# Abschlussbericht im Förderprogramm „Nanotechnologie erobert Märkte“

**Titel des Vorhabens:**

**„Verbundprojekt: Nanocure – Neue Härtungsverfahren für Druckfarben, Klebstoffe und Lacke“**

**Teilprojekt:**

**„Verfahren und Maschinen zur anwendungsgerechten Verarbeitung von Nanocure-Druckfarben und -lacke im Bogenoffset“**

Förderkennzeichen: 13 N 9115


Zuwendungsempfänger: **manroland Druckmaschinen AG**
Postfach 101264
63012 Offenbach am Main

Projektleiter: Rainer Gebhardt


Projektlaufzeit: 01.10.2006 bis 30.06.2010


GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium für Bildung und Forschung

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) unter dem Förderkennzeichen 13 N 9115 gefördert.
Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung trägt der Autor.

Autor: Rainer Gebhardt, manroland Druckmaschinen AG,
63012 Offenbach am Main

# *Inhaltsverzeichnis*


## *I. Kurzdarstellung* 4

**I.1. Aufgabenstellung 4**

**I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde 4**

**I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens 5**

**I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde 6**

**I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen 7**

## *II. Ausführlicher Bericht* 9

**II.1. Ergebnisse des Projektes 9**

II.1.1 Messverfahren zur Bewertung relevanter UV-Druckfarben 9

II.1.2. Grundlagenuntersuchungen 14

II.1.3. Strahlungscharakterisierung / Energieeffizienz 22

II.1.4. Messverfahren zur Bestimmung der Härtung der UV-Druckfarben 23

II.1.5. Drucktests mit Nanocure-Druckfarben unter produktionsnahen Anwendungsbedingungen 35

**II.2. Voraussichtlicher Nutzen / Verwertbarkeit der Ergebnisse 39**

**II.3. Bekannte Ergebnisse anderer Stellen während der Laufzeit des Vorhabens 40**

**II.4. Veröffentlichung der Ergebnisse 41**

# I. Kurzdarstellung

## I.1. Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung des Verbundprojektes bestand darin, eine neue Klasse von Photoinitiatoren zu erforschen, die eine hohe Effizienz in der Umsetzung der Strahlungsenergie, Umweltverträglichkeit, gesundheitliche Unbedenklichkeit und Kosteneffizienz aufweisen. Der Lösungsansatz des Verbundprojektes basierte somit auf neuen organischen Photoinitiatoren, die photokatalytische Eigenschaften besitzen. Durch eine gezielte Abspaltung von Radikalbildnern bei UV-Bestrahlung sollte eine Vernetzung mit einer reaktiven Polymer-Matrix und Härtung erfolgen.

Das Ziel bestand darin, durch den neuartigen Härtungsmechanismus insgesamt Photoinitiatoren in Druckfarben einzusparen und dadurch weniger gesundheitlich bedenkliche Inhaltsstoffe zu verwenden.

Innerhalb des Verbundes wurde sowohl die chemische Synthese der neuartigen Nanopartikel-modifizierten Photoinitiatoren, als auch deren Einarbeitung in Druckfarben und -lacke, die optimale und energieeffiziente UV-Härtung sowie der Einsatz in Anwendungen in der Druckindustrie untersucht.

Das Ziel des Teilprojektes von manroland bestand darin, die neuartigen Druckfarben und Lacke unter produktionsnahen Bedingungen zu erforschen und deren Verhalten aus Laborversuchen auf die hochdynamischen Bedingungen der Druckmaschine zu übertragen. Hierzu wurden vor allem umfangreiche Versuche zur Charakterisierung der Härtungseigenschaften sowie Arbeiten zur Konzeption, Realisierung, Erprobung und Optimierung geeigneter Verfahren und Messtechniken für eine umfassende Qualitätskontrolle der Härtung geplant und durchgeführt.

## I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Verbundvorhaben basierte auf wissenschaftlichen Grundlagenarbeiten zu den entsprechend modifizierten Nanopartikeln und deren Einbindung in Druckfarben und -lacken zur Härtungsbeschleunigung, die insbesondere durch den Verbundpartner Institut für Neue Materialien (INM) Saarbrücken geleistet worden waren (siehe hierzu Abschlussbericht des Partners INM).

Weiterhin waren von dem Institut zusammen mit dem zu Beginn des Projektes mitwirkenden Kooperationspartner SusTech Laborversuche zum Lösungsansatz durchgeführt worden, die eine grundsätzliche Machbarkeit zeigten (siehe Schlussbericht INM bzw. Universität des Saarlands).

Eine weitere Voraussetzung zur Durchführung des geplanten Vorhabens bestand in der Zusammenarbeit mehrerer kompetenter Kooperationspartner, die entlang der Wertschöpfungskette den kompletten Prozess von der Nanopartikel- Modifizierung (SusTech, Universität des Saarlands, INM), der Entwicklung geeigneter Druckfarben und -lacke (Zeller + Gmelin GmbH & Co. KG), der UV-Härtungstechnologie (ELTOSCH) sowie der Druckmaschinen- und Verarbeitungstechnik (manroland Druckmaschinen AG) abdeckten.

Die im vorliegenden Teilprojekt relevanten Erfahrungen der Firma manroland betrafen den Druckmaschinenbau. manroland zählt zu den drei führenden Herstellern in der Druckmaschinenindustrie. In langjähriger Arbeit wurde bei manroland nicht nur die UV-Strahlungstechniken in der Druckmaschine, sondern auch die Arbeits-Prozesse des UV-Drucks in intensiver Forschung optimiert, sodass die manroland das umfassendste Ausstattungsprogramm aller Druckmaschinenhersteller in der UV-Drucktechnik anbieten kann.

Zur Teilfinanzierung des mit erheblichen technischen und wirtschaftlichen Risiken behafteten Verbundprojektes bewarben sich die Partner mit einer Projektskizze um eine Förderung innerhalb des BMBF-Schwerpunktes „Nanotechnologie erobert Märkte“ im Rahmen eines Initiativ-Antrages. Die erhaltene finanzielle Unterstützung des Vorhabens schuf eine weitere wichtige Grundlage zur Durchführung des Projektes.

## I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Forschungsvorhaben wurde als Verbundprojekt mehrerer Partner geplant. Hierbei wurden entsprechend der Erfahrungen der Partner mehrere Arbeitsschwerpunkte definiert:

- AP 1 Verfahrenstechnisches Lastenheft
- AP 2 Synthese und Modifikation der nanoskaligen Partikel
- AP 3 Optimierung und Herstellung der Bindemittel
- AP 4 Bestimmung der Härtungskinetik und des Polymerisationsgrads
- AP 5 Anwendungsnahe Materialprüfung
- AP 6 UV-Strahlung
- AP 7 Up-Scaling auf den Produktions- oder Technikums-Maßstab.

Die Partner arbeiteten im Rahmen der festgelegten Arbeitsschwerpunkte in Form eines Netzplanes ihre Teilprojekte in enger kooperativer Zusammenarbeit ab. Verbundkoordinator war die manroland Druckmaschinen AG.

manroland bearbeitete vor allem die Schwerpunkte unter AP 1, 6 und 7. In den übrigen Arbeitspaketen wurden die Verbundprojektpartner entsprechend unterstützt.

Nach 12 Monaten Laufzeit war ein erster Meilenstein der F&E-Arbeit innerhalb des Teilprojektes geplant. Dieser sah eine Festlegung des verfahrenstechnischen Lastenheftes vor. Nach 18 Monaten war ein Meilenstein innerhalb des Verbundvorhabens geplant, der vorsah, eine unpigmentierte Nanocure-Probe nach einer Bestrahlungszeit von 1 Sekunde mit einem multispektral wirkenden UV-Strahler mit einer Strahlungsleistung von 200 W/cm auszuhärten.

Das FuE-Vorhaben wurde am 01.10.2006 gestartet und sollte ursprünglich bis 30.09.2009 abgeschlossen werden. Da sich die Arbeiten jedoch innerhalb des Verbundes verzögerten (insbesondere da größere Mengen Nanocure-Druckfarben für praxisnahe Versuche erst verspätet bereitgestellt werden konnten), entstanden Verzögerungen im Arbeitsablauf, die schließlich zu einer neunmonatigen Verlängerung der Laufzeit bis zum 30.06.2010 führten.

## I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die Härtung von Druckfarben und Lacken ist neben der Wärmetrocknung ein Standardverfahren zur Verfestigung des Farbfilms und zeigt als einziges Härtungsverfahren in den letzten Jahren stetige Wachstumsraten. Bei der UV–Härtung wird dabei zwischen der radikalischen Härtung und der kationischen Härtung unterschieden, wobei der radikalischen Härtung eine wirtschaftlich stärkere Bedeutung zukommt.

Bei der radikalischen Härtung benötigen die Fotoinitiatoren energiereiche Strahlung zur Erzeugung freier Radikale, die die Polymerisation der flüssigen UV-Bindemittel und der UV-Reaktivverdünner einleiten. Diese Bindemittel beziehungsweise Reaktivverdünner sind meist Acrylate, die bis zu sechs Doppelbindungen zwischen jeweils zwei Kohlenstoffatomen enthalten. Im einfachsten Fall addieren sich aus dem Initiator erzeugten Radikale an eine Acrylat – Doppelbindung, wobei sich ein weiteres Radikal bildet, das sich erneut an eine Doppelbindung addieren kann.

In Druckmaschinen werden in den meisten Fällen Mitteldruck-Quecksilberdampfstrahler mit einem polychromatischen Strahlungsspektrum eingesetzt. Die Leistungsdichte beträgt zwischen 160 und 240 W/cm für die Farbzwischen- und Endtrockner. Die aufgetragenen Schichtdicken betragen zwischen 1 und 3 µm für Druckfarbe und zwischen 2 und 8 µm für Lack. Die Produktionsgeschwindigkeiten der Druckmaschinen betragen zwischen 1 und 5 m/s (Bogenoffsetdruck) und zwischen 4 und 17 m/s (Rollenoffsetdruck). Die Härtungsgeschwindigkeit limitiert in den meisten Anwendungsfällen die maximal erreichbare Produktionsgeschwindigkeit.

Als besondere Ausführung von Strahlungstrocknungsanlagen in Druckmaschinen sind die Inert– UV Härtungsanlagen und die Excimer– Trocknungsanlagen zu erwähnen. Neben der Störung der Polymerisation durch Rekombination der Polymer-Radikale, ist die Sauerstoffinhibierung ein weiterer Terminierungsfaktor bei der Vernetzung. Bei der so genannten Inhibierungsperiode wird der Sauerstoff verbraucht und ein Copolymer aus einem Sauerstoff und einen Radikal gebildet. Durch den Sauerstoff wird die Effizienz der Photoinitiatoren stark reduziert, da die gebildeten Radikale mit dem Sauerstoff sehr viel stärker reagieren als mit den Acrylat- Doppelbindungen. Dieser Effekt ist bei Lacken stärker ausgeprägt als bei den höher viskosen Druckfarben. Ein Ansatz diese Inhibierung zu vermeiden, ist es Stickstoff als ein so genanntes Inertgas einzusetzen. Das Inertgas umspült den Bedruckstoff und verdrängt somit den für den Reaktionsablauf störenden Sauerstoff. Eine Umspülung mit einem Inertgas ist an Rollendruckmaschinen aufgrund der kontinuierlichen Bedruckstoffbahn einfacher umzusetzen als in Bogendruckmaschinen mit ihrem diskontinuierlichen Bedruckstofftransport.

manroland hatte im Vorfeld des Projektes an einer Bogendruckmaschine einen Excimer-Strahler erfolgreich getestet, der mit einer monochromatischen Wellenlänge von 308 nm arbeitet. Trotz der vielfältigen Vorteile (keine Wärmestrahlung auf den Bedruckstoff, keine Ozonbildung) konnte sich dieses System nicht durchsetzen, da speziell angepasste Druckfarben, die einen Photoinitiator aufweisen, der bei 308 nm die UV – Strahlung absorbiert, benötigt werden und außerdem der Energiebedarf für den Betrieb des Strahlers sehr hoch ist.

Es wurden im Vorfeld auch schon Experimente mit UV– Lasern in Druckmaschinen ausgeführt, diese kamen aber wegen der hohen Investitionskosten und nicht ausreichender Leistung nicht zu einem Praxiseinsatz. Die meisten UV– Druckmaschinen (> 90%) sind mit klassischen UV– Mitteldruckdampfstrahlern bestückt. Die befinden sich in der Regel in der Auslage der Druckmaschine für die Endtrocknung und über den Druckzylindern für die Farbzwischentrocknung.

## I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Innerhalb des Verbundprojektes erfolgte eine enge Kooperation von manroland vor allem mit den Projektpartnern:

- AdPhos Vertriebs GmbH (bis 31.03.2008, dann ELTOSCH Torsten Schmidt GmbH)
- INM Leibniz Institut für neue Materialien GmbH
- SusTech GmbH & Co. KG (später durch Insolvenz ausgeschieden)

- Universität des Saarlands, Physikalische Chemie
- Zeller + Gmelin GmbH & Co. KG

Durch organisatorische Änderungen, Übernahmen und wirtschaftliche Probleme auf Seite einiger Partner änderte sich die Zusammensetzung des Verbundes innerhalb der Laufzeit mehrfach. Beispielsweise stieg die Firma SusTech aus dem Verbundprojekt aus. Deren Arbeiten wurden von der Universität des Saarlands übernommen. Die Arbeiten der AdPhos Vertriebs GmbH wurden im Laufe des Projektes vollständig auf die ELTOSCH Torsten Schmidt GmbH übertragen, die zuvor bereits als Auftragnehmer im Teilprojekt AdPhos an Nanocure beteiligt war.

# II. Ausführlicher Bericht

## II.1. Ergebnisse des Projektes

Nachfolgend sind die im Projekt durchgeführten Arbeiten und erreichten Ergebnisse bezogen auf die teilprojektspezifischen FuE-Schwerpunkte zusammenfassend beschrieben:

### *II.1.1 Messverfahren zur Bewertung relevanter UV-Druckfarben*

Ziel erster Arbeiten war es, zunächst geeignete Messverfahren zur Bewertung der im Projekt relevanten UV-Druckfarben zu ermitteln, um die neuartigen UV-Druckfarben für den praktischen Einsatz an einer Bogenoffsetmaschine bewerten und beurteilen zu können, vor allem was eine Abschätzung derer Performance in der Druckmaschine erlaubt.

Hierzu wurde im ersten Schritt das **Wasser- bzw. Feuchtmittelaufnahmeverhalten** und die damit verbundene Viskositätsänderung von UV-Druckfarben unterschiedlicher Hersteller mittels eines Lithotronic-Messgeräts untersucht. Das Feuchtmittelaufnahmeverhalten ist ein Indikator für das Verhalten der Druckfarbe in der Druckmaschine und betrifft die Dichtekonstanz. (Die Dichtekonstanz ist für das Erreichen einer möglichst geringen Farbschwankung während einer Auflage notwendig und unerlässlich für eine qualitativ hochwertige Produktion.)

Die Bestimmung der Feuchtmittelaufnahme läuft wie folgt ab:

Die Druckfarbe wurde in einen Probenbehälter mit Rührwerk gegeben. Der Rührer ist mit einer Drehmomentmessstation verbunden, die das aktuelle Drehmoment bei einer gegebenen Geschwindigkeit in der Abhängigkeit der Zeit erfasst. Zunächst wurde die Druckfarbe bei konstanter Geschwindigkeit des Rührers geschert, um eine konstante Viskosität der thixotropen Farbe zu erreichen. Anschließend wurde kontinuierlich die Menge von 2 ml Feuchtmittel pro Minute in den Behälter mit der Farbe zugegeben. Die Druckfarbe nimmt das Feuchtmittel auf, dadurch ändert sich ihre Viskosität.

Das Drehmoment korreliert mit der **Viskosität** und stellt somit einen schematischen Verlauf der Viskosität der 5 untersuchten UV-Druckfarben dar. Die Farben unterschiedlicher Hersteller verhalten sich in der Änderung ihrer Viskosität durch Aufnahme von Feuchtmittel sehr unterschiedlich, so dass ein unterschiedliches Verhalten der Farbe-Feuchtmittel-Kombination in einer Druckmaschine zu erwarten ist.

Eine weitere Versuchsreihe mit verschiedenen Feuchtmittelzusätzen hat gezeigt, dass sich die unterschiedlichen Zusätze sowie deren unterschiedlich

große Konzentration im Wasser in der Beeinflussung der Viskositätsänderung der Farbe nur sehr gering auswirken. Lediglich bei der Zugabe von Alkohol waren Differenzen erkennbar. Dies bewirkt eine geringe Verringerung der Viskosität des Farbe-Feuchtmittel-Gemischs.

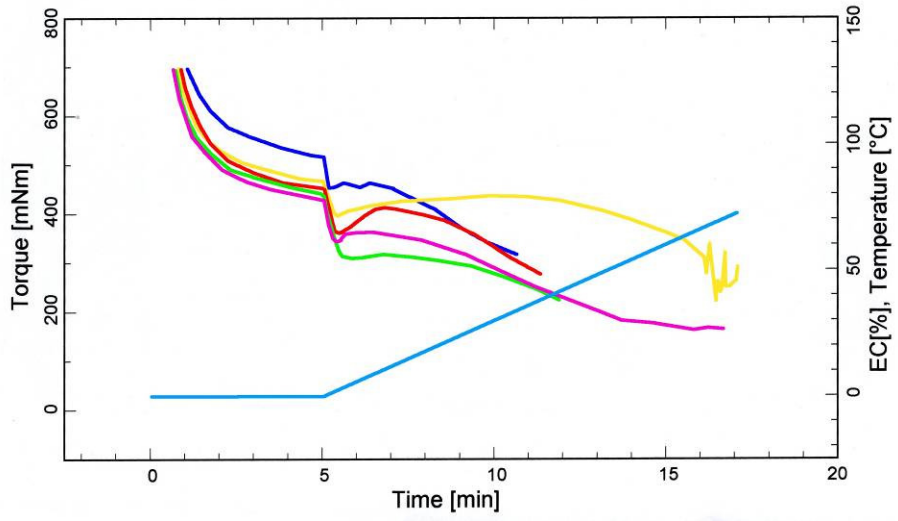


*Abbildung 1: Messung des Drehmomentes am Rührer bei Farben 1-5*

Weiterhin wurde das **Viskositätsverhalten der UV-Druckfarben** mittels eines Rotationsviskosimeter untersucht. Die Untersuchung lässt Rückschlüsse auf die rheologischen Eigenschaften zu, die sich durch Temperaturänderungen in der Maschine und durch mechanische Beanspruchung der Farbe im Druckwerk und im Bereich der Farbschieber ergibt. Die veränderte Rheologie der Druckfarbe wirkt sich unter anderem auf die Farbspaltung, Farbübertragung und den Verlauf des Rasterpunkts auf dem Bedruckstoff und somit auf die Tonwertzunahme aus und ist daher als wichtiger Einflussfaktor für die Druckqualität zu sehen. Zum einen wurde die Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur und zum anderen in Abhängigkeit der Scherrate untersucht.

*Abbildung 2* zeigt, dass alle Farben bis auf Farbe 2 einen ähnlichen Viskositätsabfall bei zunehmender Scherrate aufweisen. Druckfarbe 2 besitzt eine sehr hohe Ausgangsviskosität und fällt mit steigender Scherrate stärker ab als die restlichen Farben.

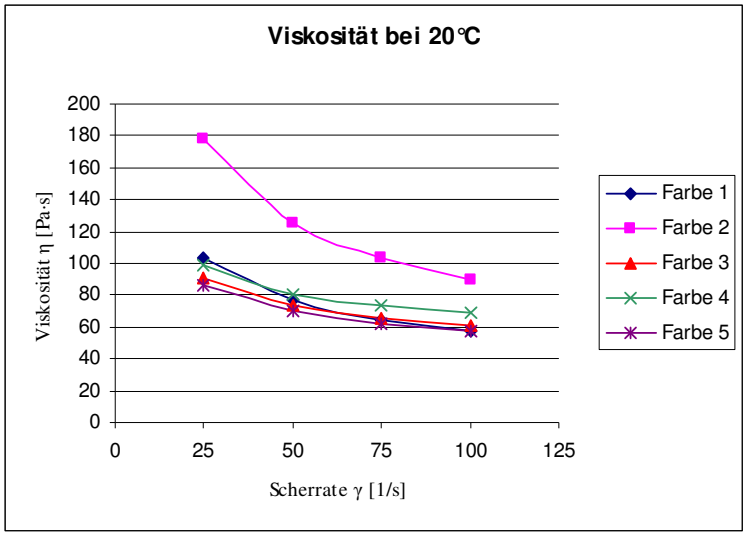


*Abbildung 2: Viskosität bei unterschiedlicher Scherrate*

In *Abbildung 3* ist der Viskositätsverlauf bei unterschiedlichen Temperaturen beispielhaft an Druckfarbe 3 gezeigt. Bei Temperaturanstieg von 20 °C auf 25 °C reduziert sich die Viskosität fast um die Hälfte.

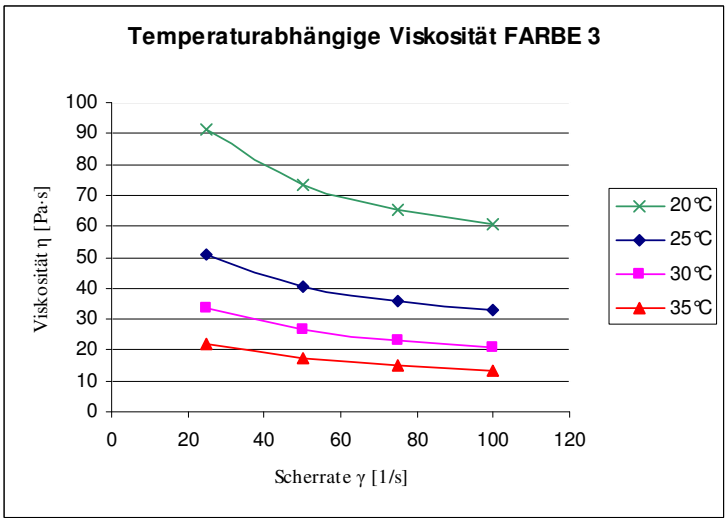


*Abbildung 3: Temperaturabhängige Viskosität*

Ziel weiterer Versuche war es, durch die Bestimmung der Oberflächenenergien die Grenzflächenspannung der Druckfarben gegenüber dem im Offsetdruck standardmäßig eingesetzten Feuchtmitteln zu berechnen. Hierüber können Aussagen über die Interaktion der Druckfarbe mit dem Feuchtmittel getroffen werden und somit über die Feuchtmittelaufnahmefähigkeit der Druckfarbe.

Zur Bestimmung der **Oberflächenenergien** wurden folgende Methoden angewendet:

- Pendant-Drop-Methode
- Randwinkelmethode
- Ringmethode

Nachfolgend sind auszugsweise die Ergebnisse der Messungen mittels Randwinkel- und Pendant-Drop-Methode gezeigt:

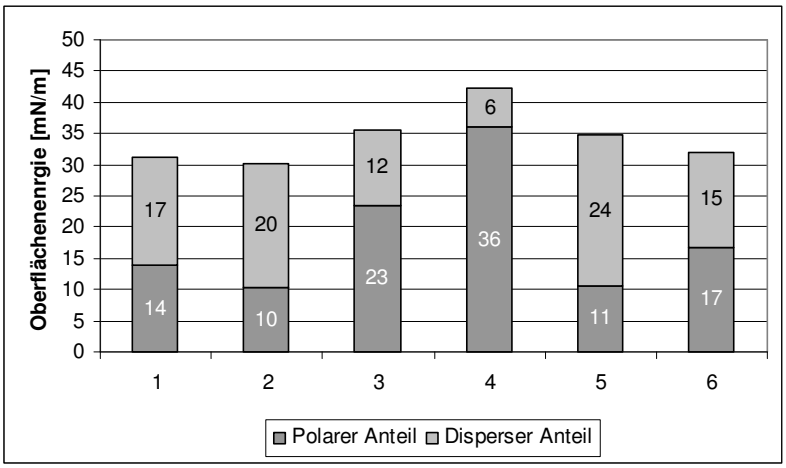


*Abbildung 4: Oberflächenspannung - Farben 1-6 - Methode: Randwinkel*

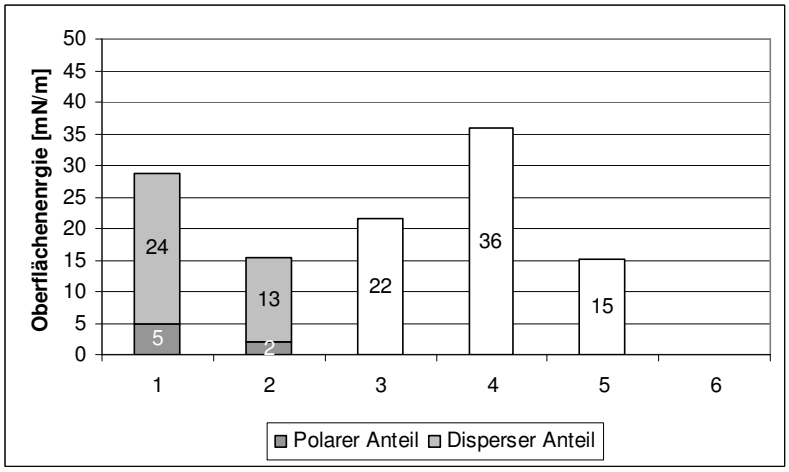


*Abbildung 5: Oberflächenspannung - Farben 1-5 - Methode: Pendant Drop*

Wie aus den Messergebnissen deutlich zu ersehen ist, wurden durch die Messung der beiden Methoden (Pendant-Drop- und Randwinkelmethode) völlig unterschiedliche Ergebnisse erlangt. Hierfür können, bezogen auf die Randwinkelmessung, unterschiedliche Gründe aufgeführt werden:

- Es kann eine Messungenauigkeit auftreten, die durch die unterschiedlichen Bestandteile der Druckfarben hervorgerufen werden kann. Trotz Vorversu-

chen kann für den Betrachter ein nicht sichtbares Anlösen der Druckfarbe im Berührbereich mit der Testflüssigkeit nicht ausgeschlossen werden. Tritt dieser Fall ein, würde sich der gemessene Randwinkel zwischen Testflüssigkeit, angelöstem Bestandteil und der Druckfarbe selbst bilden. Dies beeinträchtigt die Form des Tropfens auf dem Druckfarbenfilm und beeinflusst die Größe des Randwinkels.

- Das Ergebnis wird stark von der Anzahl und Auswahl der Testflüssigkeiten und ihrer Polarität beeinflusst.

Allgemein ist die Genauigkeit der Pendant Drop Methode höher, weil auf den hängenden Tropfen weniger Einflussgrößen wirken, die Fehler im Endresultat hervorrufen können. Dies gilt jedoch nur, wenn die exakte Dichte der Druckfarbe zur Berechnung der Oberflächenenergien herangezogen wird.

Bei der ebenfalls untersuchten Ringmethode traten Probleme bei der Messung auf, da die UV-Druckfarbe durch ihr thixotropes Verhalten nicht lange genug in einem fließfähigen Zustand gehalten werden konnte. Eine Chance, mit dieser Methode vergleichbare Werte zu erhalten, besteht vermutlich erst dann, wenn es gelingt, die Druckfarben in einem einheitlichen und blasenfreien Zustand zu erhalten.

Zusammenfassend hat keine der drei Methoden zu verlässlichen Ergebnissen geführt. Dass diese Methoden, die zur Messung an konventionellen Druckfarben geeignet sind, nicht unmittelbar auf die Messung an UV-Druckfarben übertragen werden können, liegt an der Zähflüssigkeit und Thixotropie der UV-Druckfarben.

### *II.1.2. Grundlagenuntersuchungen*

Aufgrund der Laboruntersuchungen hinsichtlich Viskosität und Feuchtmittelaufnahmeverhalten wurden zwei Druckfarben ausgewählt, die sich aufgrund der Laborergebnisse stark in ihrer rheologischen Beschaffenheit unterscheiden. Diese wurden in einem Drucktest unter realen Bedingungen in der Druckmaschine auf ihren **Feuchtmittelspielraum** hin untersucht. Der Feuchtmittelspielraum stellt den optimalen Arbeitsbereich dar, in dem ein optimales Farb-Feuchtmittel-Gleichgewicht besteht. Die untere Grenze wird durch Schmieren charakterisiert, das heißt es ist zu wenig Feuchtmittel vorhanden, um Raster frei zu halten. Das Ergebnis ist, dass nicht druckende Stellen Farbe annehmen. Die obere Grenze des Feuchtmittelspielraums wird durch eine zu hohe Feuchtmittelmenge charakterisiert. In extremen Fällen sind sogenannte Wassermarken im Druckbild zu sehen. Bei Wasserempfindlichen Farben kann es aufgrund einer zu hohen Feuchtmittelführung zu einem Überemulgieren der Farbe kommen. Tritt dieser Fall ein, muss das komplette Farbwerk gewaschen werden und neue Farbe verwendet werden, sich weil aufgrund des Überemulgierens kein stabiles Farb-Feuchtmittel-Gleichgewicht mehr einstellen kann.

Bei dem Druckversuch der beiden ausgewählten Druckfarben wurde untersucht, inwieweit der Feuchtmittelspielraum mit prozessstabilisierenden Maßnahmen an Druckmaschinen beeinflusst werden kann. Hierfür wurden variable Maschineneinstellungen bei der Farbwalzen-Blas-Einrichtung und der Farbverteilung im Farbwerk untersucht.

Die Farbwalzen-Blas-Einrichtung ist im oberen Teil des Farbwerks angeordnet. Sie besteht aus zwei Ventilatorenreihen. Die obere Reihe bläst Luft auf eine Walze des Farbwerks und fördert somit die Verdunstung des Feuchtmittel und wirkt einem zu hohen Feuchtmittelanteil im Farbwerk entgegen. Die untere Ventilatorenreihe saugt Farbnebel ab.

Durch zwei Spaltstellen im Farbwerk kann der Farbfluss verändert werden. Neben der Standardeinstellung sind weiter eine vorderlastige sowie eine symmetrische Farbverteilung möglich. Bei der symmetrischen Farbverteilung ist die vordere Spaltstelle geöffnet und der Farbfluss wird gleichmäßig über alle vier Farbauftragswalzen verteilt. Diese Einstellung eignet sich vor allem für feuchtmittelempfindliche Farben, da durch die geöffnete Spaltstelle eine Trennung zum Feuchtwerk besteht, die verhindert, dass zu schnell zu viel Feuchtmittel ins Farbwerk gelangt.

In *Abbildung 6* sind Auszüge der Versuchsergebnisse dargestellt.

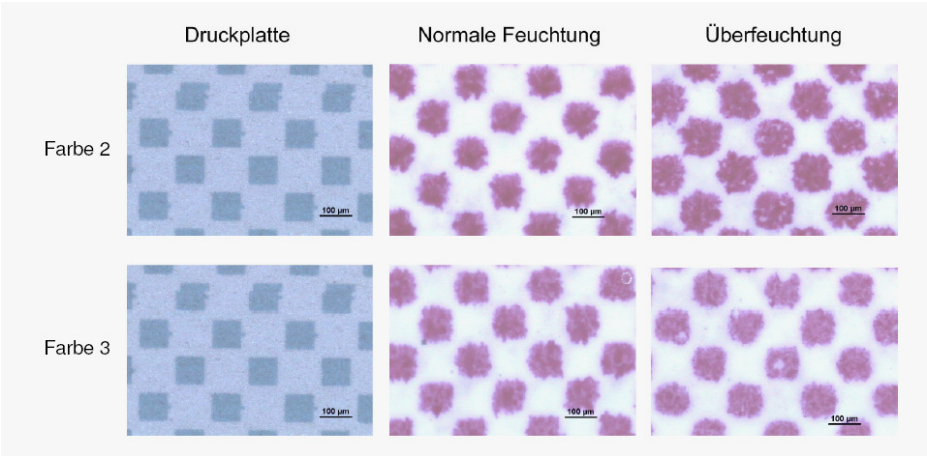


*Abbildung 6: Untersuchung unterschiedlicher Feuchtebedingungen mit verschiedenen UV-Druckfarben*

Es zeigte sich, dass die untersuchte „Farbe 3“ in Kombination mit dem eingesetzten Feuchtemittel ein stabileres Verhalten und einen deutlich höheren Feuchtmittelspielraum aufweist. Ferner konnte durch prozessstabilisierende Maßnahmen der Feuchtmittelspielraum vergrößert werden. Im Gegensatz zu konventionellen Druckfarben, die tendenziell einander ähnliche Eigenschaften bei der Feuchtmittelaufnahme zeigen, liegen bei verschiedenen UV-Druckfarben unterschiedlicher Fabrikate deutlich abweichende Eigenschaften vor. Der Feuchtmittelspielraum von Farbe 3 ist rund dreimal größer als der von „Farbe 2“. Mit dem Einsatz der Farbwalzen-Blas-Einrichtung und der symmetrischen Farbverteilung kann er noch einmal deutlich vergrößert werden. Somit spielt die Auswahl der Druckfarbe eine entscheidende Rolle und liefert für einen stabilen Prozess die nötigen Voraussetzungen.

Weitere Grundlagenuntersuchungen betrafen die Erforschung von Methoden für die **Walzenquellung und -schrumpfung** unter Produktionsbedingungen sowie die Bestimmung der diesbezüglichen Einflussfaktoren. Um im späteren Praxiseinsatz in Druckereien neben den mineralölbasierenden, konventionellen Druckfarben auch strahlenhärtende UV-Farben auf gleichen Maschinen ohne große Zusatzinvestitionen drucken zu können, müssen die Gummiwerkstoffe an den Farb- und Feuchtwerkwalzen sowie das Gummituch den speziellen Anforderungen des Wechselbetriebs genügen. Aufgrund der unterschiedlichen Polarität der im Wechselbetrieb eingesetzten Druckchemikalien kommt es zu Quellungen (Migration von Farb- / Waschmittelbestandteilen) und Schrumpfungen (Extraktion von Gummibestandteilen) der Druckwalzen und -tücher. Verstärkend auf diese chemisch bedingte Dimensionsänderung der Elastomere wirkt sich das unterschiedliche Temperaturprofil im Farbwerk im konventionellen bzw. UV-Betrieb aus, wobei die Erhöhung der Walzentem-

peratur im UV-Druck zu einer thermischen Ausdehnung des Walzenelastomers führt. Die Dimensionsänderung der Elastomere wirkt sich direkt auf den Druckbetrieb und damit die Qualität des Druckproduktes aus. Weitere Störungen, beispielsweise im Farb-Wasser-Gleichgewicht und im Farbtransport, treten auf.

Es wurden deshalb Quelltests durchgeführt und die thermische Ausdehnung der Materialien untersucht. Hierzu kamen verschiedene Messmethoden zum Einsatz. Weiterhin wurde unter Einsatz eines Triangulationslasers, mit dem die Maschinendynamik in Abhängigkeit von der Walzenbeistellung gemessen wurde, eine neue Messmethodik unter Produktionsbedingungen entwickelt. Mit dieser konnten einige druckspezifische Faktoren erstmalig unter Produktionsbedingungen in einem Versuchsdruckwerk und an Produktionsmaschinen untersucht werden. Analysiert wurde die unmittelbare Walzenquellung beim Farbwechsel zwischen konventioneller Farbe und UV-Druckfarbe/UV-Papier.

Die Ergebnisse lassen sich dabei unterteilen in:

- unmittelbare Walzenquellung und
- mittelfristige Walzen-Volumen-Änderung

Die unmittelbare Walzenquellung ist sowohl thermisch als auch chemisch bedingt. Hierbei tritt eine Vergrößerung des Walzendurchmessers in Folge von Quellung um bis zu 0,25 mm auf. Die thermische Ausdehnung entspricht dabei ca. 30 % der Gesamtquellrate, bei temperierten Farbwerken max. 10 %. Diese unmittelbare Walzenquellung tritt zwischen den ersten 5.000 – 10.000 Zylinderumdrehungen nach Produktionspausen (> 8 Std.) auf. Während die unmittelbaren Quellungen größtenteils reversibel sind, kommt es mittel- und langfristig zu einer bleibenden Volumenveränderung der elastomeren Offset-Walzen (genannt mittelfristige Walzen-Volumen-Änderung), wobei es deutliche Unterschiede zwischen Kombiwalzen und konventionellen Walzen gibt.

Aus diesen Ergebnissen wurde ein Leitfaden für den optimierten UV-Wechselbetrieb ausgearbeitet.

Weitere Druckversuche zeigten, dass die **Reproduzierbarkeit der Druckergebnisse** mit konventionellen UV–Druckfarben (ohne Beimischung von nanopartikulären Systemen) sensitiv gegenüber äußeren Einflüssen ist. Um die zwingende Voraussetzungen für ein reproduzierbares Arbeiten im Versuchsbetrieb zu gewinnen, wurde die gesamte Prozesskette anhand des „Prozessstandards Offset (PSO)“ analysiert. Dies führte zu einer deutlich verbesserten Beherrschung des Gesamtprozesses, zu einer Qualitätssteigerung und zu grundlegenden neuen Erkenntnissen von Wirkzusammenhängen.

Folgende Druckversuche wurden zum PSO-konformen Drucken mit UV-härtenden Druckfarben durchgeführt:

- Vergleich von 4 UV-Farbserien unterschiedlicher Hersteller hinsichtlich der Erfüllung der Vorgaben des PSO (v.a. Farbort der Primärfarben, Tonwertzunahmen, Spreizung der Buntfarben).
- Auswahl einer Farbserie als Basis für weitere Versuche
- Ermittlung der Dichten für die Primärfarben, die zum Erreichen des vorgegebenen Farborte führen
- Versuche zum Vergleich unterschiedlicher Druckhilfsmittel und Materialien zum Erreichen einer möglichst geringen Tonwertzunahme und einer möglichst schwankungsfreien Stabilität im Fortdruck. Dies betrifft hauptsächlich Feuchtmitteltyp, Alkoholanteil im Feuchtmittel, Gummituch.
- Versuche zur Ermittlung der optimalen Maschineneinstellung zum Erreichen einer möglichst geringen Tonwertzunahme und einer möglichst schwankungsfreien Stabilität im Fortdruck. Dies betrifft hauptsächlich Farb-, Feuchtwerktemperatur, Pressung zwischen Gummizylinder und Druckzylinder, Druckgeschwindigkeit, Finden des optimalen Arbeitspunktes hinsichtlich Feucht- und Farbduktordrehzahlen.
- Erstellung einer Druckkennlinie
- Versuche zur Reproduzierbarkeit der Tonwertzunahmen und Fortdruckstabilität.

Diese systematischen Versuche waren sehr umfangreich, dienten jedoch einer besseren Reproduzierbarkeit und einer Analyse der Einflussparameter auf den Druck, speziell im UV-Prozess.

Im „Prozess-Standard Offsetdruck (PSO)“ ist folgendes definiert bzw. vorgeschrieben: Messmethoden (Densitometrie, Farbmessung), Papierklassen, farbverbindlicher Prüf- und Andruck, Vorgaben zur Abstimmprozedur, Druckformherstellung / Plattenkopie, Auflagendruck und Normdruckfarben. Zu sämtlichen Kriterien wurden die Anforderungen und Grundlagen für den Druck mit UV-Farben erarbeitet, denn alle im PSO enthaltenen Vorgaben basieren auf realistischen Druckbedingen mit konventionellen, ölbasierten Druckfarben. Aus diesem Grund waren diverse Probleme zu lösen: insbesondere ist die Tonwertzunahme bei UV-Druckfarben generell höher, der Prozess instabiler, schwerer reproduzierbar und die Feuchtmittelführung sensibler.

Im Rahmen von **Grundlagenversuchen zur Ermittlung der Feuchtmittelverteilung im Farbwerk einer Bogen-Offset-Maschine** wurde das Verhalten unterschiedlicher Farbsysteme untersucht. Im Mittelpunkt der Arbeiten standen folgende Fragestellungen:

- Ermittlung der Feuchtmittelverteilung im Farbwerk einer Bogen-Offset-Maschine
- Prüfung des Wassergehalts verschiedener Farb-/Wasser-Emulsionen
- Ermittlung optimaler Druckparameter
- Ermittlung der Einflüsse des Feuchtmittelgehalts auf Nasszügigkeit und Viskosität
- Zusammenhang zwischen Feuchtmittelgehalt, Tonwertzunahme und Volltondichte
- Gewährleistung einer stabilen Farb-/Feuchtmittel-Balance
- Gewährleistung einer konstanten Druckqualität

Dies sind wichtige Parameter zur Ermittlung von Kennwerten für die Verarbeitungsbedingungen der Nanocure-Druckfarben im Druckprozess (insbesondere zur Feuchtmittelverteilung und den Prozessgrenzen).

Diese Grundlagenversuche wurden an einer manroland R700 Bogendruckmaschine durchgeführt. Dabei erfolgte an drei verschiedenen Stellen des Druckwerks eine Probenentnahme (siehe *Abbildung 7*) und die nachfolgende Analyse der Proben mittels Karl-Fischer-Titrator.

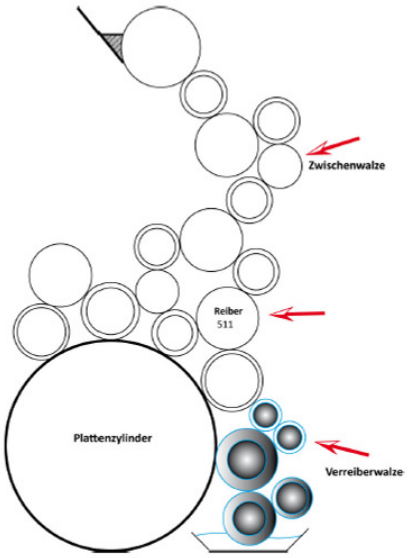


*Abbildung 7: Probenentnahme am Farb- und Feuchtwerk einer manroland R700*

*Abbildung 8: Versuche am Versuchsdruckwerk R700*

In den Druckversuchen wurden die Versuchsbedingungen wie folgt variiert:

- Druck bei optimaler Farbmittel-/Feuchtmittelbalance
- Druck bei um 10 % niedrigerer Feuchtduktorgeschwindigkeit, d. h. unterhalb der Schmiergrenze
- Druck bei um 10 % erhöhter Feuchtduktorgeschwindigkeit
- Druck bei um 20 % erhöhter Feuchtduktorgeschwindigkeit
- Druck bei starker Unterfeuchtung
- Druck bei starker Überfeuchtung

Die Druckgeschwindigkeit in den Versuchen betrug bis zu 10.000 B/h, wobei Papier mit Flächengewicht 135 g/m², beidseitig gestrichen, mit konventioneller gelber Druckfarbe bedruckt wurde.

Die in diesen Versuchen ermittelten Erkenntnisse betrafen beispielsweise den Zusammenhang zwischen Wassergehalt der Emulsionen und Feuchtduktorgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Flächendeckungen (siehe nachfolgende Diagramme).

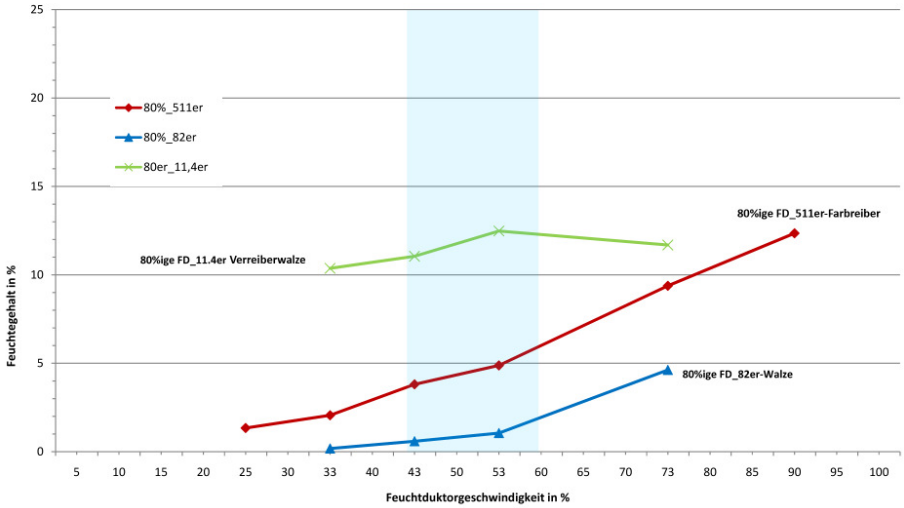


*Abbildung 9: Wassergehalt der Emulsion in Abhängigkeit der Feuchtduktorgeschwindigkeit in 80%iger Flächendeckung*

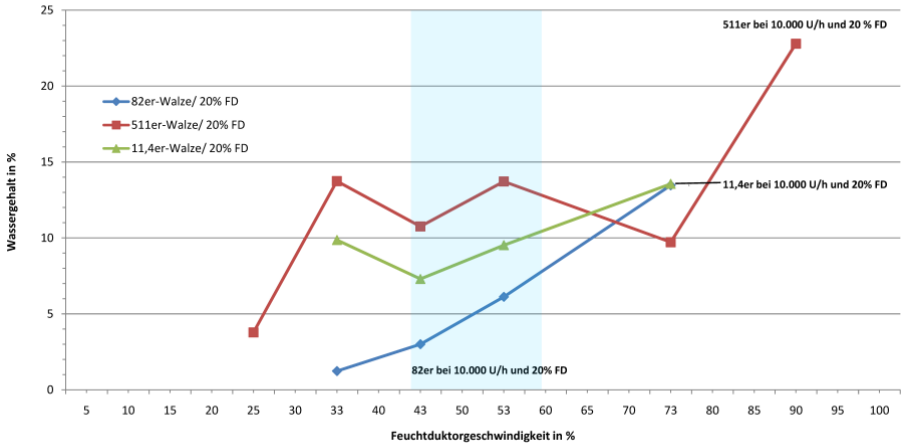


*Abbildung 10: Wassergehalt der Emulsion in Abhängigkeit von Feuchtduktorgeschwindigkeit bei 20%iger Flächendeckung*

In den darauffolgenden Versuchsreihen wurden folgende Parameter variiert:

- optimale Feuchtmittelführung, -10 %, +10 % und +25 % Feuchtmittel-duktorgeschwindigkeit
- Druck mit verschiedenen Farbflussschaltungen, symmetrisch, vorderlastig, Standard
- Maschinengeschwindigkeit 8.000 Bg./h

Dabei erfolgte die Entnahme der Proben nur noch am Farbreiber 511, wodurch die Farbproben auch bei laufender Maschine entnommen werden konnten. Verdruckt wurde der Feuchtmittel-empfindlichere Druckfarbton Magenta. Auch hier zeigten sich wichtige Zusammenhänge (siehe Auszüge in den nachfolgenden Diagrammen) bzgl. Farb-Wasser-Gleichgewicht, Feuchtmittelspielraum und der damit verbundenen Prozessstabilität. In den Diagrammen ist der

Wassergehalt in Prozent über der Feuchtduktordrehzahl angegeben. Die Untersuchungen wurden mit unterschiedlichen Farbflussvarianten bei unterschiedliche Flächendeckungen und Maschinengeschwindigkeiten durchgeführt. Man sieht deutlich, dass der Wassergehalt abhängig von der Flächendeckung ist und mit steigender Feuchtduktordrehzahl ansteigt. Der grau hinterlegte Bereich stellt den optimalen Arbeitsbereich dar.

Diese Bestimmung des Wassergehaltes in der Druckfarbe kann als hilfreiches Tool für folgende Themen angesehen werden: Feuchtmittelnachführung bei Geschwindigkeitserhöhung, Bestimmung des Feuchtmittelbedarfs für unterschiedliche Farbsysteme (konventionell, UV, Nanocure), Feuchtmittelverteilung im Farbwerk als Grundlage der Farbwerksberechnung.

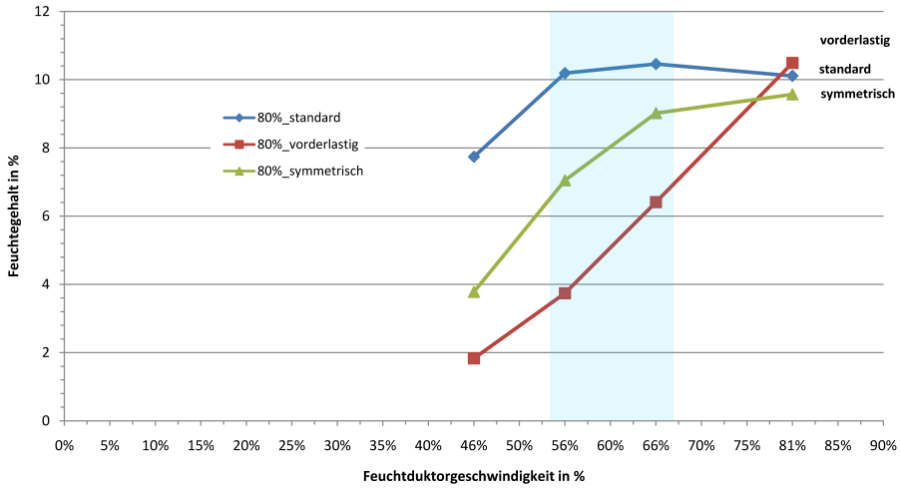


*Abbildung 11: Wassergehalt bei 80%iger Flächendeckung und unterschiedlichen Farbflussschaltungen; Farbe: UV-Offset für Standardpapiere*

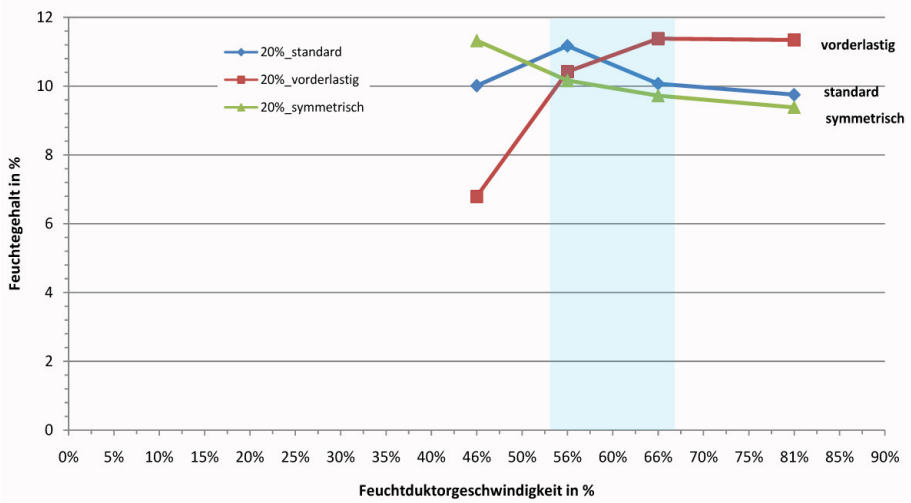


*Abbildung 12: Wassergehalt bei 20%iger Flächendeckung und unterschiedlichen Farbflussschaltungen; Farbe: UV-Offset für Standardpapiere*

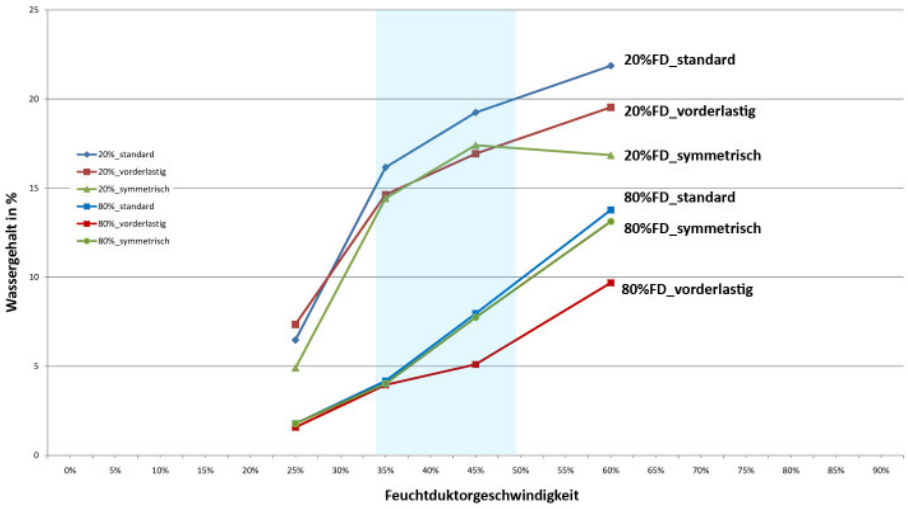


*Abbildung 13: Wassergehalt in Abhängigkeit von Feuchtduktordrehzahl und Farbflussgeometrie bei 20%iger Flächendeckung; Farbe: konventionelle Bogenoffsetdruckfarbe Magenta*

### *II.1.3. Strahlungscharakterisierung / Energieeffizienz*

Die nicht direkt auf das Substrat gerichtete UV–Strahlung wird von mit dichroitisch beschichteten Reflektoren auf das Substrat abgelenkt, die eine spezielle Reflexions-/ Absorptionscharakteristik haben, d.h. sie absorbieren in der Regel den störenden IR-Anteil, wobei die Wärme durch Kühlmaßnahmen abgeführt werden muss, während der UV–Nutzanteil reflektiert wird. Diese dichroitischen Schichten sind sehr teuer und in ihrer Selektivität schwierig einzustellen. In einem kleinen Vorversuch wurde festgestellt (Dr. Oliveira, INM), dass durch einfache nano-partikuläre Beschichtungssysteme dieselben Effekte bei einer besser steuerbaren Selektivität bei gleichzeitig niedrigeren Kosten erzielt werden können. Dies würde uns dem Projektziel einer auf das jeweilige System angepassten Lampencharakteristik deutlich näher bringen. Durch eine Anpassung der Nano-Beschichtungssysteme kann eine individuelle Anpassung erfolgen. Deswegen wurden in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner ELTOSCH geeignete Reflektoren ermittelt.

Weiterhin wurde mit dem Hönle/Tesa-Messgerät die UV-Dosis der an einem Laboraufbau eingesetzten UV-Lampen (jeweils im Abstand von 250 mm) vermessen:

Alte Lampe (stabiler Betriebszustand):

- 30 Sek. = 2 mJ/cm²
- 1 Min. = 3 mJ/cm²
- 5 Min. = 10 mJ/cm² (2 x gemessen)
- Neue Lampe (ELTOSCH mit Kaltstart):

- 1 Min. = 585 mJ/cm² (viel zu hoch!)
- 1 Min. = 621 mJ/cm² (viel zu hoch!)
- 20 Sek. = 51 mJ/cm²
- 20 Sek. = 51 mJ/cm²

### *II.1.4. Messverfahren zur Bestimmung der Härtung der UV-Druckfarben*

Zur Bestimmung der Härtungsgenetik unter produktionsnahen Bedingungen wurden zunächst Untersuchungen der viskoelastischen Eigenschaften von UV-Lacken und Farben durchgeführt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Vernetzungsprozess der Acrylate ein komplexer Prozess ist: Unter der Einwirkung der UV-Bestrahlung findet eine Umwandlung der Acrylatschichten von einem niedermolekularen flüssigen Zustand in einen hochmolekularen festen Zustand statt. Anhand von vier handelsüblichen UV–Lacksystemen wurde die Härtungskinetik während der UV–Bestrahlung mit verschiedenen Verfahren bestimmt. Zum Einsatz kamen Analysen mittels SAW (surface acoustic wave), Real Time FTIR, DMA, DSC (Referenzmessungen) und Gleitreibungsmessungen. Mehrere Druckversuche (Klarlack auf Bedruckstoff) wurden im Graphic Center der manroland Druckmaschinen AG mit jeweils unterschiedlichen Trocknereinstellungen und Trocknerkonfigurationen (Parametervariation) durchgeführt.

In einem ersten Arbeitsschritt erfolgte eine qualitative Analyse des Aushärtungsprozesses mit den untersuchten Verfahren. Dabei zeigte sich bei der Beobachtung des Aushärtungsprozesses mittels **SAW**, dass die akustischen Oberflächenwellen zu einem besseren Verständnis des Aushärtungsprozesses innerhalb eines bedruckten Farb- oder Lackfilms verhelfen. Sie ermöglichen eine Kontrolle des Polymerisationsprozesses und ermöglichen Rückschlüsse auf den Härtungsgrad. Das SAW-Verfahren wurde nach dem bekannten Stand der Technik noch nie für die Bestimmung der Aushärtung dünner Schichten (1 – 4 µm), wie sie im Druck vorliegen, angewandt.

Die akustischen Oberflächenwellen (SAW) lassen dabei Korrelationsbetrachtungen zwischen dem Wellenverhalten und dem zu untersuchenden Stoff auf der mikroskopischen Skala zu. Jede Eigenschaftsänderung, ob Änderung der elektrischen, der mechanischen Eigenschaften oder Massenänderungen, wird dabei registriert. Daher lassen sich mit den Oberflächenwellen zerstörungsfrei Änderungen der viskoelastischen Eigenschaften der Farb- oder Lackfilme bestimmen.

Im Laborversuch konnte beobachtet werden, dass der Vernetzungsprozess zwischen 2-6 Sekunden nach dem Einschalten der Versuchs - UV-Lampe

startet. Die in diesen Versuchen festgestellte Reaktionskinetik (z.B. Lacksystem C reagiert schneller als Lacksystem D) ist durch die Praxistests an der Druckmaschine reproduzierbar bestätigt worden. Auch lassen sich die mittels SAW im Labor ermittelten Ergebnisse der jeweiligen Konversationsraten durch das reine Laborverfahren in-situ FTIR bestätigen.

Es konnte beobachtet werden, dass der kritische Gelierpunkt durch einen Peak in der Amplitude der Welle gekennzeichnet ist. Diesem ersten Peak folgt ein Plateau, wobei in diesem Zeitraum die meiste Umsetzung der Doppelbindungen (Vernetzung) erfolgt. Interessant ist, dass der Aushärtungsprozess auch nach dem Ausschalten der UV-Lampe für ein paar Sekunden weitergeht. Es kann kein spontaner Abfall des Kurvenverlaufs beobachtet werden. Dies ist ein Beleg für das so genannte Post-Curing, ein Effekt, der oftmals bei radikalisch härtenden Polymersystemen bezweifelt wird.

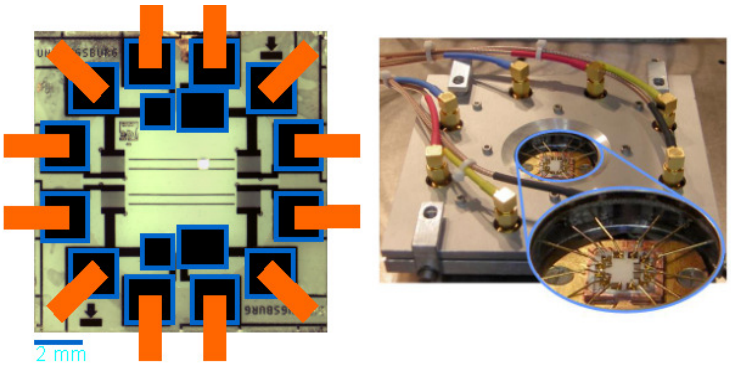


*Abbildung 14: Versuchsanordnung SAW-Messungen: Wellenausbreitung an der Substratoberfläche*

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen exemplarisch Auszüge aus den Ergebnissen der vier untersuchten Lacksorten (Anmerkung: bei allen Grafiken X-Achse: Zeit [Min], Y-Achse: Amplitude [Db]).

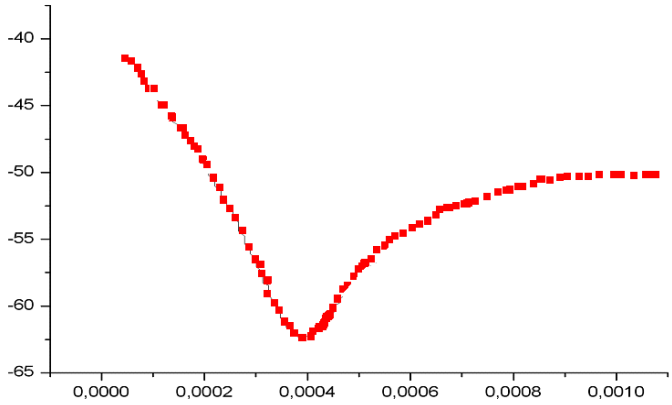


*Abbildung 15: Auszug aus den Versuchsergebnissen der SAW-Messungen (Lacksystem D, x-Achse/Zeit in min, y-Achse/SAW-Amplitude)*

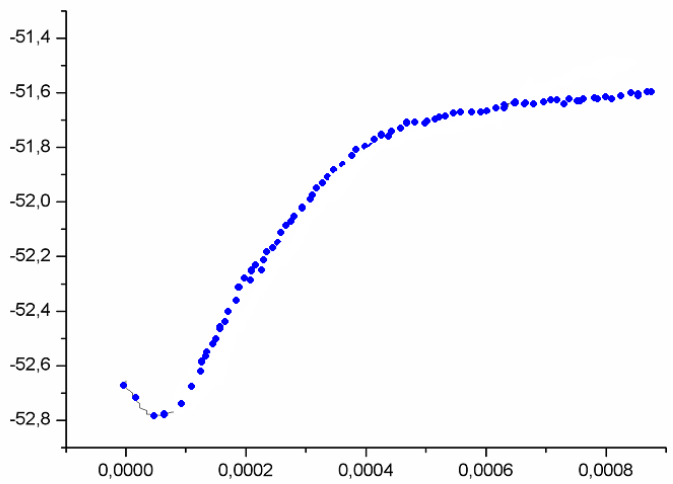


*Abbildung 16: Auszug aus den Versuchsergebnissen der SAW-Messungen (Lacksystem A, x-Achse/Zeit in min, y-Achse/SAW-Amplitude)*

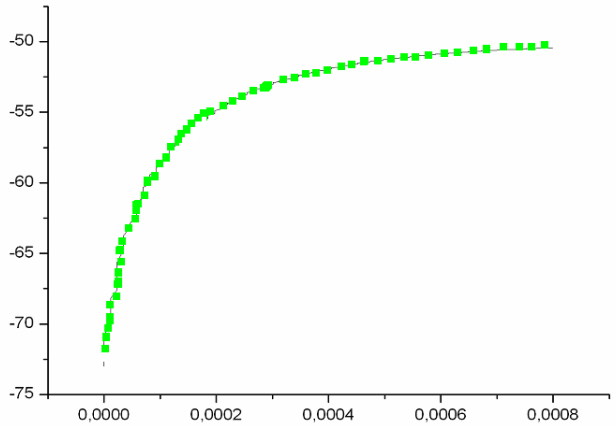


*Abbildung 17: Auszug aus den Versuchsergebnissen der SAW-Messungen (Lacksystem B, x-Achse/Zeit in min, y-Achse/SAW-Amplitude)*

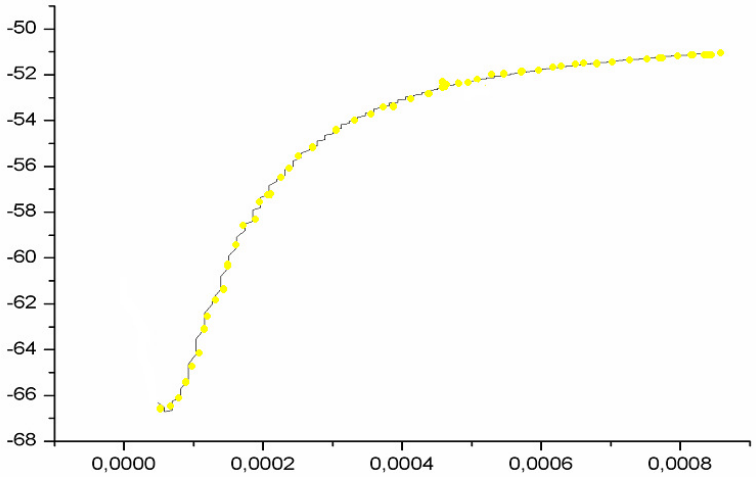


*Abbildung 18: Auszug aus den Versuchsergebnissen der SAW-Messungen (Lacksystem C, x-Achse/Zeit in min, y-Achse/SAW-Amplitude)*

Zusammenfassend kann man aus den unterschiedlichen Kurven sehr gut den Vernetzungspeak und auch die unterschiedlichen Reaktionskinetiken erkennen. Das Ergebnis (der Aushärtungsprozess hat einen dramatischen Einfluss auf die Amplitude sowie auf die Phase der Oberflächenwelle) lässt Chancen erkennen, ein solches Gerät im Sinne des Projektes für die Messung des Aushärtungsgrades in der Produktion zu verwenden. Der Ansatz ist dabei neuartig und wurde für dünne Schichtsysteme nicht beschrieben.

Das Verfahren wurde in zwei verschiedenen Ausprägungen für den Einsatz an Druckfarben und Lacken unter den Anmeldenummern DE 102007015365.3 (Verfahren zur Bestimmung des Härtungs- oder Trockengrades von Druckfarben- und Lackschichten in Druckmaschinen) und 102007030566.6 (Zerstörungsfreies Prüfverfahren des Aushärtungs- oder Trocknungsgrades von Farben und Lacken) zum Patent angemeldet.

Die Beobachtung des Aushärtungsprozesses mittels **Real Time FTIR** erfolgte versuchsbegleitend als Referenzmethode. In Abbildung 19 ist exemplarisch die Härtungskinetik der untersuchten Lacke dargestellt.

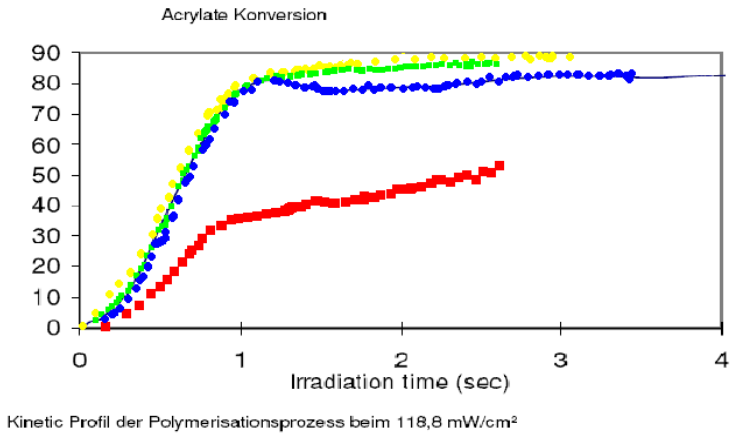


*Abbildung 19: Auszug aus den Versuchsergebnissen der FTIR-Messungen*

Mittels FTIR wurden ebenfalls Untersuchungen zum Härtungsgrad unter verschiedenen Druckparametern an der Druckmaschine durchgeführt. Ziel war es, hier die Einflussfaktoren auf die Aushärtung besser kennen zu lernen. Hierbei wurden zwei UV – Strahler mit unterschiedlichen Reflektorgeometrien, 3 Lacke und unterschiedliche Trocknereinstellungen getestet. Die Spektren sind bei 1190 $cm^{-1}$ (C-O Stretching) sowie bei 790 $cm^{-1}$ (Epoxy Ring Deformation) beobachtet worden.

*Tabelle 1: Versuchsergebnisse der FTIR-Messungen des Aushärtungsgrades*

| Lack | Rasterwalze | Reflektor-geometrie | Trockner-leistung | Anzahl Module | Aushärtungs-grad |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 18g/m$^2$ | 1 | 160 W/cm | 3 | 62,0% |
| 1 | 18g/m$^2$ | 2 | 200 W/cm | 3 | 48,9% |
| 2 | 18g/m$^2$ | 1 | 160 W/cm | 3 | 72,0% |
| 2 | 18g/m$^2$ | 2 | 200 W/cm | 3 | 62,5% |
| 3 | 18g/m$^2$ | 1 | 160 W/cm | 3 | 74,0% |
| 3 | 18g/m$^2$ | 2 | 200 W/cm | 3 | 58,8% |

Die Trocknerleistung wurde für den Trockner 2 höher gewählt als für den Trockner 1, da Messung des Projektpartners ELTOSCH eine ähnliche UV-Strahlungsleistung für diese beiden Einstellungen ergaben.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Umsetzung (Konversationsrate) stark von der Lackrezeptur aber auch von der Art der Strahlungseinwirkung abhängt.

Zusätzlich wurden für die Proben der Stress- und Dehnungsmodul mittels DMA (Dynamisch – mechanischer Analysator) untersucht. Mit der **DMA Messung** können das Elastizitätsmodul, Schubmodul und das Kompressionsmodul ermittelt werden. Die Proben wurden hierfür mittels Spincoting mit den verschiedenen Lacken beschichtet.

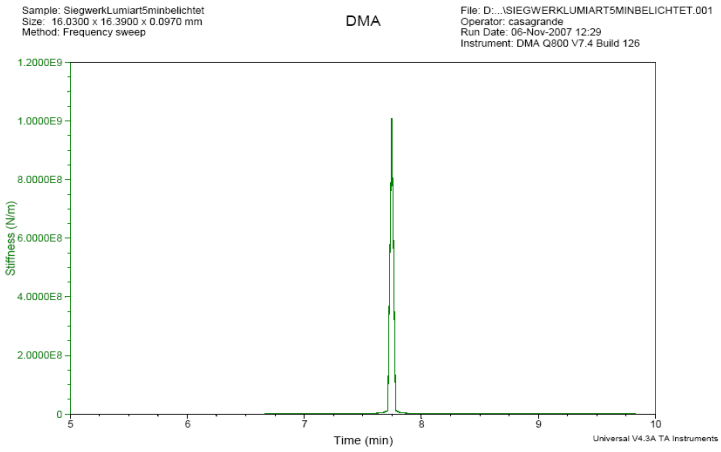


*Abbildung 20: DMA-Messergebnis für eine Lacksorte (Beispiel)*

Zusammenfassend zeigte auch die DMA Referenzmethode tendenziell dieselben Ergebnisse wie die SAW Methode. Die Rangfolge und die Ausprägung der Härtungsergebnisse und des Härtungsinitialpunktes blieben gleich. Somit sind mit diesen Methoden gute Referenzmethoden vorhanden, um die SAW Messungen an der Maschine und auch die Laborversuche der nanopartikulären Systeme zu begleiten. Allerdings sind diese Messungen als reine Labormessungen sehr zeitaufwendig.

Durch **DSC-Messungen** (Differential Scanning Colorimetry) sollte der optimale Temperaturbereich für verschiedene handelsübliche Druckfarben und Drucklacke bestimmt werden. Das Gerät wurde kalibriert, indem jeweils eine Referenzprobe mit Indium und Zink gemessen wurde, um die Glasübergangs- und die Schmelzpunkttemperatur festzustellen. Jede Probe wurde dann mit einem Temperaturprogramm von 25 °C – 80 °C mit einer Heizrate von 5 °C / min durchfahren.

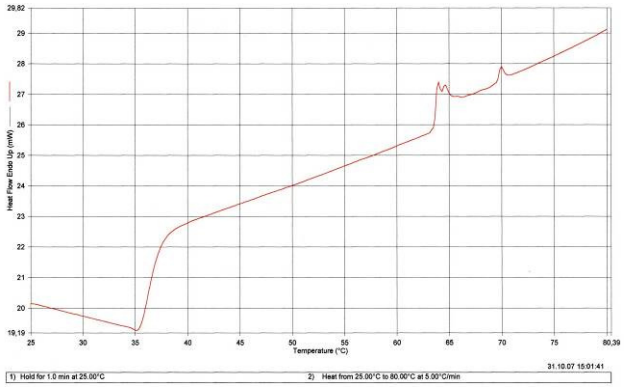


*Abbildung 21: DSC-Messergebnis für eine Lack 1 (Beispiel)*

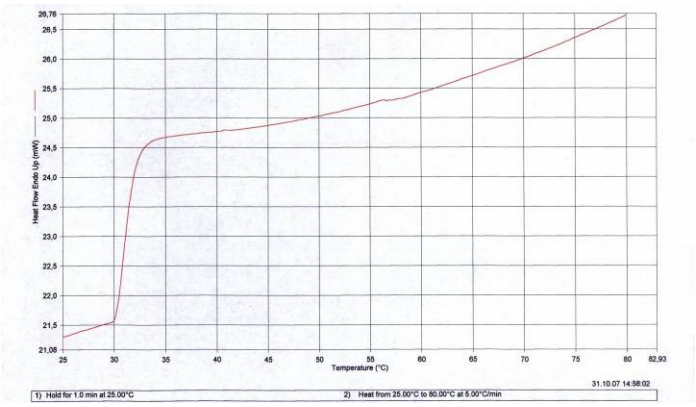


*Abbildung 22: DSC-Messergebnis für eine Lack 2 (Beispiel)*

Bei dem ersten Lack ist der Anfang der Gelierungsphase erst bei 35 °C zu erkennen, während dieser bei dem zweiten Lack schon bei etwa 30 °C liegt. Obwohl die Temperaturkurve mit demselben Temperaturprogramm erstellt wurde, zeigt der erste Lack eine ungewöhnlichen Tiefpunkt bei 35 °C und einen deutlichen geringeren Anstieg. Der zweite Lack wurde von der Anwenderseite als der verfahrenstechnisch deutlich leichter handhabbare Lack bezeichnet. Die DSC gibt daher auch praxisrelevante Hinweise und soll ebenso

wie die DMA in die weiteren Untersuchungen der nano-partikulären Systeme mit einbezogen werden.

Zur Analyse des Aushärtungsprozesses wurde ferner auch die **Gleitreibungsmessung** genutzt. Die Gleitreibungsmessung könnte eine Alternative zur SAW Methode sein, da sie auch in-line oder off-line an der Druckmaschine die Aushärtung von Druckfarben und Lackschichten ermöglichen könnte. Untersucht wurde die Härtung von unpigmentierten Systemen. Hierbei wird immer eine relative Aussage zu einem 100 % ausgehärteten Lack gewonnen, wobei dieses Gutmuster durch längere Bestrahlung und / oder doppelten Durchgang durch die Maschine erzeugt wird. Die vorangehenden Untersuchungen haben aber gezeigt, dass jedes Lacksystem einen spezifischen Initiationspunkt und auch Abbruchpunkt der Polymerisationsreaktion hat. Der 100 % Referenzbogen muss daher nicht eine aus lebensmittelrechtlicher Sicht ausreichende Reaktion darstellen. Trotz dieser Bedenken wurde das System umfangsreich untersucht, um gegebenenfalls eine Alternative zu dem favorisierten SAW Verfahren zu haben.

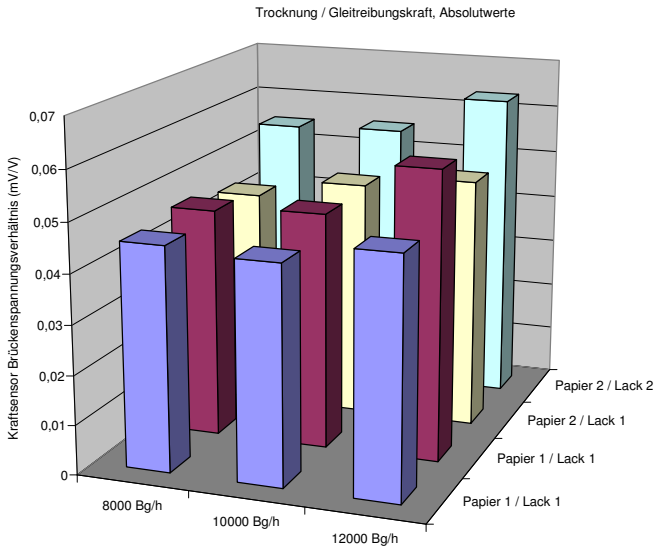


*Abbildung 23: Ergebnisse der Gleitreibungsmessung (Auszug 1)*

*Abbildung 23* zeigt die Gleitreibungswerte für unterschiedliche Fortdruckgeschwindigkeiten. Wie zu erwarten sinkt der Aushärtungsgrad mit steigender Fortdruckleistung (geringere Verweilzeit unter dem Strahler). Die Grafik zeigt aber auch die schlechte Reproduzierbarkeit der Messung (Reihe 1 und 2) und den großen Einfluss des Bedruckstoffes (Papier 1 und 2).

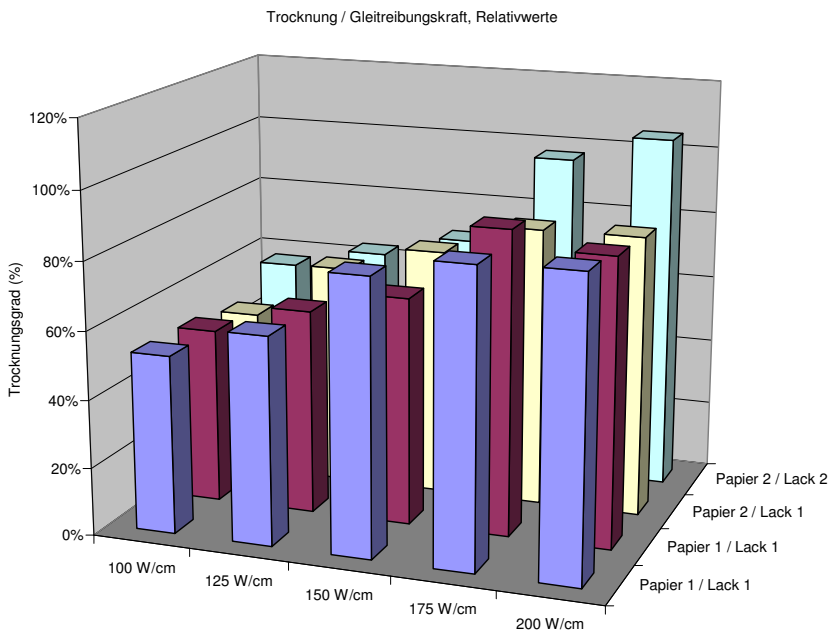


*Abbildung 24: Ergebnisse der Gleitreibungsmessung (Auszug 2)*

*Abbildung 24* zeigt Relativwerte (Härtungsgrad) bezogen auf eine „100%“-Probe für unterschiedliche Trocknereinstellungen (Angaben in Watt/cm). Wie zu erwarten fällt der Härtungsgrad mit sinkender Trocknerleistung ab. Da es sich bei der ersten und zweiten Reihe um dieselbe Lack-Papierkombination handelt wird deutlich, dass die Reproduzierbarkeit des Verfahrens nur beschränkt gegeben ist.

Diese Messung kann nur eingeschränkt empfohlen werden. Gründe, die gegen das Verfahren sprechen, sind folgende:

- Schlechte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse
- Herstellung einer 100 % Probe nicht definiert möglich
- Es handelt sich um ein relatives Messsystem: Jeder Lack hat unterschiedliche Verlaufseigenschaften und bildet somit eine andere Oberfläche aus. Die Oberflächeneigenschaften werden ebenfalls von der Struktur und der Oberflächenbeschaffenheit des Substrates beeinflusst. Der Vergleich zwischen unterschiedlichen Lacken / Druckfarben ist daher nur eingeschränkt möglich.
- Das Messverfahren gibt nur eine Aussage über die Oberflächenhärtung, aber kaum eine Aussage über die darunter liegenden Schichten. Im Druckprozess werden in der Regel mehrere Druckschichten übereinander gelegt und anschließend noch lackiert. Für das Projektziel lebensmittelgerechte Verpackung ist aber eine gänzliche Durchhärtung von Nöten. Nicht ausreichend ausgehärtete Druckfarbenbestandteile können durch

das Substrat hindurch migrieren. Im Gegensatz hierzu wird bei der SAW Methode die gesamte Druckfarbenschicht durch die Oberflächenwelle durchlaufen. Die Dämpfungseigenschaften ändern sich wesentlich, wenn Druckfarbenschichtbestandteile nicht vollkommen ausgehärtet sind.

Insgesamt wurden 7 Analyseverfahren untersucht: Neben den o.g. Verfahren FTIR, SAW, DMA und DSC sowie Gleitreibungsmessung im weiteren Verlauf auch ESR, HPLC und Ultraschall. Die in den umfangreichen Grundlagenversuchen bezogen auf alle betrachteten Verfahren ermittelten Zwischenergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Es zeigte sich, dass die mechanischen Analysemethoden SAW und Ultraschall vor allem zur Bestimmung des Aushärtegrades von UV-Farben im Offlinebetrieb für drucktechnische Anwendungen geeignet sind, wobei die Verfahren FTIR und ESR als Referenzverfahren dienen.

**Übersicht Analyseverfahren zur Bestimmung des Aushärtungsgrades** manroland

| Verfahren | FT-IR Fourier-transformierte Infrarot-Spektroskopie | ESR Elektronenspin-Resonanz | DSC Dynamische Differenz Kalorimetrie | HPLC Hochleistungs-flüssigkeits-chromatografie | SAW Akustische Oberflächen-wellen | Ultraschall | DMA Dynamisch Mechanische Analyse |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Untersuchte Eigenschaft | Absorptions-spektren im Infrarotbereich | Bestimmung freier Radikale | Wärmefluss (Glasübergangs-temperatur) | Extrahierbare Rückstände der Photoinitatoren | Komplexer Elastizitäts-modulus / Biegesteifigkeit | Komplexer Elastizität Modulus/ Biegesteifigkeit | Loss- u. Storage Modulus |
| In-situ Messung | Ja (Real Time) | Ja | Ja | Nein | Ja | Ja | Nein |
| Methode | Qualitativ (Real-time: quantitativ) Direkt | Qualitativ direkt | Quantitativ direkt | Semiquantitativ indirekt | Semiquantitativ direkt | Semiquantiitativ direkt | Semiquantitativ direkt |
| Vorteile | Für Papier-Substrat geeignet | Sehr exakte Methode | | Labor | In-situ Analyse möglich; | In-situ Analyse möglich; Potential für Druckanwendg. | |
| Nachteile | Hoher Aufwand; nur für Labor geeignet | Sehr hoher Aufwand; nur für Labor geeignet | Papier-Substrat ungeeignet; mittlerer Aufwand; nur für Labor geeignet | mittlerer Aufwand; nur für Labor geeignet | Hoher Aufwand; nur auf Folien-Substrat messbar | | mittlerer Aufwand; nur für Labor geeignet |
| Potential | Referenz-methode für Benchmarking | Referenz-methode für Benchmarking | | | Potential für Druckanwendg. als Inline-Messsystem | Potential für Druckanwendg. als Offline-Messsystem | |

| © manroland AG, Oktober 2008 | Entwicklung & Versuch | Magdalena De Ambroggi - Nanocure | Projekttreffen | 32

*Abbildung 25: Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Analyseverfahren zum Aushärtegrad der Druckfarben*

Im Anschluss daran wurde noch die akustische Schallwelle für die mechanischen Untersuchungen an bedruckten Filmen als Härtungskriterium untersucht.

Für das Schallwellen-Verfahren benötigt man eine periodische Bewegung des zu messenden Systems. Üblicherweise benutzt man resonante Methoden, lässt also die Probe in einer Eigenschwingung des messenden Systems

schwingen. Aus den zwei Parametern Dämpfung und Veränderung der Resonanzfrequenz zwischen Anregung und Schwingung lässt sich der Aushärtungsprozess bestimmen.

Zum Einsatz kommt der etablierte Fall der rundförmigen Membran. Ein bedruckter Papierbogen wird dazu in eine rundförmige Vorrichtung gespannt. An einem Ende dieser Vorrichtung befindet sich ein Resonator, an dem anderen Ende ein Lautsprecher mit dem der Papierbogen in Schwingung versetzt werden kann. Die Spannung in der rundförmigen Vorrichtung ist durch speziell angefertigte Federn kontrolliert und beim Probeaustausch stets konstant gehalten worden.

Durch die Lautsprecher-Anregung setzt sich der Papierbogen in Schwingung. Bei diesem Verfahren ist es notwendig, Referenzen für die Messung zu erzeugen. Hierzu wird die Probe vor und nach der Bestrahlung gemessen (möglichst „Durchhärtung“ = max. Trocknerleistung mit langer Einwirkzeit). Im Laborbetrieb kann man alternativ auch unter direkter Bestrahlung messen. Die Verschiebung in der Resonanzfrequenz wird vor und nach der Bestrahlung ausgewertet. Diese lag im Bereich von 50-70 Hz.

Die Signallesung erfolgte optisch über einen Laserstrahl, der auf den Papierbogen gebracht und durch eine Fotodiode auf der gegenüberliegenden Seite aufgefangen wird. Das Signal wird dann an ein Oszilloskop weitergeleitet.

Aus der Ableitung der Resonanzverschiebung und Halbwertbreite bestimmt man die Kinetik des Aushärtungsprozesses, der einem stark exponentiellen Verlauf folgt.

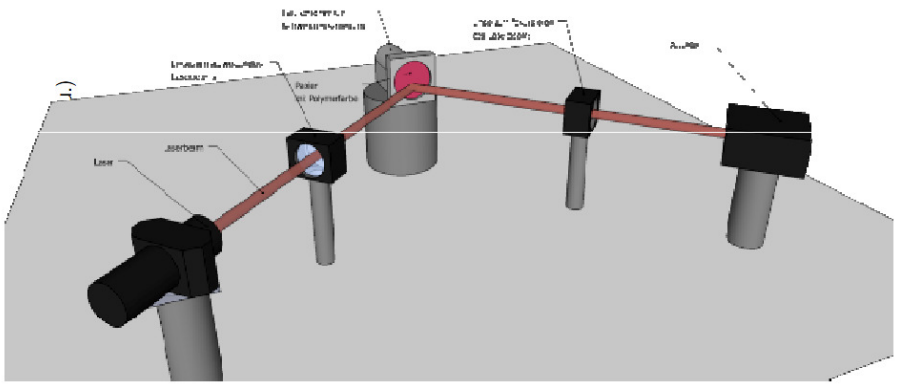


*Abbildung 26: Aufbau der Messeinrichtung zur Härtemessung*

*Abbildung 27: Signallesung: Laserstrahl, links; Fotodiode, rechts*

Ein entsprechender Versuchsaufbau wurde angefertigt und diverse Versuche zur Erprobung des Verfahrens durchgeführt. **Die Untersuchungen zeigen zusammenfassend, dass sich die mechanischen Analysemethoden SAW und Schallwellen zur Bestimmung des Aushärtungsgrades von UV-Farben im Offline-Betrieb für drucktechnische Anwendungen eignen. Die Verfahren FT-IR und ESR dienen dabei als Referenzverfahren.**

Exemplarisch werden hier einige Ergebnisse der Laboruntersuchungen gezeigt:

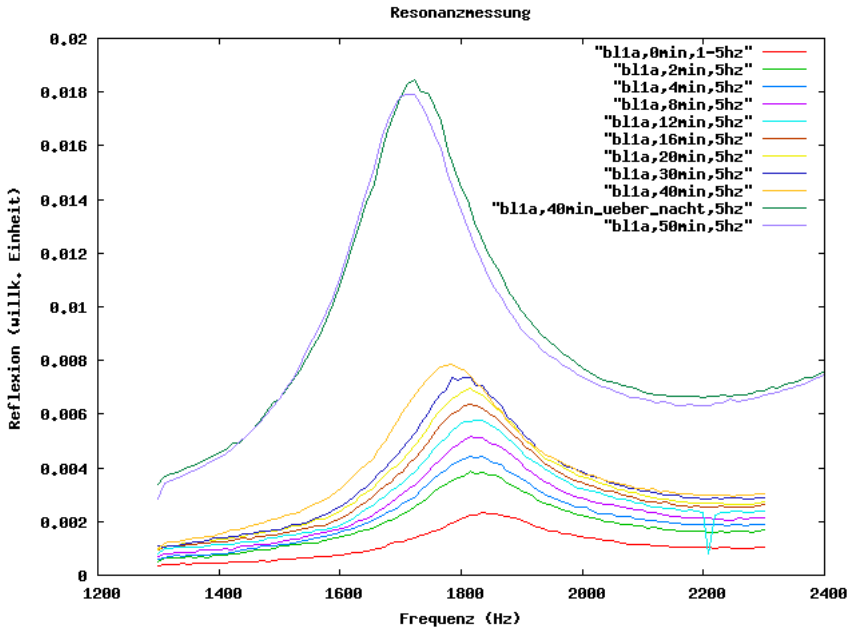


*Abbildung 28: Amplitudenpeak bei Verwendung von „black“ über die Zeit*

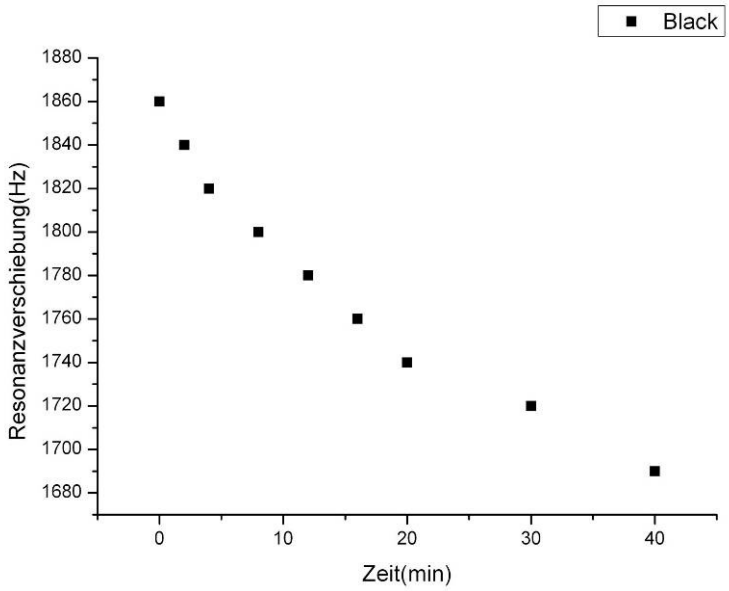


*Abbildung 29: Kinetik der Aushärtung beim Black*

Dieses Verhalten konnte ähnlich bei verschiedenen Druckfarben nachgewiesen werden. Die Ergebnisse bei der Untersuchung von Druckproben direkt aus der Maschine waren jedoch nicht in der erwarteten Form eindeutig. Die Verschiebung der Resonanzfrequenz ergibt keinen eindeutigen Zusammenhang zur eingebrachter Strahlungsleistung bzw. -dosis und der Härtung.

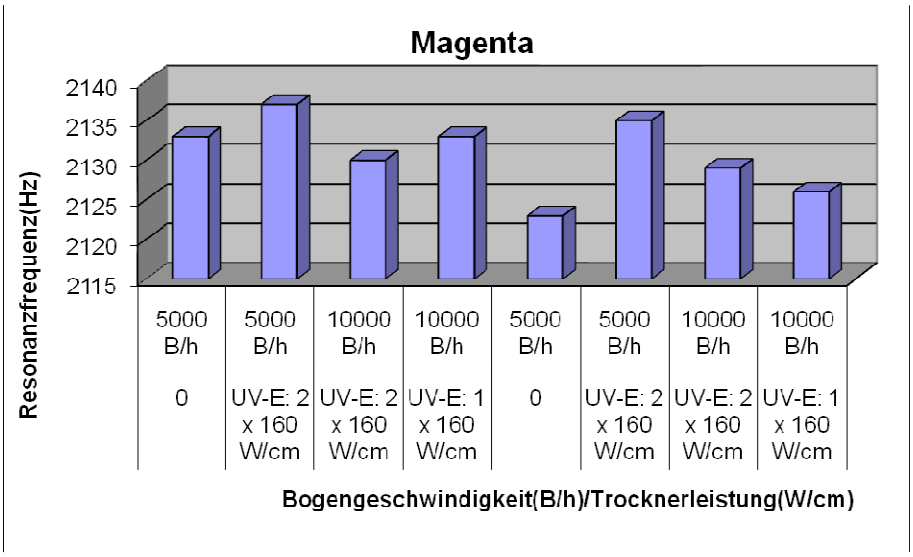


*Abbildung 30: Druckversuche auf der R500 mit konventioneller UV-Druckfarbe (Resonanzfrequenz bei unterschiedlicher Druckgeschwindigkeit und Trocknereinstellung der Maschine)*

### *II.1.5. Drucktests mit Nanocure-Druckfarben unter produktionsnahen Anwendungsbedingungen*

Die von Zeller + Gmelin in Druckfarben eingearbeiteten Nanopartikel der Universität des Saarlands (UdS) und die des Leibniz Instituts Neue Materialien (INM) Saarbrücken wurden in der Drucktechnik bei manroland erprobt.

Erste Druckversuche im Technikum lieferten erste Erkenntnisse über das drucktechnische Verhalten sowie Trocknungsverhalten der Farbe mit den Nanopartikeln. Es zeigte sich, dass die Nanopartikel aus Titandioxid ($TiO_2$) gegenüber den Nanopartikeln aus Zinkoxid (ZnO) ein deutlich beschleunigtes Abbinden aufweisen. Die Farbe aus $TiO_2$-Nanopartikeln trocknet etwa in der Hälfte der Zeit von der Druckfarbe mit ZnO-Nanopartikeln.

Da nur etwa 100 g Nanocure-Farben vom Partner Zeller + Gmelin zur Verfügung standen und diese noch nicht für Druckversuche auf einer Druckmaschine ausreichten, wurden zunächst erste **Materialtests zur Untersuchung der Beständigkeiten im Labormaßstab** durchgeführt.

Zur Ermittlung der Verträglichkeit der Nanocure-Farben mit den Maschinenkomponenten wurde ein Auslagerungsversuch von UV-Farbe mit Titandioxid-Partikeln auf einen Farbduktor (Wälzlagerstahl) durchgeführt. Es zeigte sich teilweise bereits nach kurzer Zeit eine Unverträglichkeit durch Rostbildung (siehe nachfolgende Abbildung). Die Druckfarben mit Titandioxid-Partikeln wurden deshalb zur Vermeidung teurer Maschinenschäden nicht durchgeführt.

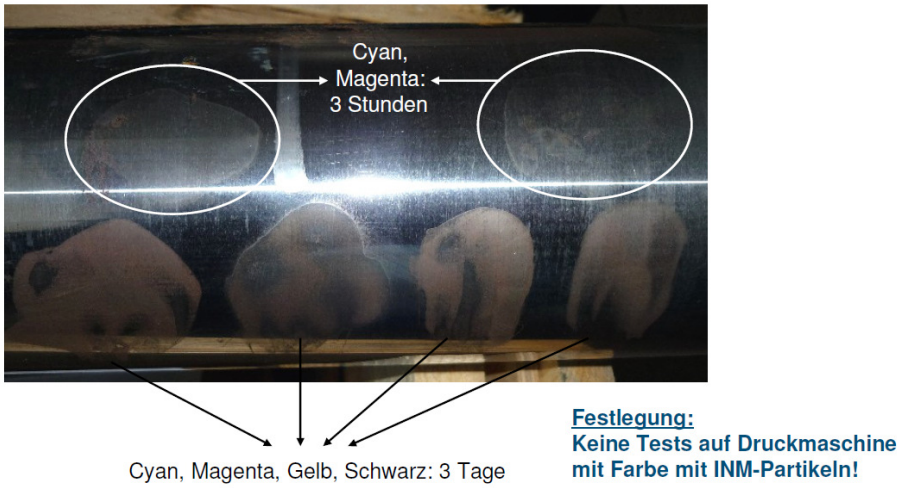


*Abbildung 31: Auslagerungsversuch von UV-Farbe mit Titandioxid-Partikeln auf Farbduktor (Wälzlagerstahl)*

Sobald geeignete Mengen Nanocure-Druckfarben für Drucktests auf einer Druckmaschine zur Verfügung standen, wurden diese Versuche vorbereitet.

Die Versuchsbedingungen waren:
Druckfarben: Cyan, Magenta, Gelb, Schwarz

- UV-Farbe mit Nanopartikeln der UdS (Zinkoxid)
- UV-Farbe mit Nanopartikeln des INM (Titandioxid)

Feuchtmittel:

- printcom 208X, IPA-frei
- 12,4 °C, Leitwert 3700 µS, pH-Wert 5,0

Bedruckstoff:

- Zander, MegaGloss 150 g/m²
- Agfa, Synaps 170 g/m²
- PVC transparent

Maschineneinstellungen:

- Maschine: R706LV
- Druckform: PQS
- Kennlinie: linear
- Druckwerk: 2-5
- Farbreihenfolge: KCMY
- Farbwerktemperierung: 26 °C
- Trocknerkonfiguration:
- Zwischentrockner jeweils nach Schwarz,
- Cyan und Magenta je 160 W/cm
- 3 Endtrockner je 160 W/cm

Für den Druckversuch mit den Druckfarben, die Zinkoxid enthalten, wurden Umbauten an den UV-Strahlersystemen und Reflektoren vorgenommen (UV-Strahler E 1, 2, 3: Reflektorentausch, Reflektorprofil Dichroitisch mm; direkt-beschichtet, Strahlertausch: UV-Strahler UV 108-24-160-TB1). Die UV-Strahlerdosis wurde mittels Dr. Hönle/ Tesa Streifen nachgewiesen.

Die Testmatrix mit den untersuchten Parametern ist nachfolgender Tabelle zu entnehmen:

*Tabelle 2: Testmatrix des Druckversuchs mit Zinkoxid-Partikel-Druckfarbe*

| UV-E | IR | Maschinen-durchgang | Geschwindigkeit | Bedruckstoff | UV-Z 3 | UV-Z 2 | UV-Z 1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 x | 4 x 2 | | | | 1 x | 1 x | 1 x |
| 160 W/cm | 100 % | | | | 160 W/cm | 160 W/cm | 160 W/cm |
| x | | 1 x | 9.000 B/h | Papier | x | x | x |
| x | | 1 x | 7.000 B/h | Papier | x | x | x |
| x | | 1 x | 5.000 B/h | Papier | x | x | x |
| x | x | 1 x | 5.000 B/h | Papier | x | x | x |
| x | x | 2 x | 5.000 B/h | Papier | x | x | x |
| x | x | 1 x | 5.000 B/h | Folie | x | x | x |

Die Versuchsergebnisse zeigten folgende unbefriedigende Ergebnisse:

- Alle Druckproben auf Papier und Folie sind mit einem Druckdurchgang auch bei reduzierter Geschwindigkeit und max. UV-Bestrahlung nicht gehärtet. Eine deutliche Verbesserung war bei zwei Maschinendurchgängen festzustellen.
- Nach 48 h findet eine Nachhärtung statt. Dadurch ist kein Verwischen der Farbe, die nach zwei Maschinendurchgängen gehärtet wurde mehr möglich.
- Die Nanocure-Druckfarbe auf Folie härtete auch nach 48 nicht so weit nach, dass die trocken wäre.
- Tonwertzunahmen waren im Mittelton sehr hoch, so dass Tonwertkorrekturen von mind. 10 % nötig sind.
- Gelb und Cyan lagen hinsichtlich der Farbortabweichung außerhalb der Toleranz. Dies kann jedoch über Dichteanpassung optimiert werden.

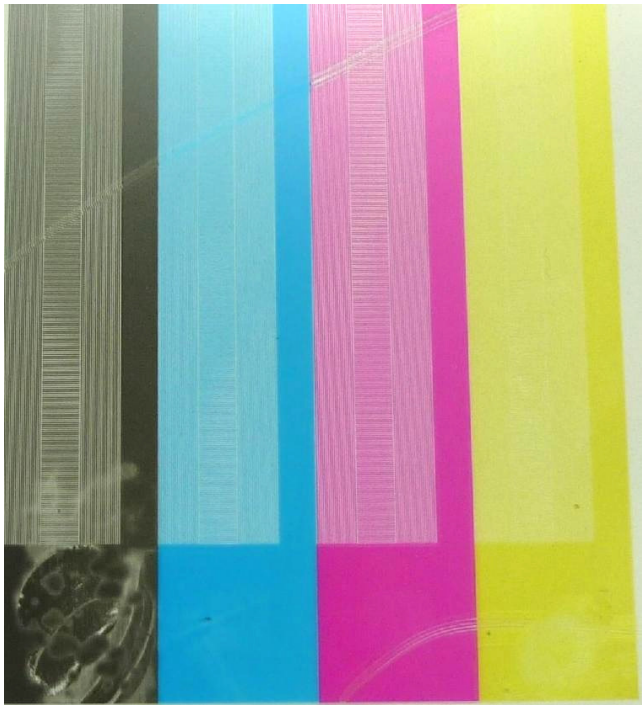

*Abbildung 32: Druckergebnisse auf Folie nach 48 h Nachhärtung. Muster sind nicht trocken.*

## II.2. Voraussichtlicher Nutzen / Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die Nanocure-Farbsysteme konnten im Rahmen des Forschungsprojektes nicht in einen Zustand gebracht werden, der die Verarbeitung in der UV-Offsetmaschine erlaubt. Die herkömmliche Strahlerkonfiguration erzielte unter Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Leistung keine ausreichende Härtung.

Ein alternatives Farbsystem, das eine bessere Härtungskinetik erwarten ließ, konnte wegen Korrosionsgefahr an Maschinenbauteilen nicht bei praktischen Druckversuchen eingesetzt werden. In der letzten Projektphase wurden Möglichkeiten aufgezeigt, um das Korrosionsproblem mit diesem Farbsystem zu beseitigen. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass bei der Polymerisation Spaltprodukte entstehen, die toxikologisch nicht bewertet sind. Da bei der Reaktion eine Menge größer 10 ppb zu erwarten ist, ist der Einsatz dieses Farbsystems bei der Herstellung von Lebensmittelverpackungen nicht möglich.

Innerhalb des Forschungsprojektes wurden wichtige Erfahrungen erarbeitet: So führte die Untersuchung der UV-Farbsysteme zu einer Absicherung des Prozesses und diente als Basis für standardisiertes Arbeiten. Die damit verbundenen Ergebnisse erlauben eine Qualitätssteigerung und Verfahrensabsicherung im UV-Druck.

Weiterhin wurden im Rahmen der Promotion von Frau DeAmbroggi Grundlagen der Aushärtungskontrolle untersucht. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse zur Kontrolle der Aushärtung mittels des SAW-Verfahrens (akustische Oberflächenwellen) bieten eine erfolgversprechende Basis, um diese Methode zur Beurteilung des Polymerisationsgrades von Druckfarben heranzuziehen. Zur Umsetzung in der Praxis sind umfangreiche Reihenuntersuchungen unter Produktionsbedingen notwendig, die den verfahrensbedingten Einflussfaktoren Rechnung tragen.

## II.3. Bekannte Ergebnisse anderer Stellen während der Laufzeit des Vorhabens

Projektbegleitend zu den F&E-Arbeiten wurden Recherchen zum aktuellen Stand der Technik und zur Schutzrechtssituation durchgeführt. Hierbei konnten keine Schutzrechte oder Ergebnisse Dritter ermittelt werden, die die Fortführung der Arbeiten beeinträchtigen könnten. Der dem Projekt zugrunde liegende Lösungsansatz war durch ein Patent bzw. mehrere Patente (vor allem der Partner INM und Universität des Saarlands) geschützt, so dass keine direkt vergleichbaren Lösungsansätze Dritter ermittelt wurden.

Innerhalb der Laufzeit wurden von manroland mehrere Patente angemeldet:

- Verfahren zur Bestimmung des Härtungsgrades oder Trockengrades von Druckfarben- und Lackschichten in Druckmaschinen (DE102007015365.3 vom 28.03.2007, EP 08004996.8 / 1974918 vom 18.03.2008, JP 2008-84777 vom 27.03.2008)
- Verfahren zur berührungslosen Prüfung des Härtungsgrades von Druckfarben- und Lackschichten (DE 102007015366.1 vom 28.03.2007, DE 102008014555.6 vom 15.03.2008, EP 08004443.1 / 1975608 vom 11.03.2008, US 12/058,203 vom 28.03.2008)
- Zerstörungsfreie Prüfverfahren der Aushärtungs- oder Trocknungsgrades von Farben und Lacken (DE 102007015366.1 vom 28.03.2007, DE 102007030566.6 vom 30.06.2007, EP 08004441.5 / 1975607 vom 11.03.2008, US 12/058162 vom 28.03.2008)
- Zerstörungsfreies Prüfverfahren des Aushärtungs- oder Trocknungsgrades von Farben und Lacken (DE 102008041825.0 vom 05.09.2008, WO PCT/EP2009/060617 vom 17.08.2009)
- Bogenrotationsdruckmaschine (DE 102008041826.9 vom 05.09.2008, DE 102009027009.4 vom 18.06.2009, EP 09167900.1 vom 14.08.2009)
- Verfahren zur Bestimmung des Härtungsgrades oder Trockengrades von Druckfarben- und Lackschichten in Druckmaschinen (DE 102009045018.1 vom 25.09.2009, DE 102009047657.1 vom 08.12.2009)

## II.4. Veröffentlichung der Ergebnisse

Gemeinsam mit den Projektpartnern wurden mehrere Veröffentlichungen in den WING-Jahrbüchern 2006 bis 2010 erstellt.

Darüber hinaus erfolgten folgende öffentlichkeitswirksame Publikationen und Veröffentlichungen:

- Artikel in der Fachzeitschrift „Deutscher Drucker“ Nr. 27 / 06.09.2007 „Druckverhalten von UV-Farben im Nass-In-Nass-Offset“ von Frau Eva Paul
- Veröffentlichung zum Nanocure-Verbund in den Hessen-Nanotech NEWS, Ausgabe 4/2008
- Vortrag von Frau M. Casagrande auf der Jahrestagung der iarigai (International Association of Research organizations for the Information, media and Graphic Arts Industries) im September 2008 in Valencia/Spanien
- Poster zur WING-Konferenz (01.-03.04.2009 in Ulm)
- Fachartikel im Magazin NANOSPOTLIGHT des VDI Technologiezentrums (Ausgabe 03/2009)
- manroland presseinfo, Ausgabe 20/2009, 09. April 2009, in deutsch und englisch
- Veröffentlichung in Zeitschrift 4c, Ausgabe 05/2009, Seite 32-33, „Nano-Farben für die Verpackung“
- Veröffentlichung zum Nanocure-Projekt in der Newspaper Technology, Ausgabe 02/2009 – Seite 83, 15.07.2009
- Vortrag von Frau Elena-Magdalena De Ambroggi auf der VDD-Osnabrück (Verein Deutscher Druckingenieure e.V.), Oktober 2009 Osnabrück
- Veröffentlichung im VDD - Jahrbuch der Druckingenieure 2009