

- [16] R. Merten, Belg. Pat. 711 591–711 593 (1967), Farbenfabriken Bayer AG.
- [17] R. Nast, F. Seng, K. Ley u. H.J. Diehr, DOS 1543 616 (1966), Farbenfabriken Bayer AG.
- [18] L. Stoicescu-Crivetz, E. Mantaluta u. I. Zugravescu, Rev. Romaine Chim. 15, 129 (1970).
- [19] R.J. Angelo, US-Pat. 3244 675 (1966), DuPont; G. Müller u. R. Merten, Holl. Pat. 6705 983 (1967), Farbenfabriken Bayer AG.
- [20] Siehe [1], S. 207 ff.
- [21] L. Bottenbruch, Deut. Farben-Z. 23, Nr. 11 (1969); Angew. Makromol. Chem. 1971, im Druck.
- [22] E. Dyer u. J. Hartzler, J. Polym. Sci., Part A-1, 7, 833 (1969).
- [23] W. Dünwald, K. H. Mielke, E. Reese u. R. Merten, Farbe und Lack 75, 1157 (1969).

- [24] H. E. Frey, DAS 1 256 418 = Brit. Pat. 1 009 956 (1961), Standard Oil Comp., W. J. Farrissey, J. S. Rose u. P. S. Careton, Polymer Preprints 9, 1581 (1968).
- [25] H.J. Diehr, R. Merten, H. Piechota u. K. Uhlig, Belg. Pat. 723 152; 723 153 u. 726 333; Ital. Pat. 860 862; alle Farbenfabriken Bayer AG; L. Nicholas u. G. T. Gmitter, Cell. Plastics 1, 85 (1965).
- [26] J. H. Saunders u. K. C. Frisch: Polyurethanes, Interscience, New York 1962, Teil 1, S. 97 ff.
- [27] J. Schramm, E. Radlmann u. G. E. Nischk, unveröffentlicht.
- [28] Holl. Pat. 6905 287 (1969) = Belg. Pat. 731 064 (1969), Dynamit Nobel AG; J. Reese u. K. Kraft, DOS 1920 845 (1970), Reichhold-Albert-Chemie AG.
- [29] DOS 2003 938 (1970), Esso Research.

Synthetisches Papier

Von Hans Lunk und Karl Stange^[*]

Synthetische Papiere können entweder durch Vliesbildung aus Synthesefasern oder durch Extrusion dünner Folien aus Kunststoff hergestellt werden. Bei geeigneten Ausgangsmaterialien kann man die Eigenschaften der Cellulosepapiere nicht nur erreichen, sondern in mancher Hinsicht sogar übertreffen, so z.B. in der Naßfestigkeit und in der Dimensionsstabilität.

1. Einleitung

Das 2000 Jahre alte Handwerk des Papiermachens hat sich seit Anfang des 19. Jahrhunderts zu einer hochtechnisierten Industrie mit einer weltweiten Jahresproduktion von über 120 Millionen Tonnen entwickelt. Ausschlaggebend für diesen enormen Aufstieg war die Erfindung und Weiterentwicklung von leistungsfähigen Maschinen für die kontinuierliche Herstellung des Papiers. Am Rohstoff hatte sich bisher nichts geändert; genau wie früher verwendet man Cellulosefasern.

In den letzten Jahren hat sich jedoch eine Entwicklung angebahnt, die von dieser Tradition abweicht: die Verwendung von Kunststoffen anstelle von Cellulosefasern. Diese Entwicklung ist nicht ungewöhnlich – andere Naturprodukte wie Textilfasern, Holz und Leder sind heute schon in beachtlichem Umfang durch synthetische Polymere ersetzt worden. Beim Papier hat sich die Anwendung von Kunststoffen verzögert, zum Teil aus technischen Gründen, hauptsächlich aber wegen der relativ niedrigen Rohstoff- und Herstellungskosten des Papiers. Wie weit die Entwicklung der Synthesepapiere nun fortgeschritten ist, soll im folgenden dargestellt werden. Dabei sollen die Methoden der Herstellung, die Eigenschaften und mögliche Anwendungen zur Sprache kommen.

Vor einer Diskussion der Synthesepapiere ist es zweckmäßig, einige Worte über die Herstellung und Struktur des Cellulosepapiers zu sagen. Papier wird heute fast ausschließlich aus Holz hergestellt. Das Rohholz wird dabei entweder durch chemischen Aufschluß oder durch mechanisches Zerreiben (Holzschliff) in einen Faserbrei übergeführt, der auf einem kontinuierlich arbeitenden Sieb abgesaugt und auf einer Reihe von Walzen und Zylindern gepreßt und getrocknet wird. Moderne Langsiebmaschinen haben Arbeitsbreiten bis zu 9 Meter und Geschwindigkeiten von etwa 600–800 Meter/Minute. Das Produkt dieser Anlagen ist eine verfilzte Matte von Cellulosefasern, wie sie in Abb. 1 zu sehen ist. Durch Zusatz von Füllstoffen und Leim in verschiedenen Mengen und gegebenenfalls durch eine Veredelung der Oberfläche mit einer pigmentreichen Streichfarbe entsteht Papier in den bekannten Variationen.

Bei den Synthesepapieren gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Arten. Die erste besitzt eine Faserstruktur wie das Papier, wobei dann Synthesefasern aus Polyamid, Polyester oder Polyolefinen an die Stelle der Cellulosefasern treten. Solche synthetischen Faservliese haben hervorragende Eigenschaften, sind aber wegen der hohen Rohstoffkosten nicht billig. Bei der anderen Art der Synthesepapiere geht man nicht über die Zwischenstufe der Fasern; sie werden vielmehr durch direkte Extrusion von Kunststoffen zu dünnen Folien hergestellt. Diese Produkte unterscheiden sich in ihrer Struktur erheblich von den Cellulosepapieren und von den synthetischen Faservliesen und werfen deshalb ganz andere Probleme auf.

[*] Dr. H. Lunk und Dr. K. Stange
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG
67 Ludwigshafen

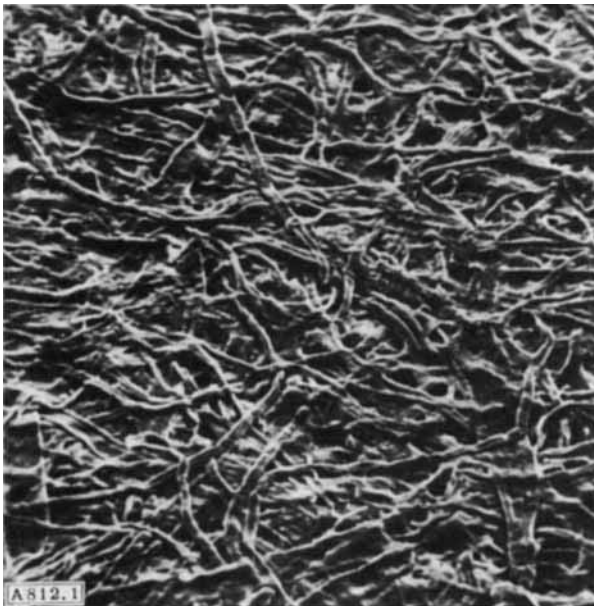


Abb. 1. Oberfläche eines Schreibmaschinenpapiers (Stereoscan-Aufnahme). Links: Vergrößerung 100:1, rechts: 500:1.

2. Papierartige Vliese aus synthetischen Fasern

2.1. Herstellung nach der Papiermethode

Ein Weg zur Herstellung synthetischer Papiere besteht darin, anstelle der Cellulosefasern eine Suspension von geschnittenen synthetischen Fasern auf gewöhnlichen Langsiebmaschinen zu verarbeiten. Dabei kommen die Vorteile der modernen Papiermaschinen, nämlich die hohe Arbeitsgeschwindigkeit und die äußerst gleichmäßige Dicke der Papiere, voll zur Geltung. Diese Produkte haben die Faservliesstruktur der Cellulosepapiere – und damit Saugfähigkeit und Bedruckbarkeit. Aufgrund der andersartigen Fasern haben sie aber auch Eigenschaften, die von denen des Papiers abweichen. Synthetischen Fasern haben durchweg eine geringere Wasseraufnahme als Cellulose; die daraus hergestellten Vliese sind daher weniger feuchtigkeitsempfindlich und haben damit eine größere Naßfestigkeit und Dimensionsstabilität. Die hervorragenden mechanischen Eigenschaften der Synthetischen Fasern spiegeln sich auch in den Eigenschaften der Vliese wider. Man findet eine hohe Zug- und Reißfestigkeit und vor allem eine gute Beständigkeit gegen wiederholtes

Falten. Handelsprodukte von Papieren aus Synthesefasern sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Anstelle der gesponnenen Synthesefasern lassen sich auch Fasern verwenden, die auf anderem Wege hergestellt worden sind. Wenn man Olefine mit bestimmten Ziegler-Natta-Katalysatoren in einem Schergefälle polymerisiert, fällt das Polyolefin in Form feiner verfilzbarer Fasern an. Diese können allein oder in Kombination mit anderen Fasern nach der Papiermethode zu Produkten verarbeitet werden, die im Aussehen und in den Eigenschaften den obengenannten Faservliesen ähnlich sind^[1]. Zwar wird diese Methode noch nicht in der Praxis ausgeübt, aber sie hat sicherlich aufgrund der relativ niedrigen Kosten gute Zukunftsaussichten.

2.2. Thermisch verschweißte Faservliese

Ein anderes Verfahren, Synthesefaservliese herzustellen, geht nicht den Weg über suspendierte Stapelfasern, sondern benutzt kontinuierliche Fasern. Sie werden bei der Extrusion ungeordnet übereinandergelegt und dabei miteinander verschweißt (spunbonded). Es gibt bereits eine ganze Reihe von Produkten aus Polyäthylen hoher Dichte, Polypropylen, Polyester und Polyamiden^[2].

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Handelsmarken und ihre Hersteller.

Die Eigenschaften dieser Faservliese hängen natürlich wieder weitgehend von der Art der Synthesefaser ab. Im allgemeinen liegen sie jedoch etwa zwischen denen des Papiers und der gewebten Stoffe. Da sie auch preislich dazwischen liegen, finden sie sowohl als dauerhafte Papiere mit besonders guten mechanischen Eigenschaften als auch für die Herstellung von „Wegwerftextilien“ Verwendung.

Tabelle 1. Synthetische Faservliese.

Handelsname	Hersteller	Rohstoff	Herstellungsverfahren
Syntosil®	Zürcher Papierfabrik	Polyamid	} aus Stapelfasern nach der Papiermethode kontinuierliche Fasern thermisch verschweißt
Neobond®	Feldmühle	Polyamid	
Tyvek®	Dupont	HD-Polyäthylen	
Typar®	Dupont	Polypropylen	
Reemay®	Dupont	Polyester	
Bidim®	Rhodiaceta	Polyester	
Viledon®	Freudenberg	Polyamid	

3. Extrudierte Folien

3.1. Herstellung

Zur Herstellung dünner Folien aus Kunststoffgranulat oder -pulver gibt es zwei Extrusionsverfahren, die sich in der Form der Düse und in der Art der Kühlung unterscheiden. In beiden Fällen wird der Kunststoff im Extruder aufgeschmolzen, durch eine rotierende Schnecke gefördert und durch die Düse gepreßt.

Beim Flachfolienverfahren (Abb. 2) wird die Schmelze durch eine Breitschlitzdüse extrudiert. Die Folie wird nach der Extrusion auf einer wassergekühlten Walze abgeschreckt, geglättet und dann auf Rollen aufgewickelt. Die Dicke der Folie kann durch den Düsenpalt und durch die Abzugsgeschwindigkeit geregelt werden. Meist ist zur Einstellung der gewünschten Folienbreite oder auch zur Entfernung von Randstreifen mit abweichender Dicke ein beidseitiger Randbeschnitt notwendig.

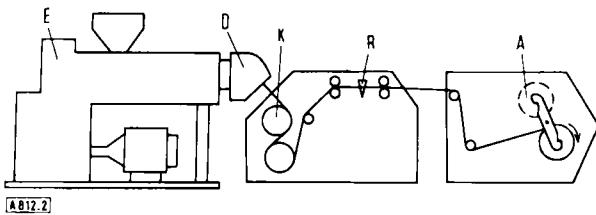


Abb. 2. Flachfolienextrusion. E = Extruder, D = Düse, K = Kühlwalze, R = Randschneider, A = Aufwicklung.

Beim Blasfolienverfahren (Abb. 3) wird die Kunststoffschmelze durch eine ringförmige Düse gepreßt. Der dabei entstehende Schlauch wird nach dem Austreten aus der Düse bis zum gewünschten Durchmesser aufgeblasen, über eine längere Strecke luftgekühlt und dann flachgelegt. Vor dem Aufwickeln kann der flachgelegte Schlauch durch Randbeschnitt in zwei übereinanderliegende Flachfolienbahnen umgewandelt werden. Das Blasfolienverfahren hat den Vorteil, daß man durch starkes Aufblasen dünnere und breitere Folien herstellen kann als bei der

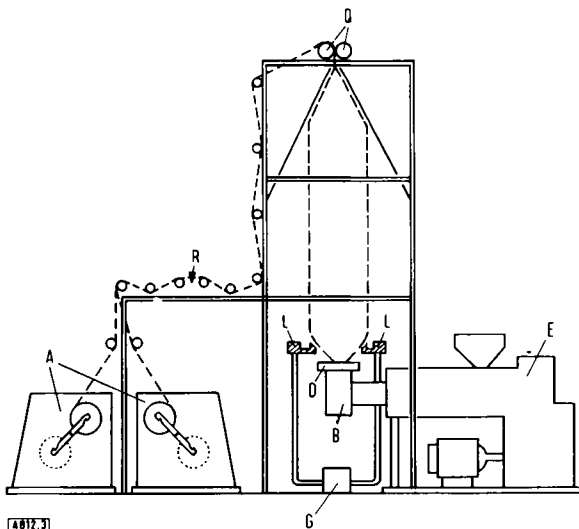


Abb. 3. Blasfolienverfahren. A = Aufwicklung, R = Randschneider, L = Luftkühlung, D = Düse, B = Blaskopf, Q = Abquetschrollen, G = Gebläse, E = Extruder.

Flachfolienextrusion; dagegen ist das Konstanthalten der Dicke über die ganze Folienbreite problematischer. In der Praxis sind je nach Material und Verwendungszweck beide Verfahren gebräuchlich.

Eine Variante des Blasverfahrens ist die Extrusion von geschäumten Folien. Durch Zusatz von Treibmitteln (meist niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen) kann man aus einer Reihe von Kunststoffen, insbesondere Polystyrol, geschäumte Folien herstellen, die mit ihren speziellen Eigenschaften (Wärmeisolation, Stoßdämpfung) eine wertvolle Ergänzung zu den kompakten Folien bilden.

3.2. Reckung

Meist ist es wünschenswert, die mechanischen Eigenschaften der Folien durch Recken zu verbessern. Durch Anlegen äußerer Zugkräfte kann man die Molekülketten so orientieren, daß sie bevorzugt in der Folienebene liegen. Man erhält dadurch u.a. eine bessere Zugfestigkeit, Einreißfestigkeit und Steifigkeit. Da diese Eigenschaften in allen Richtungen der Folienebene möglichst gleich sein sollen, muß man biaxial, d.h. in zwei zueinander senkrecht stehenden Richtungen recken. Die Reckung erfolgt fast immer im thermoplastischen Bereich oberhalb der Glastemperatur, bei kristallinen Polymeren zwischen der Glastemperatur und dem Schmelzpunkt. Dabei ist es vor allem bei amorphen Polymeren wichtig, durch schnelles Abkühlen die Orientierung der Moleküle einzufrieren. Der Grad der Reckung hängt vom Material und von den gewünschten Eigenschaften ab; meist liegt das Reckverhältnis zwischen 2:1 und 4:1 in beiden Richtungen, bei kristallinen Polymeren oft auch darüber.

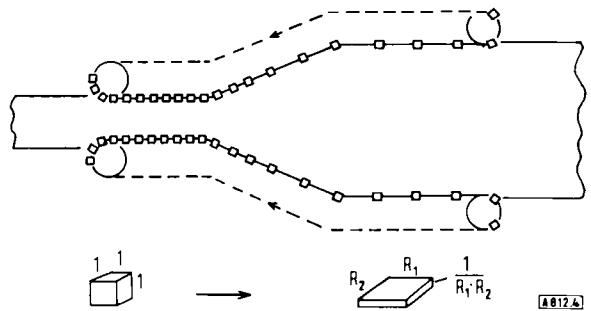


Abb. 4. Simultan-Reckanlage. R_1 = Längsreckverhältnis, R_2 = Querreckverhältnis.

Für die biaxiale Reckung der Flachfolien sind zwei Verfahren gebräuchlich: die Simultanreckung, bei der gleichzeitig längs und quer gereckt wird, und das Zweistufenverfahren, in dem die Längs- und die Querreckung getrennt durchgeführt werden. Abbildung 4 zeigt das Prinzip einer Simultananlage und die Verformung eines Einheitselements während der Reckung. Die anlaufende Folie wird mit einer kontinuierlichen Kette von Kluppen festgehalten, die in der Reckzone seitlich auseinanderlaufen. Gleichzeitig vergrößert sich der Abstand zwischen den einzelnen Kluppen in der Kette, so daß die Folie biaxial gereckt wird. Die Zweistufenanlage ist in Abbildung 5 dargestellt. Hier wird zunächst auf einer Serie von Walzen mit zunehmender Umlaufgeschwindigkeit längsgereckt;

zur Querreckung dient der zweite Teil der Anlage. Ähnlich wie bei der Simultananlage wird die Folie mit einer umlaufenden Kluppenkette festgehalten, doch bleibt der Abstand zwischen den einzelnen Kluppen der Kette konstant.

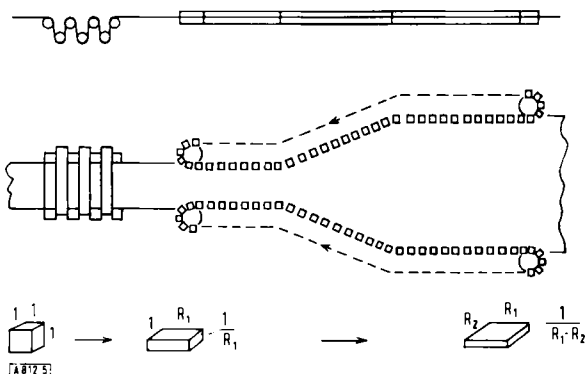


Abb. 5. Zweistufen-Reckanlage. R_1 = Längsreckverhältnis, R_2 = Querreckverhältnis.

Neben diesen Verfahren zur Reckung von Flachfolien gibt es auch eine Reihe von Methoden, Blasfolien zu recken. Zwar kann man schon durch das Aufblasen des Schlauchs bei der Extrusion eine Orientierung erzielen, doch reicht sie in der Querrichtung meist nicht aus. In der Patentliteratur sind verschiedene Verfahren beschrieben worden, bei denen der Folienschlauch nach dem Abquetschen noch einmal aufgeblasen und dadurch gereckt wird^[3].

In jeder der beschriebenen Variationen ist das Recken ein aufwendiges Verfahren. Es bietet jedoch die Möglichkeit, die Eigenschaften der Kunststoffe so zu verbessern, daß man dünnere Folien oder ein weniger teures Material nehmen kann. Die bei der Reckung auftretende Schwächung der Folien in der dritten Dimension, also senkrecht zur Folienebene, ist kein Nachteil, da die Folien in dieser Richtung nicht beansprucht werden.

3.3. Eigenschaften

Die Unterschiede im mechanischen Verhalten des Cellulosepapiers und der Kunststoff-Folien lassen sich am besten aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm des Zugversuchs

suchs (Abb. 6) erkennen. Papier hat nur eine verhältnismäßig geringe Bruchdehnung, jedoch eine gute Zugfestigkeit. Der Elastizitätsmodul ist ebenfalls hoch, wie die Steigung zu Beginn der Spannungs-Dehnungs-Kurve zeigt. Bei den meisten Papieren findet man in der Längsrichtung, also in der Laufrichtung der Papierbahn in der Papiermaschine, etwas andere Eigenschaften als in der Querrichtung. Dies beruht auf der bevorzugten Längsorientierung der Cellulosefasern. Dabei wird sowohl die Zugfestigkeit als auch der Elastizitätsmodul erhöht, wie es in Abbildung 6 zu sehen ist.

Die Kunststoff-Folien verhalten sich im Zugversuch etwas anders. Beim Erreichen einer bestimmten Spannung, der Streckspannung σ_s , beginnt eine plastische Deformation, die sich bei Raumtemperatur nicht zurückbildet. Häufig liegt die Zugfestigkeit höher als die Streckspannung, doch

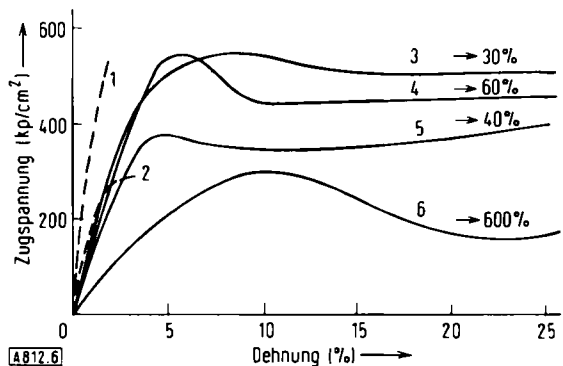


Abb. 6. Papier und Kunststoff-Folien im Zugversuch. 1: Papier längs; 2: Papier quer; 3: Polystyrol, schlagfest, gereckt; 4: Polyvinylchlorid; 5: Polystyrol, schlagfest; 6: HD-Polyäthylen.

ist für Vergleiche mit dem Papier die Streckspannung maßgebend, da bei ihrem Überschreiten die Folie permanent deformiert wird und dadurch für viele Anwendungen – z. B. als Druckpapier – nicht mehr zu gebrauchen ist. Die im Vergleich zum Papier oft erheblich höhere Bruchdehnung der Folien ist aus dem gleichen Grund von geringem Nutzen.

In Tabelle 2 sind die wichtigsten mechanischen Eigenschaften von Kunststoff-Folien zusammengestellt, die in erster Linie für die Herstellung von Synthesepapieren in Frage kommen. Zum Vergleich sind zwei typische Cellu-

Tabelle 2. Eigenschaften von extrudierten Kunststoff-Folien und von Cellulosepapieren.

	Spez. Gewicht (g/cm ³)	Streckspannung (kp/cm ²) DIN 53455	Reißdehnung (%) DIN 53455	E-Modul (kp/cm ²) DIN 53457	Weiterreißfestigkeit (kp/mm) DIN 53363
Ungereckte Folien					
Polystyrol, schlagfest	1.05	370	40	24000	1.3
Polyäthylen, HD	0.95	300	600	10000	27
Polypropylen	0.90	320	650	12000	35
Polyvinylchlorid	1.41	550	60	25000	13
Biaxial gereckte Folien					
Polystyrol, Standard	1.05	720	6	35000	1.8
Polystyrol, schlagfest	1.05	500	30	30000	2.4
Polypropylen	0.90	1000	65	30000	2.3
Polyvinylchlorid	1.41	900	50	34000	2.0
Cellulosepapiere					
Schreibpapier, 60 g/m ² längs/quer	0.80	590/270	2/4	98000/41000	2.0/2.7
Kunstdruckpapier, 120 g/m ² längs/quer	1.29	540/270	2/4	74000/42000	2.5/3.0

lasepapiere mitaufgeführt. Trotz der strukturellen Unterschiede zwischen Papier und extrudierten Folien sind die mechanischen Eigenschaften mit Ausnahme der Bruchdehnung durchaus vergleichbar. Es läßt sich auch erkennen, daß durch die biaxiale Reckung der Folien die Streckspannung und der Elastizitätsmodul erheblich verbessert werden.

Im Gegensatz zum Cellulosepapier sind die Kunststoff-Folien thermoplastisch. Sie verformen sich bei höheren Temperaturen, insbesondere, wenn infolge eingefrorener Spannungen wie bei den gereckten Folien ein Antrieb zur Verformung besteht. Der Anwendung bei höheren Temperaturen, wie sie z.B. in Kopiermaschinen auftreten, sind deshalb Grenzen gesetzt. Bei den oben aufgeführten Folien liegen diese Grenzen etwa zwischen 75°C (PVC) und 120°C (Polypropylen). Ein Vorteil des thermoplastischen Verhaltens ist dagegen die Möglichkeit des Heißsiegelns, d.h. man kann Folien durch Erhitzen und Pressen dauerhaft miteinander oder mit anderen Materialien verbinden.

Die in Tabelle 2 aufgeführten Kunststoffe sind mit Ausnahme von Polyvinylchlorid unpolar. Sie haben alle eine geringe Wasseraufnahme und verändern ihre Eigenschaften in Gegenwart von Wasser nicht. Infolge ihrer geringen Wasseraufnahme besitzen die Folien auch eine hohe Dimensionsstabilität. Cellulosepapier nimmt je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft verschiedene Mengen Wasser auf; dabei können Dimensionsänderungen bis zu 2% auftreten, die sich vor allem beim Mehrfarbendruck und bei Zeichenpapieren sehr unangenehm bemerkbar machen. Papier muß deshalb bei sorgfältig kontrollierter Temperatur und Luftfeuchtigkeit gelagert werden, wenn es für solche Zwecke verwendet werden soll. Bei den Folien entfällt dieses Problem.

Ein Nachteil der unpolaren Folien ist ihre Neigung zur elektrostatischen Aufladung, die beim Drucken, insbesondere beim Zuführen der Bogen in die Druckmaschine, zu Schwierigkeiten führen kann. Durch Zusatz von geeigneten niedermolekularen polaren Verbindungen oder durch Nachbehandlung der Folien, z.B. Auftragen eines Papierstrichs, kann hier jedoch Abhilfe geschaffen werden. Abbildung 7 zeigt die Entladungskurven von Folien aus schlagfestem Polystyrol (unbehandelt, mit antistatischem Zusatz und gestrichen). Man sieht, daß bei gestrichenen und bei antistatisch ausgerüsteten Polystyrolfolien die aufgebrauchte Ladung relativ schnell abfließt. Sie gleichen in dieser Hinsicht gestrichenem Papier.

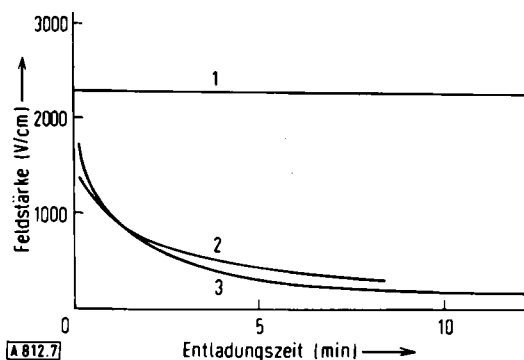


Abb. 7. Abfließen elektrostatischer Aufladung bei Polystyrolfolien. 1: Polystyrol; 2: Polystyrol mit Papierstrich; 3: Polystyrol, antistatisch ausgerüstet.

Die optischen Eigenschaften der Folien hängen weitgehend vom Material, von den Zusätzen (z.B. Pigmenten) und von den Verarbeitungsbedingungen ab. Mit den oben genannten Kunststoffen lassen sich jedoch Opazität, Glätte und Glanz innerhalb breiter Grenzen nach Wunsch einstellen. Im Gegensatz zum Papier, das oft eine wolkige Struktur besitzt, sind die Folien homogen. Sie eignen sich aus diesem Grund besser für Lichtpaus- und Photokopierverfahren, vorausgesetzt natürlich, daß sie den dabei auftretenden Temperaturen gewachsen sind.

3.4. Bedrucken

Da Papier bis jetzt der einzige Druckträger von Bedeutung ist, sind die herkömmlichen Druckfarben und Druckverfahren speziell dafür entwickelt worden. Die zuerst besprochenen synthetischen Faservliese sind dem Papier in ihrem Aufbau sehr ähnlich und lassen sich größtenteils auch ohne Schwierigkeiten mit den gebräuchlichen Methoden bedrucken und beschriften. Anders ist es bei den extrudierten Folien. Sie haben eine glatte Oberfläche, die mehr von der Beschaffenheit der Glättwalzen abhängt als vom Material selbst. Auch kapillaraktive Hohlräume, wie sie beim Papier und bei den Kunststoff-Faservliesen zwischen den einzelnen Fasern bestehen, fehlen bei den Folien. Ferner fehlt den Kunststoff-Folien die hohe Polarität der Oberfläche, die beim Cellulosepapier durch die Hydroxygruppen bedingt ist. Diese Kombination von Oberflächenglätte, mangelnder Saugfähigkeit und unpolarer Struktur macht das Bedrucken der Kunststoff-Folien in vielen Fällen zum Problem. Es offenbart sich vor allem in einer schlechten Trocknung und in einer ungenügenden Haftung des Druckes.

Im Prinzip kann man diese Probleme von zwei Seiten angehen: durch Entwicklung von speziellen, auf die Kunststoffe abgestimmten Druckfarben und durch Behandlung der Folienoberfläche. Welcher Weg zweckmäßiger ist, hängt sowohl von der Art des Kunststoffs als auch vom gewählten Druckverfahren ab.

Die gebräuchlichen Druckverfahren lassen sich je nach Art der benutzten Druckfarben in zwei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe, zu der das Tiefdruck- und das Flexodruckverfahren gehören, verwendet dünnflüssige Lösungsmittelfarben. Der Druckfarbenfilm bildet sich aus Pigment und polymerem Bindemittel durch Verdunsten des Lösungsmittels; eine saugfähige Oberfläche ist zur Trocknung nicht erforderlich. Die zweite Gruppe der Druckverfahren, nämlich der Buchdruck und der Offsetdruck, verwendet pastenförmige Druckfarben auf Leinölbasis, bei denen die Trocknung nicht auf Verdunstung, sondern auf oxidativer Vernetzung beruht. Das Trocknen geht hier sehr langsam vor sich, wenn die Druckfarbe nicht wegschlagen, d.h. in die Oberfläche des Druckträgers eindringen kann. Man braucht also für den Buch- und Offsetdruck ein Material mit einer porösen Oberfläche; bei den Kunststoff-Folien muß deshalb die Oberfläche entsprechend modifiziert werden.

Eine Methode der Oberflächenbehandlung zur Verbesserung des Verhaltens beim Bedrucken ist das Auftragen

eines Papierstrichs. In der Papierindustrie ist das Veredeln der Oberfläche von Cellulosepapieren mit einer hochpigmentierten Streichfarbe schon lange bekannt. Als Bindemittel sind dort Naturprodukte wie Casein oder auch synthetische Hochpolymere aus Acrylsäureestern oder Butadien/Styrol gebräuchlich; als Pigmente kommen China Clay, Bariumsulfat, Kreide oder Titandioxid in Frage. Gestrichene Papiere eignen sich besonders für den Kunstdruck. Trotz ihrer geschlossenen glatten Oberfläche sind sie aufgrund ihres hohen Gehalts an mineralischen Füllstoffen für die Verwendung zum Buch- und Offsetdruck absorptionsfähig genug. Ähnliche Eigenschaften haben gestrichene Kunststoff-Folien; sie können ebenfalls nach allen Verfahren bedruckt werden und sind in der Qualität des Druckes den gestrichenen Kunstdruckpapieren gleichwertig.

Streichfarben für Folien sind meistens etwas anders zusammengesetzt als Streichfarben für Papier. Es lassen sich

zwar die gleichen Bindemittel verwenden, doch nimmt man für Folien zweckmäßigerweise weniger Bindemittel, da dieses nicht in die Folie eindringen kann und daher voll für die Bildung des Pigmentfilms zur Verfügung steht. Außerdem muß unter Umständen die Haftung der Streichfarbe, insbesondere bei den Polyolefinen, durch Oxidation der Folie (Korona-Entladung oder Beflammung) verbessert werden. Das Streichen kann auf konventionellen Papierstreichmaschinen erfolgen; etwas problematisch ist lediglich die Trocknung der Streichfarbe wegen der im Vergleich zum Papier niedrigen thermischen Formbeständigkeit der Folien.

Neben dem Streichen gibt es noch andere Möglichkeiten, das Verhalten beim Bedrucken durch Veränderung der Folienoberfläche zu verbessern. Bereits 1937 wurde in einer Patentschrift beschrieben^[4], wie man Polystyrol durch Einwirkung von Lösungsmitteln leichter bedruckbar machen kann. Inzwischen sind neuere Patentanmel-

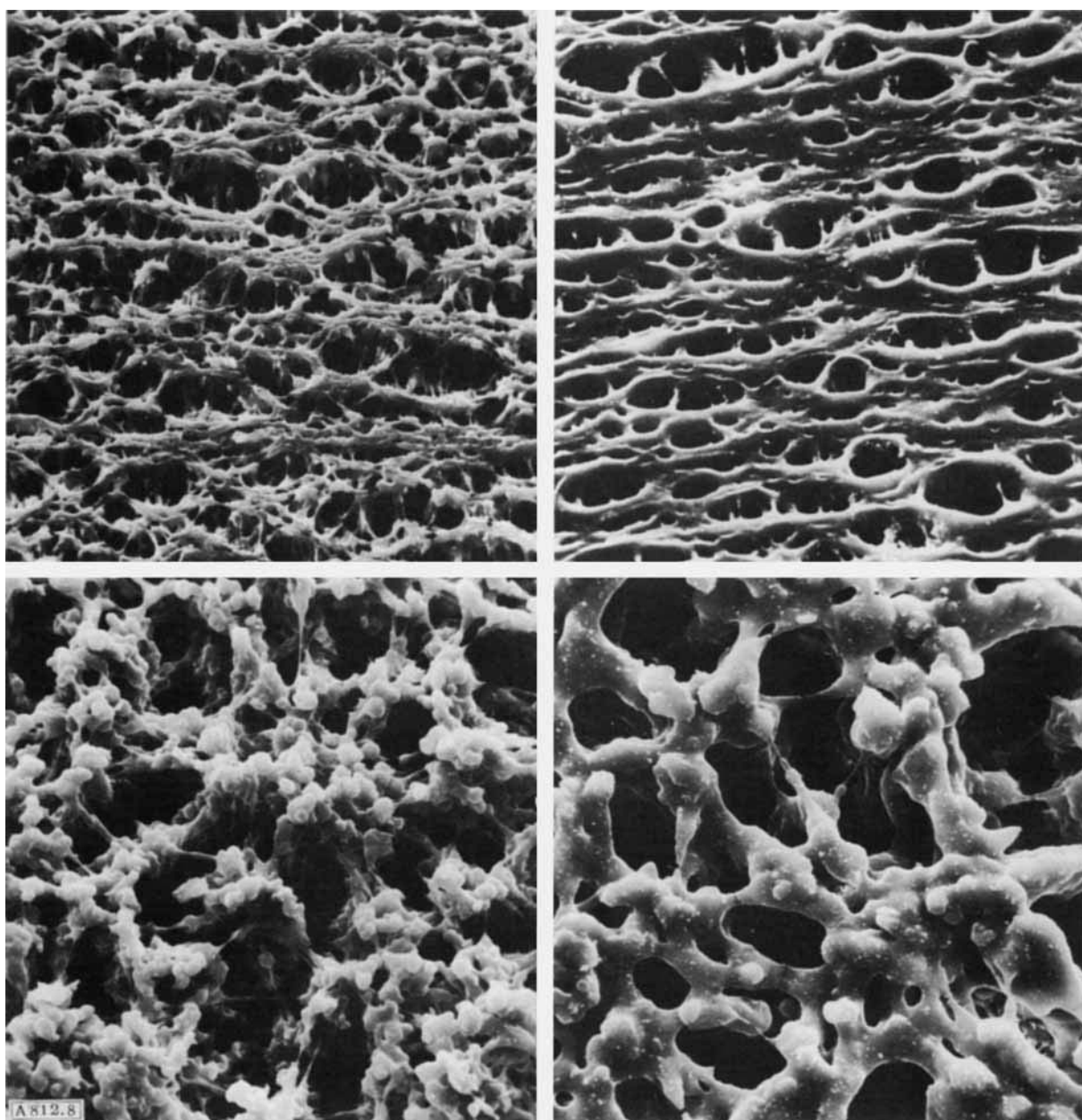


Abb. 8. Mit Lösungsmitteln behandelte Folien aus schlagfestem Polystyrol (Stereoscan-Aufnahmen). Vergrößerung 500:1. Verwendete Lösungsmittel: oben links: Aceton/Methanol; oben rechts: Aceton; unten links: Aceton/Wasser; unten rechts: Aceton. Bedingungen: Raumtemperatur, Einwirkungszeit 1–5 s.

dungen erschienen, die sich ebenfalls mit der Einwirkung von Lösungsmitteln auf Kunststoff-Folien befassen^[5-7]. Man kann auf diese Weise eine poröse Oberflächenschicht erzeugen, die in ihrer Saugfähigkeit dem Cellulosepapier gleichkommt. Durch Variation von Lösungsmittel und Einwirkungsdauer lassen sich sowohl die Tiefe der aufgerauhten Schicht als auch die Porengröße weitgehend verändern. Abbildung 8 zeigt Beispiele für die Möglichkeiten, die sich bei dieser Methode ergeben.

Will man lediglich im Tiefdruck oder Flexodruck bedrucken, so ist eine saugfähige Oberfläche nicht erforderlich, da ja die Farben durch Verdunsten des Lösungsmittels trocknen. Meist findet man jedoch, daß die für Papier entwickelten üblichen Druckfarben auf den glatten Kunststoff-Folien schlecht haften. Dieses Problem läßt sich manchmal (z.B. beim Polyvinylchlorid und beim Polystyrol) durch Verwendung von speziell auf die einzelnen Kunststoffe eingestellten Druckfarben lösen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Polarität der Folienoberfläche durch Oxidation zu erhöhen, entweder durch Korona-Entladung oder durch Beflammen. Diese Methoden werden schon seit Jahren vor allem bei den Polyolefinen mit gutem Erfolg angewendet. Man benutzt dabei kontinuierliche Verfahren, bei denen die Folie schon bei der Extrusion (in line) behandelt wird. Auch durch eine Aufrauung und die damit verbundene Vergrößerung der Folienoberfläche, wie man sie z.B. mit mechanischen Schleifgeräten erzielen kann, wird die Haftung des Drucks verbessert.

Es lassen sich also im Prinzip alle Kunststoff-Folien bedrucken, sei es mit speziellen Druckfarben oder nach einer Oberflächenbehandlung. Bei Anwendung geeigneter Methoden stehen die Folien dem Cellulosepapier in der Bedruckbarkeit und in der Qualität des erzielten Drucks nicht nach.

3.5. Handelsprodukte

Extrudierte Kunststoff-Folien sind schon seit geraumer Zeit im Handel erhältlich, sowohl ungereckt als auch gereckt. Speziell als Synthesepapier entwickelte Folien gibt es allerdings erst seit einigen Jahren. Das erste derartige Produkt stellte die Union Carbide Corporation unter dem Handelsnamen Ucar® her. Es handelt sich dabei um eine Folie aus HD-Polyäthylen mit hohem Pigmentgehalt; ähnliche Produkte sind in der Zwischenzeit unter den

Namen Acroart® und Polyart® erschienen. Die meisten Neuentwicklungen der extrudierten papierähnlichen Folien kommen jedoch aus Japan^[8-10]. Vorwiegend sind es gestrichene Folien aus biaxial gerecktem Polystyrol (Q'Kote® und Printel S®) oder mit Lösungsmitteln behandelte Folien aus Polystyrol (Q'Per®). Tabelle 3 ist eine Zusammenstellung der bekanntesten Handelsprodukte, wobei allerdings auf Vollständigkeit kein Anspruch erhoben werden kann.

Die Kosten der Folienpapiere liegen zum Teil noch erheblich (50-150%) höher als die vergleichbarer Cellulosepapiere^[8], in erster Linie wegen der höheren Rohmaterialkosten. Man darf jedoch erwarten, daß sich diese Preisrelation durch schneller steigende Zellstoffpreise in den kommenden Jahren zugunsten der Folienpapiere verändern wird.

4. Anwendungen

4.1. Verpackungsmaterial

Die intensive Entwicklung auf dem Verpackungsgebiet brachte in den letzten Jahren ein zunehmendes Nebeneinander von Verpackungen aus Papier und Kunststoff für eine Vielzahl von Verpackungsgütern. Bei den Verpackungen aus Kunststoff stehen dabei Eigenschaften wie z.B. völlige Indifferenz gegen Feuchtigkeit, Möglichkeit verschiedener Transparenz und Beständigkeit gegen Bakterien im Vordergrund. Eine neuere Anwendung auf dem Verpackungsgebiet, bei der der papierähnliche Charakter der Kunststoff-Folien stärker hervortritt, ist synthetisches Seidenpapier^[11]. Diese hauchdünnen Kunststoff-Folien, die hauptsächlich zum Einwickeln von Blumen, Schuhen und Textilien Verwendung finden, werden durch Extrusion von HD-Polyäthylen nach dem Blasfolienverfahren hergestellt. Sie sind im Griff und Aussehen dem Seidenpapier aus Cellulose sehr ähnlich. Da sie nicht bedruckt werden müssen, ist auch keine Oberflächenbehandlung nötig.

Geschäumte Folien aus Polystyrol haben sich für die Verpackung von Eiern, Fleischwaren und Obst bewährt; auch für die Herstellung von Trinkbechern werden sie verwendet. Neben ihrer guten Wärmeisolation und ihren stoßdämpfenden Eigenschaften haben diese Folien den Vorteil, daß sie durch Tiefziehen in der Wärme leicht in die gewünschte Form gebracht werden können.

Tabelle 3. Im Handel erhältliche extrudierte Synthesepapiere.

Name	Hersteller	Rohstoff	Bedruckbar durch	Verwendung
Q'Kote®	Japan Synth. Paper Co.	Polystyrol	Papierstrich	Kunstdruck
Q'Per®	Japan Synth. Paper Co.	Polystyrol	Lösungsmittelbehandlung	Schreibpapier, Druckpapier
Printel S®	Sekisui Chemical Co.	Polystyrol	Papierstrich	Kunstdruck
Ucar®	Union Carbide Corp.	HD-Polyäthylen	Pigmentierung	Kunstdruck
Acroart®	Mead Paper Corp.	HD-Polyäthylen	Pigmentierung	Kunstdruck
Polyart®	Bakelite-Xylonite Ltd.	HD-Polyäthylen	Pigmentierung	Kunstdruck
Finoplas®	C. K. Addison Ltd.	HD-Polyäthylen	Pigmentierung	Seidenpapier
HM-Folie®	Farbwerke Hoechst	HD-Polyäthylen	Pigmentierung	Seidenpapier
Tissuethene®	MGS Plastics Ltd.	HD-Polyäthylen	Pigmentierung	Seidenpapier

4.2. Druckträger

Die bei weitem interessanteste Anwendung sind Synthesepapiere als Druckträger. Daß sie bisher auf diesem Gebiet noch keine große wirtschaftliche Bedeutung gewonnen haben, liegt in erster Linie am derzeitigen Preis. Da alle synthetischen Druckträger, seien es Faservliese oder extrudierte Folien, noch erheblich teurer sind als die Cellulosepapiere, werden in der Praxis Synthesepapiere bis jetzt nur dort verwendet, wo man ihre besonderen Eigenschaften braucht und bereit ist, dafür einen höheren Preis zu bezahlen.

Bei den teuersten Synthesepapieren, den synthetischen Faserservliesen, schätzt man die hohe Reißfestigkeit, die Möglichkeit häufigen Faltens ohne Beschädigung, die Vergilbungsbeständigkeit und die Naßfestigkeit. In den Druckschriften der Hersteller werden Landkarten, Ausweise, Anhänger und ähnliches als mögliche Anwendungen genannt.

Die extrudierten Folien sind als synthetische Druckträger erst seit verhältnismäßig kurzer Zeit auf dem Markt. Sie haben jedoch aufgrund mehrerer vorteilhafter Eigenschaften bereits eine Reihe von Anwendungen gefunden. Die ausgezeichnete Dimensionsstabilität macht sie geeignet für die Verwendung als Lochkarten, Registrierstreifen für Meßgeräte und andere Anwendungen, bei denen die Konstanz der Dimensionen wichtig ist. Da sie mit guter Transparenz hergestellt werden können, ist der Einsatz als Zeichenmaterial naheliegend.

Auf den gestrichenen Kunststoffpapieren lassen sich Drucke von hoher Qualität anfertigen, die für Reproduktionen aller Art, Kalender oder Werbedrucke Verwendung finden. Dabei besteht infolge der Naßfestigkeit auch die Möglichkeit der Außenanwendung. Andere Verwendungsmöglichkeiten aufgrund der Indifferenz gegen Feuchtigkeit sind Etiketten, wasserbeständige Kinderbücher und abwaschbare Tapeten.

5. Ausblick

Die technischen Probleme bei der Herstellung und hinsichtlich des Bedruckbarmachens von Synthesepapieren sind im wesentlichen gelöst. Weitere Entwicklungen werden sich hauptsächlich mit einer Optimierung der bekannten Verfahren und mit einer Senkung der Kosten durch Verwendung größerer Anlagen beschäftigen. Unklar ist allerdings bis jetzt noch, was mit dem Synthesepapier-Abfall geschehen soll. Cellulose-Altpapier dient zum größten Teil zur Herstellung von billigerem Papier oder von Pappe. Die Wiederverwendung von Kunststoffpapier dagegen dürfte schwierig sein, da man es nicht nur vom Cellulosepapier abtrennen, sondern auch nach Kunststoffsorten wie Polystyrol, Polyäthylen etc. sortieren müßte. Zur Beseitigung bleibt deshalb praktisch nur die Verbrennung oder die Ablagerung mit dem Festmüll.

Von großem Interesse nicht nur für die Papierhersteller, sondern auch für die Kunststoffherzeuger ist die Frage des zu erwartenden Marktanteils der Synthesepapiere. Prognosen darüber wurden bis jetzt nur in Japan aufgestellt. In einer vielzitierten Veröffentlichung des Resources Investigation Council, Science and Technology Agency^[12] findet sich die als Tabelle 4 wiedergegebene Aufstellung.

Tabelle 4. Geschätzter Anteil des synthetischen Papiers am Papierverbrauch in Japan [12].

Verwendungszweck	1973	Menge (10 ³ t)	1978	Menge (10 ³ t)
	Anteil (%)		Anteil (%)	
Verpackung	13	91	33	290
Karton	3	115	25	1480
Druckpapier	3	42	23	420
Zeichenpapier	9	12	46	100
andere	6	36	30	230
Summe		296		2520

Die Basis für diese japanische Prognose ist die zunehmende Holzverknappung und die damit verbundene Verteuerung des Holzzellstoffs bei gleichbleibenden oder sogar leicht fallenden Kunststoffpreisen. Weiter wird angenommen, daß durch eine Verbesserung der Verfahrenstechnik und durch die Herstellung der Synthesepapiere in großtechnischem Maßstab weitere Kostensenkungen möglich sein werden. Die Kombination dieser Faktoren soll nach Ansicht der obengenannten Studie die Preise der Kunststoffpapiere annähernd an die der Cellulosepapiere heranbringen.

Die Verwirklichung der in der obigen Tabelle genannten Zahlen für die Produktion von Synthesepapieren würde allerdings eine gewaltige Erweiterung der Kapazitäten nicht nur für die Herstellung von Kunststoffen, sondern auch für die Herstellung der Ausgangsstoffe Benzol, Äthylen und Propen voraussetzen. Auch müßte das Abfallproblem gelöst sein.

Die Frage ist natürlich, inwieweit sich die japanische Prognose auf andere Länder übertragen läßt. Leider liegen ähnliche Studien aus Europa oder Amerika noch nicht vor; man kann jedoch annehmen, daß die Synthesepapiere in diesen Ländern zunächst eine wesentlich geringere Rolle spielen werden. Die Zellstoffpreise sind im allgemeinen niedriger als in Japan, und eine mit ähnlichem Elan wie dort vorangetriebene Entwicklung der Synthesepapiere fehlt. Für die Mehrzahl der Anwendungsgebiete kommen diese selbst bei optimistischer Auslegung der noch ungewissen Kostenfrage vorerst nicht in Betracht. Ob die Synthesepapiere sich in speziellen Anwendungen neben den klassischen Produkten einen nennenswerten Marktanteil erobern können, wird man abwarten müssen.

Wir danken Herrn Dr. Hendus für die Aufnahmen mit dem Raster-Elektronenmikroskop.

Eingegangen am 28. Januar 1971 [A 812]

- [1] Das Papier 23, 441 (1969).
- [2] Mod. Plastics 48, 93 (1968).
- [3] J. Jack, Brit. Plastics 1961, 312.
- [4] Brit. Pat. 440926 (1936). Siemens u. Halske.
- [5] DOS 1800108 (1968), Nippon Kakoh Seishi K. K.
- [6] DOS 1806168 (1968), N. K. Synthetic Paper Co. Ltd.
- [7] DOS 1903940 (1970). Sumitomo Chemical Co. Ltd.
- [8] Saikaishi, Jap. Chem. Quart. V-I, 49 (1969).
- [9] S. Imoto u. Y. Nakamura, Jap. Plastics I, 26 (1969).
- [10] Chem. Eng. News, 48, Nr. 2, S. 15 (1970).
- [11] V. Wright, Mod. Plastics 50, 59 (1970).
- [12] Resources Investigation Council, Science and Technology Agency: Synthetic Paper in Japan. The Society of Polymer Science, Japan 1969.