur auf 60 °C herabgesetzt werden, um das Schmelzen der Kugeln zu verhindern.

Die Retention der Kapseln konnte nicht gemessen werden, da es nicht möglich war, das Siebwasser am Blattbildner aufzufangen und einzuengen. Die Kapselretention konnte daher nur über das Flächengewicht des Blattes und den Stoffeintrag bzw. die Kapselmenge abgeschätzt werden. Die Retention lag bei der Blattbildung ohne Kreislaufwasserführung demnach bei ca. 50 %.

#### 4.2.1.4 *Rakelversuche*

Die Rakelversuche sind an das in der Industrie verwendete Blade und Rakelstreichverfahren angelehnt. Dabei wurde ein Tischrakelgerät der Firma Erichsen, Modell K202 Control Coater, eingesetzt (Abbildung 31).



Abbildung 31: Tischrakelgerät (Quelle: Erichsen)

Bei diesem Gerät wird die Streichfarbe bzw. das Bindemittel direkt vor die Rakel gegeben und anschließend die Rakel mit konstanter Geschwindigkeit über das zu bestreichende Papier gefahren. Die Bewegung des Rakels erfolgt über einen elektrischen Antrieb, welcher verschiedene Geschwindigkeiten ermöglicht. Es sind Einstellungen von 2 m/min bis 15 m/min möglich. Weiter lässt sich ein Anpressdruck des Rakels über zwei Gewichte erzeugen. Um einen unterschiedlich dicken Strichauftrag zu erreichen, können Rakel mit verschiedener Profilierung (Nassfilmdicke von 4 µm bis 120 µm) eingesetzt werden (siehe Anhang).

In den Vorversuchen hat sich mit den eingesetzten Bindemitteln gezeigt, dass eine Geschwindigkeit von 7,2 m/min (Einstellung des Geschwindigkeitsreglers auf vier) und die Verwendung des Rakels Nr. 3 (Nassfilmdicke 24 µm) einen gleichmäßigen Film ergeben.

Weiter wurden in Vorversuchen geeignete Bindemittelrezepturen ermittelt. Dazu wurden die gestrichenen Blätter unter einem Mikroskop qualitativ analysiert. Ausschlaggebend war die Menge, Haftkraft und Gleichmäßigkeit der Verteilung sowie die Anzahl der zerstörten Mikrokapseln. Gleichmäßigkeit und Anzahl der Kapseln wurden qualitativ untersucht, da ein Zählen der Kapseln nicht praktikabel gewesen wäre.

In den Vorversuchen wurden zahlreiche Kapseln aus den verschiedenen Versuchsreihen der Forschungsstelle DKI eingesetzt. Die für die Applikationsversuche relevanten Unterschiede dieser Kapselchargen waren in erster Linie Größe, Stabilität und Temperaturbeständigkeit. Andere Variationen, wie Farbstoffe oder Wirkstoffe in den Kapseln und Kugeln sowie die Vielzahl an Versuchsparametern bei der Herstellung der Kapseln und Kugeln spielten zunächst keine Rolle, da sie keinen oder nur minimalen Einfluss auf die Applikation hatten.

Wurden in den Vorversuchen noch farbstoffgefüllte Kapseln mit einem Durchmesser bis 40 µm verwendet, so waren für die Hauptversuchsreihe Kugeln mit einem Durchmesser von 2- 10 µm vorhanden. Die Wahl der Kugeln für die Versuchsreihen war bedingt durch die Weiterentwicklung der Kapseln in der Forschungsstelle DKI. Die Kugeln bestanden weiterhin aus Polylactid-co-Glycolid (PLGA).

Für die Versuche wurden die in Tabelle 5 gezeigten Bindemittelrezepturen eingesetzt. Als Papier wurde in der Regel Testliner mit einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> verwendet. Für die späteren Versuche mit wirkstoffgefüllten Kapseln wurden auch die oben genannten Papiere zusätzlich zum Testliner eingesetzt.

Bei jedem Versuch wurden sechs Blätter mit Kugeln und Bindemittel sowie sechs Blätter nur mit Bindemittel hergestellt. So sollte der Einfluss der Kugeln auf die Papiereigenschaften untersucht werden.

*Tabelle 5: Auswahl der Bindemittelrezepturen für Rakelversuche*

<b>Versuchs Nr.</b>	<b>Hauptkomponente (Verhältnis/Volumen)</b>	<b>Nebenkomponeute (Verhältnis/Volumen)</b>	<b>Nebenkomponeute (Verhältnis/Volumen)</b>
1,1	Gelatine 20% (2,5/40)	Pektin Amid 2,5% (2,5/40)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1% (1/16)
1,3	Gelatine 10% (2,5/40)	Pektin Amid 2,5% (2,5/40)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1% (1/16)
2,1	PVA BF05 5% (1/40)	Pektin Amid 5% (1/40)	
2,3	PVA BF05 5% (1/40)	Pektin Amid 2,5% (1/40)	
3,1	Stärke A4692 20% (1/40)	Pektin Amid 5% (1/40)	
3,3	Stärke A4692 20% (1/40)	Pektin Amid 2,5% (1/40)	
4,1	Pektin CU 201 2,5%		
5,1	Pektin Amid 5% (0/80)		
5,2	Pektin Amid 2,5% (0/80)		
6,1	Stärke A 4692 20% (0/80)		
6,2	Stärke A 4692 30% (0/80)		
7,1	PVA BF05 5% (0/80)		
7,2	PVA BF05 20% (0/80)		
9,1	PVA BF05 20% (1/40)	Stärke A 4692 30% (1/40)	
9,2	PVA BF05 20% (1/40)	Stärke A 4692 20% (1/40)	

Die Auftragsmenge pro Blatt betrug jeweils 3,5 ml. Diese wurden mit einer Kunststoff-spritze aus einem Becherglas entnommen und auch mit dieser abgemessen. Die dadurch entstehende Variation der Menge, welche vor die Rakel gegeben wurde, hatte keinen Einfluss auf das zu erreichende Strichgewicht, da die Rakel als Dosierelement fungierte. Das Strichgewicht hängt somit von der gewählten Rakel, der Aufnahme-fähigkeit des Papiers sowie der Viskosität des Bindemittels ab.

Nach dem Rakelvorgang wurden die Blätter an der Luft getrocknet. Während des Trockenvorgangs wurden sie an den Seiten mit Gewichten beschwert, um der Roll-neigung entgegenzuwirken.

Von den Bindemittelrezepturen ohne Kugeln wurde die Viskosität gemessen. Bei den Rezepturen mit Kugeln konnte die Viskosität nicht bestimmt werden, da Kugeln nur in begrenztem Umfang zur Verfügung standen und für die Messung zu viele Kugeln verbraucht worden wären. Die Viskosität der Bindemittel wurden gemessen, um Aus-sagen über eventuell vorhandene Zusammenhänge zwischen deren Rakelverhalten und den jeweiligen Viskositäten machen zu können. Gemessen wurde mit einem Brookfield DV-II + Digital Viskosimeter.

Das Mischungsverhältnis von Bindemittel zu Kugelsuspension betrug 3:2.

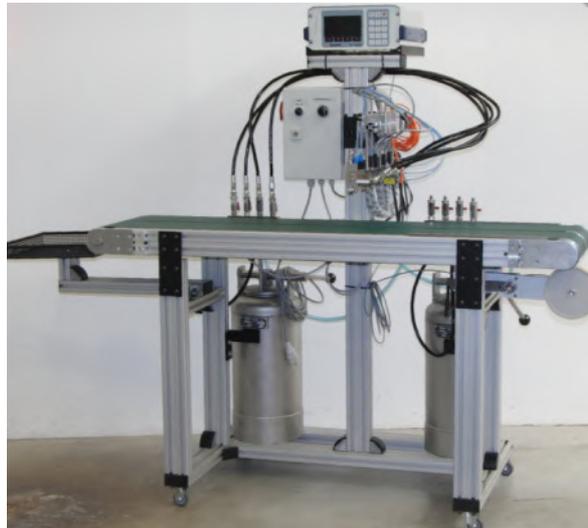
Für die Versuche mit wirkstoffhaltigen Kugeln wurde als Bindemittel eine 20 %-ige PVA Lösung eingesetzt (Omya PVA BF 05). Die Kugeln hatten einen Wirkstoffanteil von 15 % 4-Hexylresorcin, die wässrige Kugellösung hatte einen Feststoffgehalt von 15,8 % (Probe 39 A). Für den Bindemittelauftrag wurde Rakel 3 und für den Kugelauftrag Rakel 7 eingesetzt. Die Auftragsmenge betrug jeweils 3 ml wie vorliegend. Tabelle 6 zeigt den Versuchsplan.

*Tabelle 6: Versuchsplan der Rakelversuche mit wirkstoffhaltigen Kugeln*

Versuchsnr.	Papiersorte	Binder/Rakel 3	Kugeln/Rakel 7	FG [g/m <sup>2</sup> ]
1	Kopierpapier, weiß	Ohne Auftrag, nur für Flächengewichtsbestimmung.		79,4
2	Liner, recycling			82,1
3	Karton, einseitig gestr., 300 g			296,3
4	Backpapier, braun			42,9
5	Zeitungsdruckpapier, unbedr.			45,0
1.1	Kopierpapier, weiß	x	-	-
2.1	Liner, recycling	x	-	-
3.1	Karton, einseitig gestr., 300 g	x	-	-
4.1	Backpapier, braun	x	-	-
5.1	Zeitungsdruckpapier, unbedr.	x	-	-
1.2	Kopierpapier, weiß	x	x	-
2.2	Liner, recycling	x	x	-
3.2	Karton, einseitig gestr., 300 g	x	x	-
4.2	Backpapier, braun	x	x	-
5.2	Zeitungsdruckpapier, unbedr.	x	x	-

#### 4.2.1.5 Sprühversuche

Die Sprühversuche wurden mit einer Sprühanlage der Fa. ITW Dynatec durchgeführt. Diese Anlage wurde eigens für dieses Projekt gebaut, die verwendeten Düsen und das Steuergerät werden normalerweise für Kaltleimsprühanlagen, zur Herstellung von Klebestellen bei Verpackungen verbaut (Abbildung 32).



*Abbildung 32: Kaltleimsprühanlage der Fa. ITW Dynatec*

Das Sprühverfahren ist in der Papierindustrie selten zu finden. Von daher kann für diese Versuche kein direkter Vergleich zu industriellen Verfahren gezogen werden. Die Versuche, Kapseln mit einer Sprühanlage aufzutragen, beruhen auf der Überlegung, dass dieses Aggregat sehr einfach in bestehenden Maschinen nachgerüstet werden kann. Auch denkbar ist der Einsatz einer kleinen Sprühanlage direkt bei einem Erzeuger und Verpacker landwirtschaftlicher Produkte.

Die ursprünglichen Bedenken, dass die Kapseln durch die Druckverhältnisse in der Düse zerstört werden, haben sich nicht bestätigt. Ist die Kapselgröße an die Düsengeometrie angepasst, können durch die richtige Auswahl der Parameter Kapseln und Kugeln problemlos appliziert werden.

Die verwendete Sprühanlage verfügt über vier Flachstrahlprühdüsen mit einem Öffnungsdurchmesser von 0,5 mm. Weiterhin sind zwei 20 l Druckbehälter vorhanden, die mit den Düsen untereinander frei kombinierbar sind, so können alle vier Düsen oder auch nur eine Düse aus einem Behälter gespeist werden. Außerdem ist es möglich, durch die Anordnung der Düsen hintereinander in zwei Schichten aufzusprühen (Abbildung 33).



Abbildung 33: Düsen und Initiator der Kallleimsprühanlage

Das zu beschichtende Papier wird mit Hilfe eines Laufbandes unter den Düsen durchgeführt. Die Beschichtungsgeschwindigkeit beträgt damit 0 bis 15 m/min. Am Ende des Laufbandes ist ein Infrarottrockner eingebaut, welcher ein direktes Trocknen des Auftrags vor Ort ermöglicht. Darüber hinaus ist ein Initiator verbaut, welcher das Signal zum Starten und Beenden des Sprühvorgangs gibt.

An der Sprühanlage sind die Geschwindigkeit des Laufbandes, der Behälterdruck, die Düsenöffnung und die Zerstäubungsluft der Düsen einstellbar. Dabei stehen die Laufbandgeschwindigkeit, der Behälterdruck und die Düsenöffnung im Zusammenhang mit der Auftragsmenge. Wird einer der drei Parameter verändert, ändert sich die Auftragsmenge. Die Zerstäubungsluft hat Einfluss auf die Verteilung des Auftrags. In Abbildung 34 ist der schematische Aufbau der Anlage skizziert.

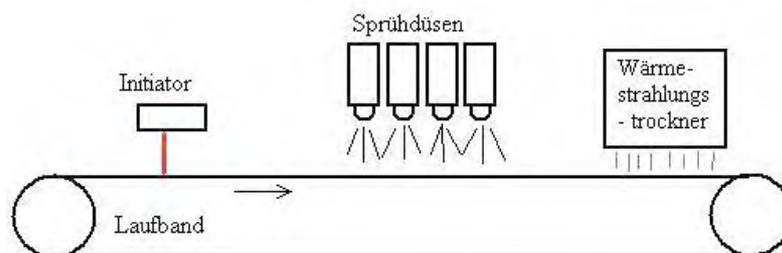
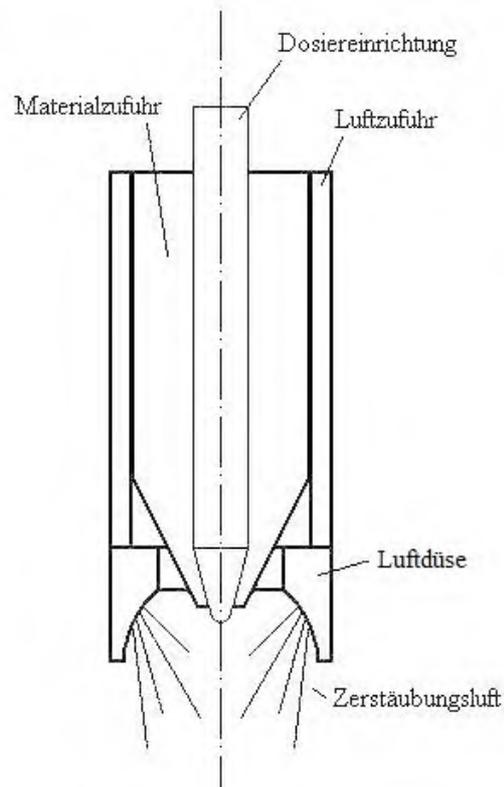


Abbildung 34: Schematische Darstellung der verwendeten Sprühanlage

Die Flachstrahldüsen bestehen im Wesentlichen aus zwei Teilen, der Dosiereinheit und der Zerstäubungseinheit. Die Zerstäubungseinheit richtet die Zerstäubungsluft so aus, dass sie auf die austretende Flüssigkeit trifft und diese in einen feinen Flachstrahl verteilt. Die Dosiereinheit besteht aus einer Düse mit definierter Öffnung und einer Nadel, welche die Düse verschließen kann. Die Düse wird durch Anheben der Nadel (pneumatisch) geöffnet. Die Höhe, um die die Nadel vom Pneumatikzylinder angehoben werden kann, wird durch einen Anschlag, welcher über ein Gewinde verstellbar ist, begrenzt. So wird je nach Einstellung mehr oder weniger vom Düsenquer-

schnitt freigegeben und so die Durchflussmenge eingestellt. Eine Flachstrahldüse ist in Abbildung 35 stark vereinfacht dargestellt.

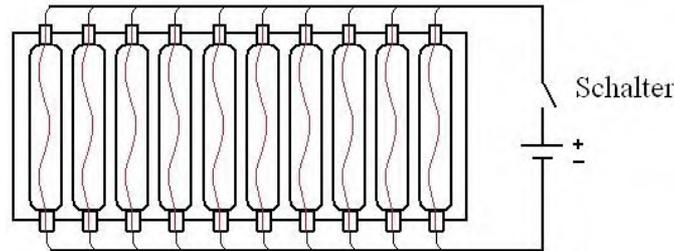


*Abbildung 35: Schematische Darstellung der Flachstrahldüse*

Weiterhin ist der Auftrag vom Behälterdruck abhängig. Je höher dieser ist, desto mehr Medium kann durch die Düse austreten. Der Behälterdruck ist von 0 bis 4,5 bar einstellbar.

Die Steuerung der Anlage erlaubt eine millimetergenaue Programmierung des Auftragsbereichs. So kann zum Beispiel erst 10 cm, nachdem die Kante des Papierblattes die Düse passiert hat, mit dem Sprühvorgang gestartet werden. Zusätzlich kann gewählt werden, ob der Auftrag kontinuierlich, hier als Raupe bezeichnet, oder punktuell, hier als Stiching bezeichnet, erfolgen soll. Beim Stiching können die Zeiten für „verschlossen“ und „geöffnet“ frei gewählt werden.

Der Wärmestahlungstrockner muss manuell zugeschaltet werden. Die maximale Leistung beträgt 3000 W. Realisiert ist dieser Trockner über die Kombination von zehn Halogenleuchtstoffröhren mit einer Leistung von jeweils 300 W (Abbildung 36).



*Abbildung 36: Schema des Wärmestrahlungstrockners*

Für die Versuche mit der Sprühanlage wurden zunächst Kapseln mit einem Durchmesser von ca. 50  $\mu\text{m}$  der Forschungsstelle DKI eingesetzt. Es zeigte sich allerdings, dass Kapseln mit einem Durchmesser von größer 20  $\mu\text{m}$  die Düsen verstopften bzw. nicht passierten. Da die Forschungsstelle DKI im Laufe des Projektes zwar Kapseln mit einem Durchmesser von 6 bis 10  $\mu\text{m}$  herstellen konnte, die Menge aber nicht ausreichend war, wurden für die Sprühversuche Kapseln der Firma Follmann eingesetzt.

Die Bindemittelauswahl erfolgte anhand der Ergebnisse aus den zuvor durchgeführten Versuchen am Rakelgerät. Daraufhin wurde in einer Vorversuchsreihe getestet, welche Bindemittel sich zum Sprühen eignen. Gelatine und Pektin eigneten sich nicht zum sprühen, da sie die Sprühanlage verstopften. Gleiches zeigte sich bei zu hohen Feststoffkonzentrationen der Bindemittel Stärke und PVA. So wurden Konzentrationen bis max. 20 % für Stärke und max. 10 % für PVA zugelassen. Bei einer Stärkekonzentration von 20 % musste diese warm, bei ca. 40 °C, gesprüht werden. Nur so war die Stärke noch ausreichend fließfähig, um sich gleichmäßig zu verteilen. Da diese Konzentration noch relativ einfach zu handhaben war, wurde sie mit in den Versuchsplan aufgenommen (Tabelle 7)

Von den verschiedenen Bindemittelrezepturen wurde die Viskosität gemessen, um Aussagen über eventuelle Zusammenhänge zwischen Viskosität und Sprühverhalten zu erhalten. Bei dieser Versuchsreihe konnte auch die Viskosität des Bindemittels mit Kapseln gemessen werden, da ausreichende Mengen vorhanden waren.

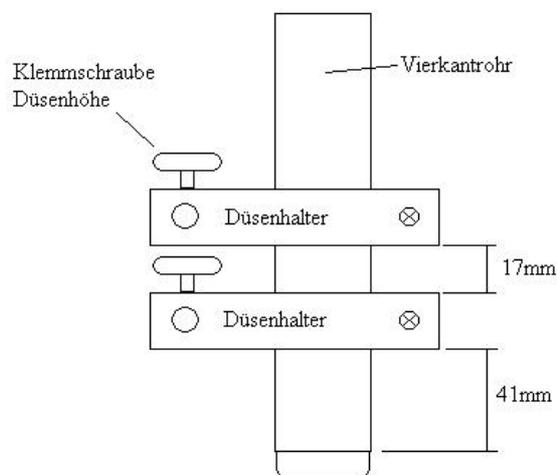
Bei den Versuchen 1s bis 8s2 wurden Kapseln und Bindemittel getrennt aufgetragen. So ist das Bindemittel vom ersten Druckbehälter auf die ersten beiden Sprühdüsen dosiert worden. Vom zweiten Druckbehälter wurden die Kapseln zu den anderen beiden Sprühdüsen gefördert.

Die Düsen wurden im Abstand von 21 cm, in Laufrichtung des Bandes, eingestellt. So wurde erreicht, dass ein DIN A4 Blatt nicht vom Laufband geblasen wurde, da zum Startzeitpunkt des zweiten Düsenpaares das erste immer noch eingeschaltet war und somit das Papier auf das Laufband drückte. Dieser Abstand wurde so groß wie möglich gewählt, damit die beiden Aufträge nicht miteinander vermischt wurden.

Tabelle 7: Versuchsplan Sprühanlage

Nr.	Hauptkomponente (Verhältnis/Volumen)	Nebenkomponeute (Verhältnis/Volumen)	Kapseln, Auftrag konstant 2ml/10s	Binde- mittel Auftrag [ml/10s]
1s	Stärke A 4692 10%	---	Follmann Slurry 38%TG	2
1s2	Stärke A 4692 10%	---	Follmann Slurry 38%TG	4
2s	Stärke A 4692 5%	---	Follmann Slurry 38%TG	2
2s2	Stärke A 4692 5%	---	Follmann Slurry 38%TG	4
3s	PVA BF05 10%	---	Follmann Slurry 38%TG	2
3s2	PVA BF05 10%	---	Follmann Slurry 38%TG	4
4s	PVA BF05 5%	---	Follmann Slurry 38%TG	2
4s2	PVA BF05 5%	---	Follmann Slurry 38%TG	4
5s	PVA BF05 10% (1/500)	Stärke A 4692 10% (1/500)	Follmann Slurry 38%TG	2
5s2	PVA BF05 10% (1/500)	Stärke A 4692 10% (1/500)	Follmann Slurry 38%TG	4
6s	PVA BF05 5% (1/500)	Stärke A 4692 5% (1/500)	Follmann Slurry 38%TG	2
6s2	PVA BF05 5% (1/500)	Stärke A 4692 5% (1/500)	Follmann Slurry 38%TG	4
7s	Stärke A 4692 15%	---	Follmann Slurry 38%TG	2
7s2	Stärke A 4692 15%	---	Follmann Slurry 38%TG	4
8s	Stärke A 4692 20%	---	Follmann Slurry 38%TG	2
8s2	Stärke A 4692 20%	---	Follmann Slurry 38%TG	4
1,1s	Stärke A 4692 10%	---	Follmann Kapseln trocken, 5% auf Bindemittelvolumen zugegeben.	4
2,1s	Stärke A 4692 5%	---		4
3,1s	PVA BF05 10%	---		4
4,1s	PVA BF05 5%	---		4
5,1s	PVA BF05 10% (1/500)	Stärke A 4692 10% (1/500)		4
6,1s	PVA BF05 5% (1/500)	Stärke A 4692 5% (1/500)		4
1so	Stärke A 4692 10%	---	---	2
1s2o	Stärke A 4692 10%	---	---	4
2so	Stärke A 4692 5%	---	---	2
2s2o	Stärke A 4692 5%	---	---	4
3so	PVA BF05 10%	---	---	2
3s2o	PVA BF05 10%	---	---	4
4so	PVA BF05 5%	---	---	2
4s2o	PVA BF05 5%	---	---	4
5so	PVA BF05 10% (1/500)	Stärke A 4692 10% (1/500)	---	2
5s2o	PVA BF05 10% (1/500)	Stärke A 4692 10% (1/500)	---	4
6so	PVA BF05 5% (1/500)	Stärke A 4692 5% (1/500)	---	2
6s2o	PVA BF05 5% (1/500)	Stärke A 4692 5% (1/500)	---	4
7so	Stärke A 4692 15%	---	---	2
7s2o	Stärke A 4692 15%	---	---	4
8so	Stärke A 4692 20%	---	---	2
8s2o	Stärke A 4692 20%	---	---	4

Die Düsenhöhe zum Laufband wurde auf 15,5 cm festgelegt. Bei dieser Höhe konnte die optisch beste Beschichtung erreicht werden. Bei geringeren Höhen sammelte sich die Beschichtung in einem Streifen, und bei größeren Abständen wurde sehr viel Bindemittel in der Umgebung verteilt. Zu dieser Höhe musste ein passender Düsenabstand quer zur Laufrichtung gefunden werden. Diese beiden Maße, die Düsenhöhe und der Querabstand, stehen im direkten Zusammenhang, um einen gleichmäßigen Auftrag zu erzielen. Daher wurden verschiedene Kombinationen untersucht. Als optimal erwiesen sich eine Höhe von 15,5 cm zum Laufband und ein Düsenabstand von 17 mm (Abbildung 37).



*Abbildung 37: Schema Düsenabstände*

Da insgesamt nur vier Düsen zur Verfügung standen, konnte mit einem Auftrag in zwei Schritten nicht die volle Breite eines DIN A4 Blattes in einem Durchgang beschichtet werden. Das Blatt wurde deshalb nach dem ersten Durchgang um 180° gedreht und erneut besprüht.

Die Geschwindigkeit des Laufbandes wurde auf 10 m/min festgelegt.

Der Behälterdruck wurde zwischen 1 bar, 2 bar, 3 bar und 3,5 bar variiert. Die Auswirkungen des Druckes wurden ohne die Verwendung der Zerstäubungsluft untersucht. Sie hätte, aufgrund ihrer verteilenden Wirkung, keine Aussage über das Austrittsverhalten des Bindemittels aus der Düse zugelassen.

Zur Beurteilung wurde das Ventil für die Zerstäubungsluft verschlossen und die Vorrichtung für die Luftverteilung demontiert. So konnte das Austrittsverhalten der Bindemittel aus der Düse direkt beobachtet werden. Die Dosiervorrichtung der Düse wurde so weit geöffnet, dass sich Tropfen bildeten, welche anschließend abfielen. Bei niedrigen Drücken von 1 bar wurden die höher konzentrierten Bindemittel nicht

mehr ordentlich aus der Düse gefördert. Die gleichmäßigsten Tropfen konnten bei 3,5 bar beobachtet werden.

Beim Sprühen der Kapselslurrys traten Verstopfungsprobleme auf. Im kontinuierlichen Modus wurden ungefähr für eine halbe Sekunde Kapseln gesprüht, anschließend verstopfte die Düse. Es reichte allerdings ein Schließen der Düse aus, um beim nächsten Öffnen wieder für eine kurze Zeit sprühen zu können. Daraus entstand die Idee, dass mechanische Arbeit in Form von Bewegung notwendig ist, um die Düse frei zu halten. Diese konnte durch die diskontinuierliche Auftragsform, das Sticking realisiert werden. Zuerst wurden die Zeiten für „Zu“ und „Offen“ auf 0,005 s und 0,01 s gestellt. Mit diesen Einstellungen ergab sich eine sehr gleichmäßige Kapselverteilung. Das ständige Öffnen und Schließen des Ventils war im Sprühbild nicht zu erkennen. Das Verstopfungsproblem war behoben.

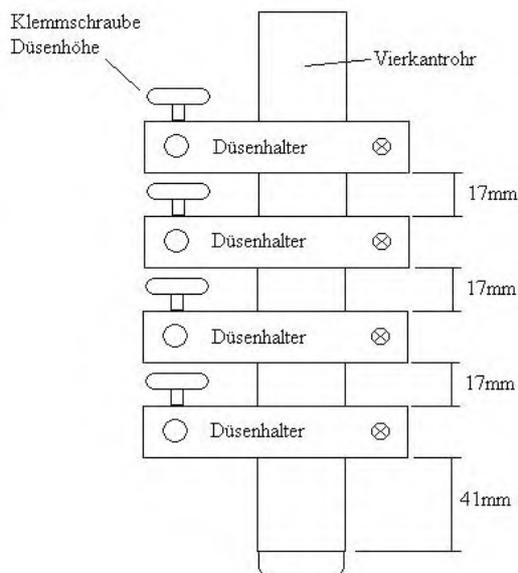
Mit diesen Sticking Einstellungen wurden die zwei Düsen, welche für das Kapselsprühen gerüstet waren, betrieben. Bei Benutzung aller vier Düsen musste das Zeitintervall für den geöffneten Zustand des Ventils auf 0,04 s erhöht werden, da bei der kürzeren Zeit der Volumenstrom der Druckluft nicht ausreichte, um den Pneumatikzylinder vollständig zu füllen.

Das Sprühbild der kapselführenden Düsen zeigte weiterhin eine sehr gleichmäßige Verteilung der Kapseln. Die Düsen, welche das Bindemittel aufsprühten, waren auf „kontinuierlich“ gestellt. Hier gab es keine Verstopfungsprobleme.

Die Menge der Zerstäubungsluft war nicht über das Steuersystem einstellbar, sondern musste von Hand per Schraubventil eingestellt werden. Da auch keine Durchflussanzeige vorhanden war, konnte nur mit der Anzahl der Umdrehungen gearbeitet werden. Es waren maximal 9 Umdrehungen bis zu vollen Öffnung des Ventils möglich. So ergab sich für die Bindemittel ein gleichmäßiges Sprühbild bei 5 Umdrehungen, für 2 ml/10 s Durchflussmenge. Bei der höheren Durchflussmenge von 4 ml/10 s waren 6 Umdrehungen notwendig. Die Kapselslurry verteilte sich bei einem Durchfluss von 2 ml/10 s und einer Zerstäubungslufteinstellung von 6 Umdrehungen sehr gleichmäßig.

Die Durchflussmengen der Bindemittel von 2 ml/10 s und 4 ml/10 s hatten sich in den Vorversuchen als sinnvoll herausgestellt. So konnte man bei 2 ml/10 s eine gerade noch ausreichende Abdeckung des Papiers mit Bindemittel, und bei 4 ml/10 s eine schöne Filmbildung im Schräglicht erkennen. Für die Durchflussmenge der Kapseln stellte sich heraus, dass eine ausreichende Bedeckung der Fläche bei 2 ml/10 s gegeben war.

Für die Versuche 1.1s bis 6.1s wurden alle vier Düsen quer in einer Reihe angeordnet. Alle anderen Einstellungen wurden beibehalten. Die Abstände der Düsen wurden gewählt, wie in Abbildung 38 zu sehen ist.



*Abbildung 38: Schema Abstände 4 Düsen*

Bei dieser Anordnung überlappten sich die Randbereiche des Flachstrahls so, dass sich eine gleichmäßige Beschichtung des Papiers ergab. Bei diesen Versuchsnummern wurden die Kapseln direkt in das Bindemittel eingerührt. Dazu wurden trockene Kapseln verwendet, so konnte eine Verdünnung des Bindemittels vermieden werden. In Anlehnung an die Rakelversuche wurde eine Kapselkonzentration von 5 % gewählt.

Bei diesen Sprühversuchen brachte ein Durchfluss von 2 ml/10 s keine ausreichende Benetzung des Papiers, daher wurden die Versuche mit einem Durchfluss von 4 ml/10 s durchgeführt. Bei dieser Menge konnte eine ausreichende Benetzung erzielt werden.

Die Leistung des Trockners reichte bei einer Laufbandgeschwindigkeit von 10 m/min bei keinem der Versuche aus, um den Auftrag in einem Durchgang zu trocknen. Daher wurden die beschichteten Blätter mehrmals von Hand unter dem Trockner durchgeführt bis der Auftrag getrocknet war.

In jedem Versuch wurden 10 Blätter Testliner 80 g/m<sup>2</sup> für die spätere Auswertung besprüht. Zusätzlich wurden von den Versuchen mit Kapseln zwei gestrichene 500 g/m<sup>2</sup> Kartons sowie eine Obstschale besprüht. Die beschichteten Kartons wurden für eine zusätzliche Bewertung des Auftrags hergestellt, da die Kapseln auf gestrichenem Karton gut zu sehen sind.

Der Auftrag auf die Schalen erfolgte ohne Probleme.

#### 4.2.1.6 Druckversuche

Die Untersuchungen an verschiedenen Druckversuchsständen sollten zeigen, ob es möglich ist, Mikrokapseln zusammen mit Druckfarben zu verdrucken. Die für die Versuche verwendeten Versuchsstände am Institut für Druckmaschinen und Druckverfahren Darmstadt (IDD) sind für die Grundlagenforschung konzipiert und simulieren nicht den industriellen Prozess.

Dennoch lässt sich eine Aussage über die Kompatibilität von Druckfarbe, Papier, Kapsel und Druckverfahren treffen. Weiter lassen sich Schlüsse über die zu erwartende Druckqualität ziehen.

Für die Druckversuche wurden trockene Kapseln der Fa. Follmann mit einem Durchmesser von ca. 10 µm eingesetzt.

Für die **Tiefdruckversuche** wurde das Tiefdruckgerät G1-5 der Fa. IGT, mit einem 60er Raster und einem Rakelwinkel von 120 °, eingesetzt. Das Mischungsverhältnis Druckfarbe zu Kapsel wurde mit 6:1 gewählt.

Bei den Versuchen wurden Druck und Geschwindigkeit variiert, die Auswahl für den Versuchsplan erfolgte in Vorversuchen anhand von Druckbild und Kapselübertrag (Versuchsplan Tiefdruck im Anhang). Während der Versuche wurden zwei Druckfarben sowie Verschnitt der Druckfarbe eingesetzt. Dieser wird in der Regel eingesetzt, um die Farbtintensität der Druckfarbe zu beeinflussen. In den Versuchen wurde er eingesetzt, um eine zuvor ohne Kapseln bedruckte Fläche mit Kapseln zu überdrucken, ohne das farbige Druckbild zu beeinflussen.

Die Farben Flint Aquaprint Gelb und Flint Aquaprint Verschnitt ließen sich mit Kapseln gut mischen und verdrucken. Die Farbe Sun Chemical Food Contact Red wurde durch die Beimischung der Kapseln zu zäh, sodass sie verdünnt werden musste (Farbe zu Wasser im Verhältnis 2:1), um einer viskositätsabhängigen Farbspaltung im Druckspalt (viskose fingering) entgegen zu wirken (Abbildung 39).

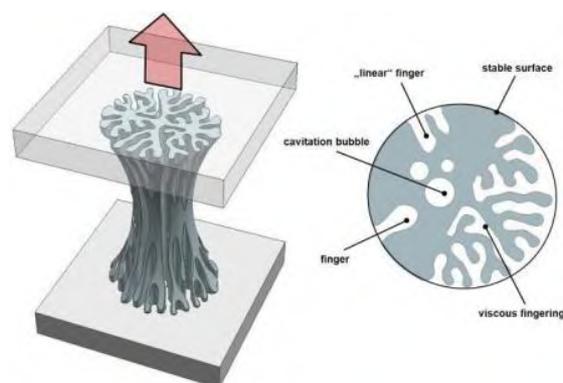


Abbildung 39: viscose fingering [Griesheimer, 2011]

Die **Flexodruckversuche** wurden mit einem IGT Flexodruckgerät F1printability tester durchgeführt. Auch hier wurde der Versuchsplan anhand des Druckbildes und des Kapselübertrags aus den Vorversuchen erstellt. Wie auch bei den Tiefdruckversuchen wurden Druck und Geschwindigkeit variiert und mit jeder Druckfarbe und Papiersorte kombiniert (siehe Versuchsplan im Anhang).

Als Aniloxwalze wurde eine Rasterwalze mit 80 Linien/cm verwendet. Dies entspricht einem theoretischen Schöpfvolumen von  $24 \text{ ml/m}^2$ . Als Klischee wurde eine Vollfläche eingesetzt. Es wurden die gleichen Farben wie bereits beim Tiefdruck eingesetzt, die Druckfarben wurden mit den trockenen Kapseln auch hier im Verhältnis 6:1 gemischt.

Die **Offsetdruckversuche** wurden mit einem Offsetbedruckbarkeitsprüfgerät AC2 der Fa. IGT durchgeführt. Für dieses Verfahren standen eine Druckfarbe vom IDD sowie ein Lack zum Drucken von Duftkapseln zur Verfügung. Auch hier wurden zwei Geschwindigkeiten und zwei Drücke getestet, das Verhältnis Farbe zu trockenen Kapseln wurde mit 6:1 gewählt.

#### 4.2.1.7 Laborcoater

Da eine Leimpresse bzw. Filmpresse für die Versuche nicht zur Verfügung standen, wurde ein Laborcoater der Firma Sumet (Sumet Coating Unit) bei der Firma BYK Chemie für die Versuche eingesetzt (Abbildung 40).



Abbildung 40: Laborcoater der Fa. Sumet (Quelle: Sumet)

Im Laborcoater wird das Binder-Kapselgemisch mittels einer Gummiwalze auf das Papier in einem Walzennip übertragen. Die Dosierung erfolgt über eine Rakel (Abbildung 41). Im Walzennip findet ein Filmsplitting statt, daher ist dieses Verfahren angelehnt an die in der Industrie verwendeten Filmpressen. Zum Trocknen verfügt die Anlage über einen integrierten Infrarot- und Heißlufttrockner. Der verwendete Laborcoater ermöglicht das Beschichten von Proben der Größe DIN A4.

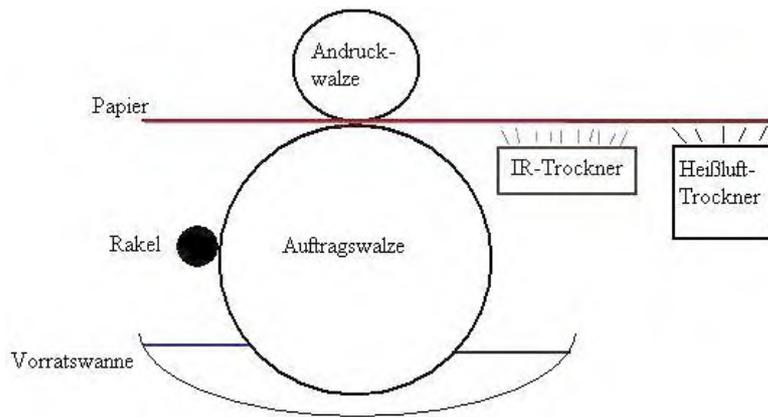


Abbildung 41: Schema Sumet Coating Unit

Für die Versuche wurden vom DKI hergestellte Kugeln mit gelbem Farbstoff, aber ohne antimikrobielle Wirkstoffe eingesetzt.

Als Bindemittel wurden die im Kapitel 1.2 genannten Bindemittel, die sich in den Vorversuchen am Rakelgerät als sinnvoll erwiesen hatten, verarbeitet. Die Bindemittel wurden mit den Kugeln im Verhältnis 3:2 gemischt, die Kugelsuspension hatte einen Trockengehalt von 28 %.

Eine Variation der Geräteeinstellungen wurde im Versuchsplan nicht berücksichtigt, sondern erfolgte vor Ort durch fachkundiges Personal. Ziel der Versuche war ein gleichmäßiger Auftrag der Kugeln.

Zunächst wurden Rakel und Andruckwalze mit 50 N angepresst und eine Rakel der Feinheit 10 verwendet (Drahtdurchmesser entspricht 10  $\mu\text{m}$ ). Die Geschwindigkeit betrug 15 m/s, die Trocknungsleistung des Infrarottrockners 100 % und die Temperatur des Heißlufttrockners wurde auf 60 °C und 40 s Verweildauer eingestellt. In den folgenden Versuchsreihen wurden die Drücke auf 20 N, 10 N und 5 N reduziert sowie eine Rakel der Feinheit 20 eingesetzt.

#### 4.2.1.8 Versuche auf einer Wellpappenanlage

Die Versuche fanden auf einer Pilotanlage der Fa. BHS Corrugated, Weiherhammer zur Herstellung einseitiger Wellpappe statt. Ziel der Versuche war die Verleimung der Wellen- und Deckenbahn mit kapselhaltigem Leim.

Die eingesetzten, trockenen Kapseln wurden aufgrund der benötigten Menge bei der Fa. Follmann zugekauft. Sie entsprachen in ihrer Größe den Kapseln vom DKI.

Bei der Pilotanlage wird dazu eine Papierbahn zwischen zwei geriffelten und beheizten Walzen durchgeführt und so die Welle geformt. Anschließend wird Leim auf die Wellenberge aufgetragen und die Welle mit der Deckenbahn verklebt. Die Anlage

entspricht bis auf Arbeitsbreite und Produktionsgeschwindigkeit, den in der Wellpappenindustrie verwendeten Anlagen. Sie ist 1 m breit, kann bis zu 150 m/min fahren und hatte Riffelwalzen mit C-Wellenform. Das Leimauftragswerk besteht aus Gummiwalze und Rakel, welche den Auftrag dosiert (ca. 5 g/m<sup>2</sup>) und der anschließend über die Gummiwalze auf die Berge der geformten Welle übertragen wird.

Die Versuche wurden bei einer Geschwindigkeit von 150 m/min durchgeführt. Die Temperaturen der Riffelwalzen, der Presswalze und der Vorheizwalze für die Welle betragen 180 °C. Die Temperatur der Wellenbahn konnte durch einen verstellbaren Umschlingungswinkel des Papiers um die Vorheizwalze verändert werden. So war eine Temperaturregelung in Abhängigkeit der Maschinengeschwindigkeit möglich. Die Temperaturen betragen ca. 90 °C für die Decke und ca. 64 °C für die Welle.

Die Kapseln wurden direkt in den Arbeitsbehälter für den Leim zudosiert. Die verschiedenen Konzentrationen sind Tabelle 8 zu entnehmen.

*Tabelle 8. Versuchsplan Wellpappenversuchsanlage*

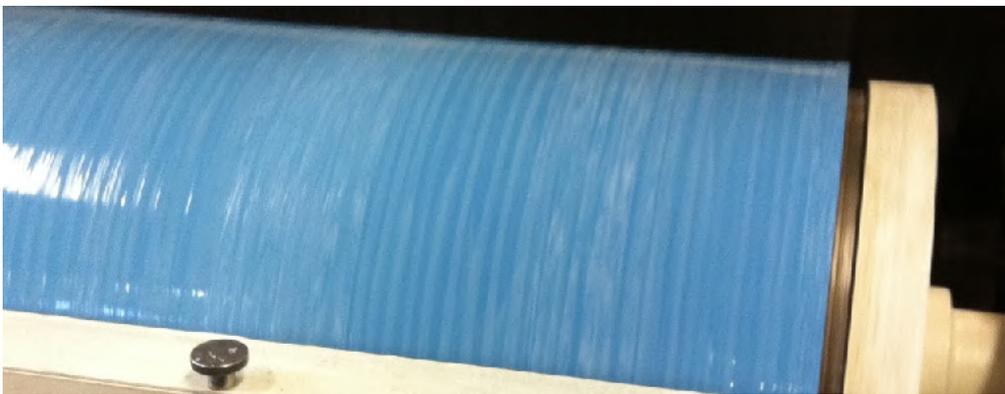
Versuchsnummer	Kapseln	Konzentration [%]	Menge [kg otro]	Leim [l]	Decke [g/m <sup>2</sup> ]	Wellenstoff [g/m <sup>2</sup> ]	Leimauftrag ca. [g/m <sup>2</sup> ]
0	keine	---	---	---	90	80	5
1	Follmann	0,6	0,54	55,4	90	80	5
2	Follmann	1,17	1,05	54	90	80	5
3	Follmann	2,17	1,95	52,6	90	80	5
4	Follmann	3,17	2,85	51,2	90	80	5
5	DKI Nr. 29	0,27	0,24	50	90	80	5

Bei zunehmender Kapselmenge (Versuche 2 und 3) bildeten sich entnetzte Stellen auf der Leimauftragswalze aufgrund einer Veränderung der Oberflächenspannung des Leims durch die Zugabe von Kapseln. Sie bildeten sich als ovale Flecken unterschiedlicher Größe aus und waren unregelmäßig verteilt. Bei zunehmender Geschwindigkeit verschwanden die endnetzten Stellen. Bei Versuch 4 und 5 bildeten sich komplett umlaufende Streifen auf der Gummiwalze aus, welche auch bei der Arbeitsgeschwindigkeit nicht mehr verschwanden (Abbildung 42).



*Abbildung 42: Streifen Leimauftragswerk durch Endnetzung*

Bei Versuch 5 konnte die Ursache auf kleine Kugelagglomerate zurückgeführt werden, die sich immer wieder vor die Rakel setzten (Abbildung 43).



*Abbildung 43: Streifen Leimauftragswerk durch Kapselagglomerate*

Die Verklebung der Welle mit der Decke wurde durch die Streifen nicht behindert. Es konnte ohne Probleme bei 150 m/min produziert werden. Möglich ist allerdings, dass an den schlecht benetzten Stellen eine nicht ausreichende Verklebung der Wellen- und Deckenbahn vorliegt, was nicht überprüft werden konnte.

## **4.2.2. Methoden und Analyseverfahren**

### *4.2.2.1 Untersuchung der Haftfestigkeit*

Neben dem Abrieb nach Taber (DIN 53 109:08) konnten keine standardisierten Tests zur Untersuchung der Haftfestigkeit von Mikrokapseln ermittelt werden. Aus diesem Grund kamen zwei Verfahren zur Anwendung, die bei der Untersuchung der vorliegenden Problemstellung, der Haftung von Mikrokapseln im Binder bzw. des Binders auf der Papieroberfläche, sinnvoll erschienen.

Zur Untersuchung der Haftfestigkeit wurden standardisierte TESA Klebebänder mit den Haftkräften 2.3 N/cm, 3.2 N/cm, 3.32 N/cm und 4 N/cm der Firma Beiersdorf

eingesetzt und die Haftkraft angelehnt an die DIN EN ISO 2409 (Gitterschnittprüfung) bestimmt.

Die Klebebänder wurden bei der Untersuchung auf die Papiere aufgebracht, festgedrückt und mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 cm/s unter einem Abzugswinkel von 0° abgezogen (Abbildung 44). Der Abzugswinkel von 0° wurde aus Gründen der guten Reproduzierbarkeit gewählt. Die Analyse des Tests erfolgte durch Bilder, die vor und nach dem Test unter dem Mikroskop gemacht und anhand des Bewertungsschemas (Tabelle 9) beurteilt wurden.

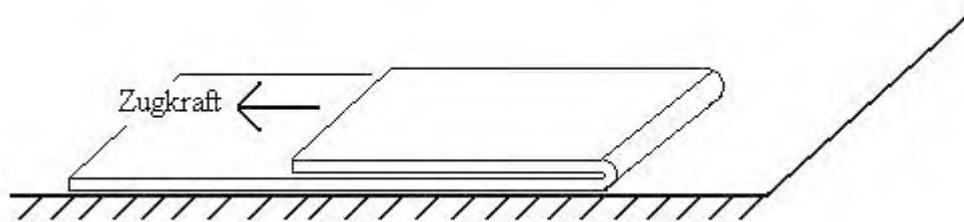
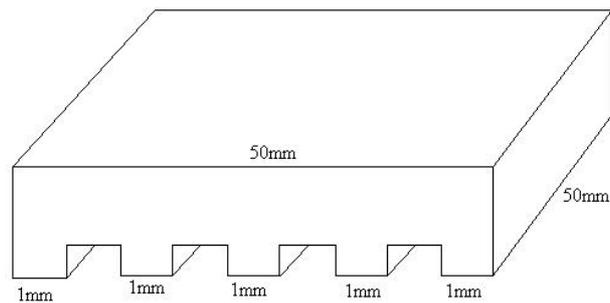


Abbildung 44: Schälende Beanspruchung beim Abziehen des Klebebandes

Tabelle 9: Bewertungsschlüssel zur qualitativen Bewertung der Haftfestigkeit

Note	Schlüssel
sehr gut	keine bzw. nur vereinzelte Ablösungen
Gut	nur geringfügige Ablösungen
Mittel	maximal die Hälfte ist abgelöst
Schlecht	mehr als die Hälfte ist abgelöst
sehr schlecht	fast alles ist abgelöst
nicht bewertbar	es waren zu wenige Kapseln/Kugeln zu sehen für eine Bewertung

Für einen weiteren Test wurde ein Metallklotz hergestellt, der mit Gewichten beaufschlagt werden konnte (Gesamtgewicht mit Klotz 250 g, 500 g, 1000 g und 1500 g) und mit einer Geschwindigkeit von 7,2 m/s mit dem Rakelgerät über die beschichtete Papierprobe geschoben wurde (Abbildung 45). Die Auswahl der Gewichte wurde so getroffen, dass die Zugkräfte beim Rupfen mit dem Klebeband und beim Schleifen mit dem Klotz in der gleichen Größenordnung liegen und eine annähernd gleiche Belastungshöhe unter verschiedenen Beanspruchungen getestet werden konnte.



*Abbildung 45: Geometrie des Schleifklotzes*

Die Geometrie der Reibfläche wurde den in den Vorversuchen eingesetzten Schleifpapieren vorgezogen, da sie sich schlecht reinigen ließen und eine Reproduzierbarkeit aufgrund der Korngrößenverteilung und der vorhandenen Druckspitzen nicht gegeben war. Die Analyse erfolgte hier ebenfalls mittels Mikroskop (Abbildung 46) und Bewertungsschlüssel (s.o.).



*Abbildung 46: Tiefenschärfe Mikroskop der Fa. Keyence*

#### *4.2.2.2 Papierprüfung*

Da die Verpackungspapiere in den späteren Anwendungen hohen Qualitätsvorgaben genügen müssen, wurden bei den Raket-, Blattbildungs- und Sprühversuchen ausgewählte Muster auf die Veränderungen der Festigkeitseigenschaften untersucht, um den Einfluss der Mikrokapselausrüstung auf die Verpackungen abschätzen zu können.

Folgende Untersuchungen wurden durchgeführt:

- Flächenbezogenen Masse (DIN EN ISO 536:96),
- Dicke (DIN EN ISO 534:05),
- Bruchkraft und Bruchdehnung (DIN EN ISO 1924-2:09),
- Berstfestigkeit (DIN EN ISO 2758:03),
- Rauigkeit nach Bendtsen (DIN 53 108:95),
- Luftdurchlässigkeit nach Bendtsen (DIN 53 120-1:98),
- Abrieb nach Taber (DIN 53 109:08) und
- Streifenstauchwiderstand (DIN 54 518:04).

#### 4.2.2.3 *Untersuchung der Deinkbarkeit*

Die Untersuchung der Deinkbarkeit wurde anhand der Prozessschritte eines Flotationsdeinkingprozesses eines ausgewählten Musters (Rakelauftrag mit PVA) anhand der **Internationalen** Forschungsgemeinschaft **Deinking-Technik** (INGEDE) Methode 11 p durchgeführt. Hier kam es vor allem auf das Ablöseverhalten des Kapselauftrags, den Verbleib der Kapseln und die Stickybildung an.

#### 4.2.2.4 *Optische und sensorische Prüfungen*

Die zunächst geplanten optischen und sensorischen Prüfungen sowie die Prüfung der Bedruckbarkeit wurden nicht durchgeführt, da sie im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen nicht relevant waren.

##### Begründung:

Die Kapseln wurden zu einem großen Prozentsatz auf braune Verpackungspapiere (Liner aus Altpapier) appliziert, so dass der optische Gesamteindruck aus Weißgrad, Farbeindruck, Oberflächenstruktur und Glätte meist deutlich besser war, als der des Ausgangspapiers. Ein weiterer Aspekt, auf die Untersuchungen zu verzichten, war, dass die Kapseln auf die Innenseite der Verpackung aufgetragen werden und daher weder die Bedruckbarkeit noch die optischen Eigenschaften eine Rolle spielen.

Weiterhin wurde auf die sensorischen Prüfungen verzichtet, da diese, wie im Antrag bereits geschrieben, nur im Falle des Einsatzes sensorisch relevanter Inhaltsstoffe zum Einsatz kommen sollten. Das in den Kapseln und Kugeln eingesetzte 4-Hexylresorcin war nach der Verarbeitung sensorisch nicht relevant.

#### 4.2.2.5 Bewertung der Kapselanzahl und Kapselverteilung

Bei allen Auftragsverfahren wurden die Kapselanzahl und die Kapselverteilung qualitativ mit Hilfe eines Tiefenschärfemikroskops beurteilt und anhand eines Bewertungsschemas bewertet (Tabelle 10).

*Tabelle 10: Bewertungsschema zur qualitativen Bewertung der Kapselanzahl und -verteilung (1)*

Note	Schlüssel
Sehr gut	Bild komplett bedeckt
Gut	Bild zu 3/4 bedeckt
Mittel	Bild zur Hälfte bedeckt
Schlecht	Bild ist deutlich weniger als zur Hälfte bedeckt
Sehr schlecht	es sind nur vereinzelt Kapseln auf den Bild zu sehen
nicht bewertbar	es waren zu wenige Kapseln/Kugeln zu sehen für eine Bewertung

*Tabelle 11: Bewertungsschema zur qualitativen Bewertung der Kapselanzahl und -verteilung (2)*

Note	Schlüssel
Sehr gut	Kapseln/Kugeln sind gleichmäßig verteilt
Gut	Kapseln/Kugeln sind gleichmäßig verteilt mit einigen Agglomeraten
Mittel	Kapseln/Kugeln sind in Agglomeraten gleichmäßig verteilt
Schlecht	Kapseln/Kugeln sind Agglomeriert und nicht gleichmäßig verteilt
Sehr schlecht	Kapseln/Kugeln sind Agglomeriert und befinden sich an wenigen Stellen
nicht bewertbar	es waren zu wenige Kapseln/Kugeln zu sehen für eine Bewertung

Abbildung 47 zeigt eine Aufnahme des Tiefenschärfemikroskops von einer Probe mit Rakelauftrag, hier ist eine sehr gute Anzahl und eine gute Verteilung der Kapseln gegeben.

Die Qualität des Druckbildes bei den Druckversuchen wurde zusätzlich zu den oben genannten Untersuchungen von einem Drucktechniker des Institutes für Druckmaschinen und Druckverfahren, Darmstadt, bewertet.

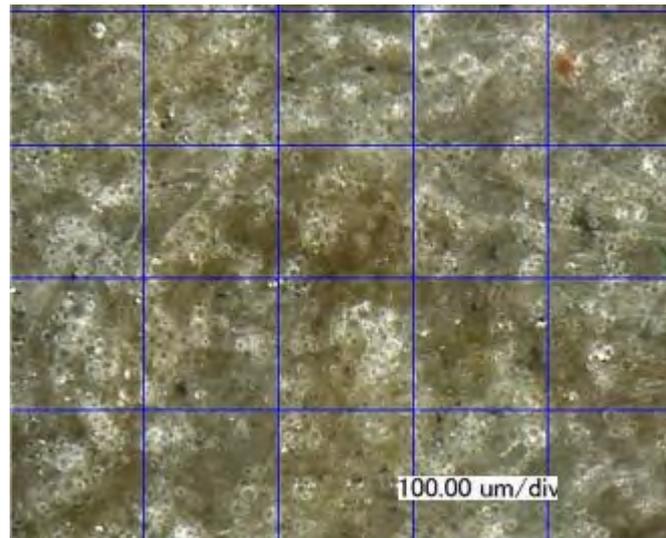


Abbildung 47: sehr gute Abdeckung und gute Verteilung, Rakelversuche

### 4.2.3. Ergebnisse der Applikationsversuche

(Die vollständigen Ergebnisse befinden sich im Anhang)

#### 4.2.3.1 Laborblattbildung

Das Flächengewicht der gebildeten Laborblätter aus der ersten Versuchsreihe wurde inklusive der Kugeln auf das gewünschte Endgewicht von 80 bzw. 120 g/m<sup>2</sup> eingestellt. So konnten der Einfluss der Kapseln auf die Festigkeitseigenschaften und die Wirksamkeit der Stärke als festigkeitssteigerndes Additiv untersucht werden. Das Flächengewicht der in der zweiten Versuchsreihe gebildeten Blätter wurde nicht auf 80 bzw. 120 g/m<sup>2</sup> eingestellt. Es wurden vielmehr die Kugeln zu der Faserstoffmenge für ein 80g/m<sup>2</sup> Blatt addiert, da hier ausschließlich der Nachweis der antimikrobiellen Wirksamkeit geführt werden sollte.

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe diskutiert:

Die Ergebnisse der **Dickenmessung** zeigen, dass Blatt Nr. 1 mit knapp 140 µm das Blatt mit der höchsten Dicke ist. Die anderen Blätter mit Kugeln, Stärke bzw. Retentionsmittel liegen um 10 – 20 µm darunter. Die geringere Dicke kann an der, durch die Zugabe von Kugeln, Stärke und Retentionsmittel, erhöhten Mengen an Fein- und Schleimstoffen liegen, die zurückgehalten wurden. Dies führt bei gleichbleibendem Gewicht zu einem geringeren spezifischen Volumen und damit zu einer geringeren Dicke. Auch der „Ersatz“ von Faserstoff durch Kugeln kann durch das geringere Volumen der Kugeln zu einer Abnahme der Dicke führen.

Die Veränderung der **Luftdurchlässigkeit** ist in Abbildung 48 dargestellt. Diese enthält zum Vergleich auch den Wert des ursprünglichen Testliners.

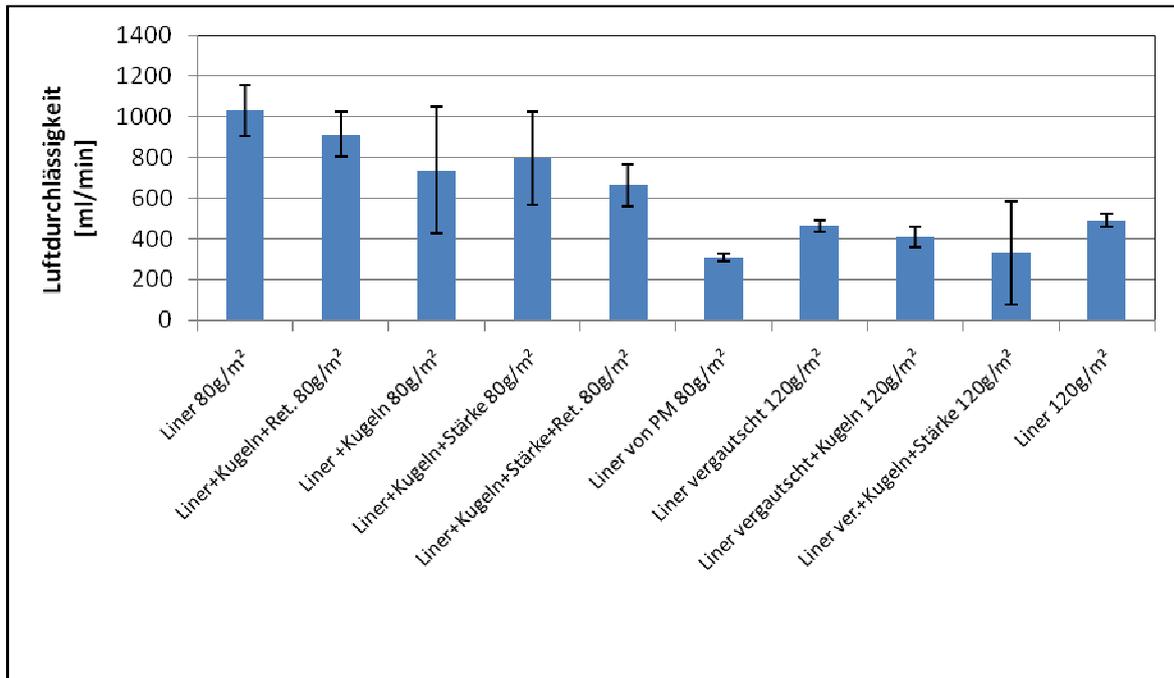


Abbildung 48: Veränderung der Luftdurchlässigkeit bei den Laborblättern

Es ist zu sehen, dass die 120 g/m<sup>2</sup> Blätter aufgrund der höheren Flächenmasse und Dicke eine geringere Luftdurchlässigkeit aufweisen. Ebenso zeigen die Blätter mit Stärke, Kugeln oder Retentionsmittel eine geringere Luftdurchlässigkeit als die Nullprobe auf. Die Abnahme der Luftdurchlässigkeit lässt sich ebenfalls mit der Menge an zurückgehaltenen Fein- und Schleimstoffen begründen, die bei gleichem Gewicht ein dichteres Blattgefüge bilden.

Die **Rauhigkeit nach Bendtsen** nimmt bei den Laborblättern mit Kugeln, Stärke bzw. Retentionsmittel ab. So liegen die Werte für die 80 und die 120 g/m<sup>2</sup> Blätter mit Zusätzen bei ca. 200 ml/min unter den Werten für Laborblätter ohne Zusätze.

Der **Abrieb nach Taber** zeigt, dass die Laborblätter einen deutlich höheren Abrieb aufweisen, als das auf der Papiermaschine hergestellte Papier. Die Werte für den Abrieb verbessern sich mit der Zugabe von Stärke oder Retentionsmittel. Die zurückgehaltenen Fein- und Schleimstoffe erzeugen eine glattere, festere Oberfläche, durch zusätzliche Faserkontaktpunkte und damit weniger Abrieb ganzer Fasern.

Die **Berstfestigkeit (Mullen)** nimmt durch die Zugabe von Kugeln ab. Durch die Zugabe von Stärke bzw. Stärke und Retentionsmittel lässt sich die Abnahme der Berstfestigkeit ausgleichen. Die Werte erreichen allerdings nicht die Berstfestigkeit des Maschinenpapiers.

Die Veränderung der **Bruchkraft** ist in Abbildung 49 dargestellt. Auch hier nimmt die Festigkeit durch die Zugabe von Kugeln ab und steigt bei Zugabe von Stärke und Retentionsmittel wieder an. Die Werte der Laborblätter liegen auch hier, aufgrund der

fehlenden Faserorientierung, unter denen des Maschinenpapiers. Die **Bruchdehnung** zeigt keine signifikante Abweichung zwischen den einzelnen Versuchen.

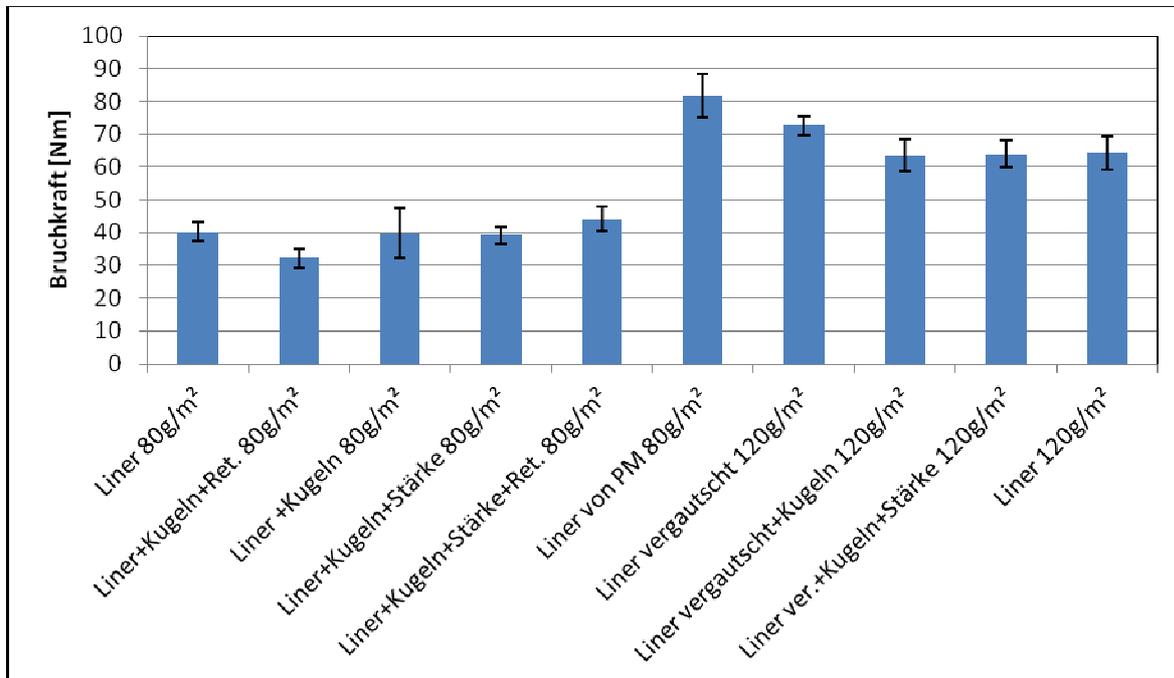


Abbildung 49: Veränderung der Bruchkraft bei den Laborblättern

Die Ergebnisse des **Streifenstauchwiderstandes** liegen unter den Werten des Maschinenpapiers. Durch die Zugabe von Stärke, Kugeln oder Retentionsmittel sind keine nennenswerten Unterschiede erkennbar. Die Ergebnisse des **Flachstauchwiderstandes** zeigen hingegen, dass durch die Zugabe von Kugeln und Retentionsmittel die Werte um ca. 5 N, im Vergleich zum Laborblatt ohne Zugabe mit 56 N, sinken. Bei einer Zugabe von Stärke und Kugeln bzw. Retentionsmittel steigen die Werte wieder auf das Ausgangsniveau bzw. darüber an.

Die Abnahme von Berstfestigkeit, Bruchkraft und CMT-Wert durch die Zugabe von Kugeln lässt sich durch die geringere Menge an Faserstoff im Blatt erklären. Dieser wird bei gleichbleibendem Blattgewicht durch die Kugeln ersetzt. Die Kugeln selber können die Festigkeitsverluste nur minimal ausgleichen. Durch die Zugabe von Stärke bzw. Stärke und Retentionsmittel lassen sich die Verluste verringern.

Die Versuche geben allerdings nur einen Hinweis auf die mögliche Festigkeitsentwicklung der Papiere beim Einsatz von Kapseln und Kugeln, da die Festigkeitsentwicklung im Einzelfall stark von der Einsatzmenge der Kapseln und Kugeln, der Retention und den chemischen Additiven abhängig ist.

Die antimikrobielle Wirksamkeit der Laborblätter, die in der zweiten Versuchsreihe getestet wurden, stellte sich abhängig von der eingesetzten Menge an Kugeln ein. Es zeigte sich erfreulicherweise, dass sowohl die vergautschten Blätter (Versuchs-

nummer 1A, 15A), als auch die Blätter mit Kugeln in der Masse (6A-8A, 12A-14A, 17A) eine antimikrobielle Wirkung zeigten. Der Hemmhof bildete sich in Abhängigkeit der Kugelmenge unterschiedlich groß aus.

Die eingesetzte Kugelmenge (lutro) lag bei den Versuchsnummern 1A und 15A bei ca.  $18 \text{ g/m}^2$  bzw.  $0,6 \text{ g/Laborblatt}$ . Die vergautschten Blätter zeigten sich als besonders antimikrobiell wirksam, allerdings bei einer sehr hohen Kugelmenge, die für ein wirksames Produkt vermutlich nicht nötig war.

Die eingesetzte Kugelmenge bei den Versuchsnummern 6A und 7A lag bei ca.  $1,3 \text{ g}$  pro Laborblatt ohne Zugabe von Retentionsmittel und bei ca.  $1,9 \text{ g}$  mit Retentionsmittel. Auch hier zeigte sich bereits eine leichte antimikrobielle Wirkung in Form eines kleinen Hemmhofs bei den mikrobiologischen Tests. Bei der Zugabe der doppelten Menge an Kugelsuspension mit Retentionsmittel lag die Kugelmenge pro Blatt bei ca.  $3,4 \text{ g}$ .

#### 4.2.3.2 *Rakelversuche*

Die für ein Verpackungspapier interessanten Ergebnisse werden im Folgenden mit Diagrammen dargestellt. Ebenfalls in Diagrammen dargestellt sind die Untersuchungen der Kugelanzahl, -verteilung und -haftung, da sie für die hier durchgeführten Arbeiten interessant waren. Alle anderen Ergebnisse werden angesprochen, für detaillierte Informationen sind alle Ergebnisse der Untersuchungen in Diagrammen im Anhang zu finden. Das **Flächengewicht** des Testliners ( $81,7 \text{ g/m}^2$ ) erhöht sich durch die Beschichtung je nach Bindemittelkonzentration um  $2$  bis  $10 \text{ g/m}^2$ . Für Bindemittel mit Kugeln erfolgte eine Erhöhung von  $4$  bis  $12 \text{ g/m}^2$ . Dieses Ergebnis lässt auf einen Kugelanteil von rund  $2 \text{ g/m}^2$  schließen. Dabei ist der Auftrag bei den größeren Bindemittelkonzentrationen höher als bei niedrigeren Konzentrationen, bedingt durch den höheren Feststoffanteil.

Die **Dicke** des Rohpapiers von rund  $123 \mu\text{m}$  erhöht sich durch den Auftrag um  $8$  bis  $13 \mu\text{m}$ .

Bei der Messung der **Luftdurchlässigkeit** ist in Abbildung 50 zu erkennen, dass die Rezepturen mit Kugeln eine höhere Luftdurchlässigkeit haben als die mit reinem Bindemittel. Allerdings sinkt die Luftdurchlässigkeit durch die Beschichtungen im Vergleich zum Testliner, hier als Referenz dargestellt. Auch ist gut zu erkennen, dass eine höhere Bindemittelkonzentration die Luftdurchlässigkeit sinken lässt.

Die Verringerung der Luftdurchlässigkeit wird durch das Eindringen und Verschließen der Poren durch die Bindemittel hervorgerufen. Die Kugeln scheinen diesen Vorgang zu behindern. Es ist zu vermuten, dass sie beim Rakeln kleine Riefen und Poren hinterlassen. Bei hohen Bindemittelkonzentrationen und höheren Viskositäten wird dieser Vorgang unterbunden, da die Kugeln fest im Bindemittel eingebunden sind.

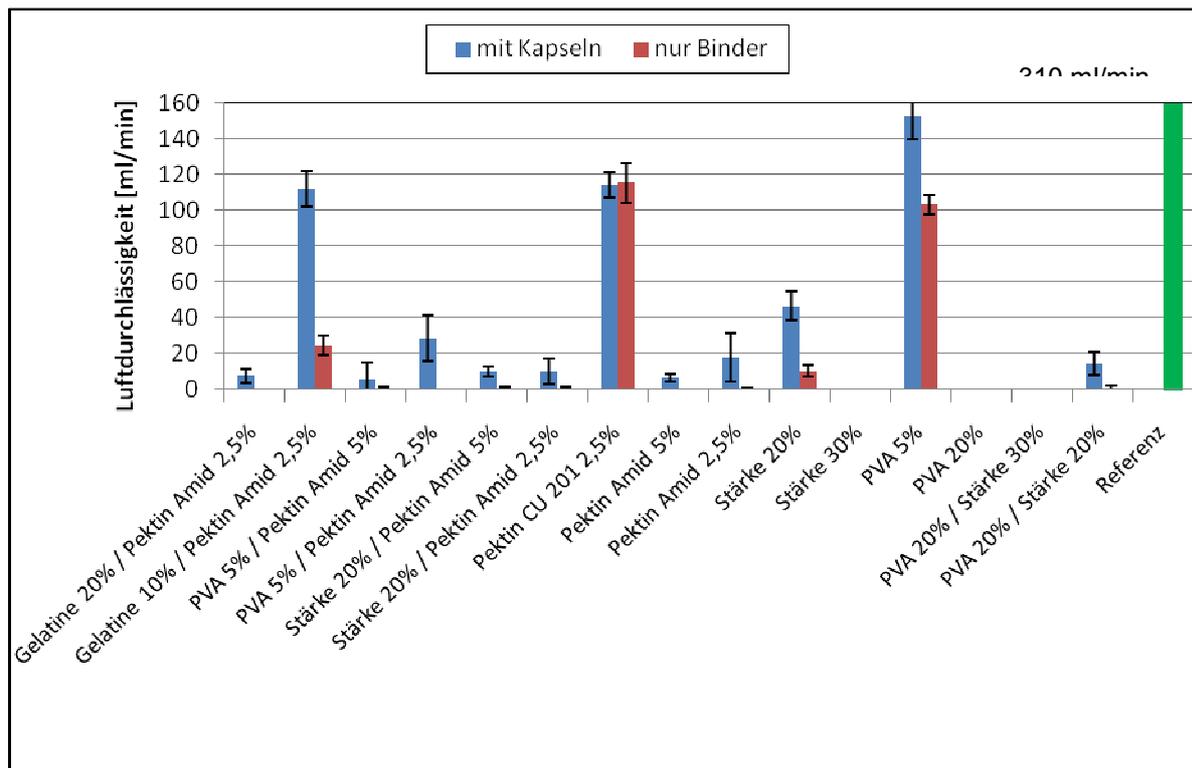


Abbildung 50: Veränderung der Luftdurchlässigkeit, Rakelversuche

Die **Rauhigkeit** verringert sich im Allgemeinen durch die Beschichtungen. Das Rohpapier weist eine Rauigkeit von 1500 ml/min auf. Es ist kein relevanter Unterschied zwischen den Beschichtungen mit Kugeln und den reinen Bindemitteln zu erkennen. Die Differenzen liegen im Bereich der zweifachen Standardabweichung der einzelnen Messungen. Hier ist zu vermuten, dass aufgrund der Kugelgröße, Kugeln und Bindemittel in einer Ebene liegen.

Der **Abrieb nach Taber** verringert sich durch die vorgenommenen Beschichtungen. So hat der reine Testliner einen Abrieb von ca. 0,0075 g/100U. Durch die Beschichtung mit Bindemittel sinkt er auf 0,002 bis 0,006 g/100U. Bei den Beschichtungen mit Kugeln ist zu sehen, dass der Abrieb sich je nach Bindemittelkonzentration unterschiedlich verhält (Abbildung 51). Es ist gut zu erkennen, dass eine höhere Bindemittelkonzentration, mit Ausnahme der Gelatine, dem Abrieb mehr Widerstand leistet.

30 %-ige Stärke und 20 %-iges PVA schneiden, wie auch in Kombination, gut ab. Sie sind in der Lage, den Abrieb geringer zu halten als beim Rohpapier. Daraus lässt sich schließen, dass die in dem Bindemittel eingebundenen Kugeln auf dem Papier verbleiben.

Bei den anderen Beschichtungen war zu beobachten, dass die Beschichtungen fast vollständig entfernt wurden. Dabei ist zu beachten, dass es sich beim Abrieb nach Taber um ein sehr aggressives Verfahren handelt. Die Schleifsteine, unter denen das Papier kreisförmig durchfährt, wirken wie ein Radiergummi.

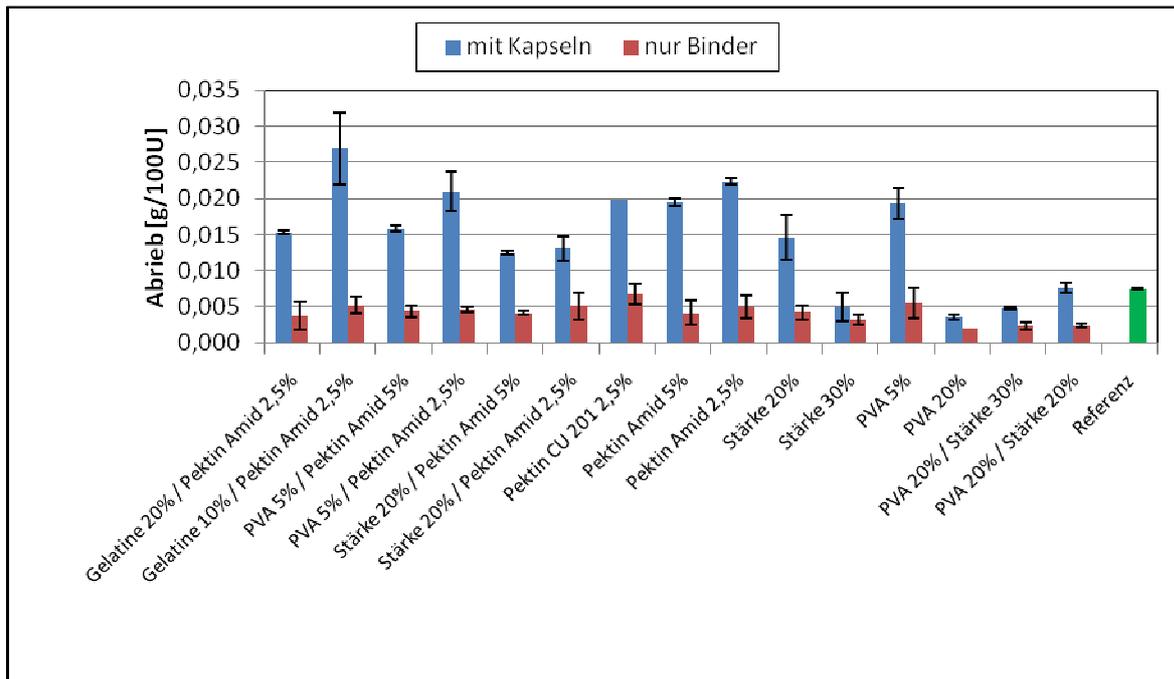


Abbildung 51: Veränderung des Abriebs bei den Rakelversuchen

Außer bei den o.g. Stärke- und PVA-Rezepturen, scheinen die Kugeln eine durchgehende Filmbildung zu stören, so dass sich der Abrieb dieser Papiere verschlechtert.

Die Werte der **Berstfestigkeit** zeigen keine Unterschiede zwischen den Bindemitteln mit und ohne Kugeln. Im Allgemeinen liegen die Mittelwerte der Papiere mit Bindemittel etwas höher, als der des Ausgangspapiers mit 177 kPa. Doch diese Abweichung liegt innerhalb der zweifachen Standardabweichung der einzelnen Messungen. Eine Ausnahme stellt hier allerdings PVA dar. In einer Konzentration von 5 % erzielt PVA eine Verbesserung von rund 65 kPa. Für PVA mit 20 % ist eine Verbesserung von ca. 50 kPa zu erkennen.

Der nur leichte Anstieg der Berstfestigkeit kann möglicherweise daran liegen, dass die Bindemittel nur oberflächlich aufgetragen werden und nicht wie beim Leimpressenauftrag ins Papier gedrückt werden. Bei diesem Verfahren hätten die Bindemittel, gerade Stärke, die Faser-Faser Bindungen der ersten Schichten stärker unterstützen können. Bei PVA kann die deutliche Verbesserung mit einer durchgängigen Filmbildung des Kunststoffes auf der Oberfläche erklärt werden. Dieser stellt eine zweite Schicht dar, welche gegen den Druck der Membrane Widerstand leisten kann.

Bei den Ergebnissen der **Bruchkraft** ist in Abbildung 52 gut zu erkennen, dass die Bindemittel mit und ohne Kugeln keinen nennenswerten Einfluss auf die Bruchkraft nehmen. Die Ergebnisse liegen im Bereich der Streuung.

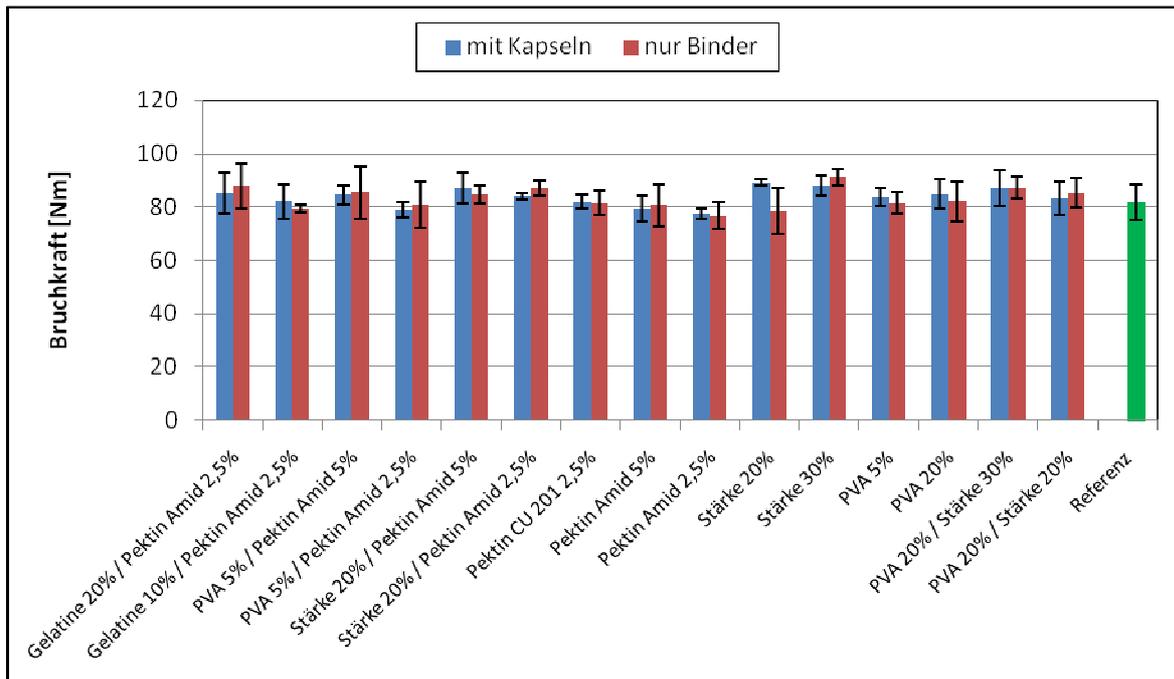


Abbildung 52: Veränderung der Bruchkraft bei den Rakelversuchen

Auch hier ist zu vermuten, dass der Oberflächenauftrag nicht ausreichend ins Papier gedrungen ist, um eine Erhöhung der Bruchkraft zu bewirken.

Bei der **Bruchdehnung** lässt sich für alle Rezepturen ein Anstieg im Bereich von 0,3 bis 0,5 % beobachten. Das Rohpapier weist eine Bruchdehnung von 1,7 % auf.

Dass die Bruchdehnung ansteigt, ist mit der zusätzlichen Befeuchtung und Trocknung des Papiers erklärbar. Nach dem Rakeln wurden die Papiermuster an der Luft, ohne äußere Einwirkungen wie zum Beispiel dem Zug in einer Papiermaschine, getrocknet. So konnten sich eingefrorene Spannungen lösen und das Papier wurde wieder dehnbarer. Dies war gut an der Welligkeit, die sich beim trocknen einstellte, zu erkennen.

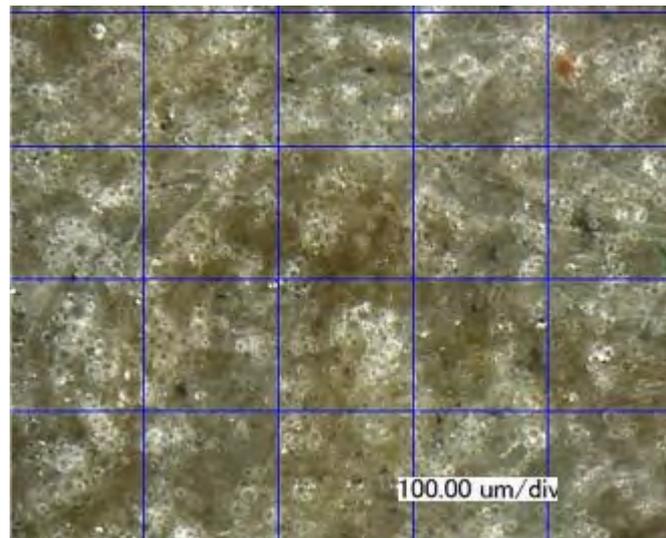
Die Ergebnisse der Messungen des **Streifenstauchwiderstandes** (SCT-Wert) zeigen keine Veränderungen. Die Abweichungen der Messwerte befinden sich alle im Intervall der zweifachen Standardabweichung. Der SCT Wert des Rohpapiers liegt bei 2,7 kN/m.

Da der SCT-Wert hauptsächlich von der Faserlänge abhängt, haben die Applikationen auf diesen Wert keinen Einfluss.

Die Untersuchung des **CMT Wertes** zeigt, dass die Beschichtungen im Durchschnitt einen Anstieg von 10 bis 20 N herbeiführen. Herausragend ist der Versuch mit 30 %-iger Stärke mit einem Anstieg um 30 N zum Rohpapier mit ca. 100 N. Ein Einfluss der Kugeln ist nicht zu erkennen. Hier liegen die Messwerte innerhalb der zweifachen Standardabweichung der einzelnen Messungen.

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der **qualitativen Untersuchungen** vorgestellt, die mittels Mikroskopaufnahmen gewonnen wurden. Die Bewertung wurde anhand des vorgestellten Bewertungsschlüssels durchgeführt.

Die **Anzahl** der vorhandenen Kugeln im Bindemittel war für alle Rezepturen sehr gut. Es ergab sich eine flächige Abdeckung des Papiers, wie beispielhaft in Abbildung 53 zu erkennen ist.



*Abbildung 53: sehr gute Abdeckung und gute Verteilung bei den Rakelversuchen*

Die **Verteilung** der Kugeln auf dem Papier und im Bindemittel ergab für fast alle Versuche gute Ergebnisse. Es waren stellenweise kleine Kugelagglomerate zu erkennen, die aber nicht störend auffielen. Die Ergebnisse zur Verteilung und Anzahl der Kugeln mit den verschiedenen Bindemitteln sind in Abbildung 54 dargestellt.

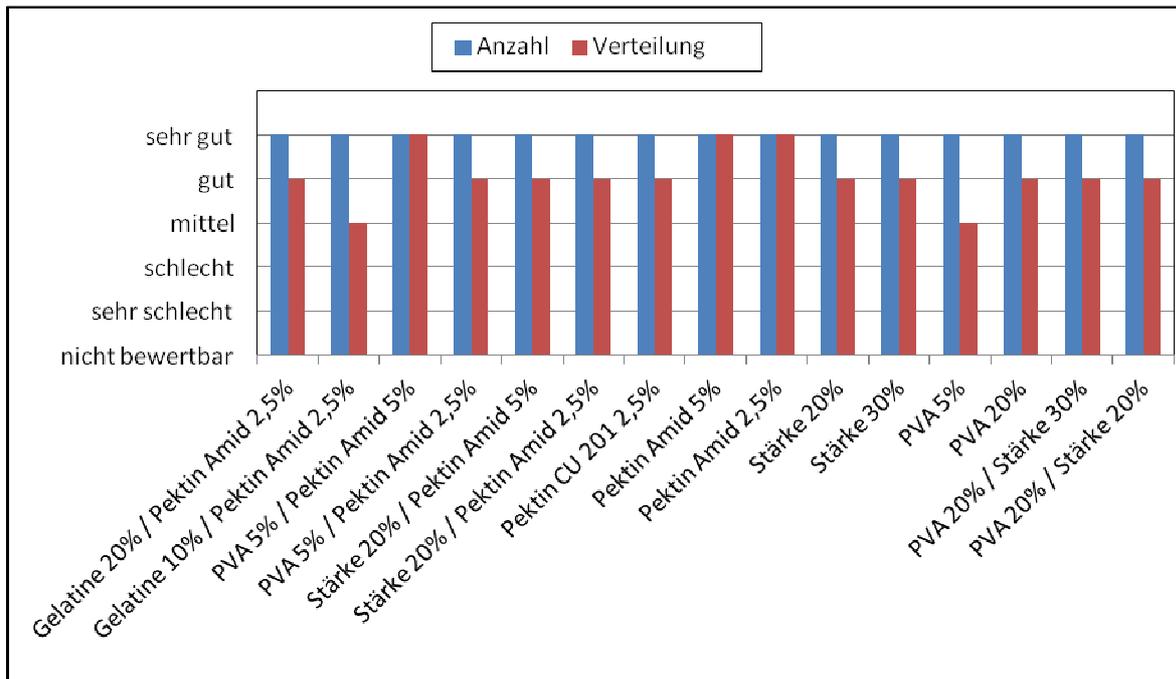


Abbildung 54: Anzahl und Verteilung der Kugeln bei den Rakelversuchen

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Tesa Tests dargestellt (Abbildung 55). Bei diesem Test schneiden die Pektine und Gemische mit Pektinen geringer Konzentration, z.B. 10 %-ige Gelatine mit 2,5 %-igem Pektin Amid, schlechter ab, als die anderen Bindemittel.

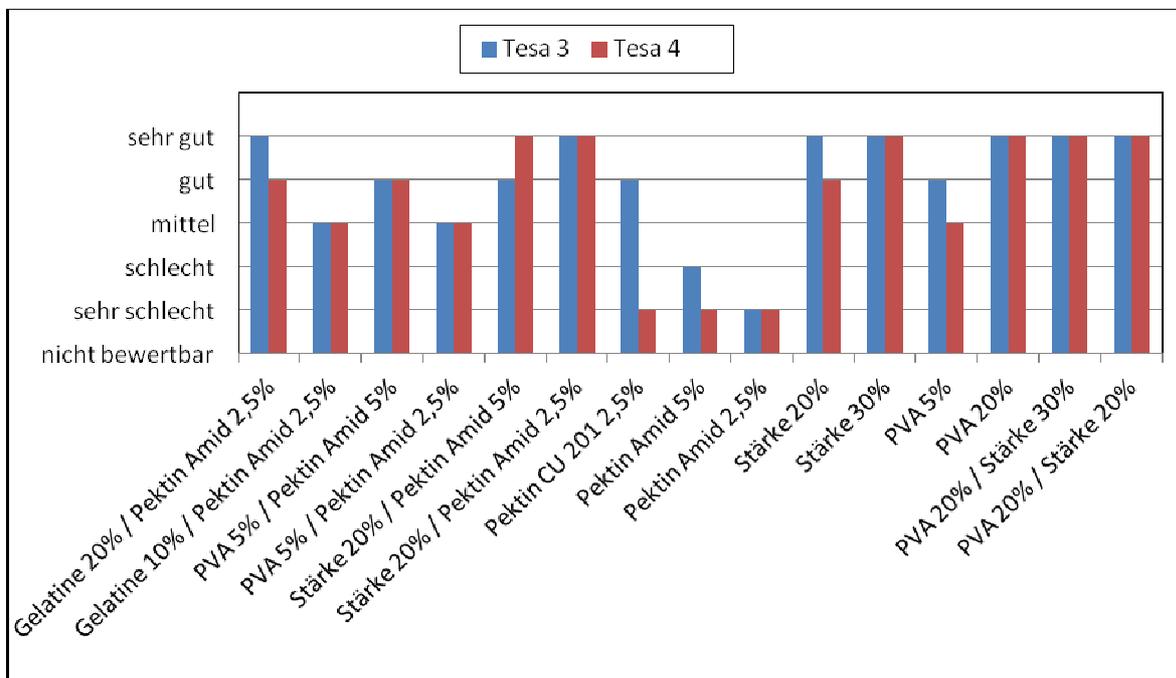


Abbildung 55: Haftung der Kugeln, Tesa Test bei den Rakelversuchen

Sehr gute Ergebnisse findet man bei PVA und Stärke, vor allem die hochkonzentrierten Rezepturen zeigen allein und im Gemisch sehr gute Haftfestigkeiten gegen rupfende Beanspruchungen.

Auch beim **Schleiftest** mit dem Klötzchen schneiden diese beiden Bindemittel sehr gut ab. Generell halten alle Rezepturen bis auf die Pektine die Kugeln gut auf dem Papier fest (Abbildung 56).

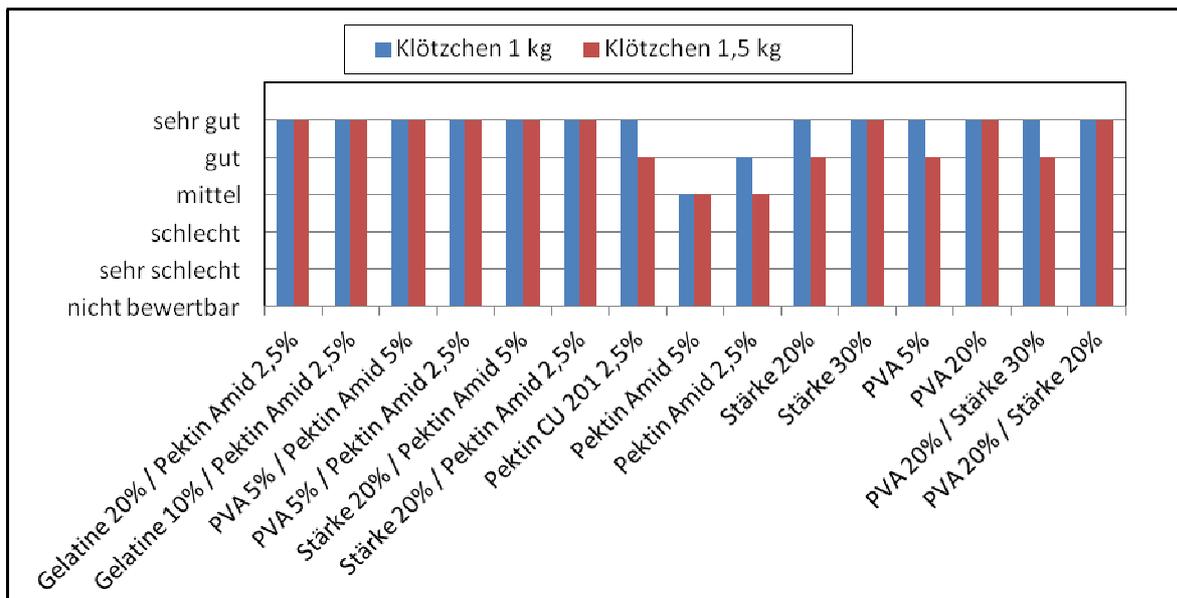


Abbildung 56: Haftung der Kugeln, Klötzchentest bei den Rakelversuchen

Die Viskosität der Bindemittel ist in Tabelle 12 im Zusammenhang mit den beobachteten Rakelverhalten dargestellt. Gemessen wurde mit einem Brookfield DV-II + Digital Viskosimeter.

Das Rakelverhalten war bei Viskositäten ab ca. 30 mPa sehr gut, da sich die Bindemittel besser vor dem Rakel verteilen ließen und nicht zu den Seiten verliefen.

Bei den Rakelversuchen mit wirkstoffhaltigen Kugeln (Tabelle 13) zeigte sich, dass trotz gleicher Vorgehensweise abweichende Binder Auftragsmengen auf den verschiedenen Papieren zu finden waren. Dies kann durch die unterschiedliche Vorbehandlung und Art der Papiere (Wasseraufnahme/Saugfähigkeit) sowie durch eine unterschiedliche Dicke der Papiere (Auftragsmenge im Rakelspalt bei festgelegten Einstellungen) begründet werden. Die geringere Menge an aufgetragenen Kugeln beim Karton begründet sich vermutlich in der deutlich höheren Dicke und den dadurch bedingten kleineren Spalt zwischen Rakel und Kartonoberfläche.

*Tabelle 12: Viskositätsmessung der Bindemittel bei den Rakelversuchen*

Nr.	Viskosität ohne Kugeln [mPa]	Spindel	Motorbelastung [%]	Drehzahl [1/min]	Temp [°C]	Rakelverhalten
1,1	nicht messbar				20	gut bei 40°C
1,3	4,9	2	50,1	100	20	gut
2,1	31,4	2	87,2	100	20	gut
2,3	6,97	2	18,6	100	20	gut
3,1	32,1	3	34,3	100	20	sehr gut
3,3	13,6	2	36,4	100	20	gut
4,1	25,5	2	68,3	100	20	gut
5,1	38,2	4	20,5	100	20	sehr gut
5,2	19,4	2	53,3	100	20	gut
6,1	9,11	2	24,8	100	20	gut
6,2	140	4	75,5	100	20	sehr gut
7,1	1,87	1	19,5	100	20	gut
7,2	140,6	4	76,6	100	20	sehr gut
9,1	110	4	58,6	100	20	sehr gut
9,2	50,3	3	52,3	100	20	sehr gut

Der Auftrag mit dem Laborrakelgerät ermöglichte eine gute Übertragung und Verteilung der Mikrokapseln und Kugeln. Für dieses Verfahren konnten Bindemittel gefunden werden, die eine ausreichend gute Haftung erzielten und keine negativen Einflüsse auf die Festigkeiten ausübten. Auch gab es keine Unverträglichkeiten zwischen Bindemitteln und Kapseln bzw. Kugeln.

Mit der Mischung aus einer Standard-Streichfarbe (Fa. CTP GmbH, Schwabmünchen) und Kapseln ließen sich gute Muster herstellen, ein zweischichtiger Auftrag mit Streichfarbe als Bindemittel entsprach allerdings nicht den geforderten Kriterien. Auch mit verschiedenen Oberflächenleimungsmitteln (Stärke ausgenommen) sowie Wachsen ließen sich keine den Kriterien genügenden Beschichtungen herstellen. Hier mangelte es vor allem an einer ausreichenden Haftung der Kapseln auf der Papieroberfläche.

Die Festigkeitseigenschaften des Rohpapiers wurden durch die Applikation sogar leicht verbessert. Der Auftrag der Mikrokapseln und Kugeln im industriellen Blade- und Rollrakelverfahren sollte prinzipiell möglich sein.

Tabelle 13: Rakelversuche mit wirkstoffhaltigen Kugeln - Auftragsmengen

Versuchsnr.	Papiersorte	Auftragsmenge [g/m <sup>2</sup> ]	
<b>Papiere ohne Auftrag</b>			
1	Kopierpapier, weiß	-	
2	Liner, recycling		
3	Karton, einseitig gestr., 300 g		
4	Backpapier, braun		
5	Zeitungsdruckpapier, unbedr.		
<b>Papiere mit PVA BF 05, 20 %-ig</b>		<b>Auftragsmenge Binder [g/m<sup>2</sup>]</b>	
1.1	Kopierpapier, weiß	17,8	-
2.1	Liner, recycling	13,0	-
3.1	Karton, einseitig gestr., 300 g	9,3	-
4.1	Backpapier, braun	9,3	-
5.1	Zeitungsdruckpapier, unbedr.	8,3	-
<b>Papiere mit PVA und Kugeln</b>		<b>Auftragsmenge insg. [g/m<sup>2</sup>]</b>	<b>Auftragsmenge Kugeln trocken [g/m<sup>2</sup>]</b>
1.2	Kopierpapier, weiß	15,9	-
2.2	Liner, recycling	20,3	7,3
3.2	Karton, einseitig gestr., 300 g	12,3	3,0
4.2	Backpapier, braun	14,5	5,2
5.2	Zeitungsdruckpapier, unbedr.	17,2	8,9

#### 4.2.3.3 Sprühversuche

Bei den Sprühversuchen lag der Fokus auf den Untersuchungen zur Kapselanzahl, Verteilung und Haftung. Weiter werden in diesem Kapitel die für ein Verpackungspapier als interessant eingestuft Ergebnisse der physikalischen Messungen mit Diagrammen dargestellt.

Das **Flächengewicht** der Proben des zweischichtigen Sprühauftrags nimmt um ca. 8 g/m<sup>2</sup> (2 ml/10 s) und ca. 12 g/m<sup>2</sup> (4 ml/10 s) zu. Für die Beschichtung mit reinem Bindemittel liegen die Werte bei ca. 4 g/m<sup>2</sup> (2 ml/10 s) und ca. 8 g/m<sup>2</sup> (4 ml/10 s). Es sind Schwankungen im Auftrag von +/- 1 g/m<sup>2</sup> zu erkennen.

Aus den o.g. Ergebnissen lässt sich ein Kapselauftrag von rund 4 g/m<sup>2</sup> bestimmen. Dieses Ergebnis, das aus den Differenzen der Aufträge gebildet wurde, wurde über die Durchflussmenge des Kapselslurrys nachgeprüft und konnte bestätigt werden (siehe Anhang).

Für den Auftrag des Kapsel-Bindemittel-Gemisches ist eine Zunahme im Bereich von 5 bis 7 g/m<sup>2</sup> zu verzeichnen. Das Flächengewicht des Rohpapiers betrug 81,7 g/m<sup>2</sup>.

Die Zunahme der **Dicke** bewegt sich für die zweischichtige Beschichtung zwischen 7 und 10 µm. Die reinen Bindemittel erzielen eine Zunahme von 3 bis 5 µm. Für die Gemische liegen die Werte im Bereich von 5 bis 10 µm, bei einer Dicke des eingesetzten Testliners von 123 µm.

Die Veränderung der **Luftdurchlässigkeit** der zweischichtigen Sprühaufträge ist in Abbildung 57 dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass die größeren Auftragsmengen von 4 ml/10 s die Luftdurchlässigkeit mehr verringern als die geringeren Auftragsmengen. Gleiches gilt für höhere Bindemittelkonzentrationen.

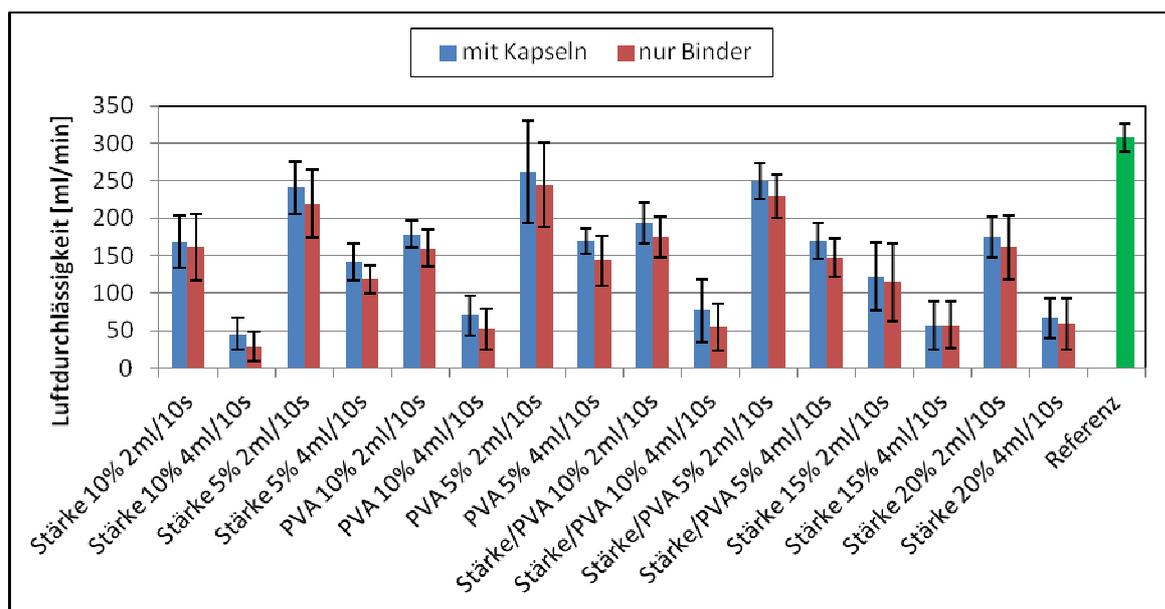


Abbildung 57: Veränderung der Luftdurchlässigkeit bei den zweischichtigen Sprühversuchen

Für die Sprühversuche mit den Gemischen gilt ebenfalls, dass höhere Bindemittelkonzentrationen die Luftdurchlässigkeit stärker verringern. Ein Vergleich zwischen verschiedenen Auftragsmengen kann hier leider nicht gemacht werden, da nur ein Auftrag von 4 ml/10 s durchführbar war. Weiter ist zu beobachten, dass die Aufträge mit Kapseln im Allgemeinen eine etwas höhere Luftdurchlässigkeit aufzeigen als die Aufträge ohne Kapseln.

Die Verringerung der Luftdurchlässigkeit ist auf den Verschluss der Poren durch die verschiedenen Bindemittel zurück zu führen. Dass die Luftdurchlässigkeit beim Kapsel-Bindemittel-Gemisch Auftrag höher ist als ohne, liegt wahrscheinlich daran, dass die Kapseln die sonst gleichmäßige Bindemittelschicht unterbrechen. An diesen Stellen kann mehr Luft durchdringen. Für die zweischichtigen Aufträge ist ebenfalls ein leichter Anstieg der Luftdurchlässigkeit zu erkennen, welcher wahrscheinlich auch durch ein Unterbrechen der Bindemittelschicht durch die Kapseln erklärt werden kann.

Die **Rauhigkeit** verhält sich ähnlich wie die Luftdurchlässigkeit. Die Rauhigkeit der beschichteten Muster ist insgesamt geringer als die des Rohpapieres, variiert aber leicht mit den verschiedenen Bindemittelrezepturen. Weiter ist festzustellen, dass die Rauhigkeit mit Kapseln etwas höher ist als ohne Kapseln und dass die Rauhigkeit der zweischichtigen Aufträge geringer ist als die Rauhigkeit der Gemische. Dies liegt vermutlich an der Güte des Sprühauftrags, der als zweischichtiger Auftrag eine gleichmäßigere Kapselverteilung zulässt, als der Auftrag mit dem Gemisch, wo stellenweise mehrlagige Bereiche zu finden waren und die so ausgebildete Topographie rauer war.

Der **Abrieb nach Taber** für 100 Umdrehungen wird in diesem Kapitel nicht weiter betrachtet, da bei dieser Umdrehungsanzahl nach optischer Beurteilung, fast der gesamte Kapselauftrag entfernt wurde. Aus diesem Grund wurden im Anschluss Taber-Messungen mit 10 Umdrehungen durchgeführt. Bei diesen Messungen wurden nicht alle Kapseln entfernt. Aufgrund des sehr geringen Gewichtsverlustes, im Bereich von 0,0001 bis 0,0009 g, zeigten diese Messungen eine sehr große Streuung wie in Abbildung 58 zu sehen ist.

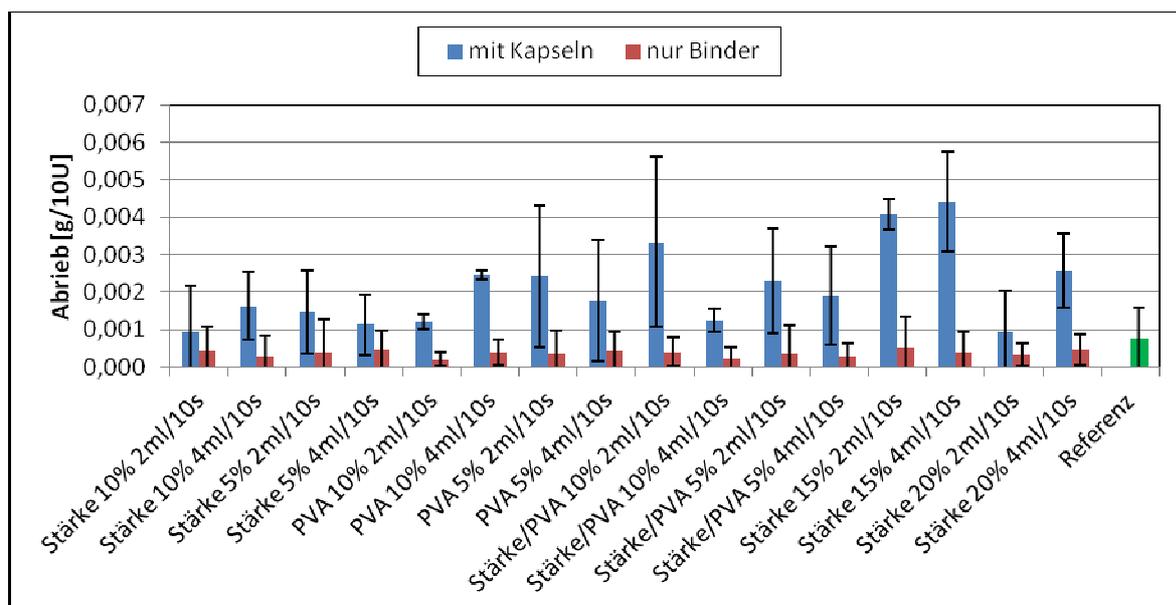


Abbildung 58: Veränderung des Abriebs bei den zweischichtigen Sprühversuchen

Es ist gut zu erkennen, dass der Abrieb für Bindemittel mit Kapseln deutlich größer ist als für Bindemittel allein. Dies gilt auch für die Kapsel-Bindemittel-Gemische.

Die Untersuchung der **Berstfestigkeit** ergab, bezogen auf die Mittelwerte der Messungen, eine leichte Verbesserung der Festigkeitswerte. Es ist aber zu erwähnen, dass sich die Ergebnisse innerhalb der zweifachen Standardabweichung der einzelnen Messungen befinden. Sie liegen im Bereich von 180 bis 210 kPa.

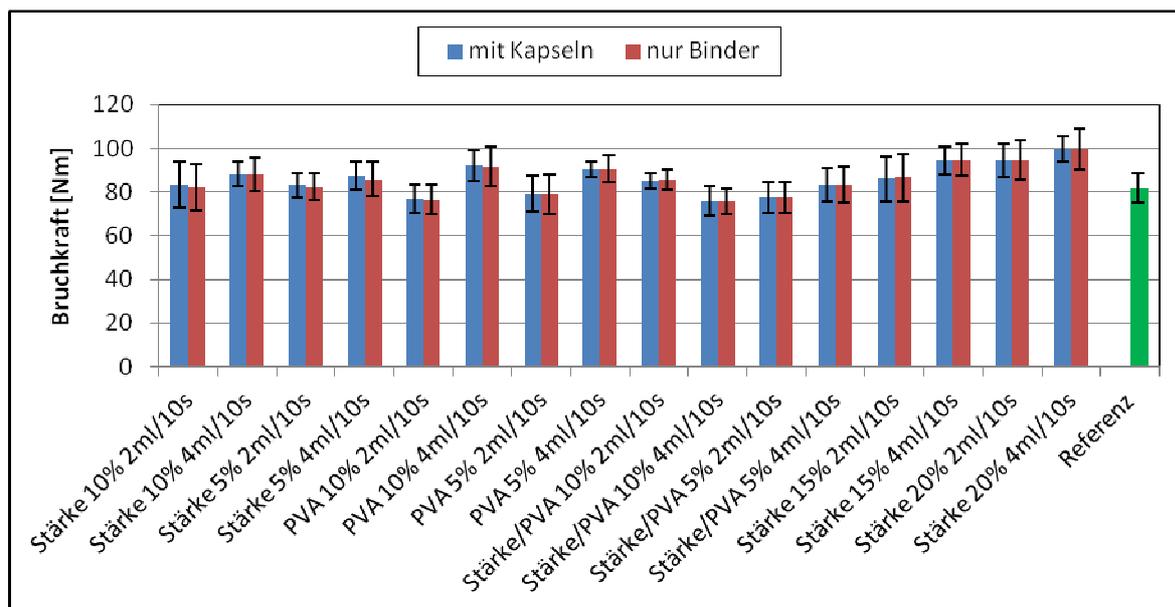


Abbildung 59: Veränderung der Bruchkraft bei den zweischichtigen Sprühversuchen

Bei der **Bruchkraft** bewirkt eine größere Auftragsmenge eine leichte Steigerung der Werte (Abbildung 59). Für die Kapsel-Bindemittel-Gemische ist diese Veränderung nicht zu erkennen.

Für die sehr geringe Steigerung der Berstfestigkeit und der Bruchkraft sind die gleichen, wie bereits beim Rakeln genannten Gründe, denkbar. Bei der Bruchkraft stellt der Versuch mit 20 %-iger Stärke allerdings eine Ausnahme dar. Dieser Versuch erzielte eine Steigerung um 20 N, was wahrscheinlich auf die hohe Konzentration der Stärke und den gleichmäßigen Auftrag zurückzuführen ist. Hier konnten vermutlich ausreichend viele zusätzliche Bindungen an der Papieroberfläche hergestellt werden, um die Bruchkraft zu erhöhen.

Die **Bruchdehnung** steigt um rund 0,2 bis 0,5 % an. Dabei schneiden die Aufträge mit größerem Bindemittelvolumen besser ab, als die Aufträge mit kleinerem Bindemittelvolumen. Ein Unterschied zwischen den Aufträgen mit Kapseln und ohne Kapseln sowie bei den Aufträgen mit Kapsel-Bindemittel-Gemisch ist nicht zu erkennen. Das Rohpapier zeigte eine Dehnung von 1,6 %.

Die **SCT Werte**, die hauptsächlich von der Faserlänge abhängen, zeigen keine erkennbaren Veränderungen, sie liegen für alle Untersuchungen im Bereich von 2,6 bis

2,9 kN/m. Dieser Bereich wird durch die zweifache Standardabweichung eingeschlossen.

Beim **CMT Wert** ist zu erkennen, dass dieser durch die Beschichtungen um rund 5 bis 10 N ansteigt. Auffällig ist die Beschichtung mit Stärke, die eine Verbesserung um 20 N erzielt. Einen Unterschied zwischen Beschichtungen mit Kapseln und ohne sowie für die Beschichtung mit Kapsel-Bindemittel-Gemisch ist nicht erkennbar.

In Abbildung 60 ist die **Kapselanzahl und -verteilung** der zweischichtigen Sprühversuche zu sehen. Bei diesem Verfahren ist für fast alle Bindemittel eine sehr gute Verteilung zu erkennen. Die Kapselanzahl ist durch den Auftrag in einer zweiten Schicht separat einstellbar gewesen und daher durchgehend sehr gut.

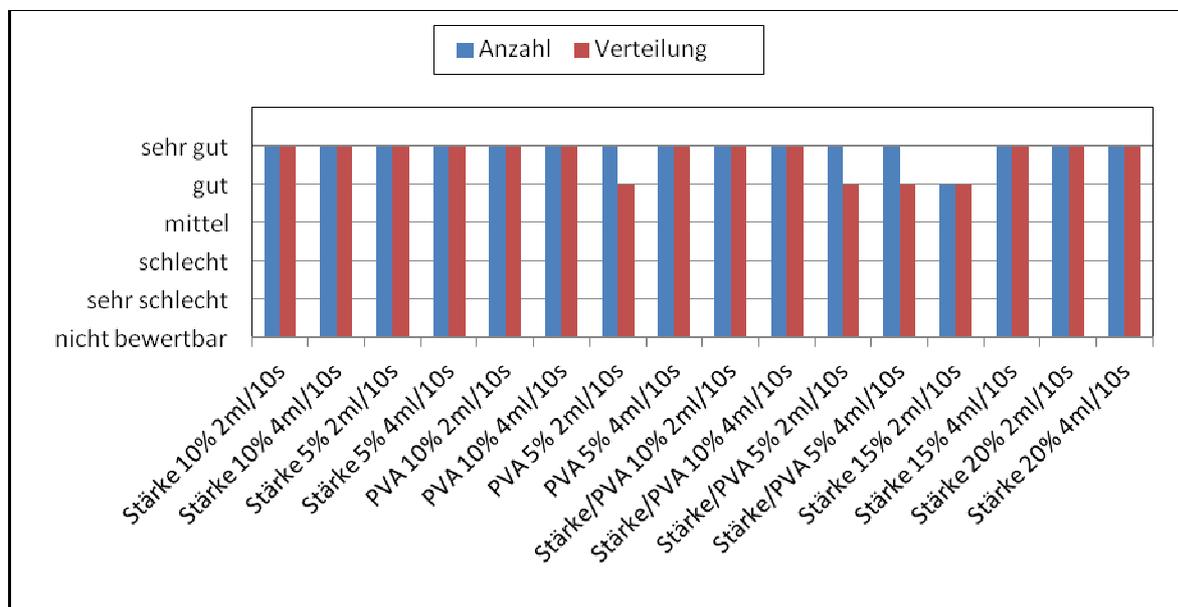


Abbildung 60: Kapselanzahl und Verteilung bei den zweischichtigen Sprühversuchen

Die **Anzahl** der Kapseln in den Aufträgen mit Kapsel-Bindemittel-Gemisch zeigen nur eine mittlere Verteilung. Für PVA 5 % wird die Kapselanzahl sogar mit "sehr schlecht" bewertet. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 61 auf der rechten Seite eine sehr gute Anzahl und auf der linken Seite die Anzahl des PVA 5 % Kapsel-Bindemittel-Gemisches zu sehen.

Die sehr gute Anzahl und sehr gute Verteilung der Kapseln bei den zweischichtigen Sprühversuchen ist durch die Wahl der Auftragsmenge und der eingestellten Zerstäubungsluft bedingt. Die schlechtere Verteilung der Kapseln bei den Kapsel-Bindemittel-Gemischen ist auf eine Agglomeration der Kapseln zurückzuführen, welche während der Verweilzeit in den Leitungen der Sprühanlage stattfinden konnte. Die sehr schlechte Anzahl an Kapseln beim PVA 5 % ist auf die Entmischung des PVA's im Druckbehälter zurückzuführen.

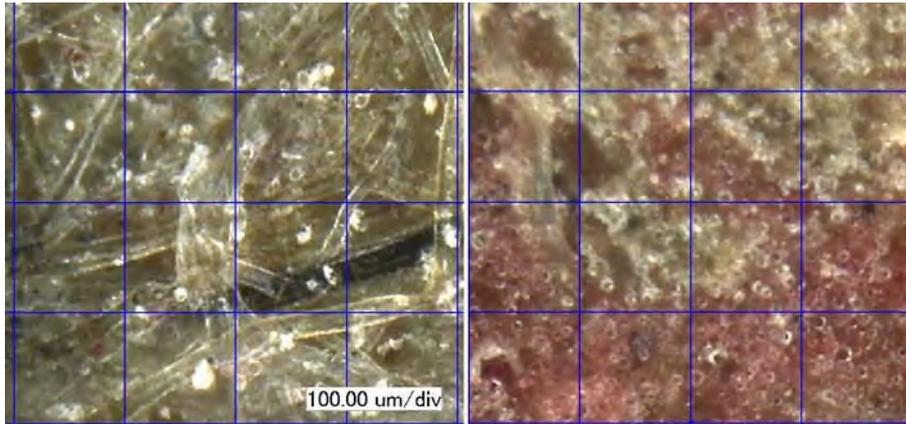


Abbildung 61: Vergleich sehr wenige (links) und sehr viele Kapseln (rechts)

Bei den **Haftungsuntersuchungen** der zweischichtigen Versuche mit dem Tesa Test ergaben sich mittlere bis gute Werte. Sehr gut schneidet Stärke mit 20 % Konzentration ab wie in Abbildung 62 zu sehen ist.

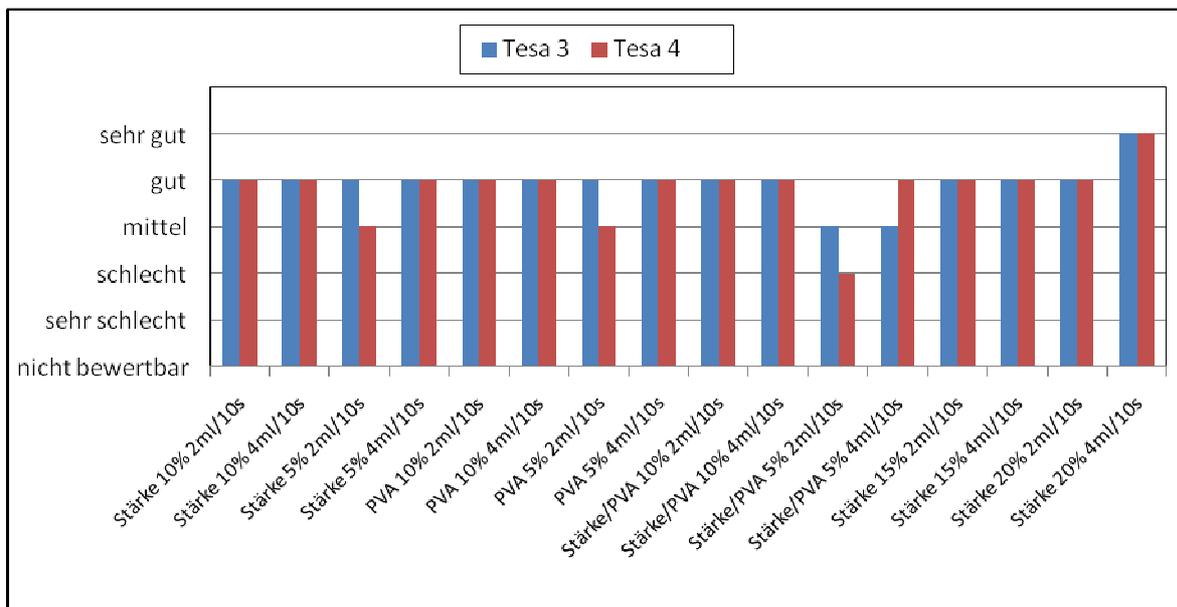


Abbildung 62: Haftung der Kapseln Tesa Test bei den zweischichtigen Sprühversuchen

Für die Kapsel-Bindemittel-Gemische ergaben sich ebenfalls mittlere und gute Werte für die Haftung mit dem Tesa Test. Die Ergebnisse der Haftung sind mit der Auswahl der Bindemittel und ihrer Konzentrationen zu begründen. So steigt die Haftung mit steigender Bindemittelkonzentration an, da diese mehr Feststoff enthalten, wodurch eine bessere Verklebung erzielt wird.

Die Ergebnisse des **Haftungstest mit dem Klötzchen** fielen für die zweischichtigen Aufträge und die Gemische gut bis sehr gut aus. Die Ergebnisse der zweischichtigen Aufträge sind in Abbildung 63 zu sehen.

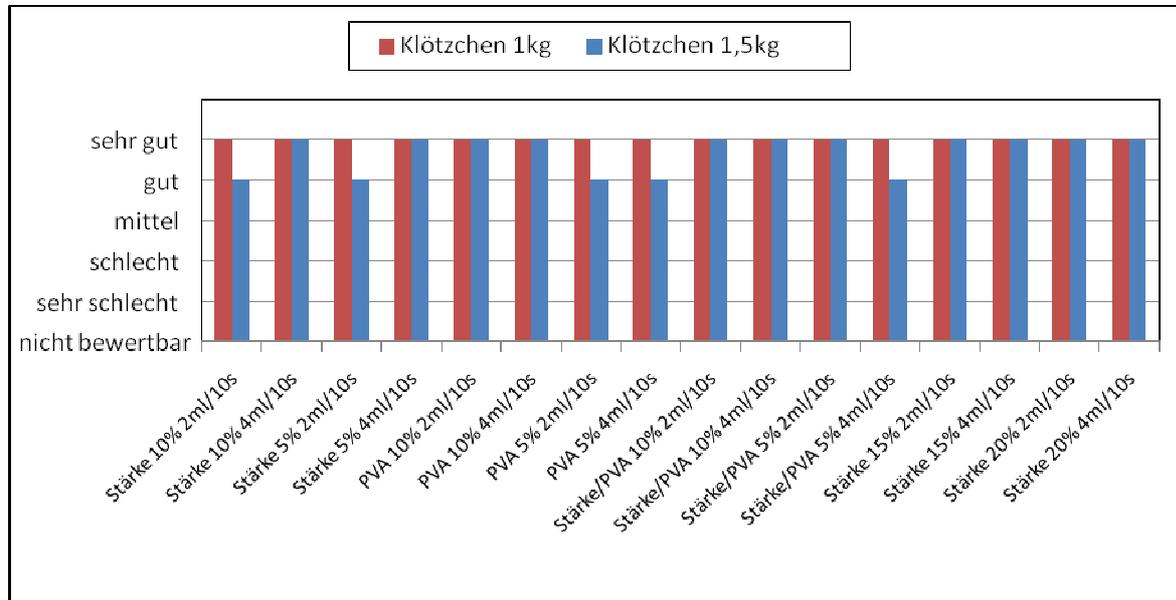


Abbildung 63: Haftung der Kapseln Klötzchen Test bei den zweischichtigen Sprühversuchen

Abschließend sollen noch die Ergebnisse der Viskositätsmessungen dargestellt werden. Die Viskositäten der Bindemittel sind in Tabelle 14 zusammen mit dem jeweils beobachteten Sprühverhalten dargestellt. Die Viskositäten wurden mit einem Brookfield DV-II + Digital Viskosimeter gemessen.

Zwischen den Viskositäten und dem Sprühverhalten ließ sich kein Zusammenhang erkennen. Wichtig war, dass die zu sprühenden Bindemittel noch fließfähig genug waren, um aus der Düse austreten zu können.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Eignung einer Sprühanlage für den Auftrag von Mikrokapseln fielen sehr gut aus. Bei diesem Verfahren war, gerade für die zweischichtigen Aufträge, die Einstellung einer ausreichenden Mikrokapselanzahl sehr gut umsetzbar. Durch die Verwendung eines zweiten Düsenpaares für den Kapselauftrag war die separate Einstellung der Dosiermenge ohne weiteres möglich. Eine gleichmäßige Verteilung der Mikrokapseln sowie ein gute Haftung war ebenfalls gegeben. Negative Auswirkungen auf die Papierfestigkeiten konnten, wie bei den Rakelversuchen, nicht festgestellt werden.

Tabelle 14: Viskositätsmessung der Bindemittel, Sprühversuche

Nr.	Viskosität [mPa]	Spindel	Motorbelastung [%]	Drehzahl [1/min]	Temp [°C]	Sprühverhalten	Bemerkung
1s	2,74	1	58,5	200	20	sehr gut	
1s2	2,74	1	58,5	200	20	sehr gut	
2s	1,82	1	38,7	200	20	gut	
2s2	1,82	1	38,7	200	20	gut	
3s	9,99	1	86	90	20	befriedigend	
3s2	9,99	1	86	90	20	befriedigend	
4s	2,57	1	54,8	200	20	ausreichend	
4s2	2,57	1	54,8	200	20	ausreichend	
5s	4,76	1	91,4	180	20	befriedigend	
5s2	4,76	1	91,4	180	20	befriedigend	
6s	2,19	1	46,6	200	20	ausreichend	
6s2	2,19	1	46,6	200	20	ausreichend	
7s	7,16	1	91,4	120	20	gut	noch kalt sprühbar
7s2	7,16	1	91,4	120	20	gut	noch kalt sprühbar
8s	10,2	2	89	20	50	sehr gut	nur warm sprühbar
8s2	10,2	2	89	20	50	sehr gut	nur warm sprühbar
1,1s	22,8	1	96,1	40	20	befriedigend	
2,1s	2,82	1	60,2	200	20	befriedigend	
3,1s	11,2	1	96,1	80	20	ausreichend	
4,1s	2,65	1	56,6	200	20	ausreichend	
5,1s	9,19	1	98	100	20	mangelhaft	
6,1s	2,63	1	56,2	200	20	mangelhaft	
1so	2,74	1	58,5	200	20	sehr gut	
1s2o	2,74	1	58,5	200	20	sehr gut	
2so	1,82	1	38,7	200	20	gut	
2s2o	1,82	1	38,7	200	20	gut	
3so	9,99	1	86	90	20	befriedigend	
3s2o	9,99	1	86	90	20	befriedigend	
4so	2,57	1	54,8	200	20	ausreichend	
4s2o	2,57	1	54,8	200	20	ausreichend	
5so	4,76	1	91,4	180	20	befriedigend	
5s2o	4,76	1	91,4	180	20	befriedigend	
6so	2,19	1	46,6	200	20	ausreichend	
6s2o	2,19	1	46,6	200	20	ausreichend	
7so	7,16	1	91,4	120	20	gut	noch kalt sprühbar
7s2o	7,16	1	91,4	120	20	gut	noch kalt sprühbar
8so	10,2	2	89	20	50	sehr gut	nur warm sprühbar
8s2o	10,2	2	89	20	50	sehr gut	nur warm sprühbar

#### 4.2.3.4 Druckversuche

Die Anzahl der beim **Tiefdruck** übertragenen Kapseln ist nach dem Bewertungsschlüssel als konstant "gut" zu bewerten, auch die Verteilung in der Druckfarbe ist als "gut" einzustufen (Abbildung 64). Die Ergebnisse des Tesa Tests (größte Haftkraft) werden nicht dargestellt, da sie durchweg "sehr gut" ausgefallen sind.

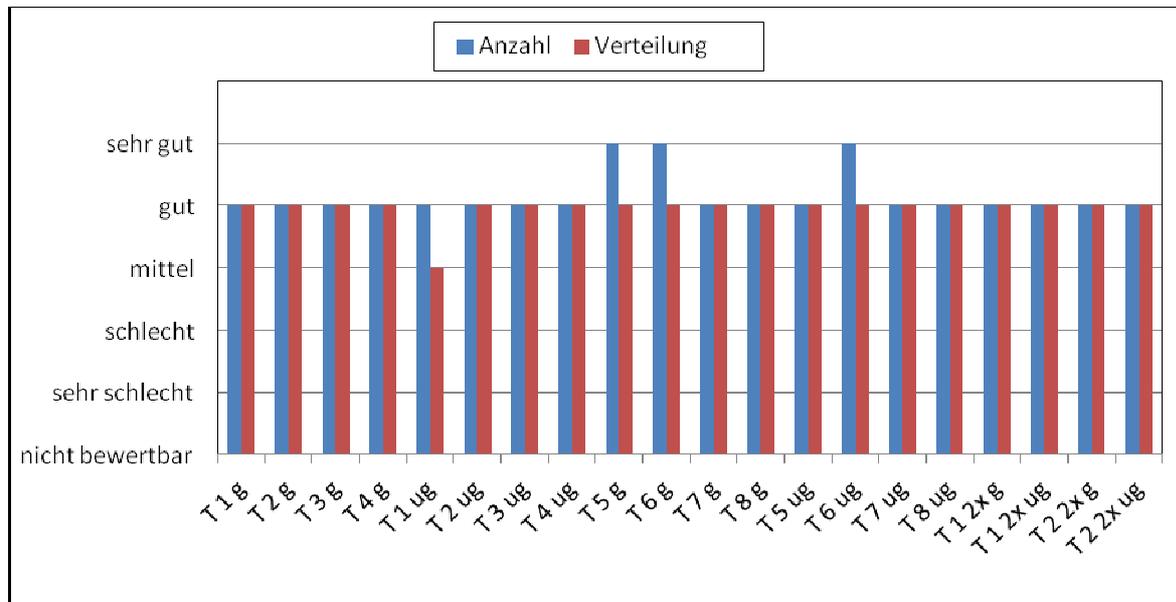


Abbildung 64: Kapselanzahl und Verteilung der Tiefdruckversuche

Das Druckbild beim **Tiefdruck** mit Flint Gelb fällt auf gestrichenem Papier besser aus, eine Veränderung des Druckbildes durch die Variation von Anpressdruck und/oder Geschwindigkeit konnte nicht festgestellt werden. Auch bei Versuch T1 2x g konnte durch einen Vordruck ohne Kapseln und einen zweiten Druck mit Verschnitt und Kapseln ein gutes Druckbild erzeugt werden. Die Versuche mit Sun Chemical Red führten zu einem schlechteren Ergebnis (Abbildung 65).

Beim **Flexodruck** bewegen sich die Anzahl der übertragenen Kapseln im mittleren und guten Bereich. Eine Abhängigkeit von der Variation der Parameter konnte nicht festgestellt werden. Hier führt die Farbe Sun Chemical Red (F1-F4) zu einer besseren Verteilung der Kapseln (Abbildung 66).

Der Tesa Test mit dem stärksten Klebeband fiel, bis auf eine Ausnahme, "sehr gut" bis "gut" aus.

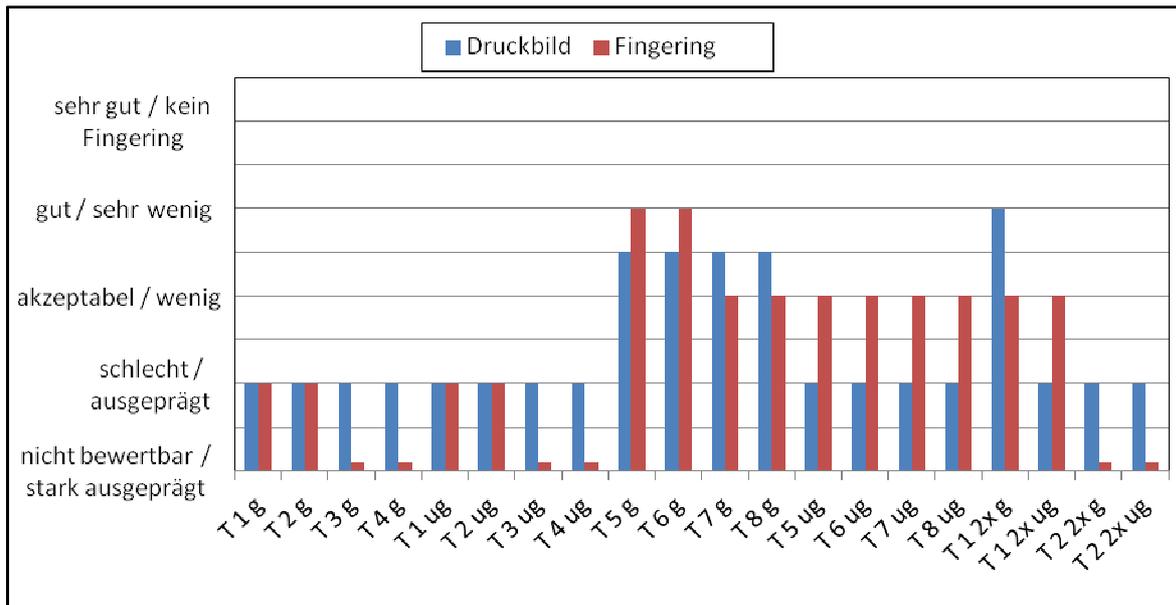


Abbildung 65: Druckbild und Viskose fingering der Tiefdruckversuche

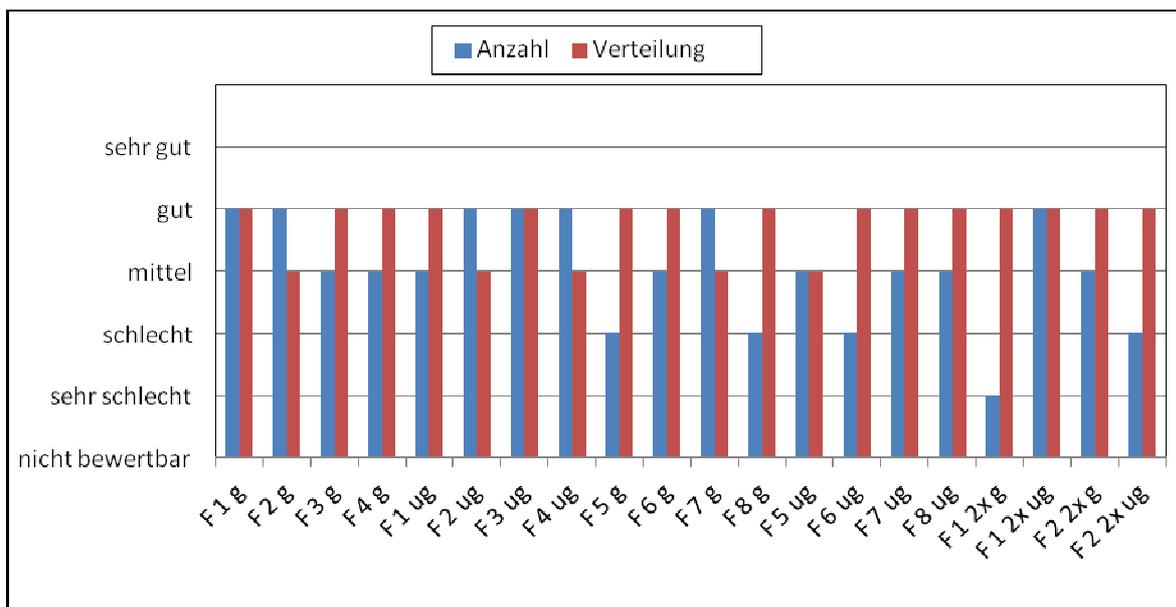


Abbildung 66: Kapselanzahl und Verteilung der Flexodruckversuche

In Abbildung 67 ist die Bewertung des Druckbildes und des Viskose fingerings zu sehen. Bei diesem Verfahren ist mit der Farbe Flint Gelb auf der gestrichenen Papierseite kein Fingering mehr vorhanden, hier F5 g bis F8 g. Gleiches kann für den Zweifachdruck mit Flint Verschnitt gesagt werden, hier F1 2x g bis F2 2x g. Bei diesen Versuchen ist bis auf eine Ausnahme ein gutes Druckbild zu sehen.

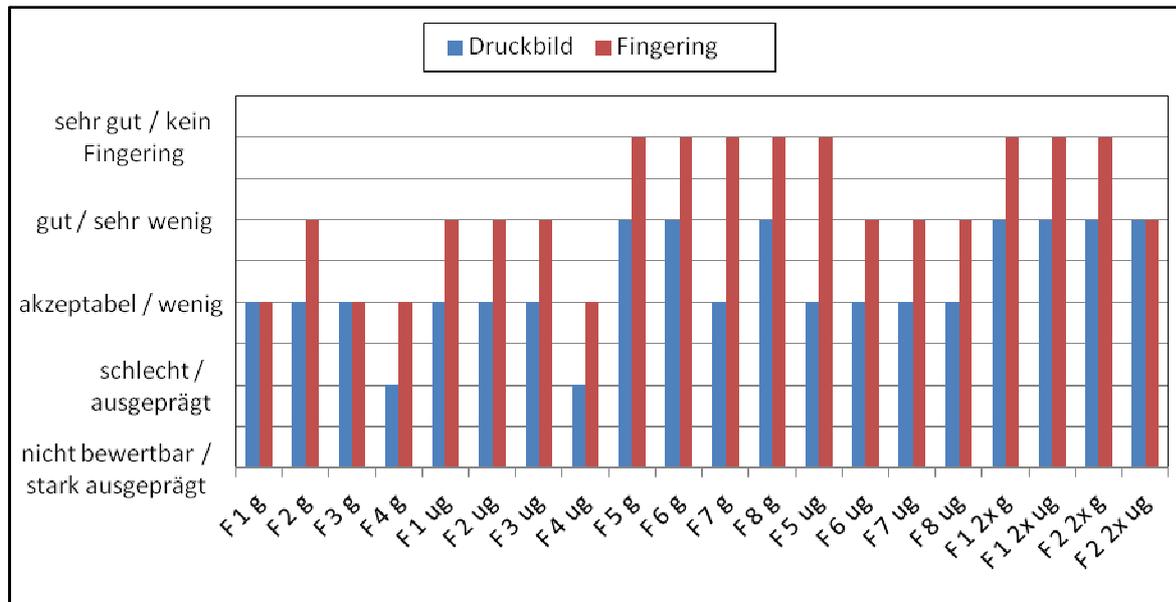


Abbildung 67: Druckbild und Viskose fingering der Flexodruckversuche

Das **Offsetverfahren** liefert über alle Einstellungen eine konstant gute Kapselanzahl und -verteilung. Auch der Tesa Test mit dem stärksten Klebeband zeigte durchweg sehr gute Ergebnisse. Die Ergebnisse des Druckbildes und des viskose fingering sind bei gestrichenem Papier und höherem Anpressdruck sehr gut.

Alle hier eingesetzten **Druckverfahren** ermöglichen einen problemlosen Übertrag der Mikrokapseln auf das Papier, sofern nur die mechanischen Aspekte berücksichtigt werden. Die Untersuchungen zur Druckqualität zeigen, dass die Mikrokapseln diese beim Tiefdruck und beim Flexodruck negativ beeinflussen. So war die Tiefdruckqualität nicht zufriedenstellend und die des Flexodrucks nur mittelmäßig. Beim Offsetdruckverfahren wurde die Druckqualität nur minimal beeinflusst, so dass sich das Offsetdruckverfahren als Verfahren zur Applikation von Mikrokapseln empfiehlt.

#### 4.2.3.5 Laborcoaterversuche

Die Auswertung der Laborcoaterversuche beschränkte sich auf die Untersuchung der gestrichenen Blätter unter dem Mikroskop. Da hier bei keinem der Versuche Kugeln

nachgewiesen werden konnten, wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

Als Grund für den mangelnden Übertrag an Kugeln auf die Papiermuster wird die Rakelfeinheit vermutet. Die eingesetzten Rakel waren mit Draht der Stärke 10 und 20  $\mu\text{m}$  umwickelt. Durch den verbleibenden Spalt zwischen Draht und Auftragswalze konnten keine Kugeln der Größe 10  $\mu\text{m}$  gelangen (Abbildung 68).

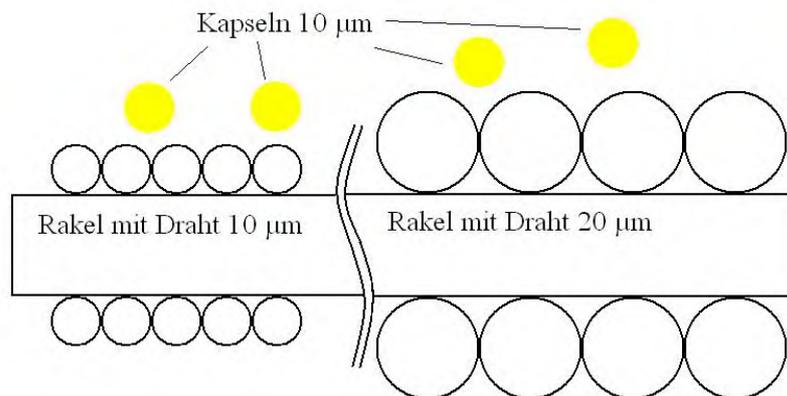


Abbildung 68: Schema Größenverhältnis Kapseln und Rakel, Coaterversuche

Es ist aber gut vorstellbar, dass bei Verwendung einer entsprechenden Rakel der Kugelübertrag möglich ist. Leider war es nicht möglich, innerhalb der Projektlaufzeit Rakel anderer Wicklung zu erhalten.

#### 4.2.3.6 Versuche auf einer Wellpappenanlage

Von jedem Versuch wurden Proben bei 150 m/min genommen und unter dem Mikroskop auf vorhandene Kapseln untersucht. Eine Analyse zur Auswirkung der Kapseln auf die Festigkeit der Verklebung konnte nicht durchgeführt werden.



Abbildung 69: Leimanlagerungen zwischen Welle und Decke

Der Fokus der Untersuchungen wurde auf die Bereiche links und rechts neben der Wellenspitze gelegt, da hier der meiste Leim zu finden ist. Verdeutlicht wird dies in

Abbildung 69. Die schwarzen Bereiche stellen den Leim dar, der zur Verdeutlichung übertrieben dargestellt wurde.

Anhand der in Abbildung 70 dargestellten Ergebnisse ist gut zu erkennen, dass bis zu einer Kapselkonzentration von 3 % kaum Kapseln in der Verklebung nachweisbar waren. Auch die Verteilung der Kapseln ist erst ab 3 % bewertbar.

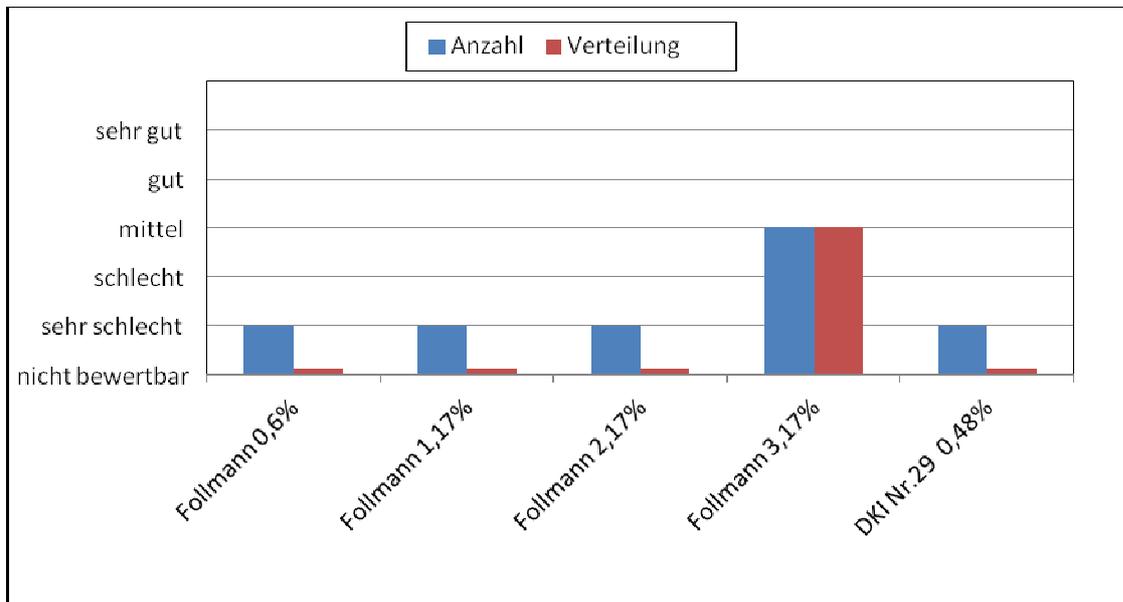


Abbildung 70: Kapselanzahl und -verteilung, Wellpappenversuche

In Abbildung 71 ist ein Ausschnitt der Verklebung des Wellenpapiers mit dem Deckenpapier zu sehen. Es lassen sich in diesem Ausschnitt Kapseln und Stärkekörner erkennen. Hier markiert die Ziffer 3 eine Kapsel, und die Ziffer 4 ein Stärkekorn. Am linken Rand sind weitere Kapseln zu finden. Am ersten Teilstrich von rechts ist es deutlich schwieriger, Kapseln zwischen den Stärkekörnern zu erkennen. Generell ist es schwierig auf einem gedruckten Bild Kapseln und Stärkekörner auszumachen. Dennoch wird auf die Darstellung nicht verzichtet. So soll es dem Leser möglich sein, sich einen Eindruck verschaffen zu können.

Da die eingebrachten Kapseln nur an den Verklebepunkten vorhanden sind und nicht flächig aufgetragen werden können, ist eine antimikrobielle Ausrüstung über diesen Weg vermutlich nicht möglich. Grundsätzlich lassen sich aber bis zu einem gewissen Grad, Kapseln im Leim zudosieren.

Die Auswirkungen der Kapseln auf die Verklebung und die Untersuchung der antimikrobiellen Wirksamkeit konnten aufgrund fehlender Messgeräte bzw. aufgrund der benötigten Kapselmenge nicht untersucht werden.

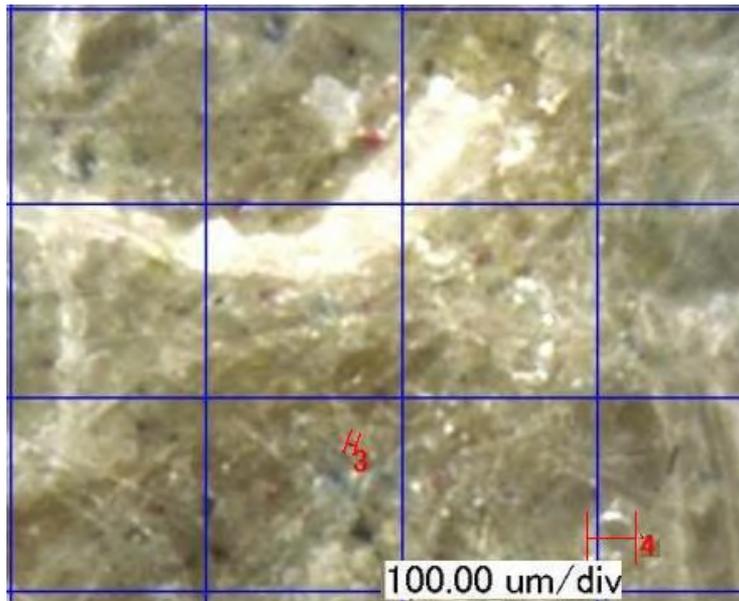


Abbildung 71: Kapseln in Leim, Wellpappenversuche

#### 4.2.3.7 Ergebnisse der Deinkbarkeitsuntersuchungen

Bei den Deinkbarkeitsuntersuchungen wurden bedruckte (Kopierpapier, ungestrichen, holzfrei), aber unbeschichtete und bedruckte und mit PVA und Kugeln (zweischichtiger Rakelauftrag) beschichtete Papiere nach der INGEDE Methode 11p untersucht und miteinander verglichen. Es zeigte sich, dass sich die beschichteten Papiere ohne Probleme im Flotationsdeinkingprozess deinken ließen und vergleichbare Werte, wie die unbeschichteten Papiere, lieferten (Tabelle 15).

Die Ausbeute und der Aschegehalt zeigten erwartungsgemäß abweichende Werte. Die Ausbeute fiel bei den beschichteten Papieren geringer aus, als bei den Originalpapieren, da der PVA-Kugelauftrag in den Eintrag mit einging, während des Deinkingprozesses aber abgelöst und mit dem Rejekt ausgetragen wurde.

Der Aschegehalt war durch den PVA-Kugelauftrag etwas höher als der der Originalpapiere.

Die anderen gemessenen Werte lagen bei beiden Papieren innerhalb der Streuung. Die leichten Unterschiede in der „Total Dirt Particle Area“ lassen sich zum Einen durch den leicht unterschiedlichen pH-Wert und zum Anderen durch den Einsatz unterschiedlicher Flotationszellen begründen.

Stickies bzw. Kapseln wurden im Gutstoff der beschichteten Papiere nicht festgestellt, so dass vermutlich der Großteil des PVA-Kugelauftrags mit dem Rejekt abgetrennt wurde.

Da wie für die Versuche zwei unterschiedliche Flotationszellen eingesetzt werden mussten, lassen sich die Ergebnisse nicht direkt vergleichen. Es kann aber zusam-

menfassend gesagt werden, dass sich die beschichteten Papiere ohne Probleme deinken ließen und der PVA-Kugelauftrag keinen negativen Einfluss auf das Ergebnis zeigte.

*Tabelle 15: Ergebnisse des Flotationsdeinkingprozesses*

	<b>Originalpapier, bedruckt</b>	<b>Originalpapier, bedruckt mit PVA/Kugeln</b>
General Paper Classific.	Uncoated Woodfree Copy 90 g/m <sup>2</sup>	
Luminosity of Base Paper	> 75	> 75
Flotation Cell	Voith Delta 25 neu 0,8 % consistency	Voith Delta 25 0,8 % consistency
pH Value (at begin of flotation)	8,6	7,7
Yield	57,1 %	51,8 %
UP - Ash (525 °C)	16,5 %	16,8 %
UP - Brightness R 457 (Filter Pad)	60,2 %	62,2 %
UP - Illumination D 65/10°/0 Y Filter Pad	60,9	62,5
L*/a*/b* Filter Pad	82,3/0,3/0,9	83,2/0,3/0,6
DP - Ash (525 °C)	1,1 %	1,0 %
DP - Brightness R 457 (Filter Pad)	70,7 %	72,5 %
DP - Illumination D 65 /10°/0 Y Filter Pad	72,3	74,5
L*/a*/b* Filter Pad	88,1/-0,4/1,7	89,2/-0,1/2,1
Total Dirt Particle Area	46 mm <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>	85 mm <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>

### **4.3. Untersuchung des Abbauverhaltens der Mikrokapseln**

#### **Arbeitspaket 3**

**Forschungsstelle h\_da**

In diesem Arbeitspaket wurde untersucht, unter welchen Bedingungen das für die meisten Untersuchungen eingesetzte Kapselwandmaterial (PLGA) abgebaut wird. Anhand der Ergebnisse soll eingeschätzt werden können, ob das verwendete Polymer in einem angemessenen Zeitintervall abgebaut wird, so dass ein eingeschlossener Wirkstoff zeitnah abgegeben werden kann. Ebenso von Interesse ist eine Aussage darüber, wodurch ein Abbau hervorgerufen wird.

Der Abbau des biokompatiblen Polyesters PLGA kann durch passive Hydrolyse bzw. enzymatische Prozesse erfolgen. Im Fokus standen die Reaktionsmuster mikrobieller Exoenzyme, die bei Verderbnisvorgängen von Lebensmitteln durch die beteiligten Mikroorganismen in vivo freigesetzt würden und zur enzymkatalysierten Degradation des Biopolymers beitragen könnten. Die dabei erzielten Ergebnisse sollten auf Abbaueversuche mit farbstoffgefüllten PLGA-Mikrokapseln übertragen werden.

#### **4.3.1. Enzymatischer Abbau von PLGA**

Für die quantitative Analytik des Biopolymerabbaus wurde eine kolorimetrische Methode zum Nachweis der freigesetzten Glycolsäure etabliert und in umfangreichen Versuchsreihen an PLGA-Proben mit unterschiedlicher Comonomerzusammensetzung, Kettenlänge sowie Endgruppen getestet. Die experimentellen Details und Resultate konnten im Rahmen dieses Projekts bereits publiziert werden [Kempe 2011].

In dieser Arbeit wurde das Potential von 22 verschiedenen kommerziellen Enzympräparaten getestet, die hydrolytische Enzyme (drei Esterasen, 11 Lipasen, acht Proteasen) überwiegend mikrobiellen Ursprungs enthielten, ob sie zu Degradation des Copolymers wenige Stunden nach einem Mikrobenbefall beitragen. Es konnten sechs Lipasen und eine Esterase identifiziert werden, welche die Spaltung der Esterbindungen gegenüber der basalen Hydrolyse steigerten. Es war allerdings nur die Lipase aus der Hefe *Candida antarctica* in der Lage, PLGA innerhalb von 48 h komplett abzubauen. Dieser Mikroorganismus kommt nur in der Antarktis in Sedimentproben aus bis zu neun Metern Tiefe vor [Shivaji 2009], hat also keine Bedeutung als Verderbniserreger von Lebensmitteln.

Zusammenfassend haben die experimentellen Daten ergeben, dass die Anwesenheit bestimmter Enzyme unter definierten Bedingungen den Abbau deutlich beschleunigen kann: So ist beispielsweise die Freisetzung von Glycolsäure aus dem PLGA-Typ Resomer RG503 (Evonik Röhm, vormals Boehringer-Ingelheim) bei 37°C und pH 7.4 in wässriger Suspension bei Anwesenheit eines Enzyms (100µg/ml) um den Faktor

1,5 bis 20 (je nach Enzym) höher als beim reinen hydrolytischen Abbau in Abwesenheit eines Enzyms [Kempe 2011]. Die In-vitro-Daten lassen aber keinen Rückschluss zu, in welchem Ausmaß der enzymkatalysierte Abbau zur Freisetzung von antimikrobiellen Wirkstoffen aus aktiven Verpackungen beiträgt.

#### 4.3.2. Abbauverhalten farbstoffgefüllter PLGA-Mikrokapseln

Für die kontrollierte Freisetzung von Wirkstoffen aus PLGA-Mikrokapseln über einen längeren Zeitraum ist ein langsamer Abbau der Kapselhüllen notwendig. Um zu prüfen, welchen Einfluss die enzymatische gegenüber der hydrolytischen Degradation auf die Freisetzung einer mit PLGA verkapselten Substanz hat, wurden PLGA-Mikrokapseln, die mit dem W/O/W-Doppelemulsionsverfahren (Abschnitt 4.1.2) hergestellt wurden und den roten Lebensmittelfarbstoff Amaranth (E 123) enthielten, in wässriger Pufferlösung dispergiert und mit der *Candida antarctica* Lipase inkubiert. Als Kontrolle diente ein Reaktionsansatz mit farbstoffgefüllten Mikrokapseln ohne Enzymzusatz, um die Freisetzung des Farbstoffs durch Diffusion und/oder Erosion zu bestimmen. Die Messung der Farbstoffkonzentration erfolgte photometrisch bei 520 nm anhand einer Kalibriergeraden mit einer Amaranth-Verdünnungsreihe.

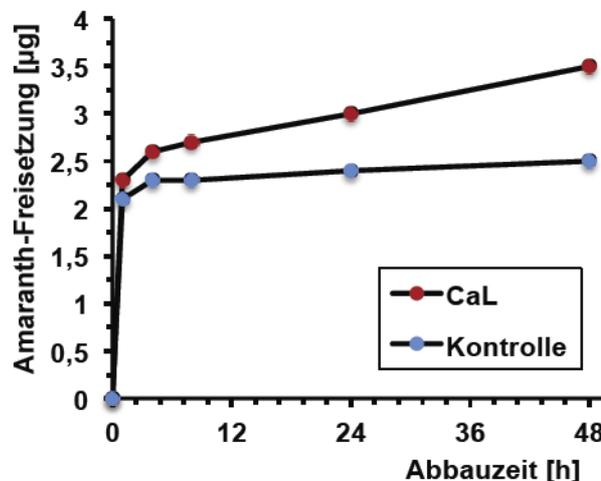


Abbildung 72. Abbau von Amaranth-haltigen PLGA-Mikrokapseln durch *Candida antarctica* Lipase (CaL). 15 mg Mikrokapseln (W/O/W-Doppelemulsionsverfahren) in gepufferten Lösung bei pH 7,4 und 37 °C, 100 µg/ml CaL.

Die Abbautests (Abbildung 72) zeigten, dass etwa 65 % des in den Mikrokapseln enthaltenen Farbstoffs in weniger als einer Stunde austrat, und zwar unabhängig von der Gegenwart der Lipase. Erst nach dieser kurzen Initialphase führte die Enzymkatalyse über 48 h zu einer beschleunigten Freisetzung des restlichen Amaranthgehalts im Vergleich zur Farbstoffabgabe bei der passiven Hydrolyse im

Kontrollansatz. Dieses zweistufige Abbauverhalten von Mikrokapseln auf Polylactidbasis mit einem erheblichen Wirkstoffausstoß in einer sehr kurzen Burstphase ist in der Literatur beschrieben und wird auf eine ungleichmäßige Wirkstoffverteilung in Mikrokapseln zurückgeführt. Der größte Anteil an aktiven Substanzen befindet sich nicht im Kern, sondern in äußeren Randschichten der Kapselhüllen, was die explosionsartige Freisetzung fördert [Allison, 2008].

## 4.4. Entwicklung und Anpassung maßgeschneiderter mikrobiologischer Testmethoden

### Arbeitspaket 6

### Forschungsstelle h\_da

Die Analyse der Empfindlichkeit von Mikroorganismen gegenüber antimikrobiell ausgerüsteten Wirkstoffträgern kann qualitative Informationen über die Wirksamkeit und Wirkungsdauer sowie quantitative Daten über minimale Wirkstoffkonzentrationen der Prüfmuster liefern. Als analytische Methoden sind die Dilutionsverfahren und der Agardiffusionstest (Hemmhoftest) generell verbreitet [Jorgensen 2009].

In Vorversuchen mit der Mikrodilutionsmethode, bei der Wirkstoffe in gelöster Form vorliegen müssen, konnten zwar minimale Hemmkonzentrationen für drei Bakterienstämme (*Bacillus megaterium*, *Bacillus subtilis*, *Micrococcus luteus*) bestimmt werden, der hohe Zeitbedarf der einzelnen Tests und Störungen der Auswertung durch trübe, unvollständig gelöste Proben waren aber kontraproduktiv für eine routinemäßige Anwendung der Dilutionsmethode.

Die Entwicklungsarbeiten konzentrierten sich deshalb auf die Adaptierung des Agardiffusionstests an die Projektziele und gliederten sich in

- Auswahl der Testorganismen,
- Modifikation des Hemmhoftests,
- Wirkstoffscreening und
- Bestimmung von minimalen Hemmkonzentrationen.

#### 4.4.1. Auswahl der Testorganismen

Die mikrobiologische Belastung von Obst und Gemüse kann in der Wachstums- und Reifephase, bei der Ernte, der Verarbeitung, der Lagerung sowie beim Transport durch diverse pro- und eukaryotische Mikroorganismen, d.h. durch Bakterien, Hefen (Sproßpilze) und Schimmelpilze, hervorgerufen werden [Barth 2009]. Für die Methodenentwicklung wurden 12 verschiedene Vertreter aus allen Klassen von Mikroorganismen eingesetzt (Tabelle 16), um durch ein breites Spektrum an Testkeimen eine fundierte Bewertung der mikrobiziden bzw. mikrobiostatischen Wirkung der Proben zu ermöglichen. Die getesteten Hefen und Pilze sind gut dokumentierte Pflanzen- und Fruchtschädlinge; die ausgewählten Bakterien können durch ihr ubiquitäres Vorkommen in der Natur zur Besiedelung und Fäulnis von Lebensmitteln beitragen [Barth 2009]. Die Bakteriengattungen *Escherichia*, *Listeria* und *Staphylococcus* gelten als Indikatoren für Hygienemängel, die Lebensmittel bei der Ernte und Verarbeitung kontaminieren können [Beuchat, 2002].

Tabelle 16. Mikrobiologische Eigenschaften der ausgewählten Testorganismen

Mikroorganismen	Abkürzungen	R*	Eigenschaften, Vorkommen
<b>Gram-positive Bakterien</b>			
<i>Bacillus pumilus</i> DSM 361	<i>B. pumilus</i>	1	aerober Sporenbildner, Bodenkeim
<i>Kocuria rhizophila</i> DSM 348	<i>K. rhizophila</i>	1	fakultativ anaerob, Boden-/Wasserkeim
<i>Listeria innocua</i> DSM 20649	<i>L. innocua</i>	1	fakultativ anaerob, ubiquitär in der Natur
<i>Staphylococcus carnosus</i> DSM 20501	<i>S. carnosus</i>	1	fakultativ anaerob, ubiquitär auf der Haut
<b>Gram-negative Bakterien</b>			
<i>Aeromonas ichthiosmia</i> DSM 6393	<i>A. ichthiosmia</i>	1	fakultativ anaerob, in Süß- u. Brackwasser
<i>Escherichia coli</i> ATCC 10798	<i>E. coli</i>	1	Darmbewohner, Fäkalindikatorkeim
<i>Pseudomonas putida</i> DSM 291	<i>P. putida</i>	2	im Erdboden, in Wasser, auf Pflanzen
<i>Raoultella planticola</i> DSM 3069	<i>R. planticola</i>	1	im Boden, in Wasser, auf Getreide
<b>Hefen</b>			
<i>Rhodotorula mucilaginosa</i> DSM 70825	<i>R. mucilaginosa</i>	1	im Boden, in Wasser, in der Luft
<i>Yarrowia lipolytica</i> DSM 70561	<i>Y. lipolytica</i>	1	im Erdboden, auf Getreide
<b>Pilze</b>			
<i>Botrytis cinerea</i> DSM 4709	<i>B. cinerea</i>	1	Grauschimmelfäule bei Beeren, Äpfeln etc.
<i>Penicillium italicum</i> DSM 2754	<i>P. italicum</i>	1	Grünschimmel bei Citrusfrüchten

\* R: Risikogruppe

Um eine Gefährdung des Laborpersonals weitgehend auszuschließen, wurden in der Regel Mikroorganismen aus der Risikogruppe 1 (R1, d.h. ohne Infektionsrisiko für den Menschen nach der Biostoffverordnung) ausgewählt und humanpathogene Spezies für die Testung durch nahverwandte R1-Vertreter ersetzt (z.B. *Staphylococcus aureus*, R2, durch *Staphylococcus carnosus*, R1).

#### 4.4.2. Modifizierter Hemmhofstest

Der in der medizinischen Mikrobiologie zur Prüfung von Antibiotika etablierte Agardiffusionstest (DIN 58940-3) eignet sich nur für Wirkstofflösungen, die auf Papierträger mit definiertem Durchmesser aufgetropft und dann auf Keimrasen für die Bildung eines Hemmhofes gelegt werden. Diese Standardmethode wurde so erweitert, dass die Testanordnung auch polymere Wirkstoffträger und feste Proben mit Schichtdicken von Verpackungsmaterialien toleriert.

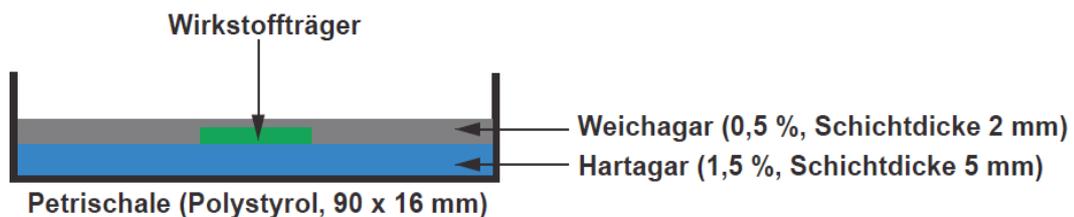


Abbildung 73. Schematischer Aufbau des modifizierten Hemmhoftests

Basis des modifizierten Hemmhoftests (Abbildung 73) war eine Hartagarschicht als Nährstoff- und Feuchtigkeitsquelle, auf die Wirkstoffträger nach zehninütiger Desinfektion mit 70 % (v/v) Ethanol gelegt wurden. Folgende Testplättchen erwiesen sich als praktikabel:

- wirkstoffhaltige PLGA-Folien (Durchmesser 15 mm, Schichtdicken 140-400  $\mu\text{m}$ ),
- Deckgläser aus Glas (Durchmesser 15 mm), beschichtet mit wirkstoffhaltigen PLGA-Folien (Schichtdicken 65-80  $\mu\text{m}$ ) oder wirkstoffhaltigen PLGA-Mikrokapseln/-kugeln,
- aktive Papier- bzw. Kartonproben (Format 15 x 15 mm, Schichtdicke max. 1,5 mm).

Diese Wirkstoffträger wurden mit Weichagar überschichtet, der den ausgewählten Mikroorganismus enthielt. Um Einflüsse der Nährbodenzusammensetzung auf die Testergebnisse zu minimieren, kamen zwei Standardnährböden für Resistenztests antimikrobieller Substanzen [Gutierrez 2009] zum Einsatz:

- Müller-Hinton-Medium für Bakterien,
- Sabouraud-Medium für Hefen und Pilze.

Die Vergleichbarkeit der Tests wurde zudem durch konstante Einsaatdichten der Testkeime sichergestellt, was die Bestimmung der Keimzahlen (KBE, Koloniebildende Einheiten) bzw. bei Schimmelpilzen der Sporentiter, d.h. der Anzahl der teilungsfähigen Zellen oder Sporen, nach dem Spatelplattenverfahren erforderte (Tabelle 17). Um die antimikrobielle Belastbarkeit der Wirkstoffträger für aktive Verpackungen zu gewährleisten, haben sich folgende Zellkonzentrationen in der Weichagarschicht für eine massive Keimbelastung bewährt:

- $1 \times 10^6$  KBE/ml für Bakterien und *P. italicum*,
- $2,5 \times 10^5$  KBE/ml für Hefen,
- $1 \times 10^5$  KBE/ml für *B. cinerea*.

Die Inkubationszeiten bei der für den betreffenden Mikroorganismus optimalen Wachstumstemperatur betragen 22 h bei Bakterien und Hefen sowie 48 h bei den Schimmelpilzen. Dabei entstand durch radiale Diffusion der zu testenden Substanz in der Weichagarschicht ein Wirkstoffgradient, der bei antimikrobieller Wirkung das Wachstum der Testkeime in einer kreisförmigen Zone um das Probenplättchen inhibierte (Hemmhof). Der Durchmesser des Hemmhofs war abhängig von der Wirkstärke der Testsubstanz, der Wirkstoffkonzentration, seiner Diffusionseigenschaften und der Empfindlichkeit des Testorganismus.

Die Vorteile des modifizierten Agardiffusionstests lagen im geringen Kostenaufwand und der schnellen sowie reproduzierbaren Durchführbarkeit. Das Testsystem erlaubt ein paralleles Screening von großen Probenzahlen und kann von jedem mikrobiologischen Labor als Routinemethode durchgeführt werden.

Tabelle 17. Kulturbedingungen für die Bestimmung der Keimzahlen

Mikroorganismen	Wachstums- temperatur [°C]	Nährmedium	Keimzahl [KBE/ml]*
<b>Gram-positive Bakterien</b>			
<i>B. pumilus</i>	28	Nutrient Broth	$3 \times 10^8$
<i>K. rhizophila</i>	28	Nutrient Broth	$7 \times 10^7$
<i>L. innocua</i>	37	Brain-Heart-Infusion Broth	$9 \times 10^8$
<i>S. carnosus</i>	37	Tryptic Soy Broth	$3 \times 10^8$
<b>Gram-negative Bakterien</b>			
<i>A. ichthiosmia</i>	28	Nutrient Broth	$4 \times 10^8$
<i>E. coli</i>	37	Tryptone Broth	$8 \times 10^8$
<i>P. putida</i>	28	Nutrient Broth	$8 \times 10^7$
<i>R. planticola</i>	28	Nutrient Broth	$2 \times 10^8$
<b>Hefen</b>			
<i>R. mucilaginosa</i>	28	Yeast Medium	$2 \times 10^7$
<i>Y. lipolytica</i>	28	Yeast extract-Peptone-Dextrose	$1 \times 10^7$
<b>Pilze</b>			
<i>B. cinerea</i>	28	Malt Extract Peptone	$1 \times 10^{6**}$
<i>P. italicum</i>	28	Malt Extract Peptone	$4 \times 10^{8**}$

\*Daten aus Dreifachbestimmungen für Zellsuspensionen der Dichte 1 OD<sub>600</sub>

(KBE: Kolonie-bildende Einheiten);

\*\*Sporentiter/ml

#### 4.4.3. Wirkstoffscreening

Für die Suche nach einem geeigneten antimikrobiellen Wirkstoff hätte die Produktion von aktiven Mikrokapseln oder -kugeln zu einer signifikanten Zeitverzögerung geführt, da hydrophile und hydrophobe Inhaltsstoffe unterschiedliche Herstellungsverfahren erfordern. Die Biopolymer-Depotform wurde deshalb mit dünnen PLGA-Folien (mittlere Schichtdicke 150 µm) simuliert, in die mittels Solvent-casting-Technologie [Jin 2008] die Prüfsubstanzen inkorporiert wurden. Ausgestanzte Folienplättchen dienten dann als Wirkstoffträger im modifizierten Hemmhofstest. Für die Auswahl der Wirkstoffe wurden folgende Beurteilungskriterien zugrunde gelegt:

- breite Hemmaktivität gegen Bakterien, Hefen und Pilze;
- gesundheitliche Unbedenklichkeit, die durch eine E-Nummer als Lebensmittelzusatzstoff in der europäischen Gemeinschaft bzw. durch einen GRAS-Status (GRAS, Generally Recognized As Safe) der US Drug and Food Administration dokumentiert wurde;
- hohe Verbraucherakzeptanz, so dass natürliche oder naturidentische Substanzen auf pflanzlicher Basis bevorzugt wurden.

In Referenzfolien wurden das Bacteriocin Nisin, ein antimikrobielles Polypeptid aus dem Milchsäurebakterium *Lactococcus lactis* [de Arauz 2009], und der antibakterielle Komplexbildner EDTA [Vaara, 1992] eingesetzt. Innovative PLGA-Folien enthielten verschiedene Pflanzenextrakte, Polyphenole pflanzlichen Ursprungs und Terpene aus ätherischen Ölen (Tabelle 18). Obwohl alle 16 getesteten Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen nach dem Literaturstand [Raybaudi-Massilia 2009] in Lösung antimikrobiell agieren sollten, konnten nach Inkorporation in PLGA nur bei sechs Reinsubstanzen eine Hemmung der Testkeime gemessen werden (Tabelle 18). Während Nisin und die aus Bartflechten isolierte Usninsäure nur Gram-positive Bakterien wie *S. carnosus* hemmen, sprachen die anderen positiv getesteten Substanzen zusätzlich auf Gram-negative Spezies wie *E. coli* an. Die Hemmwirkung von Thymol war sehr gering, EDTA fiel als rein chemische Substanz und Tanninsäure aus Galläpfeln ohne Lebensmittelzulassung aus dem Raster, so dass sich die weiteren Untersuchungen auf 4-Hexylresorcin konzentrierten.

Der naturidentische Wirkstoff 4-Hexylresorcin (4-HR) gehört zur Familie der n-Hexylresorcine aus der Kleiefraktion von Roggen und anderen Getreidearten [Reiss, 1989]. Er ist nicht nur in der Europäischen Gemeinschaft als Lebensmittelzusatzstoff (1129/2011/EG), sondern auch in den USA, in Kanada, Australien, Neuseeland, Südafrika und China als Antioxidationsmittel für Krustentiere, speziell Garnelen und Shrimps, zugelassen [Xyrex, 2012]. Aufgrund seiner antioxidativen und antiseptischen Eigenschaften wird 4-HR seit über 80 Jahren in Kosmetika und verschiedenen Human- und Tierarzneimitteln ohne toxikologische Bedenken verwendet [Frankos

1991], so dass keine Akzeptanz- oder Zulassungshindernisse für den Einsatz in aktiven Verpackungsmaterialien zu erwarten sind.

*Tabelle 18. Antimikrobielles Potential wirkstoffhaltiger PLGA-Folien*

Wirkstoffe*	Status	Hemmhofdurchmesser**	
		<i>S. carnosus</i>	<i>E. coli</i>
<b>Bacteriocin</b>			
Nisin	E 234, GRAS	++	-
<b>Chelator</b>			
EDTA	E 385, GRAS	++	++
<b>Pflanzenextrakte</b>			
Curcumaextrakt	-	-	-
Grapefruitkernextrakt	-	-	-
Manukaöl	-	-	-
Neemrindenextrakt	-	-	-
Quillajarindenextrakt	-	-	-
<b>Polyphenole</b>			
4-Hexylresorcin	E 586, GRAS	++	++
Curcumin	E 100	-	-
Hesperidin	-	-	-
Naringin	GRAS	-	-
Tanninsäure	GRAS	++	++
Usninsäure	-	++	-
<b>Terpene</b>			
Citral	GRAS	-	-
Eugenol	GRAS	-	-
Thymol	-	+	+

\*Wirkstoffkonzentration 20 % (w/w) in PLGA

\*\*+: 15-17 mm, ++: 18-27 mm, im modifizierten Hemmhofstest

Die chemische Struktur (Abbildung 74) charakterisiert 4-HR als thermisch stabilen Feststoff (Schmelztemperatur 68 °C, Zersetzungstemperatur > 333 °C), der in Wasser nur schwer löslich ist (0,5 g/l bei 20 °C) (Merck-Index, 1989). Die Substanz wird in Bulkmenen hergestellt, was sich in niedrigen Wirkstoffkosten (ca. 0,25 €/g für 25-kg-Gebinde) für die antimikrobielle Ausrüstung von Verpackungen niederschlägt.

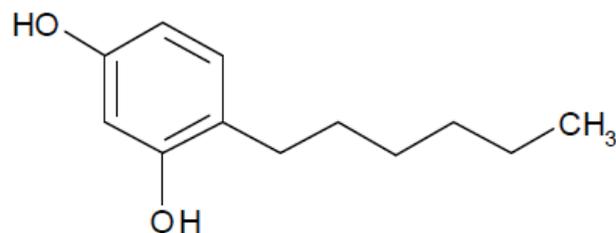


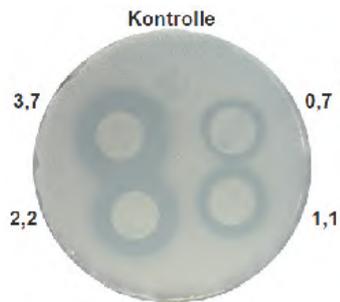
Abbildung 74. Konstitutionsformel von 4-Hexylresorcin (4-HR)

#### 4.4.4. Bestimmung der minimalen Hemmkonzentrationen von 4-Hexylresorcin

Obwohl die antibakterielle Wirkung von 4-Hexylresorcin (4-HR) seit fast einem Jahrhundert bekannt ist [Leonard, 1924], existieren in der Literatur keine systematischen Untersuchungen zum Hemmspektrum und vor allem keine quantitativen Daten zur Hemmaktivität des Wirkstoffs. Deshalb sollten die minimalen Hemmkonzentrationen (MHK) von 4-HR für verschiedene pro- und eukaryotische Mikroorganismen bestimmt werden.

Der MHK-Wert bezeichnet die niedrigste Konzentration einer Substanz, bei der makroskopisch kein mikrobielles Wachstum feststellbar ist, und setzt die individuelle Empfindlichkeit eines Testorganismus in Relation zur Dosierung des Wirkstoffs. Basis der MHK-Bestimmungen war der modifizierte Hemmhofstest, der mit seriellen Verdünnungsreihen von 4-HR in PLGA-Folien auf Deckgläsern (0,2 – 4,4 mg 4-HR/cm<sup>2</sup>) beschickt wurde (Abbildung 75a). Nach dem Modell der freien Diffusion [Bonev 2008] besteht eine mathematische Beziehung zwischen MHK-Wert und dem entsprechenden Hemmhofdurchmesser  $d^2$  ( $\ln \text{MHK} = \ln c - d^2/4Dt$ ; D: Diffusionskoeffizient, t: Diffusionszeit), die eine graphische Auswertung der experimentellen Daten erlaubt (Abbildung 75b).

a)



b)

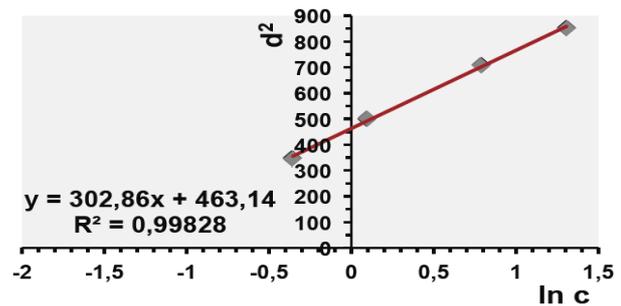


Abbildung 75. Bestimmung der MHK-Werte a) Modifizierter Hemmhoftest mit 4-HR-haltigen PLGA-Folien (0,7 – 3,7 mg 4-HR/cm<sup>2</sup>) für *S. carnosus*; b) Regressionsgerade für Hemmhofdurchmesser  $d^2$  in Abhängigkeit von der 4-HR-Konzentration  $c$

Im modifizierten Hemmhoftest wurde das Wachstum aller ausgewählten Testorganismen von 4-HR konzentrationsabhängig inhibiert. Die MHK-Werte erreichten sowohl für die Gram-positiven und Gram-negativen Bakterien, als auch für die Hefen und Pilze vergleichbare Größenordnungen von 0,4 – 0,6 mg 4-HR/cm<sup>2</sup> oder von 5 – 7,5 % bezogen auf den Wirkstoffgehalt in der PLGA-Masse (Tabelle 19). Als besonders empfindlicher Testkeim erwies sich *S. carnosus* mit einem MHK-Wert von 0,2 mg 4-HR/cm<sup>2</sup>, während *P. putida* eine um den Faktor 10 signifikant reduzierte Empfindlichkeit aufwies. Zusammengefasst zeigen die ermittelten In-vitro-Daten, dass 4-HR ein breites Spektrum an Verderbniserregern von Lebensmitteln im Wachstum hemmt und als geeigneter Wirkstoff für die antimikrobielle Ausrüstung von aktiven Verpackungen gelten kann.

Tabelle 19. MHK-Werte von 4-Hexylresorcin

Mikroorganismen	MHK*	
	[mg/cm <sup>2</sup> ]	[% (w/w)]
<b>Gram-positive Bakterien</b>		
<i>B. pumilus</i>	0,5	6
<i>K. rhizophila</i>	0,6	7,5
<i>L. innocua</i>	0,4	5
<i>S. carnosus</i>	0,2	3
<b>Gram-negative Bakterien</b>		
<i>A. ichthiosmia</i>	0,5	6
<i>E. coli</i>	0,4	5
<i>P. putida</i>	2,0	21
<i>R. planticola</i>	0,6	7,5
<b>Hefen</b>		
<i>R. mucilaginosa</i>	0,5	6
<i>Y. lipolytica</i>	0,5	6
<b>Pilze</b>		
<i>B. cinerea</i>	0,4	5
<i>P. italicum</i>	0,6	7,5

\*MHK, Minimale Hemmkonzentration;  
jeweils Dreifachbestimmungen

Die Unterdrückung makroskopisch sichtbaren Wachstums, charakterisiert durch den betreffenden MHK-Wert, ist primär nur Zeichen einer wachstumshemmenden (mikrobiostatischen), nicht unbedingt aber auch einer mikrobiziden (keimtötenden) Wirkung von 4-Hexylresorcin. Deshalb wurden zusätzlich Konservierungsmittelbelastungstests von 4-Hexylresorcin durchgeführt, indem die Schalen mit den Hemmhofstests von Hefen und Pilzen 19 Tage inkubiert wurden. Das Ergebnis ist exemplarisch für

die Hefe *R. mucilaginosa* gezeigt (Abb. 1.6.4). Während nach 22 h das charakteristische konzentrationsabhängige Hemmhofmuster auftrat, hatten sich die keimfreien Zonen durch die anhaltende Wirkstoffdiffusion beim Langzeitversuch weiter ausgedehnt. Die wirkstofffreien Bereiche waren von einer dicken Hefeschicht bedeckt, die durch eine für Umweltkeime charakteristische Pigmentierung intensiv orange gefärbt leuchtete. Die Resultate der Belastungstests verdeutlichen, dass 4-Hexylresorcin eine ausgeprägte mikrobizide Wirkung besitzt und das Wachstum retardierter Keime sowie die Wiederbesiedelung wirkstoffhaltiger Flächen verhindert.

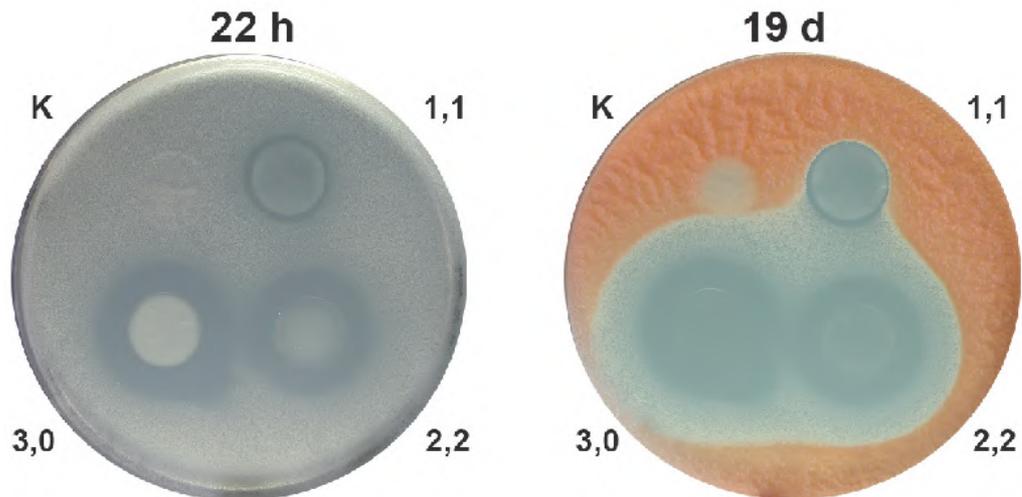


Abbildung 76. Konservierungsmittelbelastungstest von 4-HR. Modifizierter Hemmhoftest mit 4-HR-haltigen PLGA-Folien

#### **4.5. Mikrobiologische Untersuchungen zur Wirksamkeit von antimikrobiell ausgerüsteten PLGA-Mikropartikeln und aktiven Papieren**

**Arbeitspaket 7.1**

**Forschungsstelle h\_da**

Die im Arbeitspaket 6 erfolgreich und umfassend validierte Methode des modifizierten Hemmhoftests wurde zur Bestimmung der antimikrobiellen Aktivität von PLGA-Mikropartikeln mit verschiedenen Wirkstoffen und von Papier- bzw. Kartonproben, die mit wirkstoffgefüllten PLGA-Mikropartikeln ausgerüstet waren, eingesetzt.

##### **4.5.1. Mikrobiologische Untersuchungen wirkstoffgefüllter PLGA-Mikropartikel**

Zur mikrobiologischen Bewertung wirkstoffhaltiger PLGA-Mikropartikel wurden Deckgläser durch Auftropfen von identischen Volumina der wässrigen Partikelsuspensionen beschichtet und die im Vakuum erschöpfend getrockneten Wirkstoffträger mit dem modifizierten Hemmhoftest untersucht (Tabelle 20).

PLGA-Mikrokugeln mit dem Konservierungsstoff Sorbinsäure besaßen keine Hemmaktivität; die Wirkung der EDTA-haltigen Mikrokugeln war indifferent. Dagegen konnte der Wirkstoff 4-Hexylresorcin sowohl in Mikrokapseln, als auch in Mikrokugeln das Wachstum des Testorganismus *S. carnosus* inhibieren. Mit den 4-HR-haltigen Mikrokugeln ließen sich jedoch signifikant höhere Wirkstärken erzielen.

Tabelle 20. Hemmaktivität wirkstoffgefüllter PLGA-Mikropartikel

(Testorganismus: *S. carnosus*)

Mikropartikel*	Chargen- nummer	Wirkstoff	Konzentration [%]	HHD** [mm]
Mikrokugeln	#28	EDTA	-	-
Mikrokugeln	#29	EDTA	-	17,3
Mikrokugeln	-	Sorbinsäure	15	-
Mikrokapseln	#17	4-HR	33	18,6
Mikrokapseln	#19	4-HR	25	15,5
(Grenzflächen- polykonden- sation)				
Mikrokugeln	#27	4-HR	9	17,3
Mikrokugeln	#38	4-HR	10	27,2
Mikrokugeln	#39	4-HR	15	22,5
Mikrokugeln	-	4-HR	15	19,5
Mikrokugeln	#33	4-HR	30	27,9

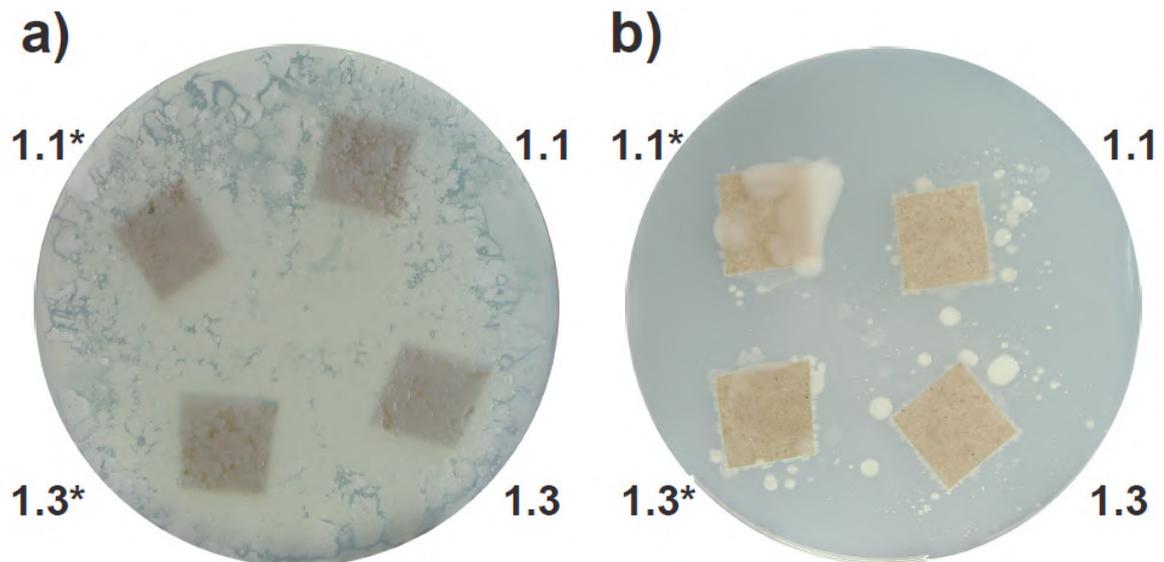
\*200 µl Partikelsuspension, getrocknet auf Deckgläsern

\*\*HHD, Hemmhofdurchmesser im modifizierten Hemmhoftest

#### 4.5.2. Mikrobiologische Untersuchungen von wirkstoffhaltigen Papieren

Für die reproduzierbare Durchführung der Hemmhoftests war eine effektive Desinfektion der Wirkstoffträger vor dem Auflegen auf die Nährböden (*Abbildung 73*) essentiell, um Wachstumsstörungen der Testkeime durch mikrobielle Kontaminationen der Prüfblättchen zu verhindern. Während die Oberflächendesinfektion von Polymerfolien und -filmen mit 70 %igem Ethanol in der Mikrobiologie allgemein akzeptierter Standard ist, lagen für die Reduzierung der Keimzahlen von beschichteten Papieren in der Literatur keine Informationen vor. Es wurden deshalb mit dem Versuchsaufbau des modifizierten Hemmhoftests (jeweils 20 h Inkubation bei 37 °C) ohne Zusatz von Testkeimen verschiedene Desinfektionsverfahren getestet, um die Keimbelastung von Recyclingpapieren, die in der Verpackungsindustrie bevorzugt eingesetzt werden, signifikant zu reduzieren. Gerade bei diesen Papieren ist mit einer erhöhten

Keimbelastung zu rechnen, da das Altpapier, das die Rohstoffquelle des Recyclingpapiers darstellt, bei seinem ursprünglichen Gebrauch schon einer erheblichen Keimbelastung ausgesetzt sein kann. Die anschließende Lagerung und der Recyclingprozess selbst können zudem gute Wachstumsbedingungen für Mikroorganismen bieten (Feuchtigkeit, Temperatur).



**Abbildung 77. Desinfektion von beschichtetem Liner durch UV-Bestrahlung mit UV-Strahler (254 nm), 15 cm Abstand zur Papieroberfläche.**  
a) 15 min Bestrahlung/Seite, b) 30 min Bestrahlung/Seite  
Beschichtungsmasse: 20 % Gelatine, 2 % Pektinamid (1.1),  
10 % Gelatine, 2 % Pektinamid (1.3),  
\*unbeschichtete Papierproben

Durch Desinfektion mit kurzwelligem UV-Licht (Abbildung 77) konnte eine erhebliche Reduktion der Keimbelastung erst nach einer Bestrahlungsdauer von jeweils 30 min für die Vorder- und Rückseite des Papiers erzielt werden, während bei kürzeren Bestrahlungszeiten der Nährboden durch mikrobielle Kontaminationen aus dem Papier und/oder der Beschichtungsmasse nach einer Inkubation komplett bewachsen war.

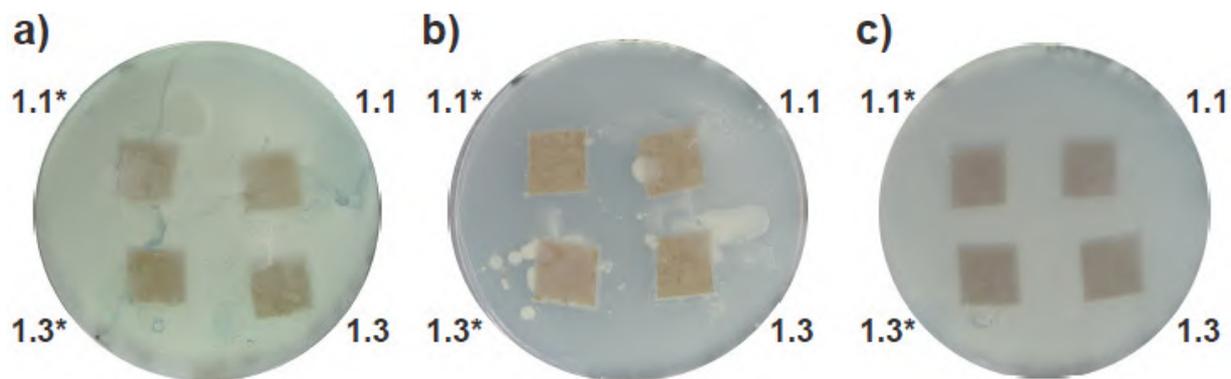


Abbildung 78. Desinfektion von beschichtetem Liner mit 70 %igem Ethanol

Einwirkzeiten: a) 2,5 min; b) 10 min; c) 20 min.

Beschichtungsmasse: 20 % Gelatine, 2 % Pektinamid (1.1),  
10 % Gelatine, 2 % Pektinamid (1.3),

\*unbeschichtete Papierproben.

Bei Desinfektion in einem Tauchbad mit 70 %igem Ethanol (Abbildung 77) erwies sich eine Einwirkzeit von 10 min als optimal, da nur noch wenige Kolonien aus den kontaminierenden Keimen entstanden. Kürzere Behandlungszeiten waren unwirksam, und auch ein länger andauerndes Ethanoltauchbad führte wieder zu einem konfluent gewachsenen Keimrasen, weil Papier und Beschichtung stärker aufquollen und dadurch zusätzliche Keime und/oder Bakteriensporen aus inneren Proben-schichten freigesetzt werden konnten. Weder mit der Ethanoldesinfektion, noch mit der UV-Bestrahlung war eine komplette Dekontaminierung der Papiere möglich; dennoch sprach der geringere Zeitbedarf von 10 min für das chemische Verfahren, das für die modifizierten Hemmhoftests von wirkstoffhaltigen Papierproben durchgehend eingesetzt wurde.

Die Bestimmung der antimikrobiellen Aktivität von Papiermustern, auf die 4-HR-haltige PLGA-Mikropartikel mit verschiedenen Bindemitteln gerakelt wurden, erfolgte immer parallel mit Rezyklat (Liner) und mit Kopierpapier aus neuen Faserstoffen. Im Gegensatz zum Liner konnten beim Kopierpapier vorhandene mikrobielle Kontaminationen fast vollständig eliminiert werden (Abbildung 79), so dass die Wirkung von 4-HR auf den Testkeim beschränkt blieb. Trotzdem erwiesen sich alle Proben aus Liner und Kopierpapier, die mit 4-HR-beladenen Mikrokapseln aus der Grenzflächenpolykondensation (Abschnitt 4.1.3) beschichtet waren, im Hemmhoftest als inaktiv. Hemmaktive Papiere konnten nur mit Beschichtungsmassen erzielt werden, die PLGA-Mikrokugeln (Abschnitt 4.1.4) mit 4-HR enthielten (Tabelle 21, Abbildung 79).

Tabelle 21. Wirkttests von 4-HR-beschichteten Papieren

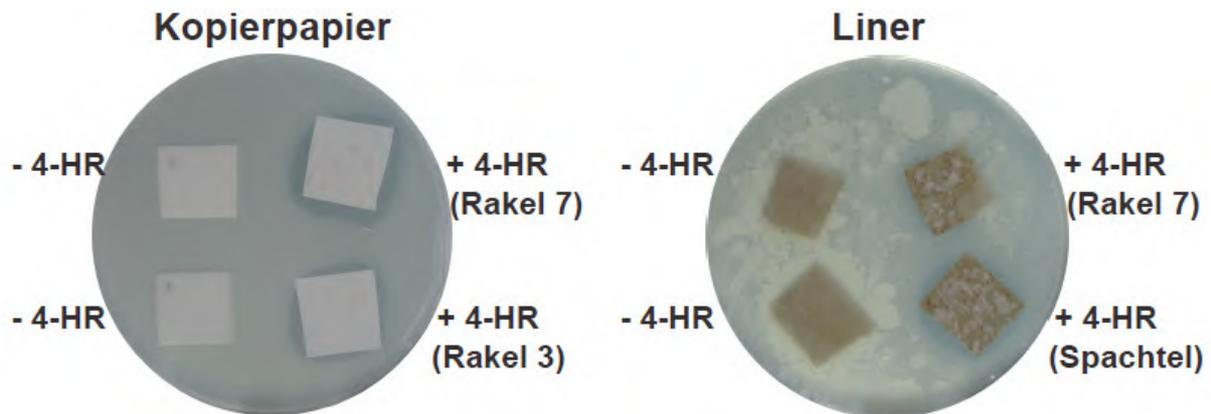
(PLGA-Mikrokugeln mit 15 % 4-HR)

Nr.	Papier	Bindemittel	Binder-auftrag	Mikrokugel-auftrag	Hemm-Aktivität*
1	Kopierpapier	20 % Stärke	Rakel 3	Rakel 7	++
1	Liner	20 % Stärke	Rakel 3	Rakel 7	+
1.1	Kopierpapier	20 % Stärke	Rakel 3	Rakel 3	+
1.1	Liner	20 % Stärke	Rakel 3	Rakel 3	+
1.2	Kopierpapier	20 % Stärke	Rakel 3	Gummispachtel	+
1.2	Liner	20 % Stärke	Rakel 3	Gummispachtel	+
2	Kopierpapier	20 % Stärke	Rakel 7	-	-
3	Kopierpapier	20 % Stärke	Rakel 3	-	+
3	Liner	20 % Stärke	Rakel 3	-	-
4	Liner	20 % PVA	Rakel 3	Rakel 7	++
4.1	Kopierpapier	20 % PVA	Rakel 3	Rakel 3	-
4.1	Liner	20 % PVA	Rakel 3	Rakel 3	+
4.2	Kopierpapier	20 % PVA	Rakel 3	Gummispachtel	+
4.2	Liner	20 % PVA	Rakel 3	Gummispachtel	++
5	Kopierpapier	20 % PVA	Rakel 7	-	+
6	Kopierpapier	20 % PVA	Rakel 3	-	+
7	Kopierpapier	20 % Stärke	Rakel 7	-	-
8	Kopierpapier	20 % Stärke	Rakel 3	-	-
9	Kopierpapier	20 % PVA	Rakel 7	-	+
9	Liner	20 % PVA	Rakel 7	-	+
10	Kopierpapier	20 % PVA	Rakel 3	-	+
10	Liner	20 % PVA	Rakel 3	-	-

\*modifizierter Hemmhofstest mit *S. carnosus*: +, schwacher Hemmhof; ++, starker Hemmhof

Diese Diskrepanz zwischen Mikrokapsel- und Mikrokugelbeschichtungen lässt sich mit einer unterschiedlichen Freisetzungskinetik des antimikrobiellen Wirkstoffs erklären. Während Mikrokapseln den größten Anteil des Wirkstoffs 4-HR burstartig in wenigen Minuten freisetzen (Abbildung 72) und bei der Beschichtung im wässrigen Bin-

demittel einen signifikanten Wirkstoffverlust hervorrufen können, erfolgt die Freisetzung von 4-HR aus der Matrix der Mikrokugeln kontinuierlich über Stunden hinweg, so dass auch nach der Beschichtung noch ausreichende Wirkstoffspiegel für den Hemmhoftest zur Verfügung standen. Die Wahl des Bindemittels, Stärke oder Polyvinylalkohol (PVA), hatte keinen Einfluss auf die antimikrobielle Aktivität der Proben. Die Hemmwirkung der aktiven Papiere war so stark, dass nicht nur die Testkeime, sondern auch die mikrobielle Belastung des Liners eliminiert wurde (Abbildung 79).



*Abbildung 79. Wirktests von 4-HR-beschichteten Papieren  
 PLGA-Mikrokugeln mit 15 % 4-HR  
 Beschichtung mit 20 % Stärke (Kopierpapier) oder 20 % PVA (Liner);  
 modifizierter Hemmhoftest mit *S. carnosus*.*

Eine weitere Möglichkeit zur antimikrobiellen Ausrüstung von Papieren eröffnete die Blattbildung mit einem Gemisch aus Faserstoffen und 4-HR-haltigen PLGA-Mikropartikeln. Es wurden wirkstoffbeladene Mikrokapseln und Mikrokugeln in Faserstoffe aus Fichtensulfit und aus Liner eingesetzt, um den Einfluss des Rezyklats auf die Hemmhoftbildung zu untersuchen (Abbildung 80, Tabelle 22).

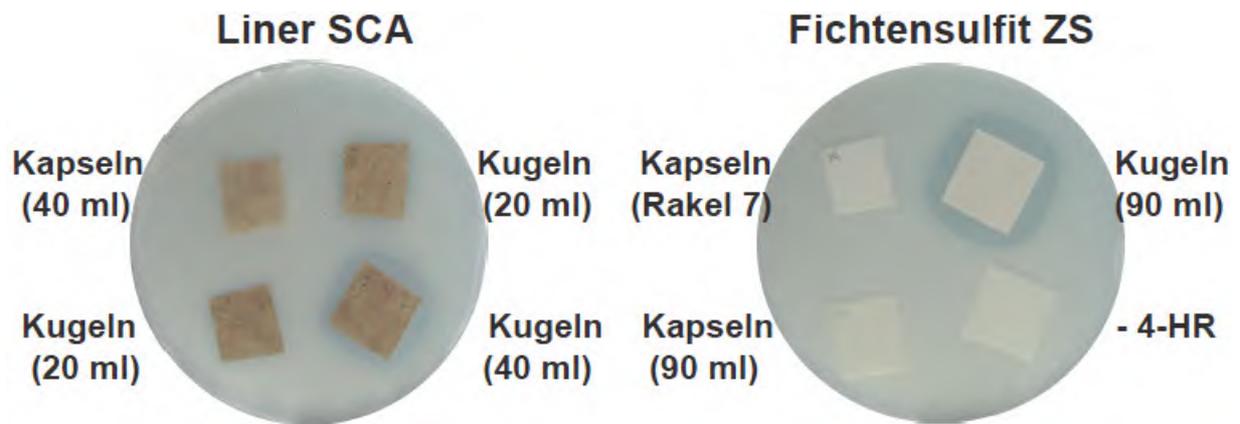


Abbildung 80. Wirktests von 4-HR-haltigen Papieren aus der Blattbildung PLGA-Mikrokapseln und -Mikrokugeln mit jeweils 15 % 4-HR, modifizierter Hemmhofstest mit *S. carnosus*.

Wie bei der Beschichtung führte auch die Blattbildung mit 4-HR/PLGA-Mikrokapseln, die mit der Grenzflächenpolykondensation hergestellt wurden (Abschnitt 4.1.3), in allen Proben zu unwirksamen Papieren. Hemmaktive Blätter konnten nur mit Mikrokugeln, die 4-HR in der PLGA-Matrix enthielten, erzielt werden. Die Wirkung war unabhängig vom eingesetzten Faserstoff; die Durchmesser der gebildeten Hemmhöfe korrelierten jedoch mit den eingesetzten Partikelmengen, da höhere Wirkstoffgehalte zu stärker antimikrobiell wirkenden Papieren führten.

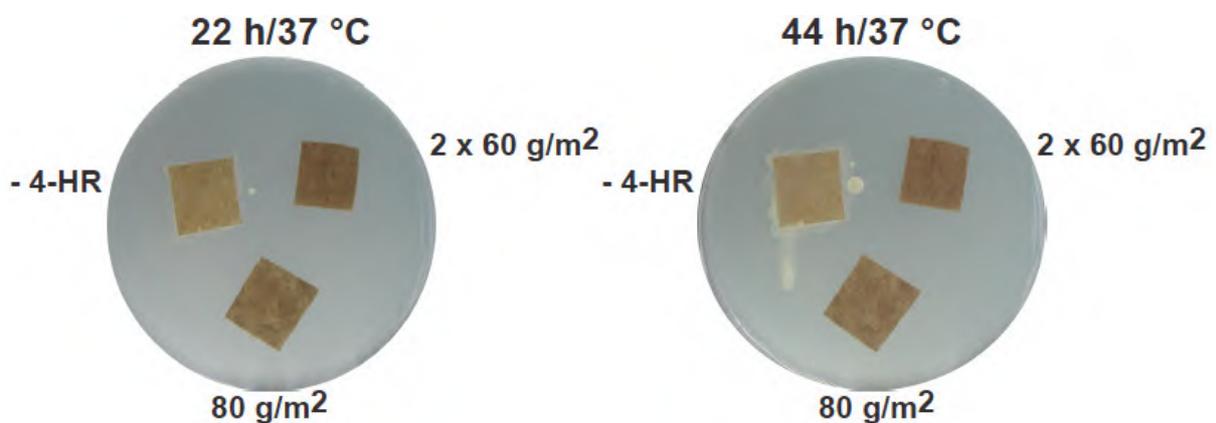
Tabelle 22. Wirktests von 4-HR-haltigen Papieren aus Blattbildungsversuchen

(PLGA-Mikropartikel mit jeweils 15 % 4-HR)

Nr.	Faserstoff	Blattgewicht [g/m <sup>2</sup> ]	PLGA- Mikropartikel	Partikel- menge [ml]	Hemm- aktivität*
1	Liner SCA	2 x 60	Kugeln	Rakel 7	+
2	Liner SCA	2 x 60	Kapseln	Rakel 7	-
3	Liner SCA	80	Kapseln	10	-
4	Liner SCA	80	Kapseln	10	-
5	Liner SCA	80	Kapseln	40	-
6	Liner SCA	80	Kugeln	20	+
7	Liner SCA	80	Kugeln	20	+
8	Liner SCA	80	Kugeln	40	++
9	Fichtensulfit ZS	80	Kapseln	40	-
10	Fichtensulfit ZS	80	Kapseln	40	-
11	Fichtensulfit ZS	80	Kapseln	40	-
12	Fichtensulfit ZS	80	Kugeln	20	+
13	Fichtensulfit ZS	80	Kugeln	20	+
14	Fichtensulfit ZS	80	Kugeln	40	+
15	Fichtensulfit ZS	2 x 60	Kugeln	Rakel 7	+
16	Fichtensulfit ZS	2 x 60	Kapseln	Rakel 7	-
17	Fichtensulfit ZS	80	Kugeln	90	++
18	Fichtensulfit ZS	80	Kapseln	90	-
19	Liner SCA	80	-	-	-
20	Fichtensulfit ZS	80	-	-	-

\*modifizierter Hemmhoftest mit *S. carnosus*: +, schwacher Hemmhof, ++, starker Hemmhof

Die Blätter aus Liner-Faserstoff mit 4-HR-haltigen PLGA-Mikrokugeln wurden auch genutzt, um die antimikrobielle Stabilität der aktiven Papiere aus Rezyklat zu testen. Dafür wurden Papierproben ohne vorherige Desinfektion im Versuchsaufbau des modifizierten Hemmhoftests ohne Testkeime untersucht (Abbildung 81). Während das wirkstofffreie Kontrollblatt schon nach 22 h, aber vor allem nach 44 h ein deutliches mikrobielles Wachstum durch Kontaminationen aufwies, waren die aktiven Papiere keimfrei, unabhängig davon, ob die Mikrokugeln zwischen zwei Blätter vergautscht ( $2 \times 60 \text{ g/m}^2$ ) oder homogen in die Faserstoffmasse ( $80 \text{ g/m}^2$ ) eingearbeitet wurden.



*Abbildung 81. Antimikrobielle Stabilität von 4-HR-haltigem Liner Blattbildung mit PLGA-Mikrokugeln (15 % 4-HR), keine Papierdesinfektion, keine künstliche Keimbelastung.*

Durch das Einbringen von abbaubaren Mikrokugeln, die den Wirkstoff 4-Hexylresorcin enthalten, in Verpackungen, die aus Recyclingpapier hergestellt werden, kann ein Verderb des Packgutes durch Mikroorganismen, die sich im Verpackungsmaterial befinden, deutlich reduziert werden.

## 5. Zusammenfassung

Antimikrobielle Verpackungen können im Vergleich zu herkömmlichen Verpackungen die Qualität von Lebensmitteln über einen längeren Zeitraum erhalten, indem sie das Wachstum verderbniserregender Keime verhindern oder verlangsamen. Während antimikrobielle Ausrüstungen derzeit fast ausschließlich bei Kunststoffverpackungen zu finden sind, gibt es im Bereich der Papier- und Kartonverpackungen erst vereinzelte Lösungsansätze. Gerade leicht verderbliches Obst und Gemüse wird häufig über einen längeren Zeitraum in Kartonverpackungen transportiert und gelagert. Eine Verpackung, die die Haltbarkeit dieses Packgutes verlängert, könnte zahlreichen Unternehmen zu einem Innovationsschub verhelfen. Insbesondere können davon solche profitieren, die den Bereichen Lebensmittelerzeugung, -verarbeitung und -verpackung sowie Papier- und Kartonherstellung und -verarbeitung zuzuordnen sind und sich zum überwiegenden Teil aus kleinen und mittleren Unternehmen zusammensetzen.

Um ein Material für antimikrobielle Kartonverpackungen zu entwickeln, wurden in diesem Projekt mit antimikrobiellen Wirkstoffen beladene Mikropartikel hergestellt und auf Papier und Karton aufgetragen. Eventuell auftretende Veränderungen der verpackungsrelevanten Materialeigenschaften wurden mit verschiedenen Methoden untersucht. Mit speziell auf diese Fragestellung angepassten mikrobiologischen Tests wurde die Wirksamkeit der antimikrobiell ausgerüsteten Papiere nachgewiesen.

### *Herstellung wirkstoffbeladener Mikropartikel*

Mit dem W/O/W-Doppelemulsionsverfahren ist die Verkapselung wasserlöslicher Inhaltsstoffe möglich und es gelang die Herstellung farbstoffgefüllter Mikrokapselformen, von denen ein Freisetzungsprofil erstellt wurde. Die Kapselhülle aus PLGA stellt jedoch für den verwendeten Farbstoff keine ausreichende Barriere dar. Das System reagiert gegenüber einer Veränderung der zu verkapselnden Substanz sehr empfindlich, so dass die Herstellung wirkstoffgefüllter Kapseln mit diesem Verfahren in angemessener Zeit nicht zu erwarten war und auf Grund dieser Erkenntnisse nicht weiterverfolgt wurde.

Die Grenzflächenpolykondensation, mit der öllösliche Inhaltsstoffe verkapselt werden können, lieferte stabile Kapseldispersionen, bei denen der Inhaltsstoff auch nach längerer Lagerzeit nicht durch die Kapselwand diffundiert. Kapseln, die den Wirkstoff 4-Hexylresorcin beinhalten, zeigten gegenüber Testkeimen eine antimikrobielle Wirksamkeit, die nach deren Applikation auf Papier allerdings nicht mehr feststellbar war.

Schließlich konnte ein Verfahren ermittelt werden, das die einfache Herstellung wirkstoffbeladener Mikrokugeln aus kommerziell verfügbaren Rohstoffen ermöglichte. Die so hergestellten Kugeln waren sowohl zu Testzwecken auf einem Glassubstrat

als auch nach einer Applikation auf Papier antimikrobiell wirksam. Das Verfahren ist unempfindlich gegenüber Rezepturveränderungen und damit flexibel an verschiedene Anforderungen anpassbar.

#### *Applikation der Mikropartikel auf Papier und Karton*

Der Auftrag der Mikropartikel mit einem Labor rakelgerät ermöglichte einen guten Übertrag sowie eine gute Verteilung der Partikel. Für dieses Verfahren konnten Bindemittel gefunden werden, die eine ausreichend gute Haftung erzielten, was mit Rumpf- und Reibtests gezeigt werden konnte. Die Festigkeitseigenschaften des Rohpapiers werden durch die Applikation der Partikel leicht verbessert. Der Auftrag der Mikrokapseln und -kugeln sollte daher im industriellen Blade und Roll rakel-Verfahren prinzipiell möglich sein.

Das Einbringen der Mikropartikel bei der Laborblattbildung bewirkte eine Verringerung der Papierfestigkeiten, die durch eine Rezepturanpassung ausgeglichen werden konnte. Bei Einträgen von mindestens  $3 \text{ g/m}^2$  Kugeln (trocken) war die Zugabe eines Retentionsmittels erforderlich.

Die Verwendung der Druckverfahren Tiefdruck, Flexodruck und Offsetdruck ermöglichen einen problemlosen Übertrag der Mikrokapseln auf das Papier. Beim Tief- und Flexodruck beeinflussten die Mikrokapseln das Druckbild auf negative Weise, was beim Offsetdruck nicht zu beobachten war.

Die Untersuchungen zur Eignung einer Sprühanlage für den Auftrag von Mikropartikeln zeigten, dass sowohl eine ausreichende Partikelanzahl als auch eine gleichmäßige Verteilung sowie eine gute Haftung erzielt werden kann. Negative Auswirkungen auf die Papierfestigkeiten konnten, wie bei den Rakelversuchen, nicht festgestellt werden.

Mit einem Laborcoater konnten keine Mikropartikel erfolgreich auf Papier übertragen werden, was durch den Einsatz anderer Rakel jedoch durchaus möglich erscheint.

Bei den Untersuchungen an einer Wellpappenversuchsanlage zeigte sich, dass ein Einbringen der Mikrokapseln in die Verklebung des Wellen und Deckenpapiers durch eine Dosierung in den Leim möglich ist. Da der Auftrag der Mikrokapseln nicht flächig möglich ist, ist er für den Anwendungsfall der antimikrobiellen Ausrüstung vermutlich zu gering.

Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen konnten mit dem Rakelstreichverfahren und der Blattbildung antimikrobiell wirksame Papiermuster hergestellt werden. Bei den zuletzt eingesetzten Mikrokugeln führte nur ein zweischichtiger Auftrag, der die Kugeln nicht kaschiert, zum Erfolg. Auch bei der Blattbildung, in der die Kugeln ohne Bindemittel eingetragen wurden, konnten sie ihre antimikrobielle Wirksamkeit entwickeln.

### *Mikrobiologische Untersuchungen*

Obwohl gezeigt werden konnte, dass bestimmte Enzyme den Abbau des verwendeten Kapselwandmaterials PLGA beschleunigen können, ließen die In-vitro-Daten keinen Rückschluss zu, in welchem Ausmaß der enzymkatalysierte Abbau zur Freisetzung von antimikrobiellen Wirkstoffen aus aktiven Verpackungen beiträgt.

Für die Entwicklung angepasster mikrobiologischer Methoden wurden verschiedene Mikroorganismen eingesetzt um eine fundierte Bewertung der mikrobiziden bzw. mikrobiostatischen Wirkung der Proben zu ermöglichen. Es gelang schließlich die Entwicklung eines schnell und reproduzierbar durchführbaren modifizierten Agardiffusionstests, der die Untersuchung antimikrobiell ausgerüsteter Papier- und Kartonproben erlaubt.

In einem Wirkstoffscreening wurden verschiedene Substanzen mit unterschiedlich breiten Wirkspektren identifiziert. Es stellte sich heraus, dass insbesondere 4-Hexylresorzin ein breites Spektrum an Verderbniserregern von Lebensmitteln im Wachstum hemmt und als geeigneter Wirkstoff für die antimikrobielle Ausrüstung von aktiven Verpackungen gelten kann. Darüber hinaus besitzt es eine ausgeprägte mikrobizide Wirkung und verhindert das Wachstum retardierter Keime sowie die Wiederbesiedelung wirkstoffhaltiger Flächen.

Sowohl Mikrokapseln als auch Mikrokugeln, die den Wirkstoff 4-Hexylresorcin beinhalten, inhibieren das Wachstum des Testorganismus *S. carnosus*, wobei die monolithischen Kugeln signifikant höhere Wirkstärken erzielen. Nach Applikation der Mikropartikel auf Papier und bei deren Einsatz in der Blattbildung konnte nur bei den Kugeln, nicht aber bei den Kapseln eine Hemmaktivität beobachtet werden.

Modifizierte Hemmhofstests, bei denen die Proben vorher nicht desinfiziert wurden, zeigten, dass die Keimbelastung in Blättern, die aus Recyclingpapier gebildet wurden, mit Hilfe wirkstoffbeladener Mikrokugeln keimfrei blieben, während wirkstofffreie Kontrollblätter ein deutliches mikrobielles Wachstum durch Kontaminationen aufwiesen.

### *Fazit*

Im Rahmen dieses Projektes, das sich als Pionierprojekt für eine breite Vielzahl weiterer Applikationen versteht, gelang die Herstellung wirkstoffbeladener Mikropartikel, die sich mit üblichen Applikationsmethoden auf Papier und Karton auftragen lassen, ohne die verpackungsrelevanten Materialeigenschaften zu beeinträchtigen. Es konnte ein Wirkstoff mit breitem Wirkspektrum identifiziert werden, der auch in Depotform auf Papier aufgetragen seine Wirksamkeit behält und aufgrund seiner Zulassung als Lebensmittelzusatzstoff für die antimikrobielle Ausrüstung von

Lebensmittelverpackungen geeignet ist. Es konnte demonstriert werden, dass mit Hilfe der entwickelten Mikropartikel die Keimbelastung - insbesondere auch in kontaminiertem Recyclingpapier, das häufig die Basis für Obst- und Gemüseverpackungen ist - herabgesetzt werden kann. Verpackungen, die auf diese Weise antimikrobiell ausgerüstet sind, können demnach also als Quelle für eine Kontamination des Packgutes ausgeschlossen werden und können eine Verbreitung von verderbniserregenden Mikroorganismen über mehrere Verpackungseinheiten hinweg verhindern. Das Ziel, eine antimikrobiell ausgerüstete Verpackung auf Papier- oder Kartonbasis zu entwickeln, wurde somit erreicht. Dies war einzig durch die permanente und enge Zusammenarbeit der drei Forschungsstellen aus den Bereichen Polymerchemie, Papierfabrikation und Mikrobiologie möglich. In regelmäßigen Treffen und Telefongesprächen wurden Proben und Resultate ausgetauscht und daraus folgend die nächsten Arbeitsschritte festgelegt. Auf diese Weise gelang die ständige Weiterentwicklung der Partikel sowie der Applikations- und Testverfahren.

Die Präsentation der Ergebnisse sowohl in den Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses als auch bei anderen Veranstaltungen stieß jeweils auf großes Interesse seitens der Industrie. In mindestens einem Unternehmen wurden zu Testzwecken sogar bereits Mikropartikel, die den Wirkstoff 4-Hexylresorcin enthalten, hergestellt, so dass nach Anpassung der Verfahren eine Umsetzung der Projektergebnisse in die Praxis mittelfristig zu erwarten ist.

## 6. Literatur

- Allison, S.D. *Expert Opin. Drug Deliv.* **5**, (2008) 615-628.
- Appendini, P.; Hotchkiss, J. H. *Innov. Food Sci. Emerg.* (2002), 113 - 126
- Ayala-Zavala, J. F.; Del-Toro-Sánchez, L.; Alvarez-Parilla, E.; González-Aguilar, G. A.; *J. Food Sci.* **73** (2008) R41-R47.
- Barth, M., Hankinson, T.R., Zhuang, H. und Breidt, F. Microbiological spoilage of fruits and vegetables. In: Sperber, W.H., Doyle, M.P. (eds.), *Compendium of the microbiological spoilage of foods and beverages*, 135-183, Springer (2009).
- Bartowiak, A. *PTS workshop GV 573 INNOVATIVE PACKAGING*  
"Microencapsulation technology used in paper industry" München, 2005
- Beuchat, L.R. *Microbes Infect.* **4**, (2002) 413-423.
- Berkland, C.; Pollauf, E.; Varde, N.; Pack, D. W.; Kim, K. *Pharm. Res.* **24** (2007) 1007-1013.
- Bonev, B., Hooper, J., Parisot, J. *J. Antimicrob. Chemother.* **61**, (2008) 1295-1301.
- Bordenave, N., Grelier, S., Coma, V., *Biomacromolecules*, **11**, (2010), 88-96
- Borodina, T.; Markvicheva, E.; Kunizhev, S.; Möhwald, H. Sukhorukov, G. B.; Kreft, O. *Macromol. Rapid. Commun.* **28** (2007) 1894-1899.
- Braun, D.; Cherdrón, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B. *Polymer Synthesis: Theory and Practice* 4<sup>th</sup> Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2005, S. 295
- Campbell, A. *Gummi Fasern Kunstst.* **62** (2009), 38-44.
- Cleland, J. L.; Lim, A.; Barrón, L.; Duenas, E. T.; Powell, M. F. *J. Control. Release* **47** (1997) 135-150.
- De Arauz, L.J., Jozala, A.F., Mazzola, P.G., Penna, T.C.V. *Trends Food Sci. Technol.* **20**, (2009) 146-154.
- De Geest, B.; van Camp, W.; du Prez, F. E.; de Smedt, S. C.; Demeester, J.; Hennink, W. E. *Chem. Commun.* (2008) 190-192.
- DIN EN 1104:2005, "Papier und Pappes vorgesehen für den Kontakt mit Lebensmitteln - Bestimmung des Übergangs antimikrobieller Bestandteile"; Deutsche Fassung
- Devy, J; Balasse, E. Kaplan, H.; Madoulet, C. Andry, M.-C. *Int. J. Pharm.* **307** (2006) 194-200.
- Eisenbeis, M. *Neue Verpackung* **1** (2000), 18-20

- Embleton, J. K.; Tighe, T. J. *J. Microencapsul.* 10 (1993) 341-352.
- Feldmühle AG (Hrsg.): "Selbstdurchschreibepapiere". Vom Papier: Die Beilage zum Tambour, Band 08, 1982, S. 2-11
- Frankos, V.H., Schmitt, D.F., Haws, L.C., McEvily, A.J., Iyengar, R., Miller, S.A., Munro, I.C., Clydesdale, F.M., Forbes, A.L. und Sauer, R.M.: *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 14, (1991) 202-212.
- Gutierrez, L., Escudero, A., Batlle, R. und Nerin, C. *J. Agric. Food Chem.* 57, (2009) 8564-8571.
- Griesheimer, S.: "Grundlagenuntersuchung der Farb- bzw. Fluidspaltung zwischen zwei strukturierten Oberflächen". Forschungsvorhaben. Online im Internet [http://www.idd.tu-darmstadt.de/idd/team/wissenschaftliche\\_mitarbeiter/griesheimer/griesheimer.de.jsp](http://www.idd.tu-darmstadt.de/idd/team/wissenschaftliche_mitarbeiter/griesheimer/griesheimer.de.jsp) [Stand 31.08.2011]
- Handarto, V.: "Fragmentierte Stärke, Hydrogelartige Cobinder in Papierstreichfarben". Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Chemie, Dissertation, 2005
- Itoh, Y.; Matusaki, M.; Kida, T.; Akashi, M. *Biomacromolecules* 7 (2006) 2715-2718.
- Jin, T., Zhang, H. *J. Food Sci.* 73, (2008) M127-M134.
- Jorgensen, J.H. und Ferraro, M.J. *Med. Microbiol.* 49, (2009) 1749-1755.
- Kemme, M., Prokesch, I. und Heinzl-Wieland, R. *Polym. Test.* 30 (2011) 743-748.
- Koichiro, S; Jin, T. Makoto, K.; Shiro, K.; Hidekazu, Y.; Yoshinobu, K.; Yasuo, H. *Kagaku Kogaku Robunshu* 30 (2004) 532-536.
- Lee, J., Lee, Y.-H., Jones, K., Sharek, E., Pascall, M. A., *Int. J. Food Sci. Technol.* 46 (2011) 2382-2386.
- Leonard, V. *J. Urol.* 12, 585-610 (1924).
- Liesegang, J.: "Die Gelatine in der Medizin". Universität Heidelberg, Institut für Geschichte in der Medizin, Dissertation, 2006
- López-Rubio, A.; Almenar, E.; Hernandez-Munoz, P. *Food Rev. Int.* 20 (2004) 357-387.
- Luca, S.: "Untersuchungen zur Applikation von Mikrokapseln auf Verpackungspapiere", Master Thesis Nr. 45, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, TU-Darmstadt, 2011
- Luckachan, G. E.; Pillai, C. K. S. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 44 (2006) 3250-3260.
- MicrobeGuard: MICROBEGUARD Corporation Elk Grove Village, IL 60007, USA <http://microbeGuard.com>, letzter Aufruf 02/2012

- Öqvist, C. K., Kurola, J., Parkasrinen, J, Ekman, J., Ikavalko, S., Simell, J, Salkinoja-Salonen, M. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **35**, (2008) 1165-1173.
- Raybaudi-Massilia, R.M., Mosqueda-Melgar, J., Soliva-Fortuny, R. Martin-Belloso, O. *Compr. Rev. Food Sci. Food Safety* **8**, (2009) 157-180.
- Reiss, J. *Cereal Chem.* **66**, (1989) 491-493.
- Schwedt, G.: Taschenatlas der Lebensmittelchemie. 2. vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005
- Serrano, M.; Martínez,-Romero, D.; Guillén, F.; Valverde, J. M.; Zapata, P. J.; Castillo, S.; Valero, D. *Trends Food Sci. Tech.* **19** (2008) 464-471.
- Setterstrom, J. A.; Tice, T. R.; Jacob, E.; Reid, R. H.; van Hamont, J.; Boedecker, E. C.; Jeyanthi, R.; Friden, P.; Roberts, F. D.; McQueen, C. E.; Bhattacharjee, A. ; Cross, A.; Sadoff, J.; Zollinger, W. US 6902743, 2005.
- Shivaji, S. Prasad, G.S. Antarctic yeasts: biodiversity and potential applications. In: Satyanarayana, T., Kunze, G. (eds.), *Yeast biotechnology: diversity and applications*, 3-18, Springer (2009).
- Soares, N. F. F., Moreira, F. K. V., Fialho, T. L., Melo, N. R. *Polym. Adv. Technol.* **23** (2012), 901-908.
- Strand, B. L.; Morch, Y. A.; Espevik, T. Skjak-Braek, G. *Biotechnol. Bioeng.* **82** (2003) 386-394.
- Tan, T-W.; Hu, B.; Jin, X-H.; Zhang, M. *J. Bioact. Compat. Polym.* **18** (2003) 207-218.
- Tripathi, S.; Mehrotra, G. K.; Dutta, P. K. *e-Polymers* (2008) 093.
- Vaara, M. *Microbiol. Rev.* **56** (1992) 395-411.
- Väisänen, O., Elo, S., Marmo, S., Salkinoja-Salonen, M., *J. Ind. Microbiol.* **4** (1998) 419-428.
- Xyrex Limited, Glasgow, Großbritannien: Regulatory status of 4-hexylresorcinol – active ingredient in Prawnfresh Plus. [www.xyrex.com](http://www.xyrex.com), letzter Aufruf 02/2012.
- Yamaguchi, Y.; Takenaga, M.; Kitagawa, A.; Ogawa, Y.; Mizushima, Y.; Igarashi, R. *J. Control. Release* **81** (2002) 325-249.
- Yang, K.; Zheng, B. *Huagong Jinzhan* **24** (2005) 65-67.
- Zhang, X.; He, H.; Yen, C.; Ho, W.; Lee, L. J. *Biomater.* **29** (2008) 4253-4259.

## 7. Anhang

### 7.1. Rezepturen für die Herstellung der Mikrokapseln nach dem W/O/W-Doppemulsionsverfahren

Probe	PLA (g)	PGLA (g)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ml)	Span 60 (g)	Tween 20 (g)	H <sub>2</sub> O mit Farbstoff (ml)	PVA (g)	H <sub>2</sub> O (fürPVAin L)	weiteres (g)	
1	2,5		50		3,75	15	10	1	0,67 SDS	
2	2,5		50	3,75		15	10	1		
3	2,5 ?		50		3,75	15	10	1		
3.1	2,5		50		3,75	15	10	1		
4	2,5		50		3,75	15	10	1	0,67 Dowfax2A1	
5	2,5		50	3,75		15	10	1		
6	2,5		50	3,75		30	8,5	0,8		
7		2,5	50			2,5	3,125	1,25		
8		5	50			2,5	3,125	1,25		
9		10	50			2,5	3,125	1,25		
10		5	50			5	3,125	1,25		
11		10	100			2,5	3,125	1,25		
12		5	50			0	3,125	1,25		kein dispergieren
13		5	50	1		5	3,125	1,25		zentrifugiert
14		5	50		1	5	3,125	1,25		
15		5	50	1		15	3,125	1,25		
16		5	50	1		15	3,125	1,25		nach disp. 1h stehen
17		5	50	1		30	3	1,25		
18		5	50	0,5	0,5	15	3	1,25		
19		5	50	0,25	0,75	15	3	1,25		
20		5	50		1	30	2,8	1,25		mit Spritze zugespritzt
21		5	50		0,5	30	2,8	1,25		mit Spritze zugespritzt
22		5	50		1	30	2,5	1,25	0,5 SDS	große Bocken nach 1h rühren
23		5	50		1	30	2,5	1,25	0,5 Dowfax2A1	Rührer hängt voll
24		5	50		1,5	30	2,5	1,25		
25		5	50		2	30	2,5	1,25		klumpt, nach längerem rühren fein
26		5	50		1,5	30	2	1,25		
27		5	50		1,5	30	2	1,25	0,5 Dowfax2A1	klumpen nach 1h
28		5	50		1,5	30	2	1,25		1 Würfel Zucker in H <sub>2</sub> O/PVA
29		5	50		1,5	15	2	1,25		
30		2,5	50		1,5	15	2	1,25		Emulsion: schnelles trennen
31		2,5	50		1,5	15	2	1,25		Zucker in Farbe/H <sub>2</sub> O
32		2,5	50		1,5	15	2	1,25		durch Fritte zugeben
33		7,5	150		4,5	45	2	1,25		
34		20	200		3	30	8	1,25		H <sub>2</sub> O erhitzen zum lösen
35		10	100		1,5	15	8	1,25		H <sub>2</sub> O erhitzen zum lösen
36		5	50	0,1	0,9	10	4	1,25		H <sub>2</sub> O erhitzen zum lösen
37		10	100		1,5	15	8 (75%)	1,25		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> nicht ganz weg-kleben-
38		10	100		1,5	15	8 (88%)	1,25		
39		10	100		1,5	15	8 (95%)	1,25		PVA löst sich nicht
40		10	100		1,5	15	8 (98%)	1,25		PVA löst sich nicht
41		5	50		0,75	7,5	4 (75%)	0,6		1/2 Ansatz von 37 länger rühren
42		5	25		0,75	7,5	4 (75%)	0,6		nur mit KPG-Rührer rühren
43		10	100		1,5	15	4	1,25		brockig
44		5	50		0,75	7,5	4 (75%)	0,6		nach 1/2h CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> am Roti abrotieren
45		10	100		3	15	8	1,25		brockig

X33		7,5	150		4,5	45	2	1,25		mit Bromphenolblau
Y33		7,5	150		4,5	45	2	1,25		mit Lebensmittelfarbe (blau)
Z33		7,5	150		4,5	45	2	1,25		
X33A1		7,5	150		4,5	45	2	1,25		klebt am Rührer U800-600
Z33A1		7,5	150		4,5	45	2	1,25		klebt am Rührer U 600-300
Z33A2		7,5	150		4,5	45	2	1,25		U600-300
Z33A3		7,5	150		4,5	45	2	1,25		U750-250
Z46A1		7,5	150		4,5	45	2	1,25	4ml BYK154	U750-600
Z47A1		7,5	150		4,5	45	2	1,25	4ml BYK191	
Z46A2		7,5	150		4,5	45	2	1,25	4ml BYK154	kein kleben am Rührer U750
Z46A3		7,5	150		4,5	45	2	1,25	4ml BYK154	
Z46A4		7,5	150		4,5	45	2	1,25	4ml Byk154	Emulsion zugespritzt --kühlen-- 3h rühren
Z46A5		7,5	150		4,5	45	2	1,25	8ml Byk154	Emulsion zugespritzt --kühlen-- 3h rühren
48		7,5	150		4,5	45	4	1,25	4ml Byk154	Emulsion zugespritzt --kühlen-- 3h rühren
Z46K6		7,5	150		4,5	45	2	1,25	4ml Byk154	Emulsion zugespritzt --kühlen-- 3h rühren
F46K1		7,5	150		4,5	45	2	1,25	4ml Byk154	Emulsion zugespritzt --kühlen-- 3h rühren
F49K		10	150		4,5	45	2	1,25	4ml Byk154	Emulsion zugespritzt --kühlen-- 3h rühren
F46K2		7,5	150		4,5	45	2	1,25	4ml Byk154	Emulsion zugespritzt --kühlen-- 2h rühren
F50K1		15	150		4,5	45	2	1,25	4ml Byk154	nach1h20min U350(Schaum) "
F50K2		15	150		4,5	45	2	1,25	4ml Byk154	nach2h30min aus
F50RT3		15	150		4,5	45	2	1,5	4ml Byk154	
F51RT1		15	150	0,5	4	45	2	1,5	4ml Byk154	
F50RT4		15	150		4,5	45	2	1,25	4ml Byk154	1min 1000 dann 400 für 2h
F50RT5		15	150		4,5	45	2	1,25	4ml Byk154	1min 1000 dann 750 für 2h
F52RT		15	150		7	45	2	1,25	4ml Byk154	1min 1000 dann 750 für 2h
F53RT		15	150		2	45	2	1,25	4ml Byk154	1min 1000 dann 750 für 2h
F54RT		15	150		4,5	45	1	1,25	4ml Byk154	
F46RT1		7,5	150		4,5	45	2	1,25	4ml Byk154	wie Z46A2 nur mit F ohne kühlen
F55RT1		15	150		4,5	45	2	1,25	4ml Byk191	durch Spritze zulaufen 1000-750 2h
F55RT2		15	150		4,5	45	2	1,25	2ml Byk191	durch Spritze zulaufen 1000-500 2h
A50RT5.1		15	150		4,5	45	2	1,25	4ml Byk154	durch Spritze zulaufen 1000-750 2h
A56RT1		15	150		4,5	45	2	1,25	4ml Byk154	Byk in CH2CL2 + TWEEN in H2O
A57RT1		15	150			45	2	1,25	4ml Byk154	Byk in CH2CL2 ohne TWEEN
A58RT1		15	150			45	2	1,25	4ml Byk154	Byk in CH2CL2 ohne TWEEN +50ml Isoprop.
A46		7,5	150		4,5	45		1,25	4ml Byk154	
A46-1		7,5	150		4,5	45	2	1,25	4ml Byk155	Wdhg.F46K2 ohne K 1000-750
A46-2		7,5	150		4,5	45	2	1,25	4ml Byk156	Wdhg.F46K2 ohne K 1000-500
A46-3		7,5	150		4,5	45	2	1,25	4ml Byk157	1000 (40min) 750(1h25min)
A50RT5-2		15	150		4,5	45	2	1,25	4ml Byk158	Wdhg.A50RT5.1 (1000(40min)/750(1h20min))
A59RT1		7,5	150	2,75		45	2	1,25	4ml Byk159	

### Vorschrift zur Herstellung von Mikrokapseln mit dem W/O/W-Doppelmulsionsverfahren.

In einem 600 mL Becherglas werden das Polymer, das die Kapselhülle bilden soll, sowie gegebenenfalls ein öllösliches Tensid (z. B. Tween 20) in 150 mL Dichlormethan gelöst. Dazu wird eine wässrige Lösung der zu verkapselnden Substanz und eines wasserlöslichen Tensids (z. B. Span 60) gegeben. Das Gemisch wird für 1 min bei 10.000 U/min in einem Rotor-Stator-Homogenisator emulgiert.

Die Emulsion wird unter Rühren mit einem Flügelrührer (100 U/min) sofort in 1250 mL einer wässrigen Lösung des Dispergiermittels und des Entschäumers gegeben. Die Rührgeschwindigkeit wird auf 650 U/min erhöht. Das Gemisch wird für 2 h bei dieser Geschwindigkeit gerührt, so dass dabei das organische Lösemittel abdampfen kann.

## 7.2. Synthesevorschriften zur Herstellung von bi- und trifunktionellen Polylactiden und Lactid/Glycolid-Copolymeren

### 1. Bifunktionelles Poly-L-lactid

In einem ausgeheizten 100ml Schlenkkolben werden unter Schutzgas L-Lactid mit ca. 20 ml Toluol versetzt und auf 95 °C erwärmt. Zwischen 80 – 85 °C löst sich das L-Lactid auf. Zu der klaren Lösung wird eine entsprechende Menge 1,4-Butandiol, mit ca. 5 ml Toluol versetzt, gegeben. Im Bezug auf den Alkohol wird ein dreifacher Überschuss des Katalysators Zinn(II)ethylhexanoat zugegeben. Nach ca. 1h beginnt die Lösung zähflüssig zu werden. Nach einer Reaktionszeit von ca. 20h wird die Mischung auf RT abgekühlt, in ca. 30 - 50 ml Dichlormethan aufgenommen und im 10-fachen Volumenüberschuss also 300- 500 ml Methanol bzw. Diethylther gefällt. Das resultierende weiße Pulver wird abfiltriert und für ca. 12h bei 40 – 50 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

### 2. Trifunktionelles Poly-L-lactid

3,04g (0,0211mol) L-Lactid werden in 30ml Toluol in einem ausgeheizten 100ml Schlenkkolben unter Schutzgas vorgelegt. Die Mischung wird langsam auf 95 °C erwärmt. Das L-Lactid löst sich zwischen 80 – 85 °C auf. Der Lösung werden anschließend 0,085 g (0,0009 mol) Glycerin und 1,03 g (0,0025 mol) Katalysator Zinn(II)ethylhexanoat zugegeben. Die Lösung wird trüb und nach ca. 30 min wird die Lösung fest. Nach ca. 12h Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt und in 50ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Das Polymer wird in ca. 500ml Diethylether gefällt. Das ausgefallene weiße Pulver wird abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank für ca. 12h bei 40 – 50 °C getrocknet.

### 3. Poly(L-lactid-co-glycolid) Variante 1

L-Lactid und Glycolid werden in einem ausgeheizten 100 ml Schlenkkolben in 30 ml Toluol unter Schutzgas vorgelegt. Die Mischung wird auf 95 °C erhitzt. Bei ca. 80 – 85 °C wird die Lösung klar. Es wird eine entsprechende Menge 1,4-Butandiol und Zinn(II)ethylhexanoat zugegeben. Na ca. 1h scheidet sich ein weißer unlöslicher Feststoff ab. Nach einer Reaktionszeit von 20h wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Produkt wird mit 50ml Dichlormethan aufgenommen. Der unlösliche Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat in 500 ml Diethylether gefällt. Das entstandene weiße Pulver wird abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank bei ca. 30 – 40 °C für 12h getrocknet.

#### 4. Poly(L-lactid-co-glycolid) Variante 2

In einem ausgeheizten 100 ml Schlenk Kolben werden L-Lactid und Glycolid gemischt, entgast, in 10 ml Dichlormethan gelöst und auf 30 °C erwärmt. Zu der Mischung wird unter Rühren die entsprechende Menge 1,4-Butandiol zugegeben. Die Mischung wird weiter langsam abwechselnd unter Vakuum und Schutzgas auf 130 °C erhitzt wobei das Dichlormethan verdampft. Bei ca. 80 °C ist alles Dichlormethan entfernt und es liegt eine Schmelze aus L-Lactid und Glycolid vor. Hierzu wird unter Schutzgas der Katalysator Zinn(II)ethylhexanoat gegeben. Die Mischung wird für 24h bei 130 °C gerührt, wobei ein trüber Feststoff entsteht. Dieser wird auf Raumtemperatur abgekühlt und in 50 – 60 ml Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wird in 500 ml Diethylether getropft, wobei das Polymer ausfällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

*Tabelle 23. Zusammenstellung der synthetisierten Polylactide und Lactid/Glycolid-Copolymeren.*

Probe	Mn [kg/mol]	Mw [kg/mol]	Lactidanteil [mol-%]	Glycolidanteil [mol-%]	Synthese- vorschrift	Funktio- nalität
1	22,6	35,5	100	0	1	2
2	19,5	29,1	100	0	1	2
3	2,9	4,3	100	0	1	2
4	8,5	10,7	100	0	1	2
5	6,6	8,1	100	0	1	2
6	7,5	10,3	100	0	1	2
7	7,8	10,3	100	0	1	2
8	7,3	10,2	100	0	1	2
9	11,5	13,0	100	0	1	2
10	7,3	10,2	100	0	2	3
11	9,2	13,2	73	27	3	3
12	4,9	10,1	60	40	3	2
13	8,8	12,3	48	52	4	2
14	9,1	12,2	49	51	4	2
15	16,3	26,9	49	51	4	2
16	8,0	11,3	49	51	4	2

### *Funktionalisierung der Polymeren mit Carbonsäurechloriden*

In einem ausgeheizten 100 ml Schlenkkolben werden 3 Äquivalente eines Dicarbonsäuredichlorids in 5 ml trockenem Dichlormethan unter Schutzgas vorgelegt. In einem zweiten ausgeheizten 100 ml Schlenkkolben wird 1 Äquivalent des hydroxyterminierten Polymers ein gewogen, entgast und unter Schutzgas in 40 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird langsam in einen Vorlagekolben überführt und die Mischung bei 30 °C für ca. 2 - 2½ h unter Schutzgas gerührt. Währenddessen wird ein ausgeheizter 1000 ml Schlenkkolben mit Frittenansatz unter Schutzgas mit 500 - 700 ml trockenem Diethylether gefüllt. Danach wird das Produkt gegebenenfalls in weiterem trockenem Dichlormethan gelöst und unter Schutzgas in den 1000 ml Schlenkkolben mit Frittenboden überführt. Das Produkt fällt aus. Der Diethylether wird unter Schutzgas abfiltriert und das Produkt im Vakuum getrocknet. Das resultierende weiße Pulver wird mit ca. 30 – 50 ml trockenem Dichlormethan aufgenommen und zügig weiter zu Mikrokapseln umgesetzt.

### **7.3. Allgemeine Synthesevorschrift für die Herstellung abbaubarer Mikrokapseln mit der Grenzflächenpolykondensation**

Nach einer typischen Vorschrift werden zunächst verschiedene Lösungen vorbereitet:

Lösung 1: 1 g Polyvinylalkohol in 150 mL Wasser gelöst.

Lösung 2: 0,2 g – 0,6 g der zu verkapselnden Substanz in 10 mL Dichlormethan

Lösung 3: 0,2 mmol des Makromonomers in 40 mL Dichlormethan

Lösung 4: 0,07 g 1,3-Cyclohexylbis(methylamin) und 0,06 g NaOH in 20 mL Wasser

In einem Becherglas wird Lösung 1 vorgelegt und mit einem Rotor/Stator-Homogenisator bei 2000 U/min gerührt. Lösung 2 und Lösung 3 werden vereinigt und zügig zu Lösung 1 gegeben. Zeitgleich wird die Rührgeschwindigkeit auf 7000 U/min erhöht. Die Mischung wird für ca. 3 min gerührt. Danach wird Lösung 4 zügig zugegeben und die Rührgeschwindigkeit reduziert. Nach 2 min wird der Homogenisator entfernt und die Mischung mit einem Flügelrührer bei 400 U/min für weitere 30 min nachgerührt. Zur Reinigung kann die Dispersion mehrfach zentrifugiert und in Wasser redispersiert werden.

#### **7.4. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung monolithischer, wirkstoffgefüllter und abbaubarer Mikrokugeln**

In einem 1L-Becherglas werden 5g Polyvinylalkohol, 1 mL Byk016 (Entschäumer) und 2 mL Byk 155/35 (Dispergiermittel) in 500 mL dest. Wasser gelöst und bei Raumtemperatur mit einem Rotor-Stator-Homogenisator bei 3000 U/min gerührt. Dazu lässt man eine Lösung von 20 g PLGA und 3,52 g 4-Hexylresorcin in 100 mL Dichlormethan langsam in dünnem Strahl zulaufen. Nach 90 sec Rühren wird der Homogenisator gegen einen Flügelrührer ausgetauscht und die Mischung wird für 12 h bei 200 U/min gerührt. Nach Entfernen des Rührers werden die Kugeln sedimentieren gelassen und die überstehende Lösung wird abdekantiert. Das Produkt wird zweimal mit Wasser redispersiert und erneut abdekantiert.

#### **7.5. Informationen zu den für die Applikationsversuche eingesetzten chemische Additiven, Druckfarben und Bindemitteln**

**Stärke:** kationische Kartoffelstärke A4692, AVECat15 Referenz 498780; AVEBE P.O.Box 15 9640AA Veendam The Netherlands

**PVA:** Polyvinylalkohol BF 05, vollhydrolysiert, Referenz 02/8206-M; Omya Hamburg GmbH, Kanalstr. 44 22085 Hamburg

**Pektin Amid:** Pektin Amid CU 025, Lot.Nr. 01008678, Anwendung MHD-02/12; Herbstreith & Fox KG Pektin Farbig Neuenburg Turnstraße 37 D-75305 Neuenburg/Württ

**Pektin Classic:** Pektin Classic CU 201, Lot.Nr. 11004149, Anwendung MHD-10/11; Herbstreith & Fox KG Pektin Farbig Neuenburg Turnstraße 37 D-75305 Neuenburg/Württ

**Gelatine:** Handesübliche, bezogen im Einzelhandel; Tegut - Gutberlet Stiftung & Co. Kasinostraße 92, 64293 Darmstadt

**Retentionsmittel:** Labufloc C336 AT kationisches Retentionsmittel; BK Giuline GB APW Giulinestraße 2 D-67065 Ludwigshafen

**Streichfarbe:** Weiße Streichfarbe mit einem Festkörperanteil, CTP GmbH Ludwig-Schöffel-Straße 6 86830 Schwabmünchen

**Kapseln:** Kapseln rot Slurry MC03397-2 Art-Nr. 1640-530 Charge 5047, Kapseln rot Pulver MC03397-2 Art-Nr. 1650-942 Charge 55048, Kapseln weiß Pulver MC03397-1 Art-Nr. 1650-943 Charge 55046; Follmann & Co. Gesellschaft für Chemie-Werkstoffe und -Verfahrenstechnik mbH & Co. KG Karlstrass 59 D-32423 Minden

**Flint Gelb:** Aquaprint-Gelb WI52-16AD; Flint Group Germany GmbH Frankfurt Gaugrafenstrasse 4-8, 60489 Frankfurt, Germany

**Flint Verschnitt:** Aquaprint-Verschnitt WJ10-OM7D; Flint Group Germany GmbH Frankfurt Gaugrafenstrasse 4-8, 60489 Frankfurt, Germany

**Sun Foodkontakt Red:** Sun A Food contact Red; Sun Chemicals Trafford Park 1 Taylor Road Urmstop Manchester M417SW

**Offset Gelb:** Top SPrint Gelb Offset kastenstabil 85005; Epple Druckfarbe Gutenbergstraße 5 D-86356 Neusäß

**Offset Lack:** Duftlack ohne Duftstoffe E-7377; Epple Druckfarbe Gutenbergstraße 5 D-86356 Neusäß

## 7.6. Datenblatt Sumet K Control Coater

**Zweck und Anwendung**  
 Der K Control Coater wird überall dort eingesetzt, wo in kurzer Zeit sehr genaue und reproduzierbare Proben - z. B. von Druckfarben und anderen Oberflächenbeschichtungen - mit einer definierten und gleichmäßigen Auftragsstärke benötigt werden. Diese können sowohl für die Qualitätskontrolle, im F+E-Bereich, zu Präsentationszwecken oder auch zur Erstellung von Basisdaten für die Farbrezeption Verwendung finden. Da auch mehrere Beschichtungen in einem Arbeitsgang aufgezogen werden können, eignen sich die Proben auch gut für Vergleichszwecke.

**Ausführung und Funktion**  
 Das K-Control-Coater-System besteht aus einem Grundgerät mit den Bedienelementen, einem Aufsatz zur Aufnahme der Rakelstäbe und der Druckunterlage mit Befestigungsklammer sowie einem Stabhalter und zwei Reinigungsbehältern, die an der Frontseite des Gerätes angebracht werden.

**Grundgerät**  
 Das Basisgerät ist in drei verschiedenen Versionen, d. h. mit elektrischem Antrieb 220/240 V oder 110/120 V sowie mit Druckluftantrieb, und in drei unterschiedlichen Größen, d. h. mit einer Auftragsfläche von  
 • 170 x 250 mm (K 101 - Modell 623)  
 • 325 x 250 mm (K 202 - Modell 624)  
 • 350 x 475 mm (K 303 - Modell 625)  
 lieferbar.  
 Bei den Modellen K 101 und K 202 kann die Filmziehggeschwindigkeit zwischen 2 und 15 m/min stufenlos eingestellt werden, bei Modell K 303 zwischen 2 und 40 m/min.

**Aufsätze**  
 Im allgemeinen kommt der Rakelaufsatz mit den entsprechenden K-Stäben zum Einsatz. Es ist jedoch auch möglich, anstelle der K-Stäbe den VARIOCOATER 626 (mit Mikrometerschrauben justierbar) zu verwenden. Außerdem kann das Grundgerät auch mit einem K-Lox-Walzenaufsatz kombiniert werden.

**K-Stäbe**  
 Die K-Stäbe bestehen aus einem Stahlkern, der mit rostfreiem Spezialdraht umwickelt ist. Die Querschnitte der verschiedenen Drähte sind so bemessen, dass exakte Nassfilme zwischen 4 µm und 500 µm aufgezogen werden können. Die K-Stäbe sind durch Nummerierung und unterschiedliche Farben der Griffe gekennzeichnet.

In der nachfolgenden Tabelle finden Sie die Stab-Nr., die Farbkodierung und die Nassschichtdicke der einzelnen K-Stäbe. Zum Lieferumfang eines K-Control-Coater-Systems gehören 8 K-Stäbe (je 1 x Stab-Nr. 1 bis Stab-Nr. 8).

K-Stab Nr.	Farbe	Draht-Ø mm	Nassfilmdicke µm
0	weiß	0,05	4
1	gelb	0,08	6
2	rot	0,16	12
3	grün	0,31	24
4	schwarz	0,51	40
5	hornfarb.	0,64	50
6	orange	0,76	60
7	braun	1,09	80
8	blau	1,27	100
9	hellbraun	1,50	120
150			150
200			200
300			300
400			400
500			500

Stäbe für spezielle Nassfilmdicken (bis max. 500 µm) können auf Wunsch geliefert werden.

**Zubehör**  
 Für die unterschiedlichen Einsatzzwecke des Gerätes sind entsprechende Druckunterlagen lieferbar.

**Standard-Druckunterlage**  
 3-lagig, bestehend aus Soft-, Gummi- und Metallfolienunterlage.

**Magnetunterlage**  
 für magnetische Substrate, wie z. B. Weißblech. Es handelt sich um einen Permanentmagneten.

**Vakuumsaugplatte**  
 für dünne, flexible Substrate. Eine gummibeschichtete Unterlage wird an eine Vakuumpumpe angeschlossen.

**Beheizbare Unterlage**  
 z. B. für warm geschmolzene Masse oder elektrografische Druckfarben. Die glatte Alu-Beschichtung kann bis zu 200 °C aufheizt werden, gesteuert mit einer digitalen Temperaturregelung.

**Glasplatte**  
 Besonders ebene Oberfläche, einfach zu reinigen.

**Bestellinformationen**  
 Detaillierte Bestellhinweise finden Sie in unseren Preislisten Nr. 623, 624 und 625.

Technische Änderungen vorbehalten.  
 Gf. 8 - TEB 623/624/625 - IX/2008

**K Control Coater**  
**K 101 - Modell 623**  
**K 202 - Modell 624**  
**K 303 - Modell 625**



**Gleichmäßige Geschwindigkeit und Andruckkraft**

**Gute Wiederholbarkeit**  
 • Einfache Handhabung und Reinigung

testing equipment for quality management

**ERICHSEN**

**Technische Beschreibung**

**Rakelauftrageräte zur Prüfung von Druckfarben und anderen Beschichtungen**

Erichsen: Datenblatt Tischrakelgerät K Control Coater. Erichsen GmbH und Co. KG Am Iserbach 14 D-58675 HEMER

## 7.7. Umrechnungstabelle der Geschwindigkeit des Rakelgerätes

Tabelle 24: Zuordnung der Rakelgeschwindigkeiten zur Anzeige des Potentiometers

Anzeige Potentiometer	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Geschwindigkeit [m/min]	2	3,3	4,6	5,9	7,2	8,5	9,8	11,1	12,4	13,7	15

## 7.8. Übertragung des Kapsel- zu Bindemittelverhältnisses vom Rakeln zum Sprühauftrag

Verhältnis beim Rakeln: Bindemittel zu Kugeln = 3:2

Dieses Verhältnis wird der Einfachheit halber mit einem Trockengehalt der Kugelsuspension von 25 % auf otro umgerechnet.

Otro Verhältnis: Bindemittel zu Kugeln otro = 3:0,5 bzw. 6:1

Diese Verhältnis ist gewichtsbezogen.

Da sich die Dichten der Kugelsuspension und den trockenen Kapseln unterscheiden, musste dies noch berücksichtigt werden. Wichtig ist möglichst die gleiche Anzahl an Kapseln in das Bindemittel einzubringen wie Kugeln beim Rakeln, da eine flächenmäßige Abdeckung von der Anzahl und damit vom Volumen der Kapseln abhängt, und nicht vom Gewicht.

Die Dichte der Kugelsuspension fürs Rakeln wurde mit 1 g/cm<sup>3</sup> bestimmt. Die Dichte der trockenen Kapseln fürs Sprühen wurde mit 0,37 g/cm<sup>3</sup> bestimmt. Es werden also nur ca. 1/3 des Gewichtes der Kugeln von den neuen Kapseln benötigt, um auf das gleiche Volumen und damit auf die gleiche Anzahl an Kapseln zu kommen. Diese Annahme darf gemacht werden da sich die Kapseln und Kugeln im Durchmesser nicht unterscheiden.

Neues Verhältnis: Bindemittel zu Kugeln otro = 6:1/3 bzw. 18:1

Für die Versuche wurde ein etwas anderes Verhältnis von Bindemittel zu Kugeln mit 20:1 angenommen da sich dieses besser einstellen ließ. Das gewählte Verhältnis entspricht einer Konzentration von 5 %.

## 7.9. Überprüfung des Kapselauftrags bei den zweischichtigen Aufträgen

Durchflussmenge Kapselslurry (38 % tro), beide Düsen	4 ml/10 s (0,4 ml/s)
Geschwindigkeit Laufband	10 m/min (0,166 m/s)
Länge DIN A4 Blatt	0,297 m/Blatt

Teilt man die Länge des Blattes durch die Geschwindigkeit erhält man die Zeit in der Aufgetragen wurde: 1,784 s/Blatt

Multipliziert man diese Zeit mit der Durchflussmenge ergibt sich: 0,7136 ml/Blatt

Diese noch mit den Trockengehalt multipliziert und anschließend mit 16 multipliziert (1 DIN A4 Blatt= 1/16 m<sup>2</sup>) ergibt den Auftrag in g/m<sup>2</sup>:

$$0,7136 \text{ ml/Blatt} * 38 \% \text{ TG} = 0,271168 \text{ g/Blatt}$$

$$0,271168 \text{ g/Blatt} * 1/16 \text{ m}^2/\text{Blatt} = 4,338 \text{ g/m}^2$$

## 7.10. Versuchspläne der Druckversuche

Tabelle 25: Versuchsplan Tiefdruck

Versuchsnummer	v [m/s]	Druck [N]	Papiersorte	Farbe 1	Kapseln	v [m/s]	Druck [N]	Farbe 2	Kapseln
T 1 g	5	500	gestrichen	Sun Chemical Food contact red	Follmann				
T 2 g	5	800							
T 3 g	2	500							
T 4 g	2	800							
T 1 ug	5	500	ungestrichen	Sun Chemical Food contact red	Follmann				
T 2 ug	5	800							
T 3 ug	2	500							
T 4 ug	2	800							
T 5 g	5	500	gestrichen	Flint Aquaprint Gelb	Follmann				
T 6 g	5	800							
T 7 g	2	500							
T 8 g	2	800							
T 5 ug	5	500	ungestrichen	Flint Aquaprint Gelb	Follmann				
T 6 ug	5	800							
T 7 ug	2	500							
T 8 ug	2	800							
T 1 2x g	5	800	gestrichen	Flint Aquaprint Gelb		2	500	Flint Aquaprint Verschnitt	Follmann
			ungestrichen						
T 1 2x ug	5	800	ungestrichen			2	500		
T 2 2x g	5	800	gestrichen	Sun Chemical Food Contact red		2	500	Flint Aquaprint Verschnitt	Follmann
			ungestrichen						
T 2 2x ug	5	800	ungestrichen			2	500		

Tabelle 26: Versuchsplan Flexodruck

Nr.	v [m/s]	U [1/min]		Kraft [N]		Papier- sorte	Farbe 1	Kap- seln	v [m/s]	U [1/min]		Kraft [N]		Farbe 2	Kap- seln
		Kl	An	Kl	An					Kl	An	Kl	An		
F 1 g	0,6	1	1	200	90	ge- strichen	Sun Chem. Red	Foll- mann							
F 2 g	0,6	1	1	100	50										
F 3 g	0,3	1	1	200	90										
F 4 g	0,3	1	1	100	50										
F 1 ug	0,6	1	1	200	90	unge- strichen	Sun Chem. Red	Foll- mann							
F 2 ug	0,6	1	1	100	50										
F 3 ug	0,3	1	1	200	90										
F 4 ug	0,3	1	1	100	50										
F 5 g	0,6	1	1	200	90	ge- strichen	Flint Aquap. Gelb	Foll- mann							
F 6 g	0,6	1	1	100	50										
F 7 g	0,3	1	1	200	90										
F 8 g	0,3	1	1	100	50										
F 5 ug	0,6	1	1	200	90	unge- strichen	Flint Aquap. Gelb	Foll- mann							
F 6 ug	0,6	1	1	100	50										
F 7 ug	0,3	1	1	200	90										
F 8 ug	0,3	1	1	100	50										
F 1 2x g	0,6	1	1	200	90	gest.	Flint A. Gelb		0,3	1	1	100	50	Flint A. Verschnitt	Foll- mann
F 1 2x ug	0,6	1	1	200	90	ungest.			0,3	1	1	100	50		
F 2 2x g	0,6	1	1	200	90	gest.	Sun red		0,3	1	1	100	50	Flint A. Verschnitt	Foll- mann
F 2 2x ug	0,6	1	1	200	90	ungest.			0,3	1	1	100	50		

## 7.11. Ergebnisse der Rakelversuche, Diagramme

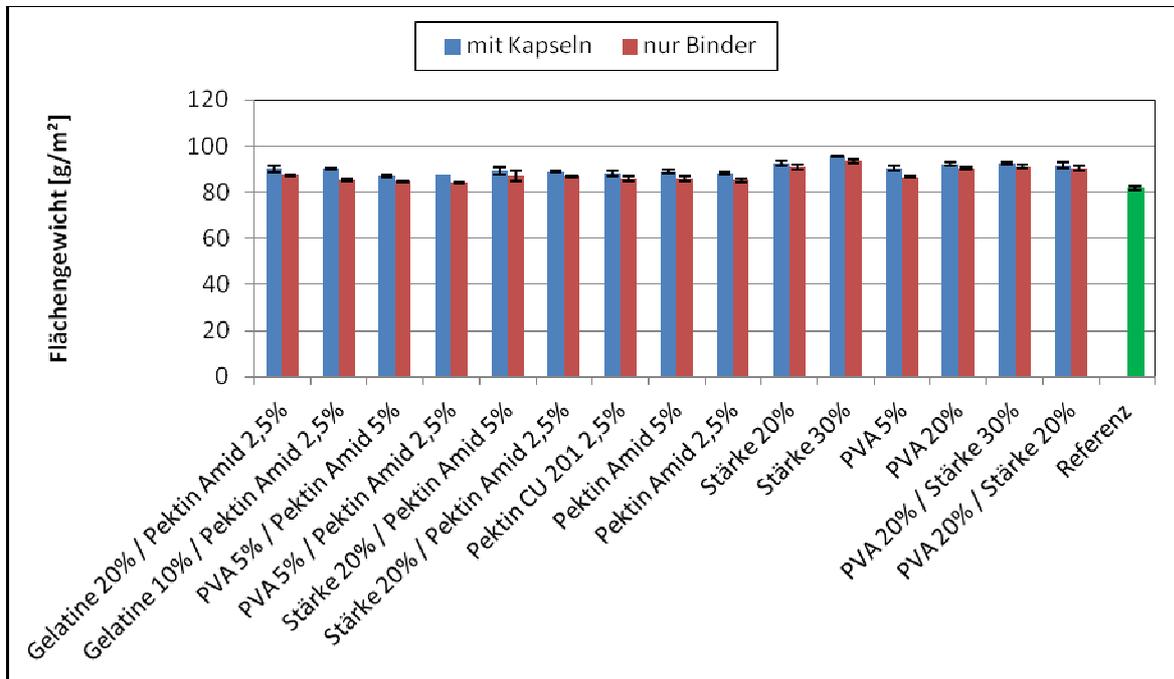


Abbildung 82: Veränderung des Flächengewichts, Rakelversuche

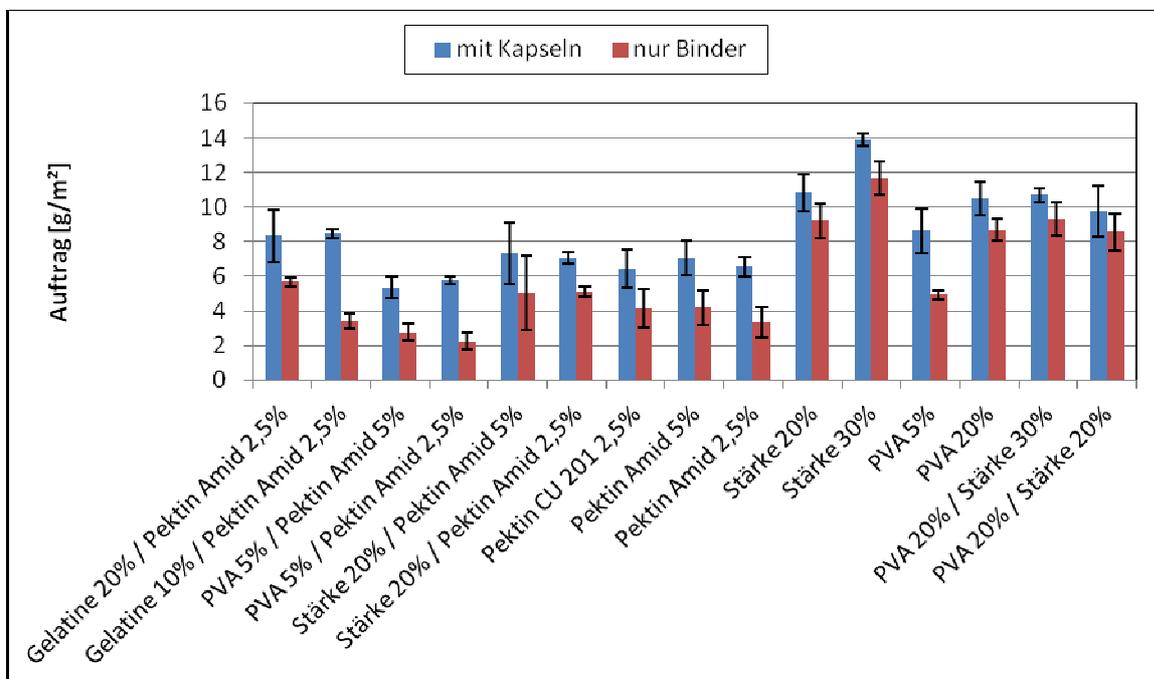


Abbildung 83: Veränderung des Auftrags, Rakelversuche

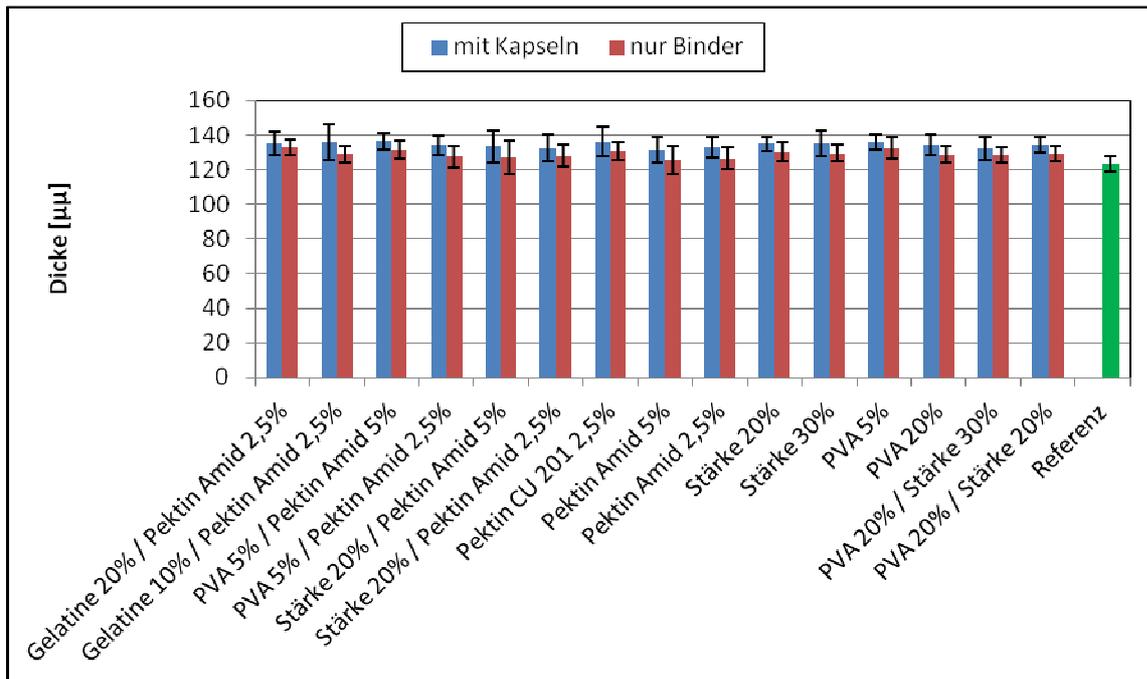


Abbildung 84: Veränderung der Dicke, Rakelversuche

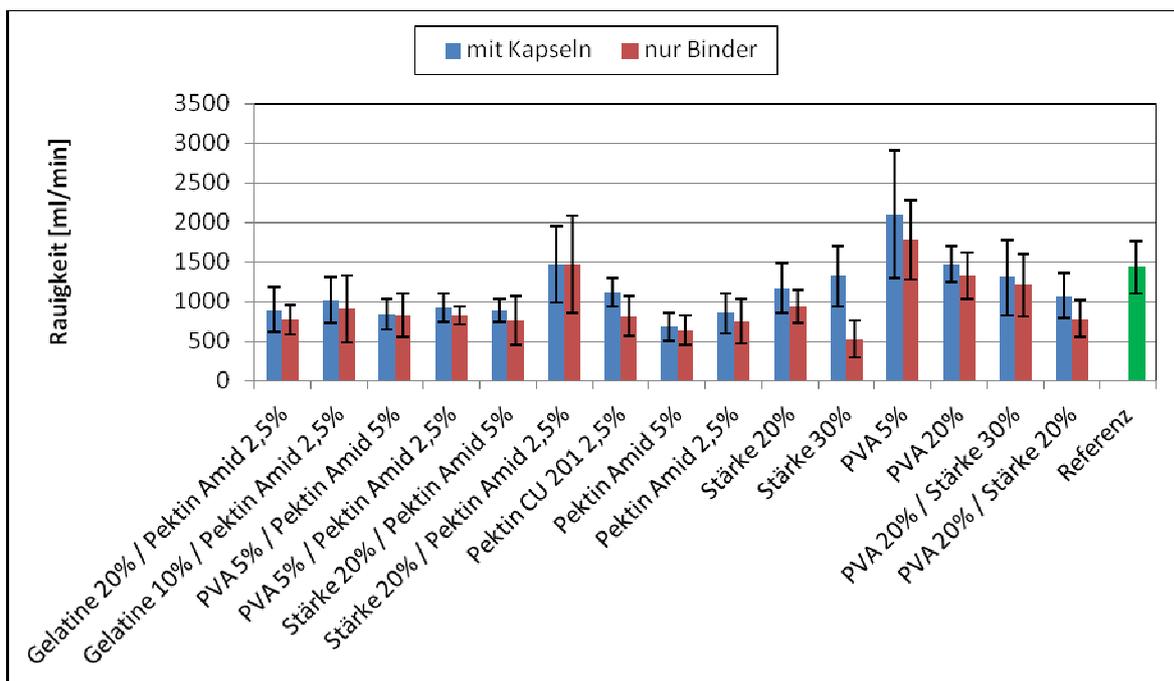


Abbildung 85: Veränderung der Rauigkeit, Rakelversuche

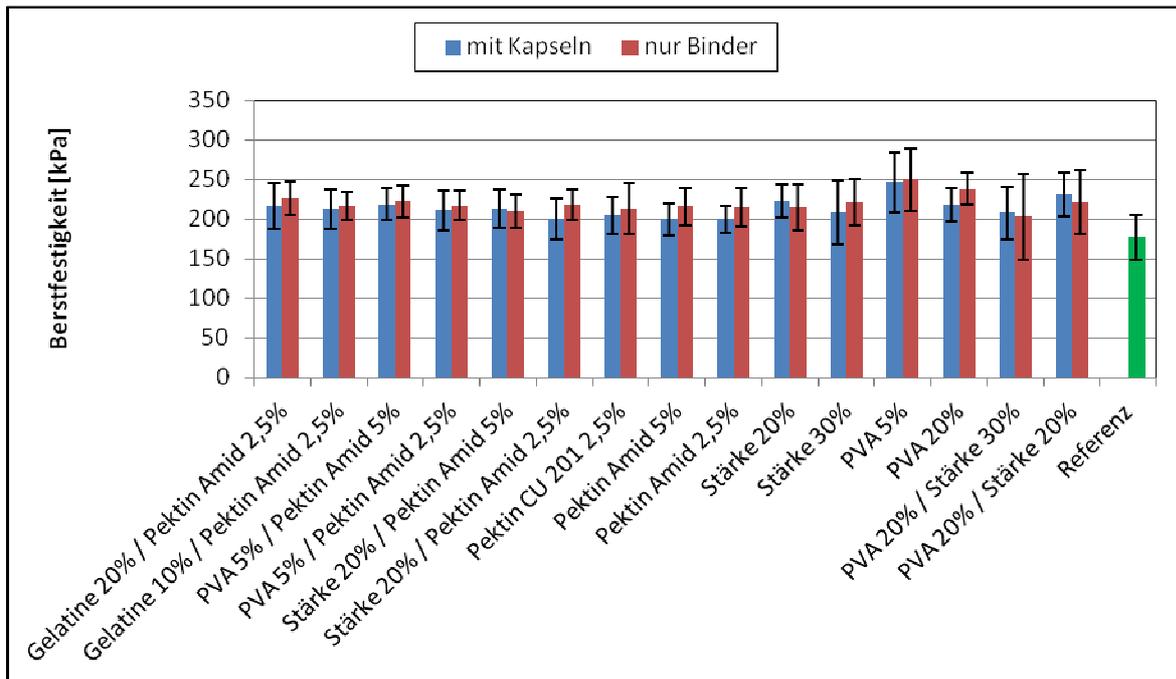


Abbildung 86: Veränderung der Berstfestigkeit, Rakelversuche

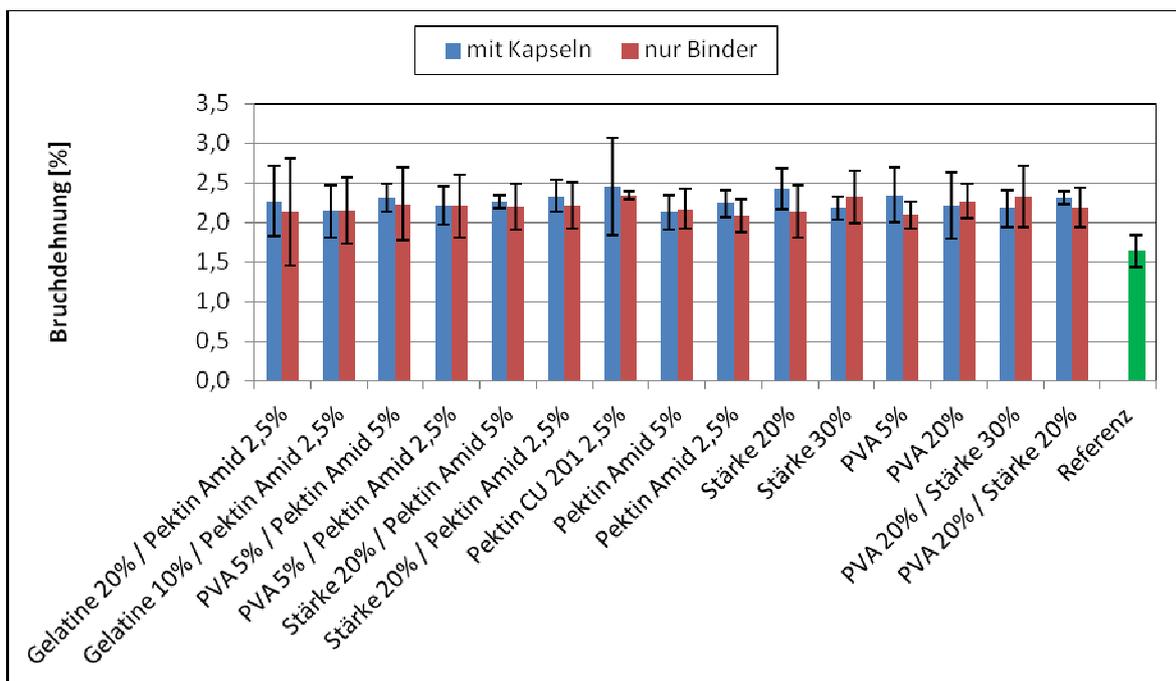


Abbildung 87: Veränderung der Bruchdehnung, Rakelversuche

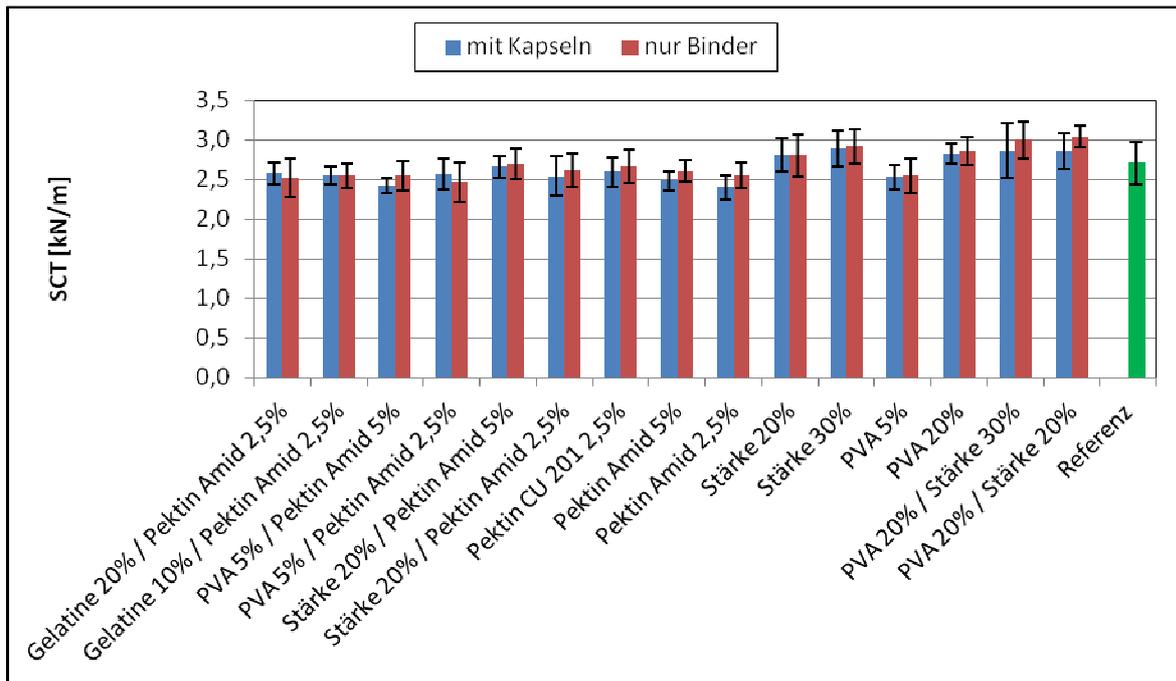


Abbildung 88: Veränderung der SCT Werte, Rakelversuche

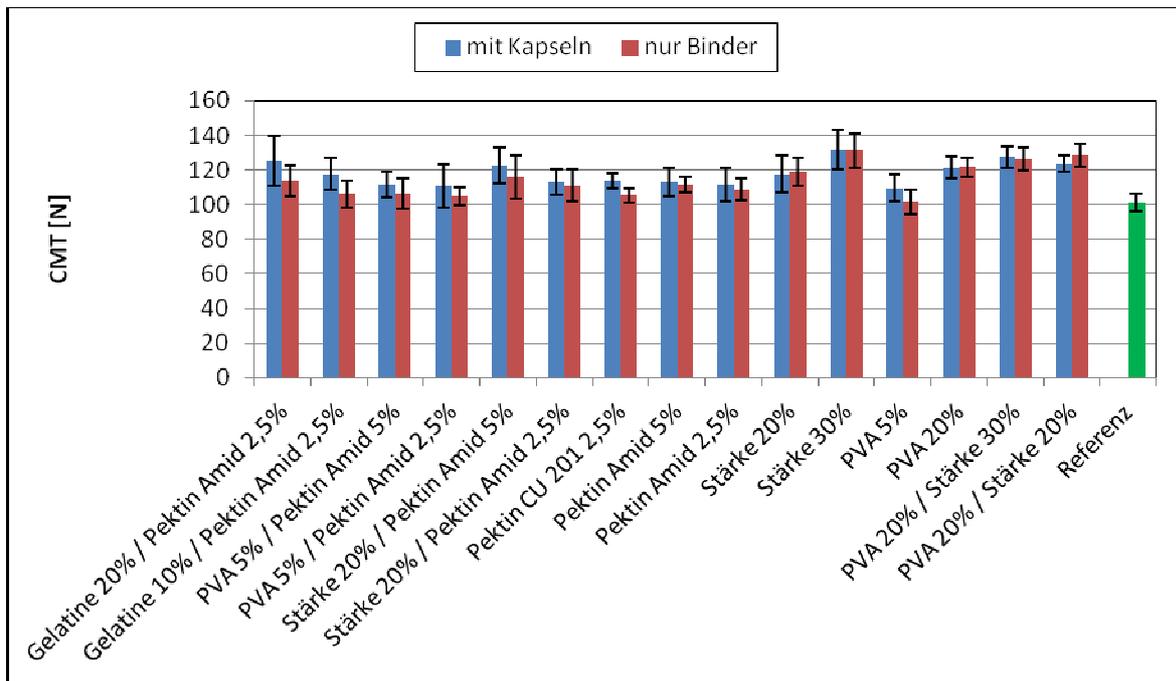


Abbildung 89: Veränderung der CMT Werte, Rakelversuche

## 7.12. Ergebnisse der Laborblattbildungsversuche, Diagramme

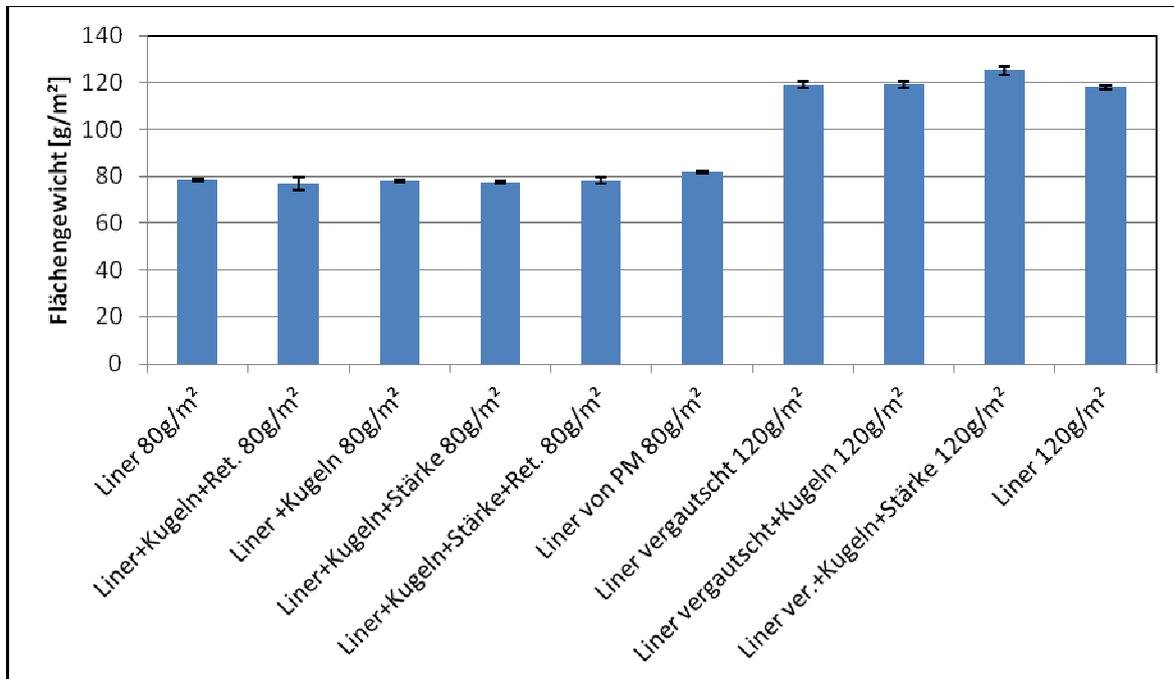


Abbildung 90: Veränderung des Flächengewichts, Laborblätter

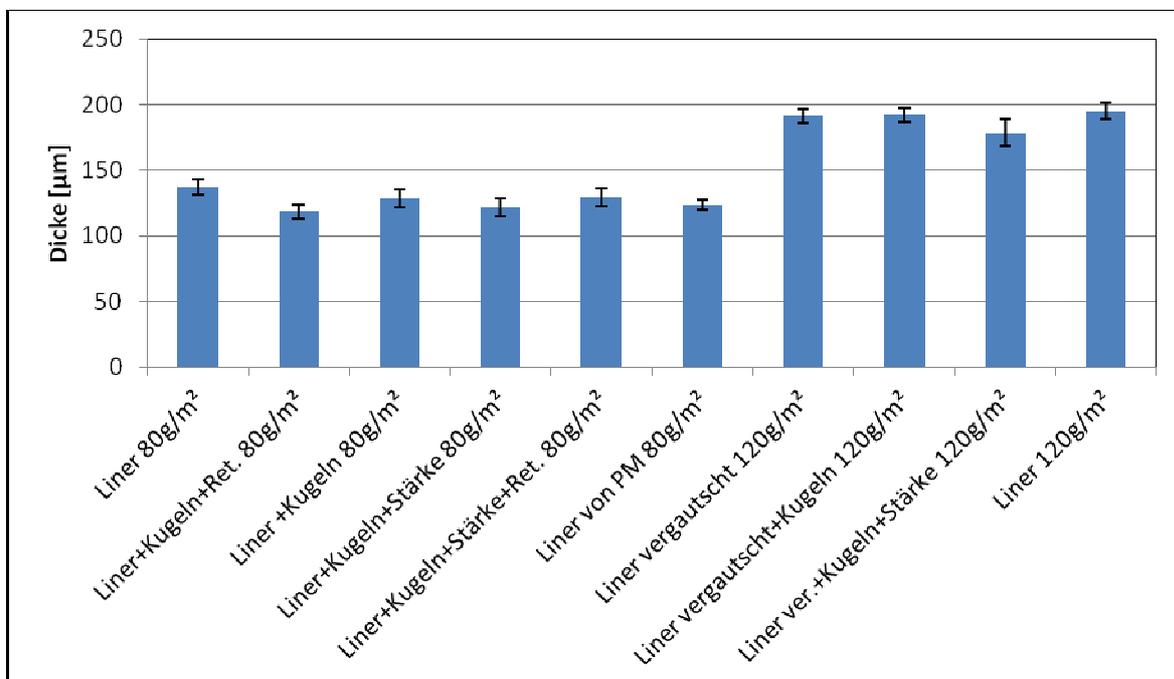


Abbildung 91: Veränderung der Dicke, Laborblätter

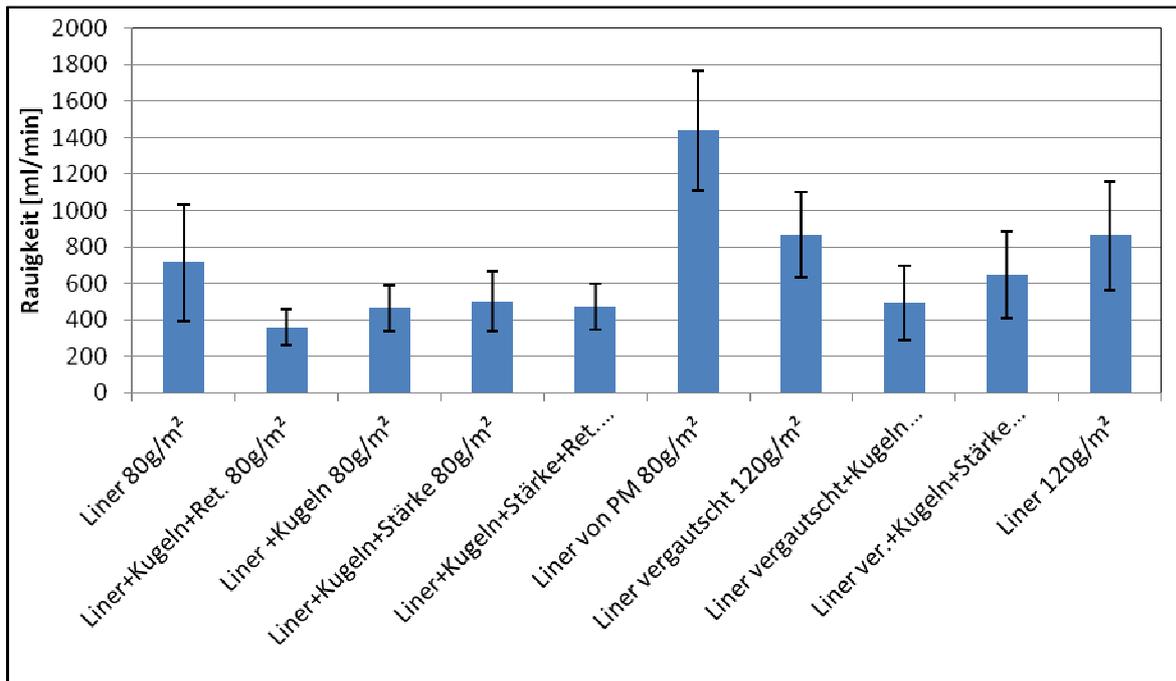


Abbildung 92: Veränderung der Rauigkeit, Laborblätter

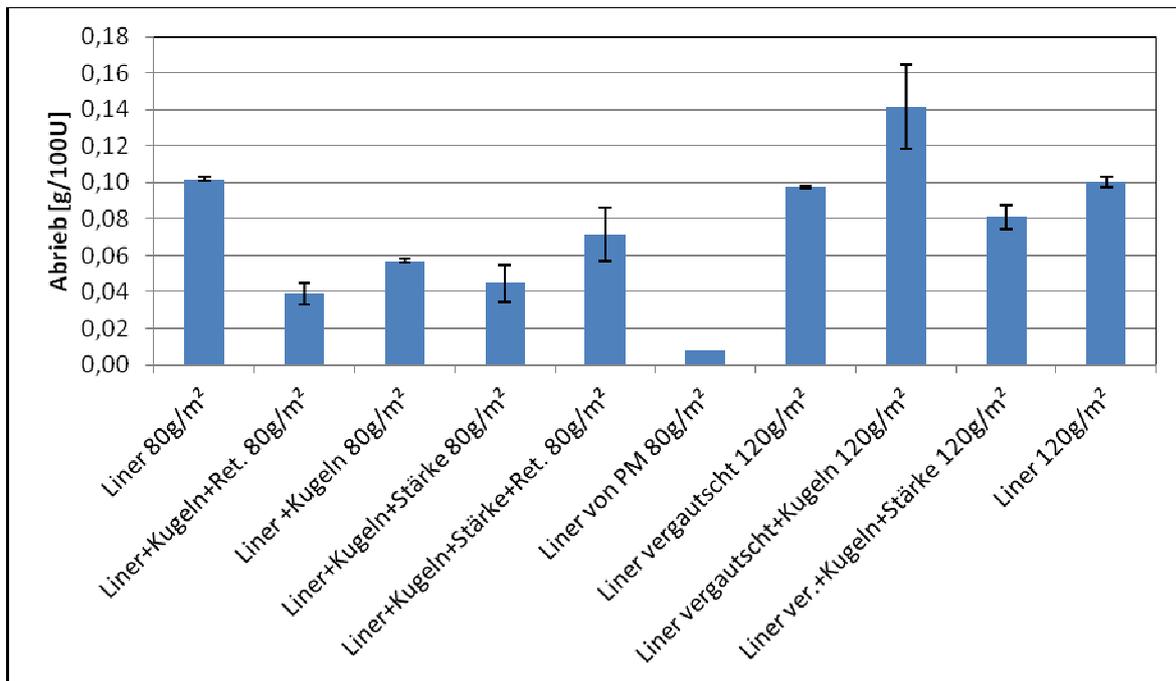


Abbildung 93: Veränderung des Abriebs, Laborblätter

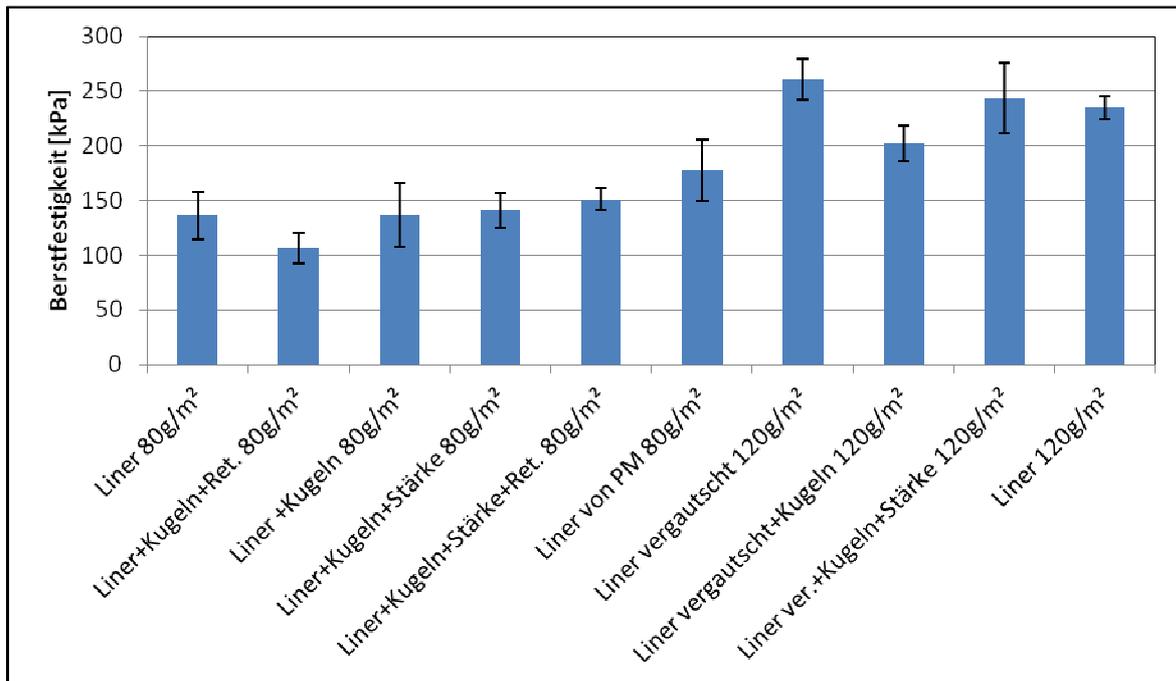


Abbildung 94: Veränderung der Berstfestigkeit, Laborblätter

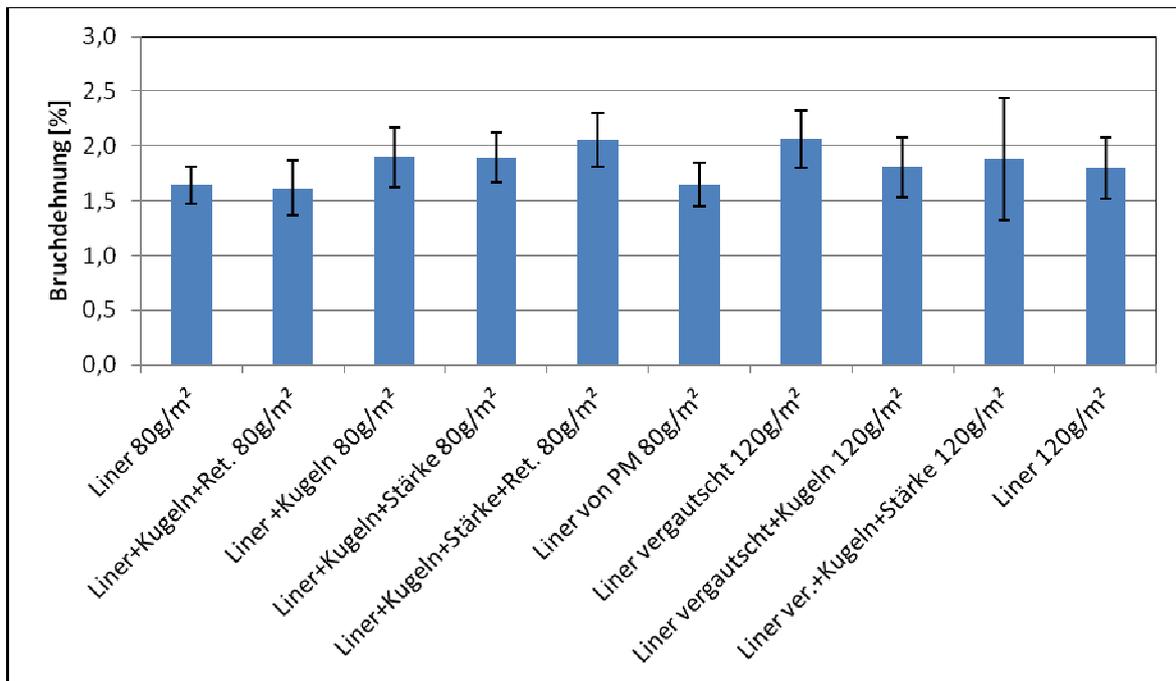


Abbildung 95: Veränderung der Bruchdehnung, Laborblätter

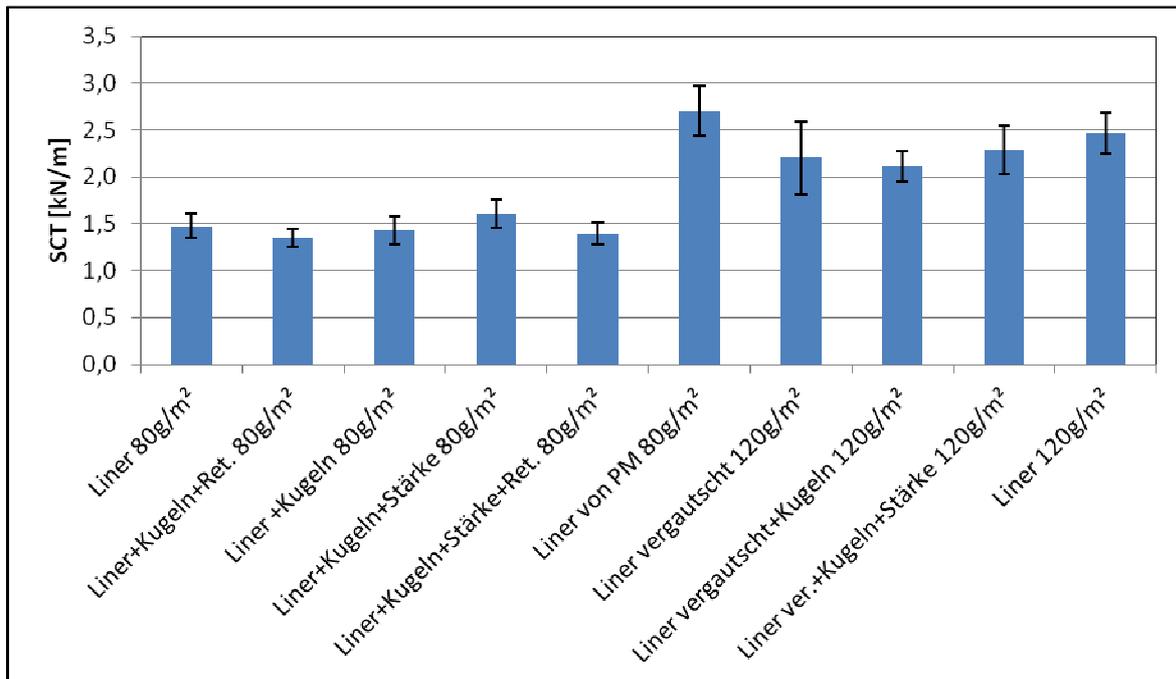


Abbildung 96: Veränderung der SCT Werte, Laborblätter

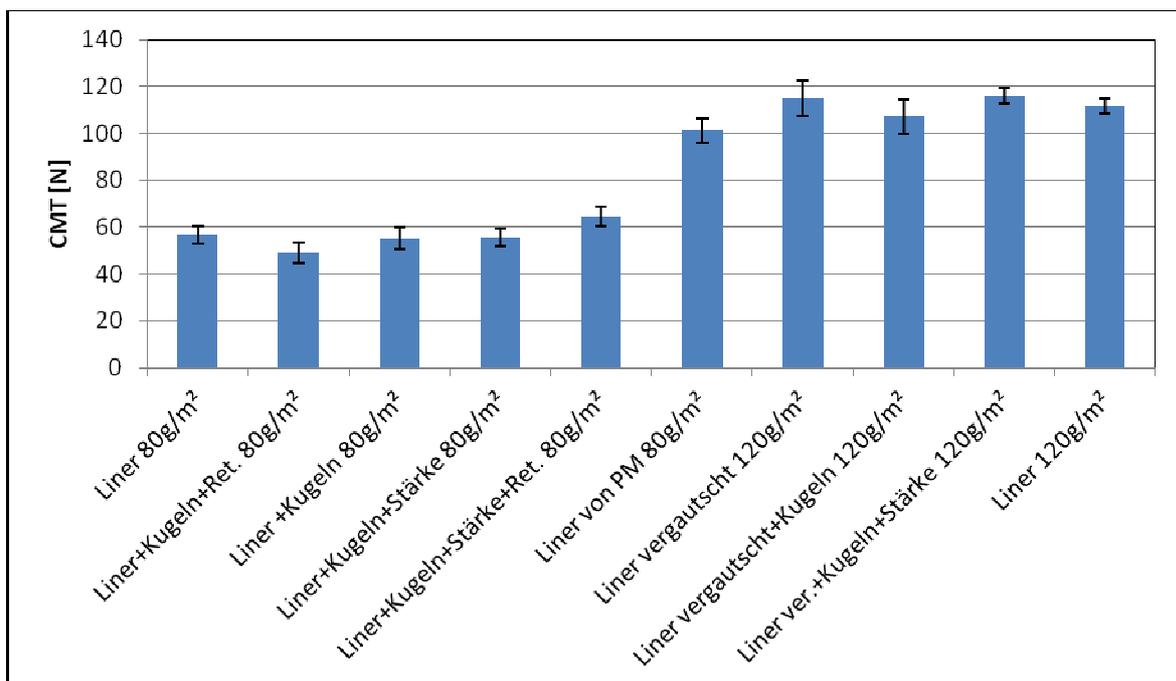


Abbildung 97: Veränderung der CMT Werte, Laborblätter

### 7.13. Ergebnisse der Sprühversuche, Diagramme

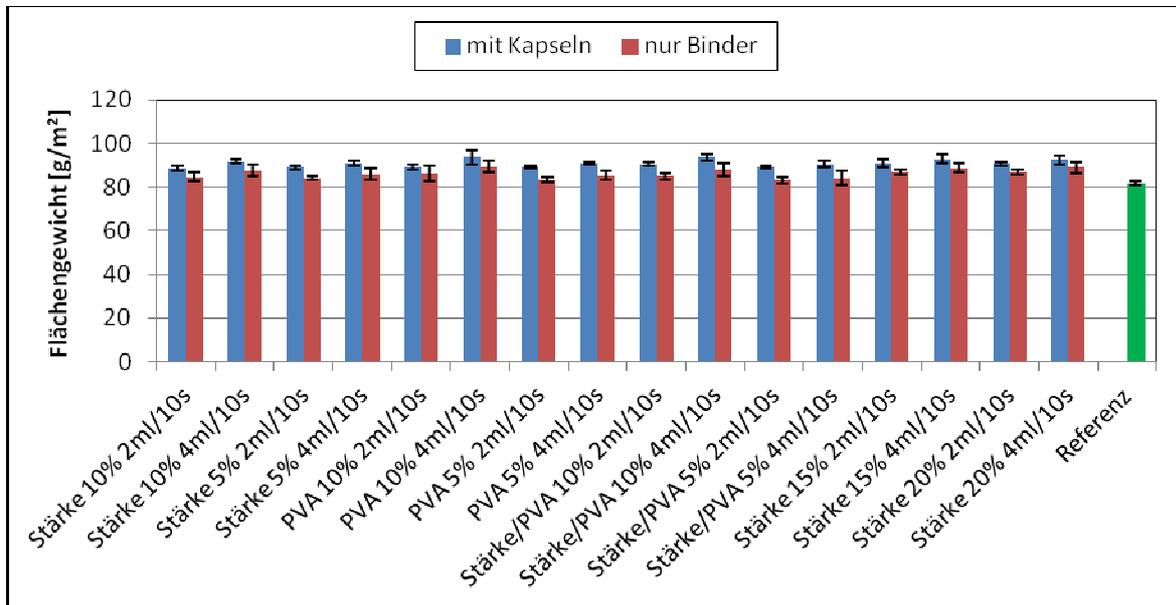


Abbildung 98: Veränderung des Flächengewichts, zweischichtige Sprühversuche

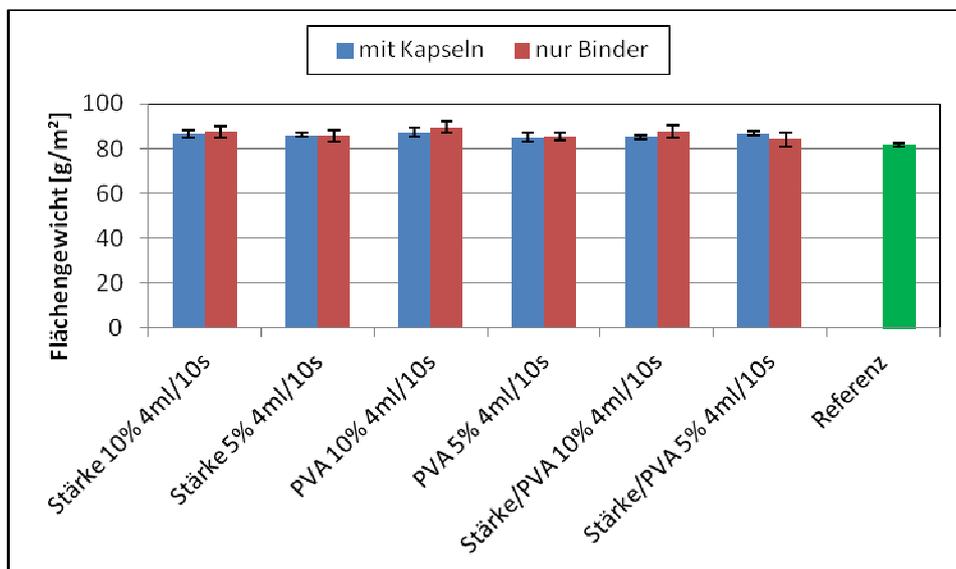


Abbildung 99: Veränderung des Flächengewichts, einschichtige Sprühversuche

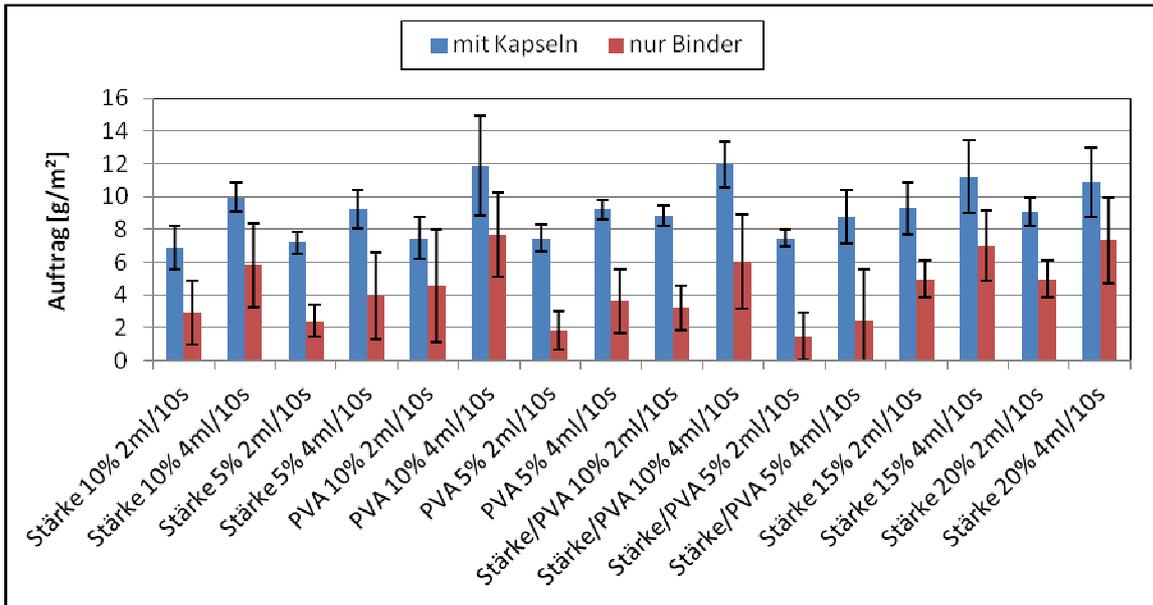


Abbildung 100: Veränderung des Auftrags, zweischichtige Sprühversuche

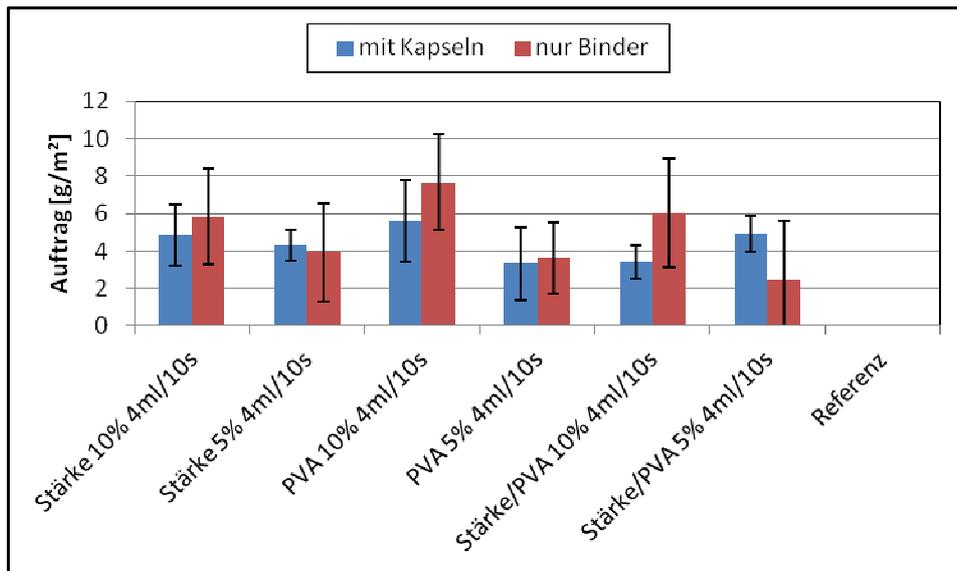


Abbildung 101: Veränderung des Auftrags, einschichtige Sprühversuche

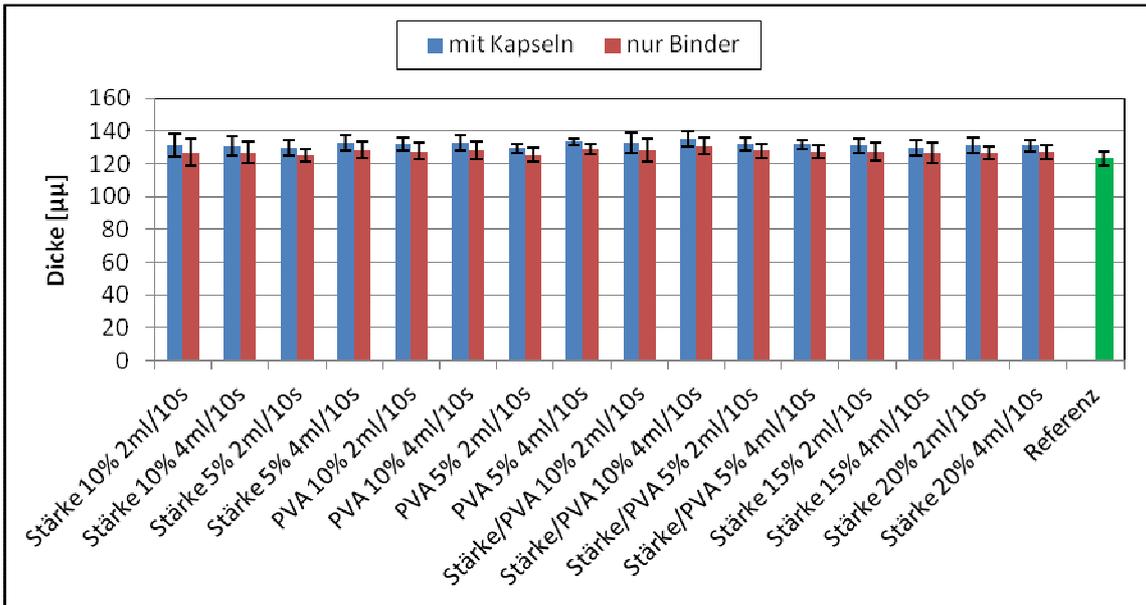


Abbildung 102: Veränderung der Dicke, zweischichtige Sprühversuche

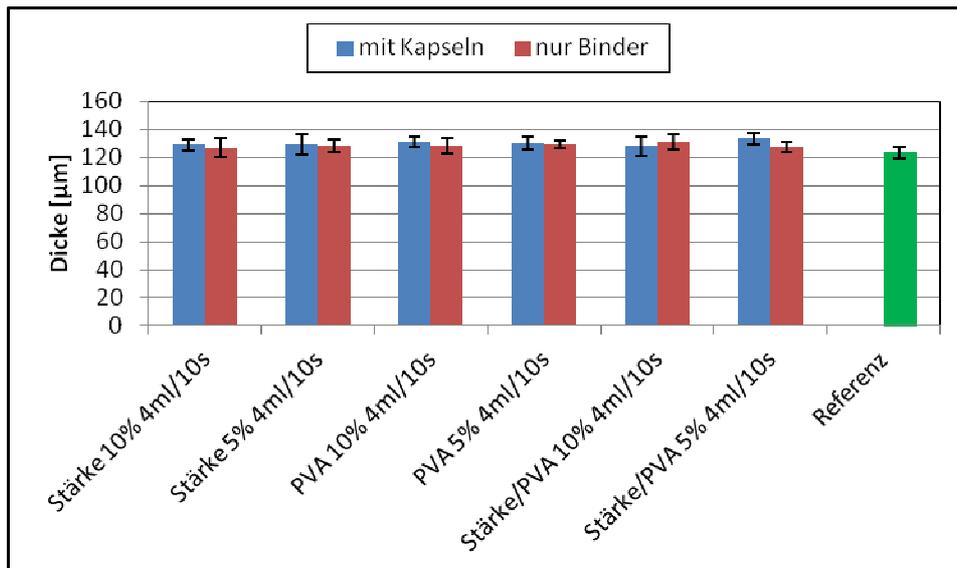


Abbildung 103: Veränderung der Dicke, einschichtige Sprühversuche

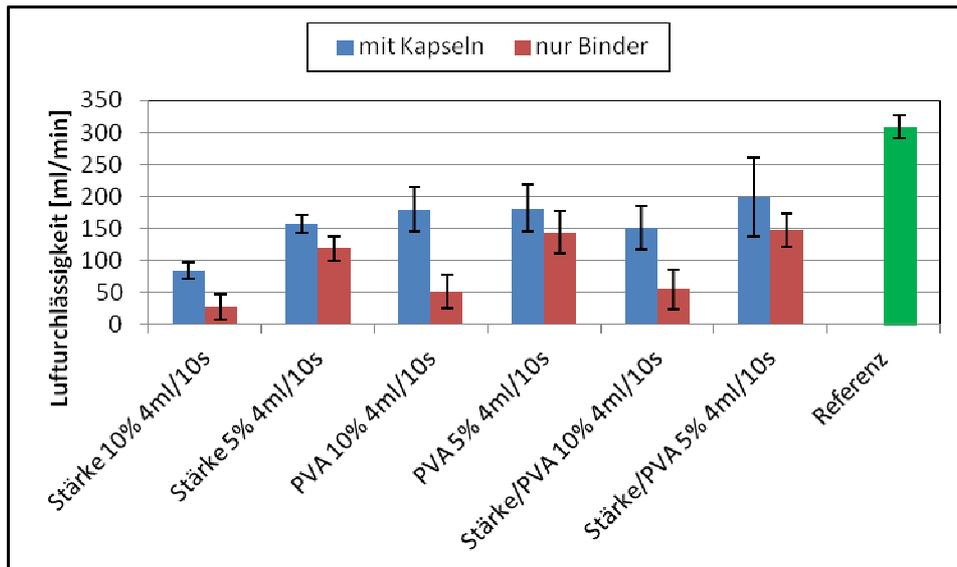


Abbildung 104: Veränderung der Luftdurchlässigkeit, einschichtige Sprühversuche

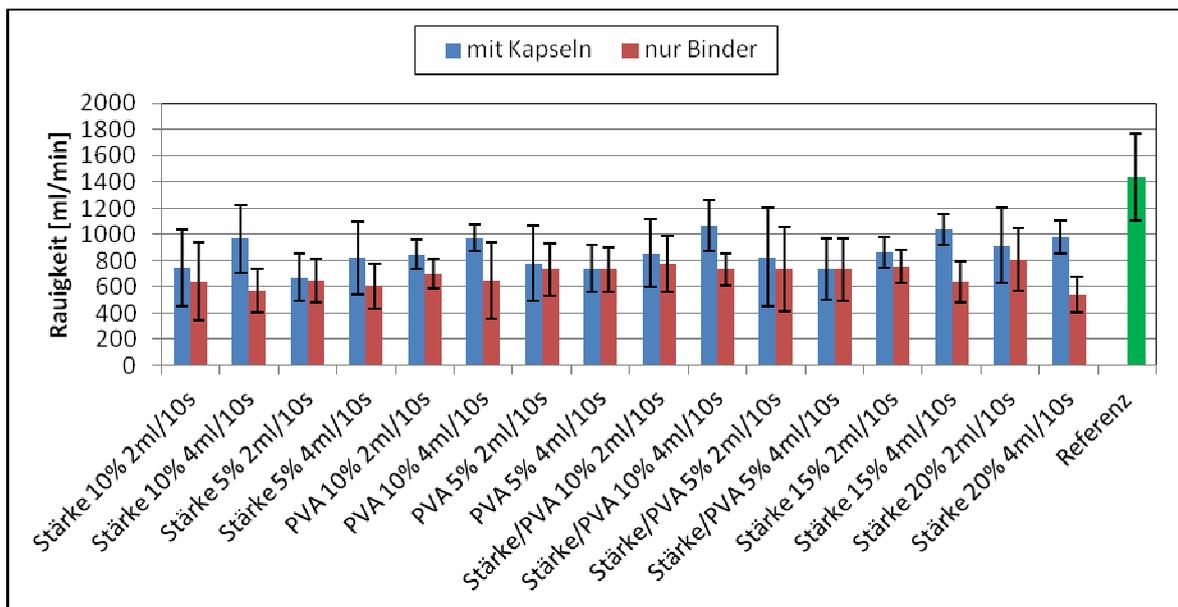


Abbildung 105: Veränderung der Rauigkeit, zweischichtige Sprühversuche

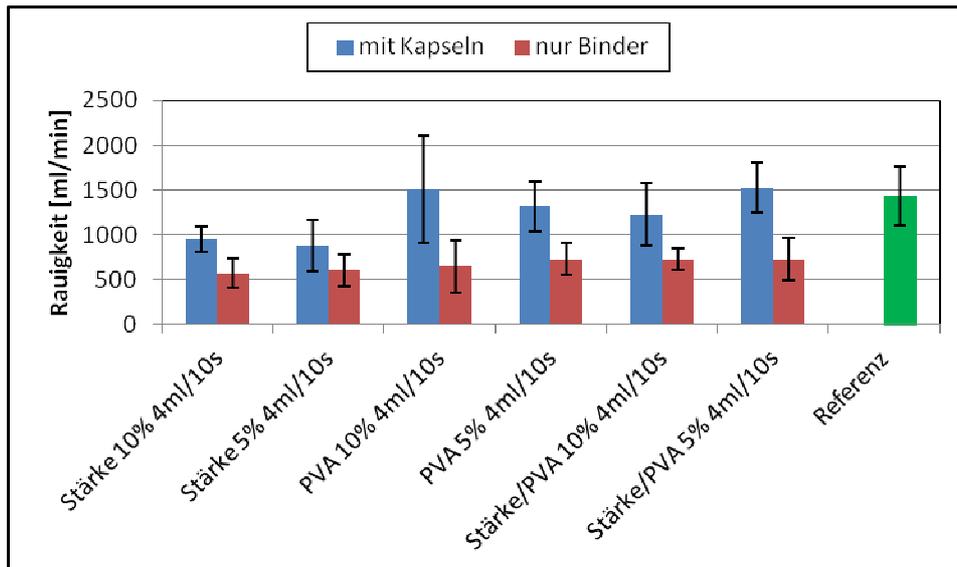


Abbildung 106: Veränderung der Rauigkeit, einschichtige Sprühversuche

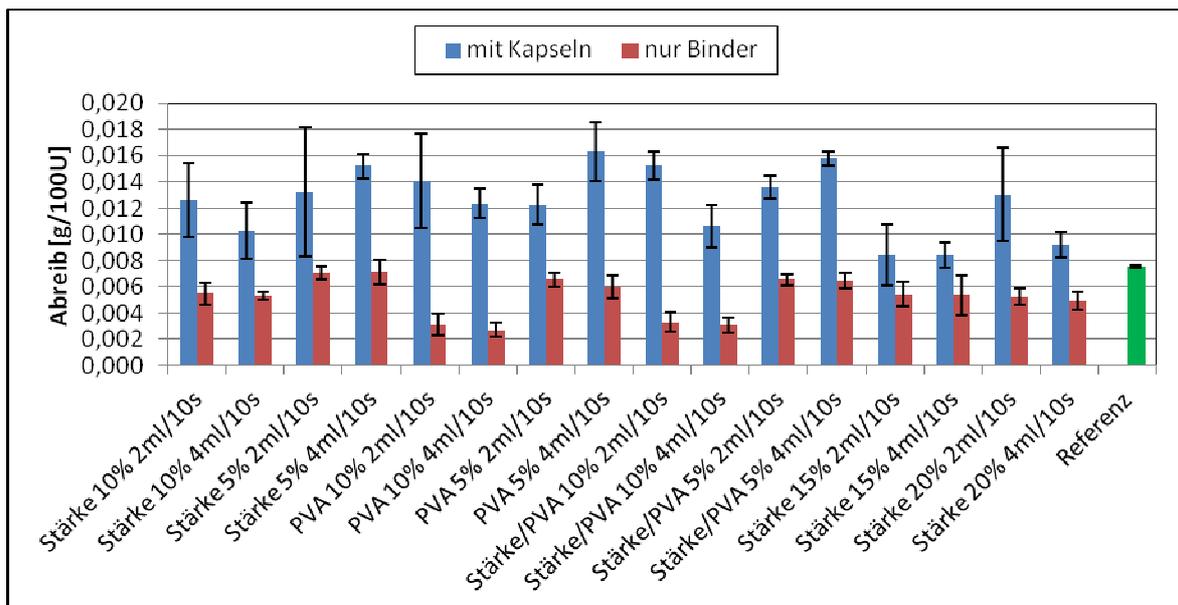


Abbildung 107: Veränderung des Abriebs, zweischichtige Sprühversuche

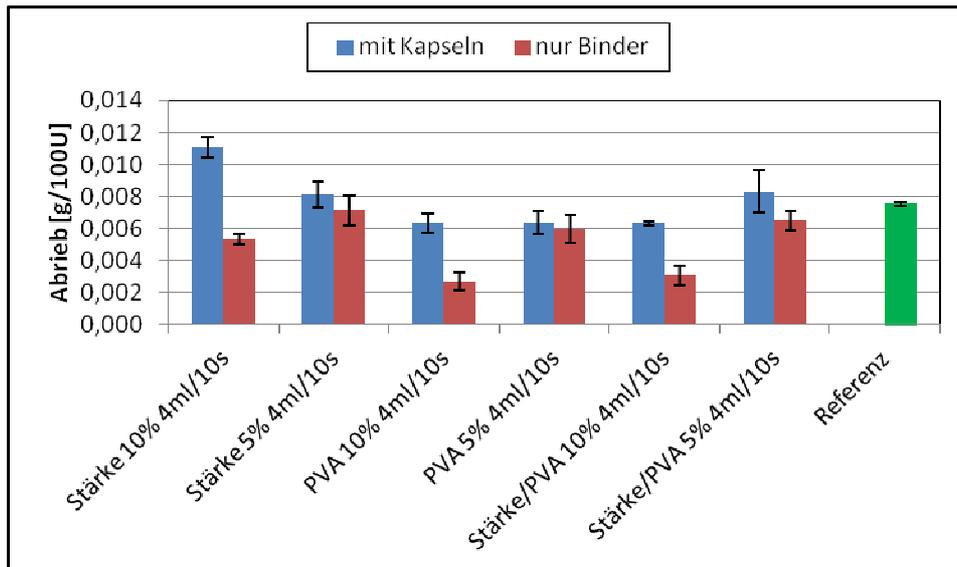


Abbildung 108: Veränderung des Abriebs, einschichtige Sprühversuche

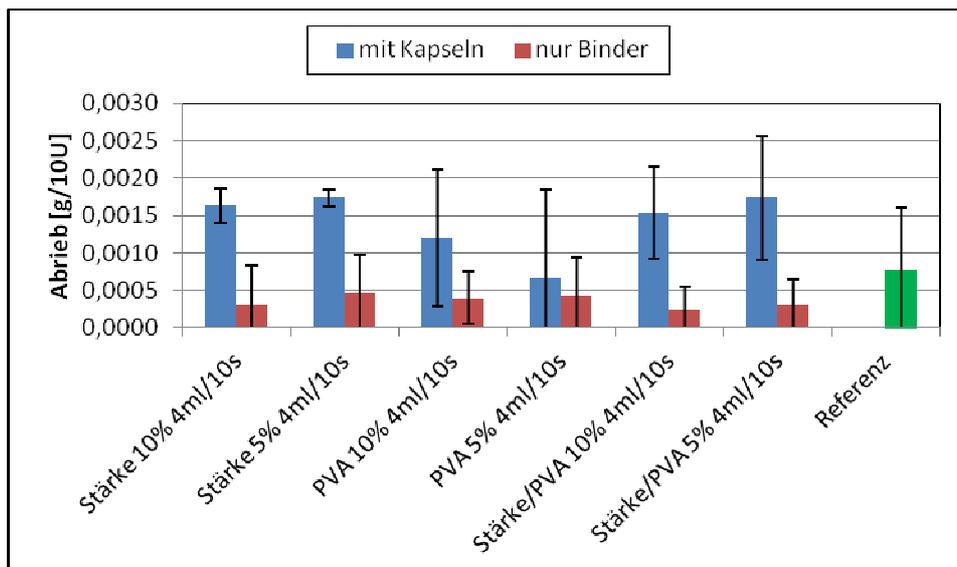


Abbildung 109: Veränderung des Abriebs, einschichtige Sprühversuche

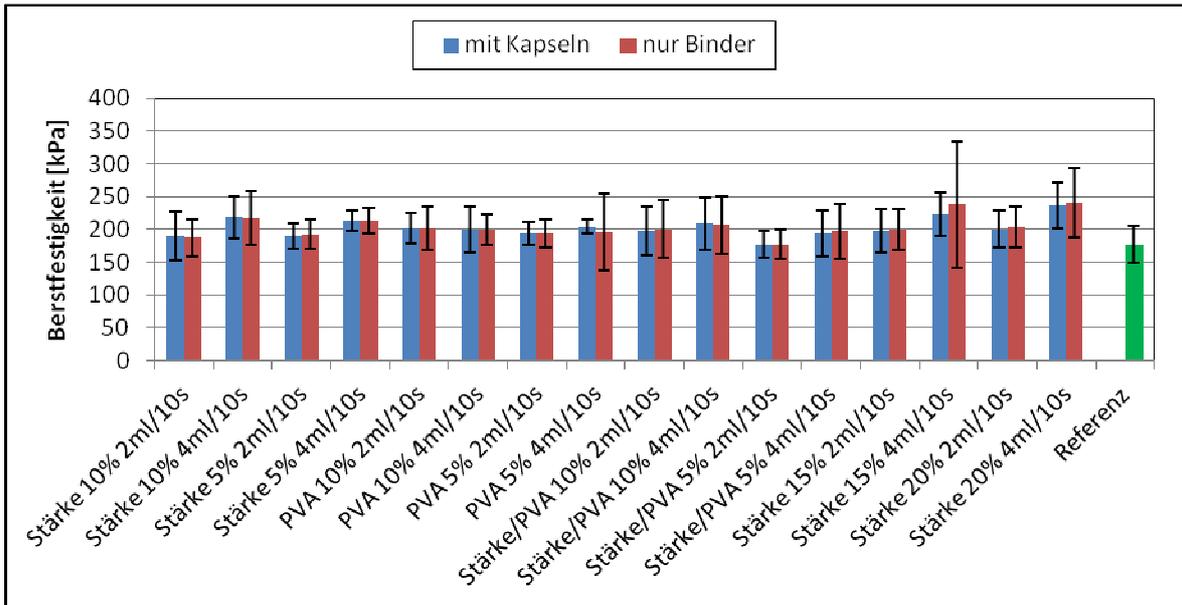


Abbildung 110: Veränderung der Berstfestigkeit, zweischichtige Sprühversuche

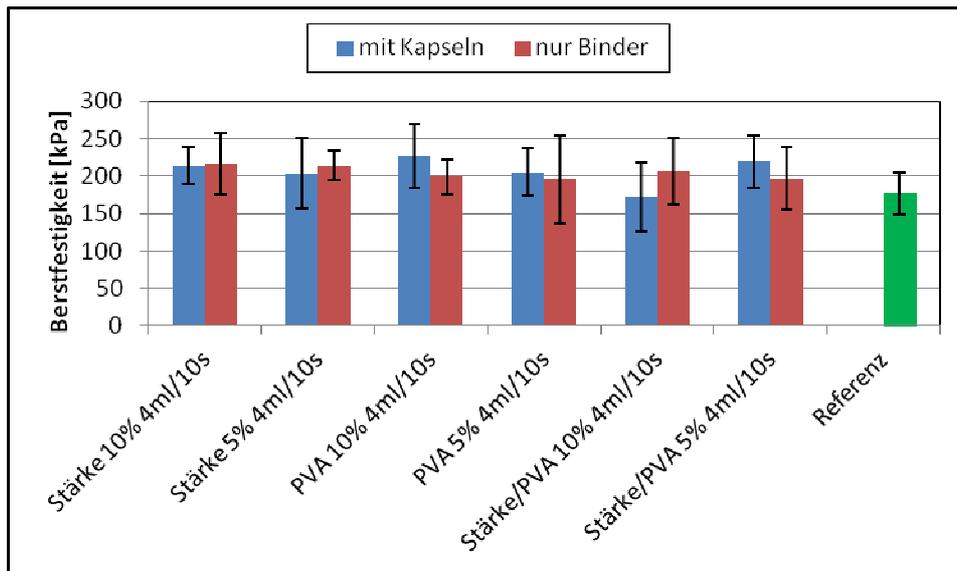


Abbildung 111: Veränderung der Berstfestigkeit, einschichtige Sprühversuche

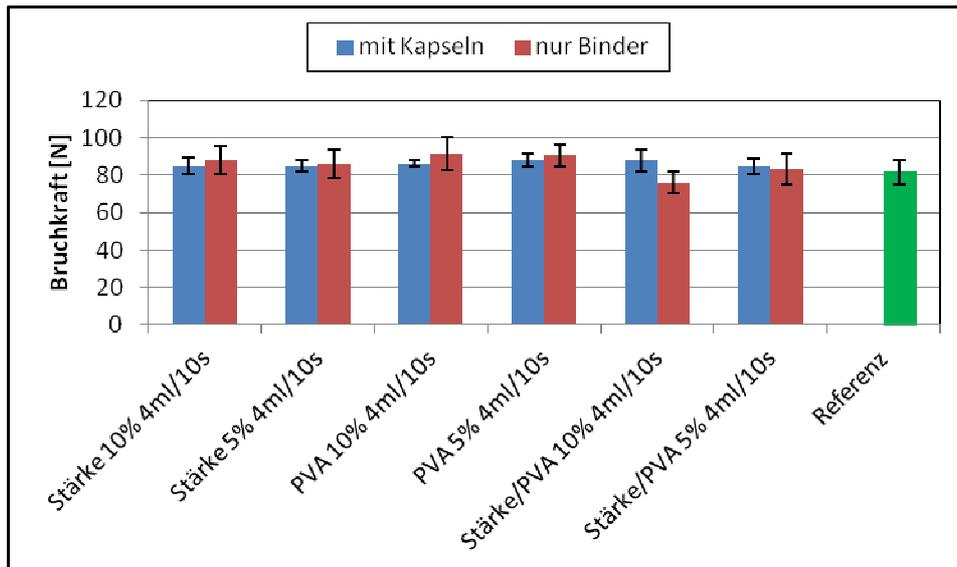


Abbildung 112: Veränderung der Bruchkraft, einschichtige Sprühversuche

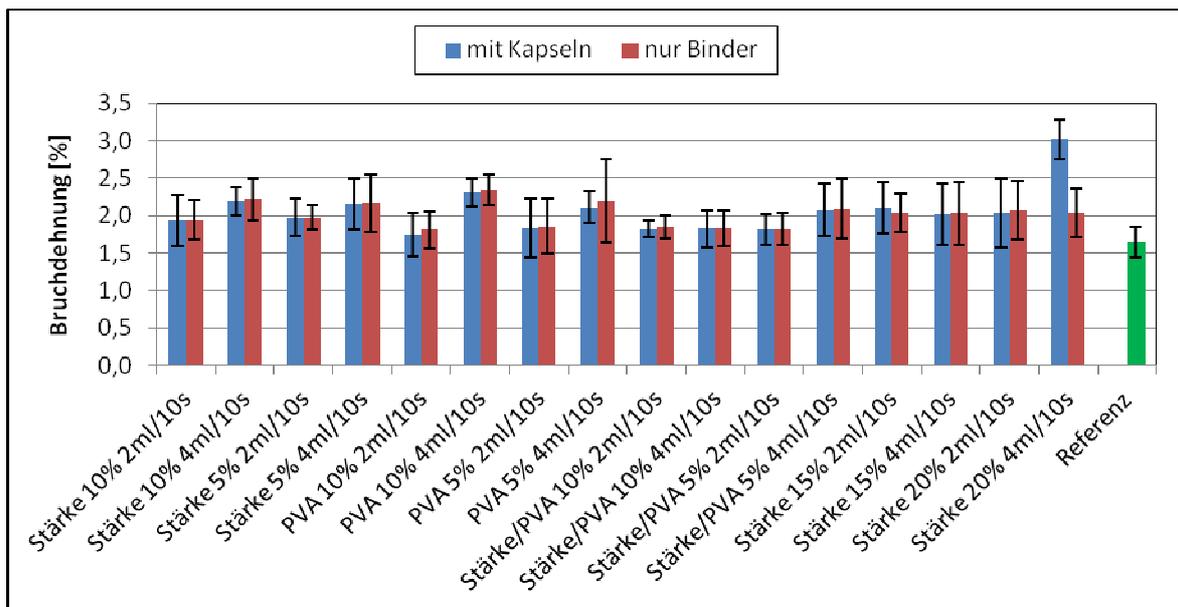


Abbildung 113: Veränderung der Bruchdehnung, zweischichtige Sprühversuche

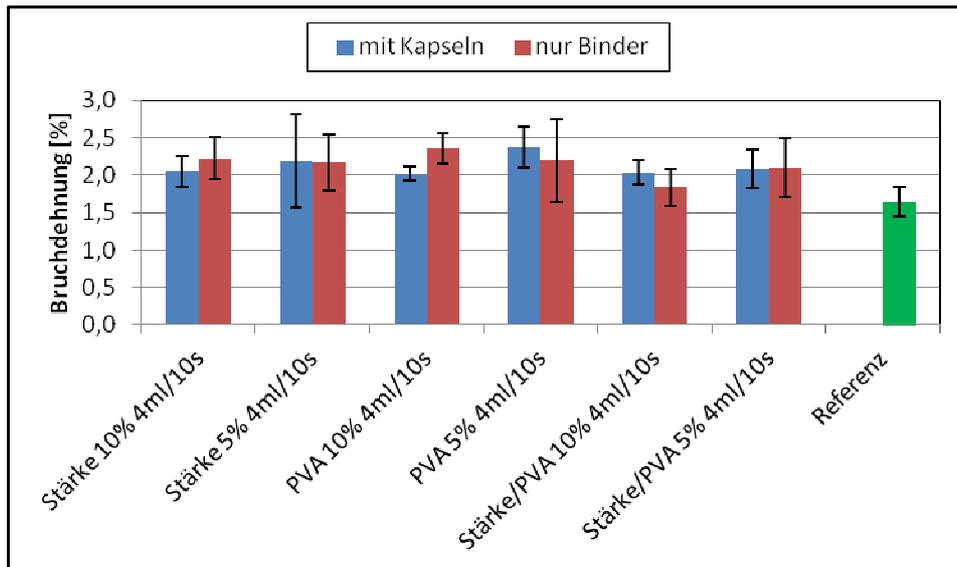


Abbildung 114: Veränderung der Bruchdehnung, einschichtige Sprühversuche

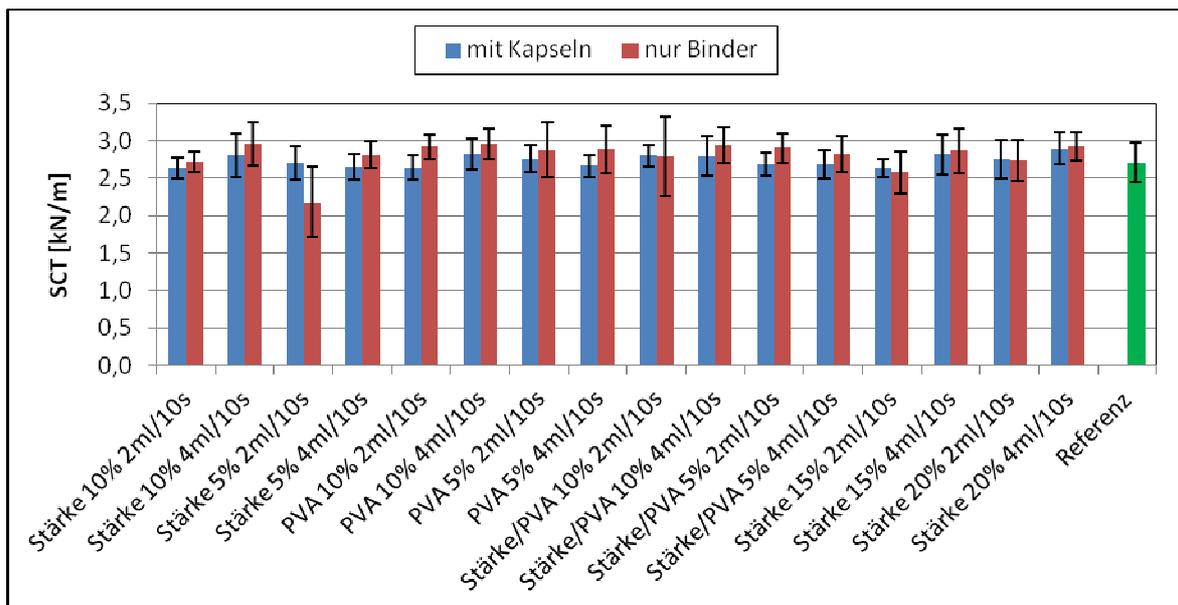


Abbildung 115: Veränderung der SCT Werte, zweischichtige Sprühversuche

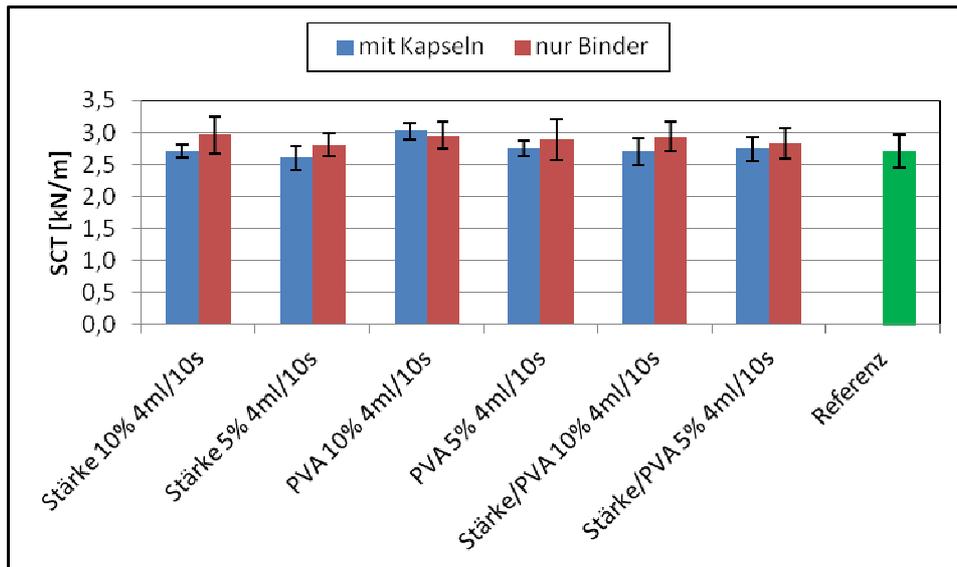


Abbildung 116: Veränderung der SCT Werte, einschichtige Sprühversuche

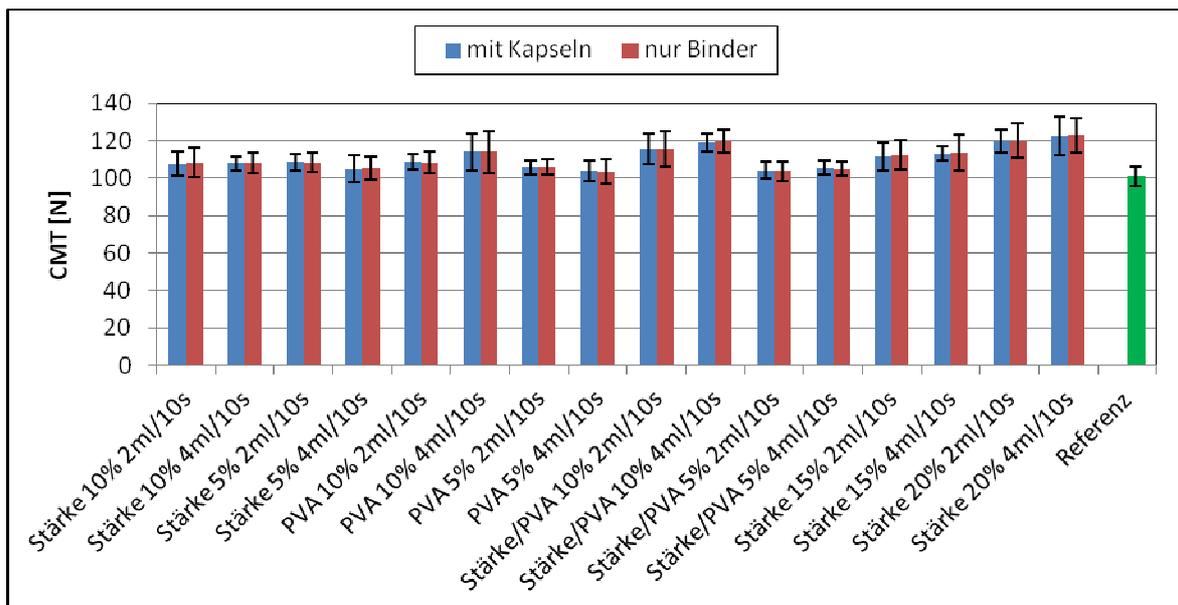


Abbildung 117: Veränderung der CMT Werte, zweischichtige Sprühversuche

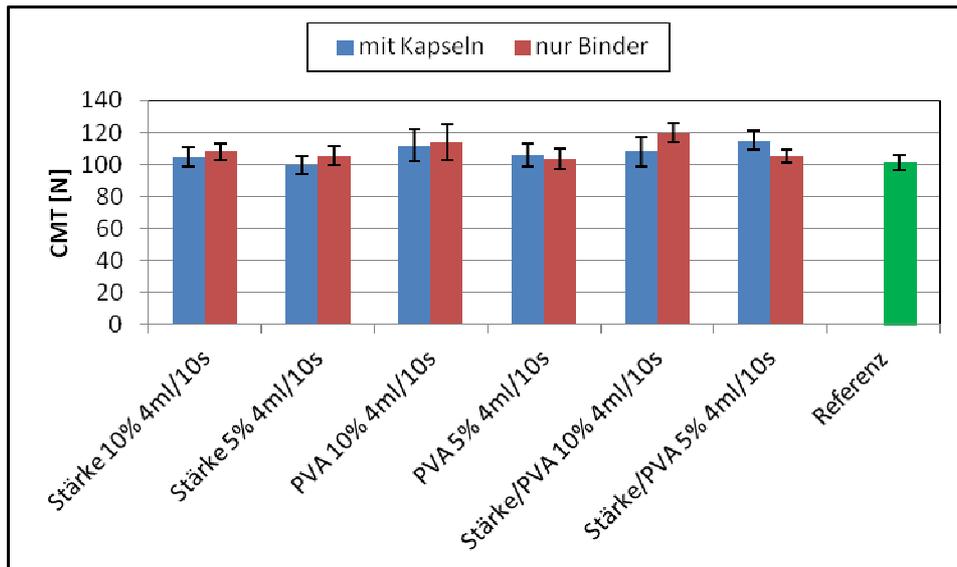


Abbildung 118: Veränderung der CMT Werte, einschichtige Sprühversuche

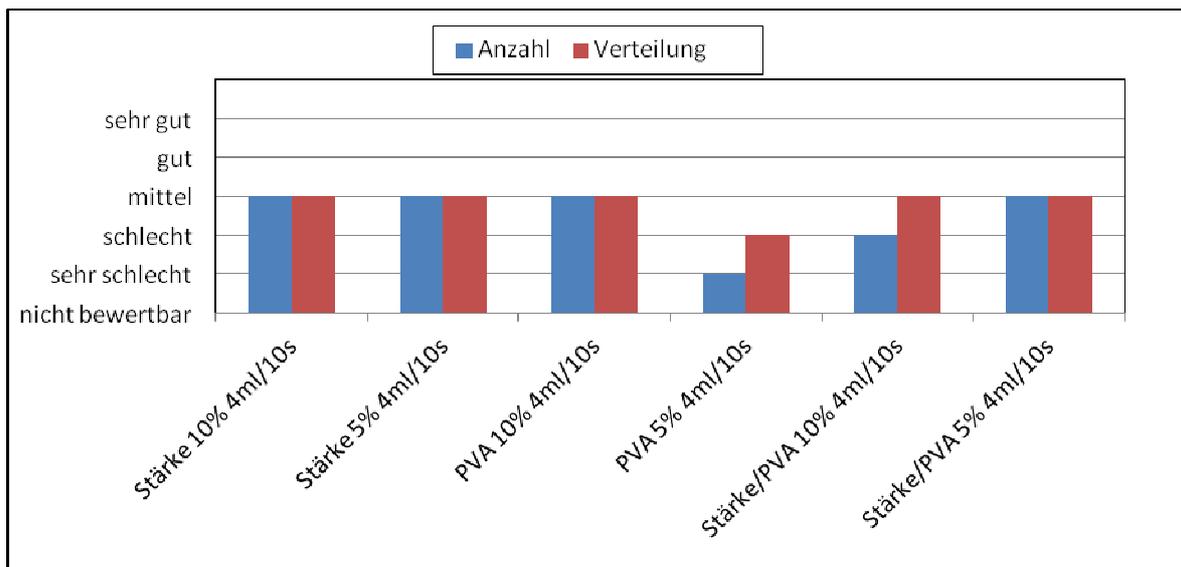


Abbildung 119: Kapselanzahl und -verteilung, einschichtige Sprühversuche

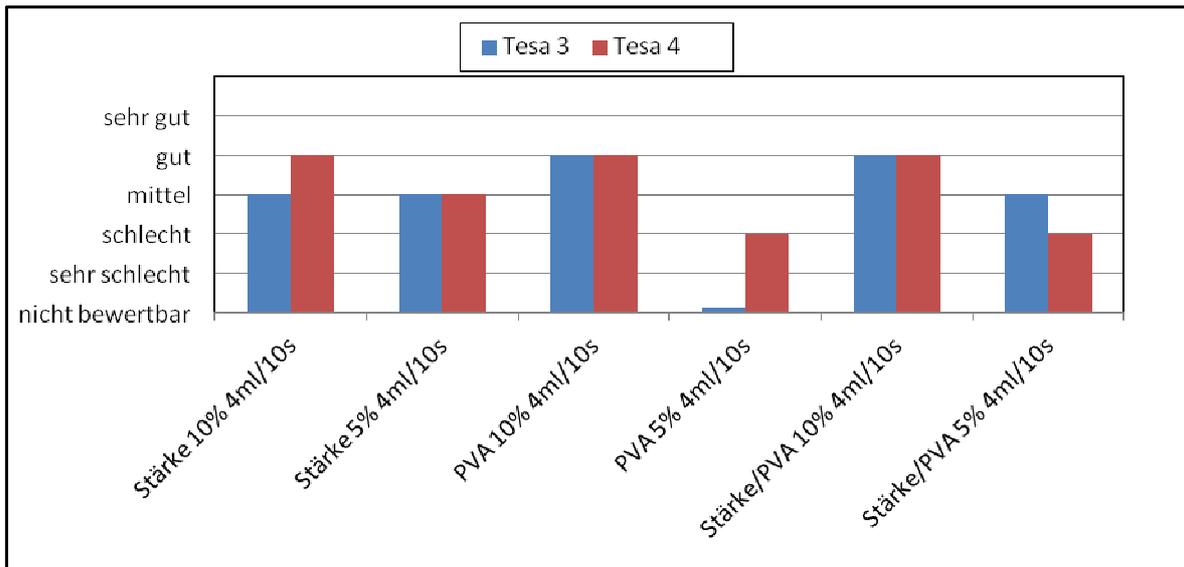


Abbildung 120: Ergebnisse Haftungstest, Tesa, einschichtige Sprühversuche

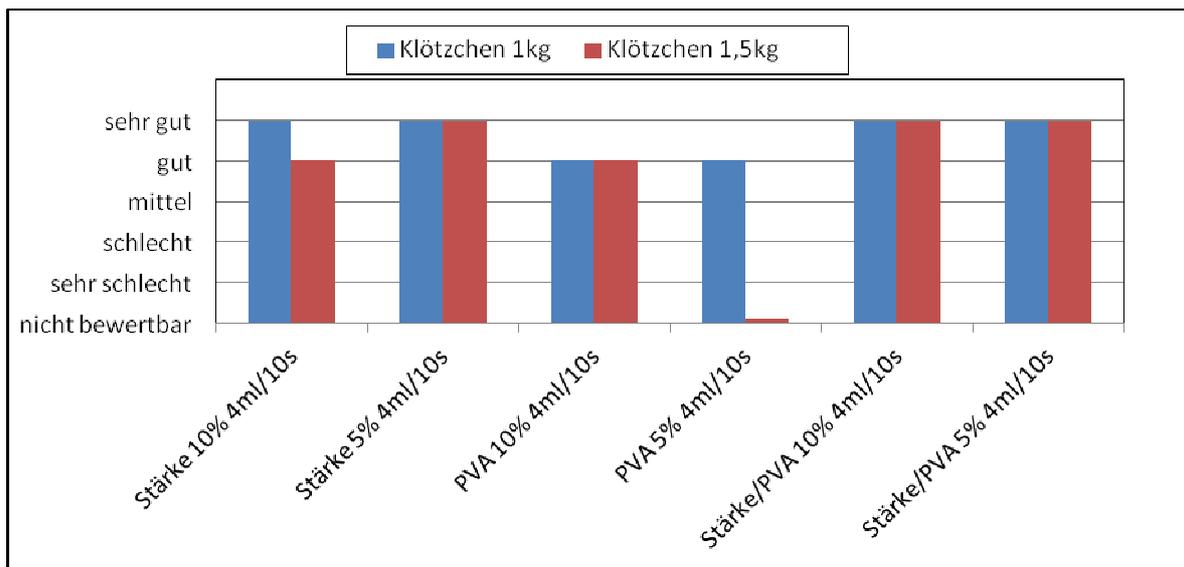


Abbildung 121: Ergebnisse Haftungstest, Klötzchen, einschichtige Sprühversuche

## 7.14. Ergebnisse Druckversuche, Diagramme

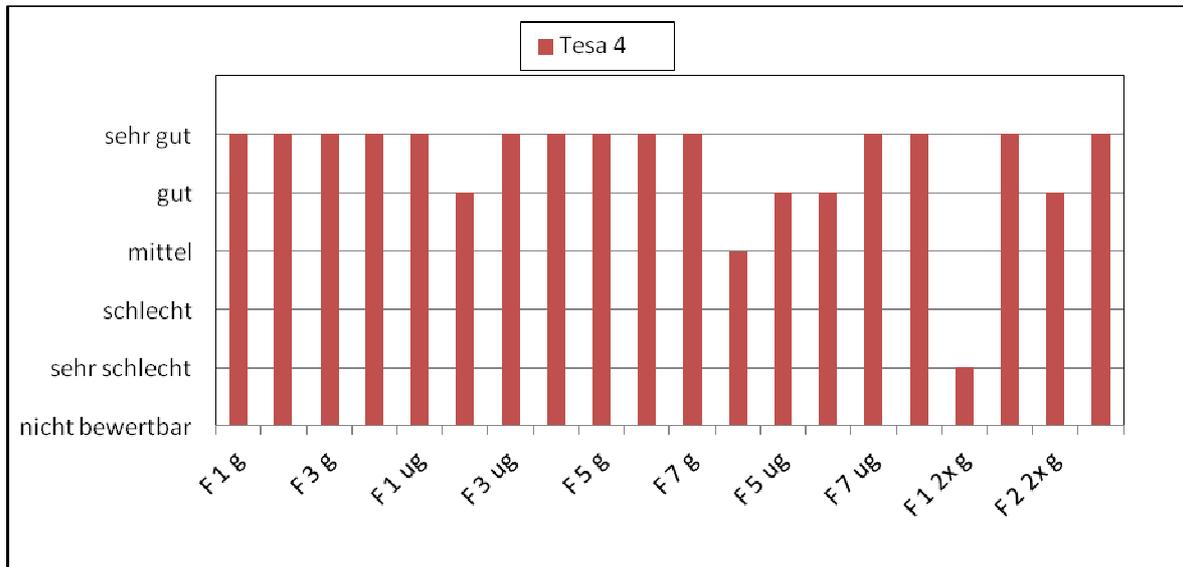


Abbildung 122: Ergebnisse Haftungstest, Tesa, Flexodruck

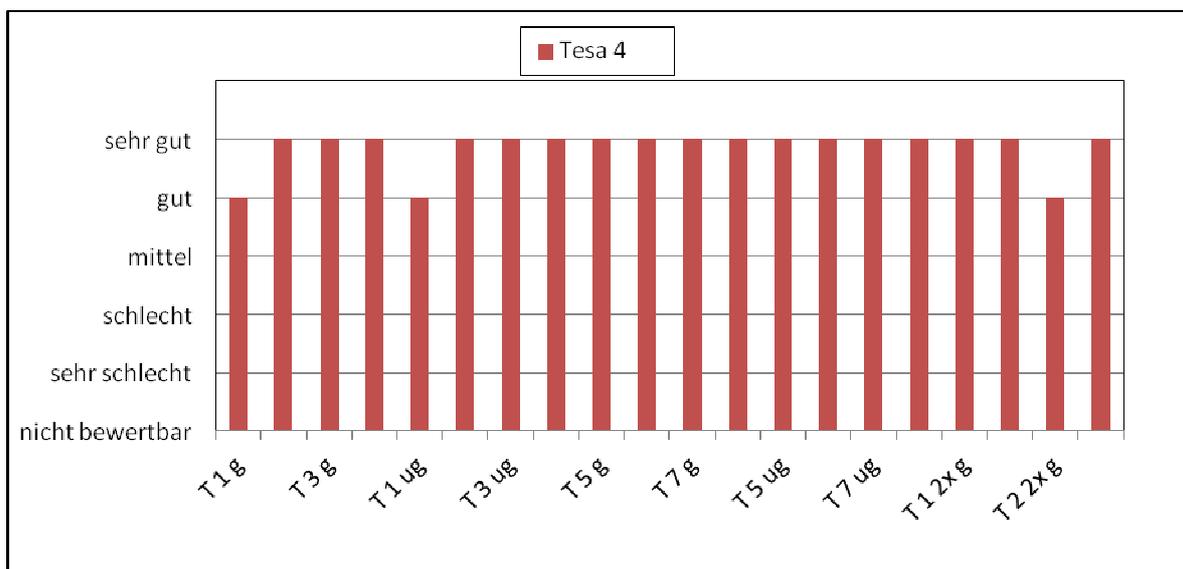


Abbildung 123: Ergebnisse Haftungstest, Tesa, Tiefdruck



Abbildung 124: Ergebnisse Haftungstest, Tesa, Offsetdruck