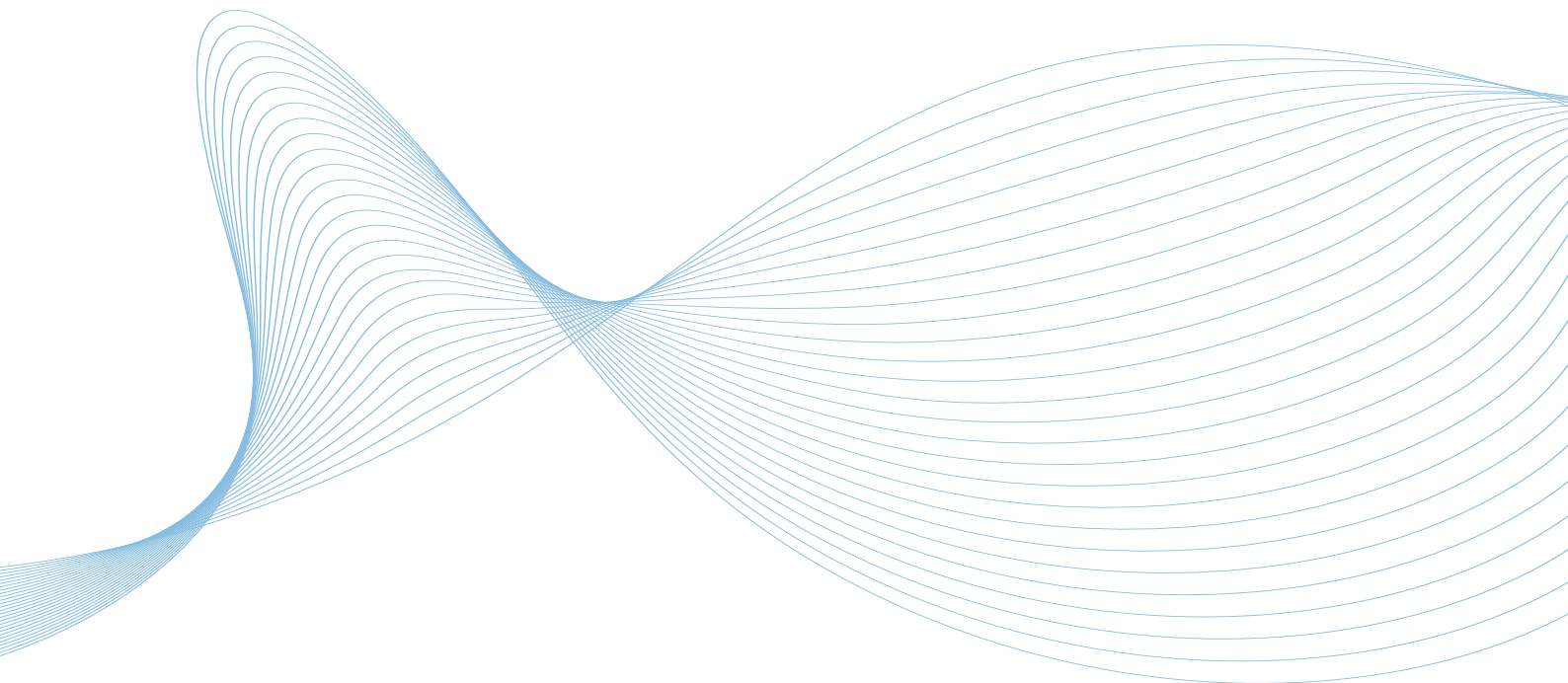


» NEUE WERKSTOFFE / » VERPACKUNGEN / » PRINTPRODUKTE / » RESSOURCENEFFIZIENZ

PTS-FORSCHUNGSBERICHT IGF 16357

STRICHOBERFLÄCHEN VON MATTPAPIEREN MIT HOHER
MARKIERUNGSRESISTENZ



www.ptspaper.com

Papiertechnische Stiftung

Heßstraße 134 · 80797 München · Telefon +49 (0)89-12146-0 · Telefax +49 (0)89-12146-36

Pirnaer Straße 37 · 01809 Heidenau · Telefon +49 (0)3529-551-60 · Telefax +49 (0)3529-551-899

Titel**Strichoberflächen von Mattpapieren mit hoher Markierungsresistenz**

M. Kleebauer, I. Greiffenberg

Inhalt

1	Zusammenfassung	2
2	Abstract	3
3	Versuchsdurchführung Wissenschaftlich- technische und wirtschaftliche Problemstellung	6
3.1	Mattpapiere und die Entstehung von Markierungen	6
3.2	Erhöhung der Markierungsresistenz von Mattpapieren durch nanoskalige Beschichtungen	7
4	Forschungsziel	8
5	Gesamtvorgehen	9
6	Materialien und Untersuchungsmethoden	10
7	Optimierung der Messtechnik	12
8	Auswahl und Charakterisierung der Papiere und Rohstoffe	14
9	Formulierungsversuche Schutzschichten	17
10	Prüfen der Labormuster	18
11	Optimierung der Labormuster	23
12	Kleintechnische Auftragsversuche	29
12.1	Herstellung der kleintechnischen Muster	29
12.2	Markierungsempfindlichkeit und Oberflächeneigenschaften	31
12.3	Optische und drucktechnische Eigenschaften	33
13	Zusammenfassung und Anwendungsmöglichkeiten der Untersuchungsergebnisse	38

1 Zusammenfassung

Thema	Strichoberflächen von Mattpapieren mit hoher Markierungsresistenz
Ziel des Projektes	<p>Ziel des Projektes war die Verringerung der Markierungsempfindlichkeit von matt und halbmatt gestrichenen Papieren. Dadurch sollten Schäden beim Papiertransport und beim Gebrauch des Papiers durch den Endkunden vermieden werden.</p> <p>Zusätzlich dazu sollte die Empfindlichkeit des bisherigen Messverfahrens zur Bewertung der Markierungsempfindlichkeit verbessert werden.</p>
Ergebnisse	<p>Es konnte erstmals gezeigt werden, dass sich nanoskalige Pigmente für die Formulierung von Schutzschichten zur Verringerung der Markierungsempfindlichkeit von matt gestrichenen Papieren eignen. Zu den effektivsten Pigmenten, die gefunden wurden, zählen gefällte, nanoskalige Kieselsäuren und gefällte, nanoskalige Calciumcarbonate.</p> <p>Es wurde darüber hinaus festgestellt, dass die Wirksamkeit der Schutzbeschichtung von der Zusammensetzung und Struktur der matt gestrichenen Papieroberflächen abhängt. Durch sorgfältiges Anpassen der Rezepturen der Schutzbeschichtungen und der Auftragsmengen an die vorliegende matt gestrichene Papieroberfläche konnten negative Begleiterscheinungen wie z. B. Glanz erhöhungen oder Verschlechterung der Offset-Bedruckbarkeit weitgehend vermieden werden.</p> <p>Eine bestehende Messapparatur zur Bewertung der Markierungsempfindlichkeit konnte durch Umbau, welcher vor allem zusätzliche Möglichkeiten zur Beleuchtung der Proben unter variablen Winkeln beinhaltete, weiter verbessert werden. Dadurch konnten die zur Durchführung des Projektes notwendige Messpräzision zur Unterscheidung auch kleinerer Unterschiede in der Markierungsempfindlichkeit sichergestellt werden.</p>
Schlussfolgerungen und Ausblick	<p>Das Projekt führte aufgrund des vorwettbewerblichen Charakters zu grundsätzlichen Erkenntnissen bezüglich der Machbarkeit und der zu erwartenden Effekte beim Auftragen einer zusätzlichen nanopartikulären Schicht, die dem Schutz vor Markierungen dient. Für eine spätere technische Anwendung sind jedoch noch weitere Entwicklungsarbeiten zu leisten. Insbesondere muss dabei jede Schutzschicht auf die jeweils zu schützende matt gestrichene Papieroberfläche exakt abgestimmt werden und die zur Verfügung stehenden Auftrags- und Trocknungsaggregate im Hinblick auf ein optimales Beschichtungsergebnis optimiert werden. Werden diese Randbedingungen beachtet, können bereits mit sehr kleinen Auftragsmengen von 1-2 g/m² deutliche Verringerungen in der Markierungsempfindlichkeit erreicht werden.</p>

Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)

Von den Forschungsergebnissen können Unternehmen aus den Bereichen der Papierherstellung, Papierveredelung und –verarbeitung profitieren. Insbesondere unter den beiden zuletzt genannten Branchen findet sich ein hoher Anteil an kmU. Zusätzlich dazu können kleine und mittelständische Gerätehersteller die Ergebnisse zur Entwicklung von Messgeräten nutzen.

Angesichts der geringen eigenen Forschungs- und Entwicklungskapazitäten von kmU in diesem Bereich, sind die Ergebnisse dieses Projektes von größter Bedeutung für deren Wettbewerbsfähigkeit. Durch die dargelegte Weiterentwicklung des technischen Standes erschließen sich für kmU insbesondere aus der Papierveredelung und –verarbeitung zahlreiche Möglichkeiten zur Herstellung neuer Produkte.

Danksagung

Das Forschungsvorhaben IGF 16357 N der AiF-Forschungsvereinigung PTS wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten deutschen und skandinavischen Firmen für die Probenbereitstellung und für die freundliche Unterstützung bei der Projektdurchführung.

2 Abstract**Theme**

Coated matt paper surfaces with high marking resistance.

Project objective

Aim of this project was to reduce the marking sensitivity of matt and semi-matt coated papers to prevent them from being damaged during transport and end use.

Another aim was to increase the sensitivity of the measuring method used so far for assessing the marking sensitivity.

Results

For the first time ever, it could be demonstrated that nano-scale pigments are suitable for protective coating formulations that reduce the marking sensitivity of matt coated papers. Precipitated nano-scale silicic acids and precipitated nano-scale calcium carbonates were among the most effective pigments identified for this purpose.

In addition, the effectiveness of protective coatings was found to depend on the composition and structure of matt coated paper surfaces. Negative side effects such as increased gloss or reduced printability in offset printing could largely be prevented by carefully adjusting the protective coating formulation and application weight to the matt coated paper surface concerned.

The existing measurement apparatus for assessing the marking sensitivity could be further improved by modifications leading especially to additional options for sample illumination at variable angles. This ensured the measuring accuracy required in this project for detecting also smaller differences in marking sensitivity.

Conclusions

The pre-competitive project led to fundamental findings about the feasibility and anticipated effects of applying an additional nanoparticle layer for marking protection. Further development work is necessary, however, before these findings can be implemented in practice. This includes especially the precise adjustment of protective coating formulations to the matt coated paper surface to be protected in each specific case, and the optimization of available applicator and drying units to achieve the best possible coating result. If these boundary conditions are met, it will be possible to achieve a significantly lower marking sensitivity already with very small application weights of 1-2 g/m².

**Economic
relevance of this
research subject
for small and
medium
enterprises
(SME)**

The research results can benefit companies from the paper manufacturing, finishing and converting sectors. SME make up high shares in especially the latter two sectors. In addition, small and medium-size device manufacturers can use the results for instrument developments.

The project results will be of the utmost importance to the competitiveness of these SME because they have very little research and development capacity of their own. Especially for SEM of the paper finishing and converting sectors, the described improvement of state-of-the-art technology will open up many opportunities to produce new products.

Acknowledgement

The IGF 16357 N research project of the AiF research association PTS was funded within the program of promoting “pre-competitive joint research (IGF)” by the German Federal Ministry of Economics and Technology BMWi based on a decision of the German Bundestag and carried out under the umbrella of the German Federation of Industrial Co-operative Research Associations (AiF) in Cologne. We would like to express our warm gratitude for this support.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

We would also like to express our thank to the involved German and Scandinavian companies for providing proper samples as well as for supporting project performance.

3 Versuchsdurchführung Wissenschaftlich- technische und wirtschaftliche Problemstellung

3.1 Mattpapiere und die Entstehung von Markierungen

Entstehung von Markierungen

Beim Bedrucken und bei der Weiterverarbeitung von matt gestrichenen Papieren können auf der Oberfläche glänzende Stellen, sogenannte (Glanz-)Markierungen, erzeugt werden [1, 2], die die optische Qualität des Endproduktes nachhaltig beeinträchtigen können. Verantwortlich für die Entstehung und Ausprägung dieser Markierungen sind Oberflächenkontakte zwischen den Papieren selbst oder zwischen den Papieren und Maschinenteilen, insbesondere Transportelementen [3, 4].

Modellhafte Darstellung der Markierungs-entstehung

Anschaulich sind die physikalischen Vorgänge bei der Entstehung von Markierungen in Abb. 1 dargestellt.

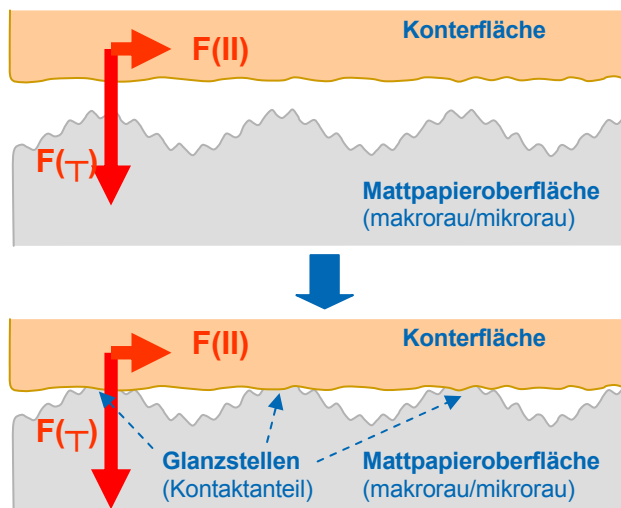


Abb. 1: Schematische Darstellung der Vorgänge bei der Bildung von Markierungen

- Eine Konterfläche (z. B. ein Transportband) wirkt mit einer Kraft F auf die Strichoberfläche des Mattpapiers ein.
- Die Strichoberfläche des Mattpapiers weist Makro- und Mikrorauheit auf [5]. Erstere resultiert aus Schwankungen im Strichauftrag sowie in der Formation und Oberflächenstruktur des Rohpapiers. Die Mikrorauheit entsteht im Wesentlichen durch die verwendeten Streichpigmente, d. h. deren Größe, Form und Orientierung.
- Die einwirkende Kraft F kann in eine Komponente senkrecht (F_{\perp}) und parallel (F_{\parallel}) zur Strichoberfläche zerlegt werden. F_{\perp} führt zur Kompression der Oberfläche und/oder ihrer Strukturhebungen, wohingegen F_{\parallel} einen lateralen Abtrag der Strukturhebungen hervorruft. Die Oberfläche wird somit partiell vergleichmäßigt.
- Vergleichmäßigte Oberflächenbereiche neigen dazu, einfallendes Licht stärker zu reflektieren. Die dadurch verursachten Glanzstellen repräsentieren

die sichtbaren Markierungen.

- Die auftretenden Reibungs- und Verschleißerscheinungen hängen in hohem Maße von dem auf die Strukturhebungen wirkenden Druck ab, der neben $F(\top)$ auch von der effektiven Reibfläche (dem Kontaktanteil) bestimmt wird.
-

Entstehungsorte Markierungen können prinzipiell überall dort entstehen, wo die Papieroberfläche in Kontakt mit anderen Oberflächen kommt. Besonders häufig treten Markierungen auf:

- in der Formatausrüstung, d. h. am Rollen- und Querschneider,
 - während der Weiterverarbeitung (Druckerei, Buchbinderei) sowie
 - beim Gebrauch durch den (End-)Kunden.
-

Probleme durch Markierungen in der Ausrüstung und Verarbeitung

Die Entstehung von Glanzmarkierungen ist in hohem Maße unerwünscht, weil dadurch mehr Makulatur anfällt oder Reklamationen durch die Kunden ausgelöst werden. Die aktuell verfügbaren Maßnahmen zur Lösung dieser Probleme sind begrenzt:

- Eine Verringerung der Verarbeitungsgeschwindigkeit würde Anzahl und Intensität von Glanzmarkierungen, aber gleichzeitig auch die Produktivität reduzieren, und zwar auf bis zu 50 % in der Formatausrüstung [6]. Eine ähnliche Größenordnung dürfte die Produktivitätseinbuße beim Bedrucken und Verarbeiten annehmen.
- Hersteller von Querschneideanlagen, die zu den wichtigsten Verursachern von Markierungen zählen, bieten bei ihren Maschinen verschiedene Konzepte zur Verminderung der Oberflächenbeanspruchung von Mattpapieren an.

All diese Maßnahmen sind aber nicht geeignet, die aus der Oberflächenempfindlichkeit der Papiere resultierenden Probleme beim Endkunden zu lösen.

3.2 Erhöhung der Markierungsresistenz von Mattpapieren durch nanoskalige Beschichtungen

Aufbau mattgestrichener Papiere

Ebenso wie glänzende Sorten werden matte Papiere einfach, doppelt oder dreifach gestrichen [7]. Die Vorstriche bestehen nahezu immer aus gröberen natürlichen Calciumcarbonaten und haben die Aufgabe, die Oberfläche im Sinne der Makrorauigkeit zu egalisieren. Der jeweils letzte (oberste) Strich prägt den „Matteffekt“ aus, wobei dieser durch die Streuung des auftreffenden Lichts auf eine Oberfläche mit gekörnter Morphologie (Mikrorauigkeit) entsteht.

Allgemein gilt, dass mit einer Verringerung der Teilchengröße eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche und damit eine Zunahme optisch aktiver Grenzflächen im Papier einhergehen. Dadurch wird das Vermögen der Oberfläche, Licht diffus zu streuen in einem von der Größe der Teilchen abhängigen Frequenzbereich des Lichts erhöht. Liegt dieser im Bereich des sichtbaren Lichts kommt es zu dem angestrebten Matteffekt [8]. Dieser ist am ausgeprägtesten, wenn die

Partikeldurchmesser bei etwa 40 % der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegen, d. h. bei 0,16 bis 0,28 μm [9]. Aus diesem Grund werden für die Herstellung von Mattpapieren in den Deckstrichen vorrangig feinkörnige Pigmente eingesetzt. Bei den Pigmentsorten [10] dominieren natürliche Calciumcarbonate, z. T. mit geringen Zugaben an Kaolin und Talkum.

Neben den Pigmenten können auch Bindemittel und das Auftragsverfahren zur Ausprägung des Mattcharakters beitragen [11].

Aufbringen einer Schutzschicht

Eine Möglichkeit zur Verringerung der Markierungsempfindlichkeit besteht im Aufbringen einer zusätzlichen, möglichst dünnen Schicht auf die matt gestrichene Papieroberfläche. Folgenden Eigenschaften sollen dabei angestrebt werden:

- Die Schicht soll auf die Pigmentspitzen (siehe Abb. 1) verstärkend wirken, insgesamt relativ widerstandsfähig und abriebfest sein.
- Durch den zusätzlichen Auftrag soll die Kontaktfläche des Papiers leicht erhöht werden, um so die lokale Flächenpressung zu reduzieren.
- Um den Matteffekt der Papieroberfläche nicht zu stören, sollte die Lichtstreuende Wirkung der obersten Strichschicht möglichst wenig beeinträchtigt werden.
- Die Schicht sollte einen gewissen meist unvermeidlichen Abtrag zulassen, ohne dass es dabei zu sichtbaren Markierungen kommt.

Umsetzung des favorisierten Ansatzes

Eine erfolgreiche Kombination der Eigenschaften Schutzwirkung und verbleibender Matteffekt sollte durch die Fortschritte in der Nanotechnologie möglich sein. Der Einsatz von Nanopartikeln in Beschichtungen zur Erhöhung der Abriebfestigkeit, der Härte und der Widerstandsfestigkeit ist vielfach beschrieben (vgl. dazu [12, 13, 14]). Entsprechende Produkte, wie z. B. Nanoschutzlacke o. ä. [15, 16], werden heute für Metall-, Kunststoff- und Holzoberflächen angeboten.

Weniger bekannt ist die Eigenschaft von Nanopartikeln, bei hinreichend kleinen Abmessungen, die Lichtstreuung nicht mehr zu beeinflussen. Wie bereits erwähnt, weist die Lichtstreuung an Partikeln ein Maximum auf, wenn sie eine Größe von etwa der halben Lichtwellenlänge besitzen. Unterhalb davon nimmt die Lichtstreuung stark ab, so dass erfahrungsgemäß bei genügend kleiner Partikelgröße keine merkliche Lichtstreuung mehr erfolgt. Entsprechende Nanopartikel-Sole sind dadurch erkennbar, dass sie eine große Transparenz besitzen.

4 Forschungsziel

Zielsetzungen

Ziel des Projektes war eine Verringerung der Markierungsempfindlichkeit von matt und halbmatt gestrichenen Papieren durch eine zusätzliche, nanopartikuläre Schutzschicht.

Zusätzlich dazu sollte die Empfindlichkeit bisheriger Prüfverfahrens zur Bewertung der Markierungsempfindlichkeit verbessert werden.

5 Gesamtverfahren

Ablaufplan

Das Projekt wurde entsprechend dem folgenden Ablaufschema (siehe Abb. 2) bearbeitet. Das Schema enthält die für jedes AP zuständige Forschungsstelle (FS1 = PTS-PTI, FS2 = TU Dresden).

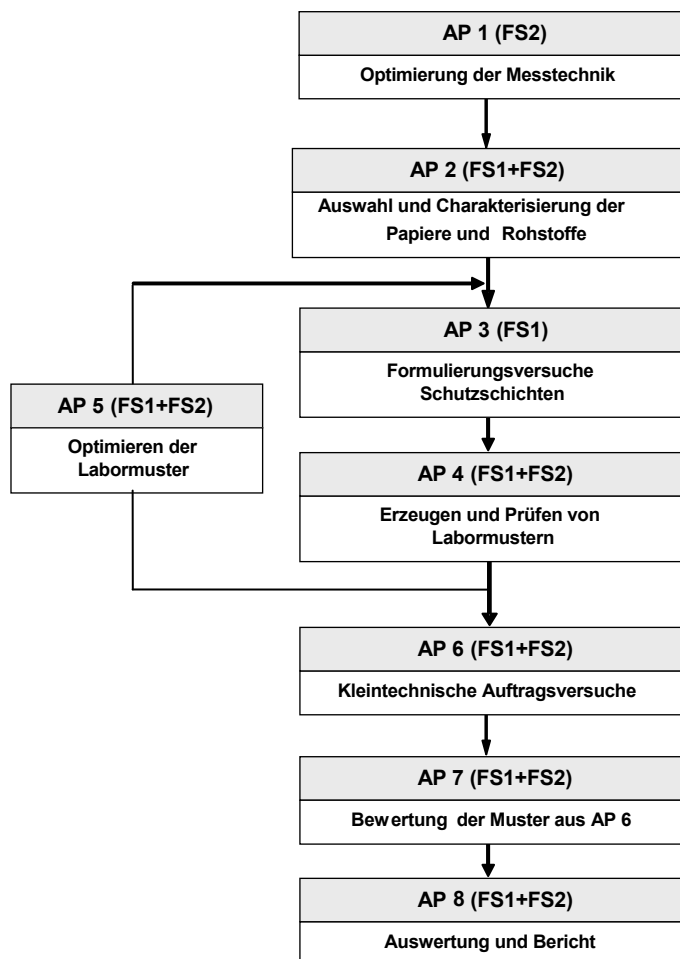


Abb. 2: Ablaufplan des Projektes

Kurzbe- schreibung

Beginnend soll das bestehende Prüfverfahren so modifiziert werden, dass auch kleine Unterschiede in der Markierungsresistenz erfasst werden können. Anschließend werden matt gestrichene Industripapiere, geeignete Nanopartikel, Bindemittel und Streichadditive ausgewählt und charakterisiert. Basierend auf den ausgewählten Rohstoffen werden (vgl. Kapitel 9) Beschichtungsmassen für die Schutzschicht abgemischt und diese bezüglich ihrer Eigenschaften untersucht. In Kapitel 10 werden die abgemischten Beschichtungsmassen im Labor auf die ausgewählten Mattpapiere in dünner Schicht appliziert. Anschließend werden die Muster geprüft, wobei insbesondere die optischen Eigenschaften und die Markierungsresistenz im Vordergrund stehen. Basierend auf den bisherigen Resultaten werden verbesserte Formulierungen (vgl. Kapitel 11) und Muster erzeugt. In Kapitel 12 werden mit ausgewählten Formulierungen Auftragsversuche unter kleintechnischen Bedingungen durchgeführt. Anschließend werden die hergestellten, kleintechnischen Muster einer eingehenden Überprüfung ihrer

Eigenschaften unterzogen. Abschließend erfolgen (vgl. Kapitel 13) die Endauswertung der Ergebnisse und die Erstellung des Abschlussberichts.

6 Materialien und Untersuchungsmethoden

Charakterisierung der nanoskaligen Pigmente und Beschichtungsmassen

Die nanoskaligen Pigmente und die hergestellten Beschichtungsmassen wurden mit den in Tab. 1 aufgelisteten Prüfungen charakterisiert. Einzelheiten zur Durchführung können den genannten Normen und Literaturstellen entnommen werden.

Tab. 1: Verwendete Methoden zur Charakterisierung der Streichfarben.

Parameter	Messmethode
Partikelgrößenverteilung	ZetaSizer Nano ZS ZEN 3600 der Firma Malvern Instruments [17]
Oberflächenladung (Zetapotenzial)	ZetaSizer Nano ZS ZEN 3600 [18]
Feststoffgehalt bei 105°C	DIN EN ISO 3251 (07/2003)
pH-Wert	DIN ISO 976 (05/1998)
Brookfield-Viskosität	DIN ISO 2555 (01/2000)

Herstellung von beschichteten Labormustern

Zum Auftragen der nanopartikulären Beschichtungsmassen im Labormaßstab wurden zwei verschiedene Geräte eingesetzt:

- Halbautomatisches Drahrakelgerät der Fa. Erichsson.
 - Coating-Unit CU2/200 der Fa. Sumet Messtechnik.
-

Kleintechnische Beschichtungsanlage

Für die kleintechnischen Beschichtungsversuche stand an der TU Dresden der sogenannte DT-Coater (siehe Abb. 3) zur Verfügung, auf welchem Rollenware mit 300 mm Bahnbreite im Bladestreichverfahren mit einem Strich bzw. einer Beschichtung versehen werden kann. Die Trocknung erfolgt dabei einerseits mit Hilfe von zwei regelbaren Infrarotstrahlern und andererseits mit einem Heißluftgebläse. Die Anlage unterstützt einen kontrollierbaren, gleichmäßigen Auftrag von Streich- und Beschichtungsmassen bis 100 m/min.



Abb. 3: Kleintechnische Streich- und Beschichtungsanlage der Forschungsstelle 2 (DT-Coater)

Prüfung der Papiermuster

Für die Bewertung von gestrichenen Papiermustern wurden die in Tab. 2 aufgeführten Messverfahren verwendet. Bezüglich der Durchführung sei auf die genannten Normen, Standards und Literaturstellen verwiesen.

Tab. 2: Verwendete Standardmethoden zur Charakterisierung der Papiermuster

Parameter	Messmethode
Flächenbezogene Strichmassen	Gravimetrisch (Hausmethode)
Weißgrad (Reflexionsfaktor)	DIN 53 145–1 und –2; Tappi T534om-03.
Opazität	DIN 53 146
Glanz	Lehmann und DIN 54 502 (Micro-Tri-Gloss-Gerät der Fa. Byk Gardner)
Oberflächenrauhtiefe	Printsurf-Verfahren nach Parker
Oberflächenspannung	Fibrodat (PTS-Methode [19])
Oberflächenmorphologie	Rasterelektronenmikroskop (REM)
Rupffestigkeit	Mehrzweck-Probendruckmaschine MZII Fa. Prüfbau [20, 21]
Druckfarbenwegschiagen	Mehrzweck-Probendruckmaschine MZII Fa. Prüfbau [20, 21]
Mottling	Mehrzweck-Probendruckmaschine MZII Fa. Prüfbau [20, 21]

7 Optimierung der Messtechnik

Bewertung der Markierungsempfindlichkeit von Mattpapieren

Der Ablauf zur Bewertung der Markierungsempfindlichkeit matt-gestrichener Papiere umfasste zwei Grundbausteine. Zum einen wurde das Probenmaterial einer definierten Scheuer- bzw. Reibbeanspruchung unterzogen, wobei ein in der europäischen Papierindustrie häufig verwendeter Geräteaufbau zum Einsatz kam („Quartant“ Scheuerprüfer). Zum anderen wurde das Reibergebnis, d. h. die Glanzmarkierungen im Sinne ausgeprägter lokaler Glanzvariation, quantitativ bewertet. Hierzu ermöglichte ein speziell entwickelter Glanzscanner (siehe Abb. 4) die Datengrundlage für die Bildanalyse. Letztere betrachtete und verglich das Bildmaterial der ungeriebenen und geriebenen Proben und gab einen eindimensionalen Kennwert der Veränderung der lokalen Glanzvariation im Zuge der Oberflächenbeanspruchung aus. Der berechnete Kennwert charakterisierte somit die Markierungsempfindlichkeit der jeweiligen Papiersorten.

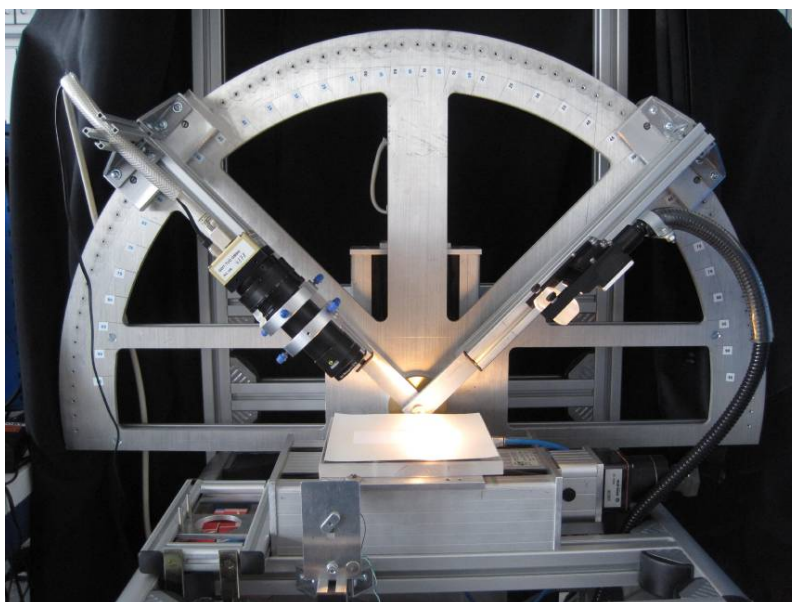


Abb. 4: Aufbau des verwendeten Glanzscanners

Nutzung des Scheuerprüfers Prüfbau-Quartant

Bereits in der Vergangenheit wurde zur Untersuchung der Markierungsneigung von Mattpapieren das „Quartant“ Scheuerprüfgerät eingesetzt. Bei diesem Gerät erfolgt die Oberflächenbeanspruchung durch eine alternierende Translationsbewegung gegenüber dem Reibpartner. Laut Bedienungsanleitung [22] wird als „Scheuerhub“ ein in seinem Anfangspunkt endender Bewegungsablauf bezeichnet. Nach 16 Scheuerhuben wird dabei eine Umdrehung des Reibkörpers vollendet, wobei die Anzahl der Bewegungen frei gewählt werden kann. Durch das Eigengewicht des Reibkörpers wird dessen Anpressdruck bestimmt.

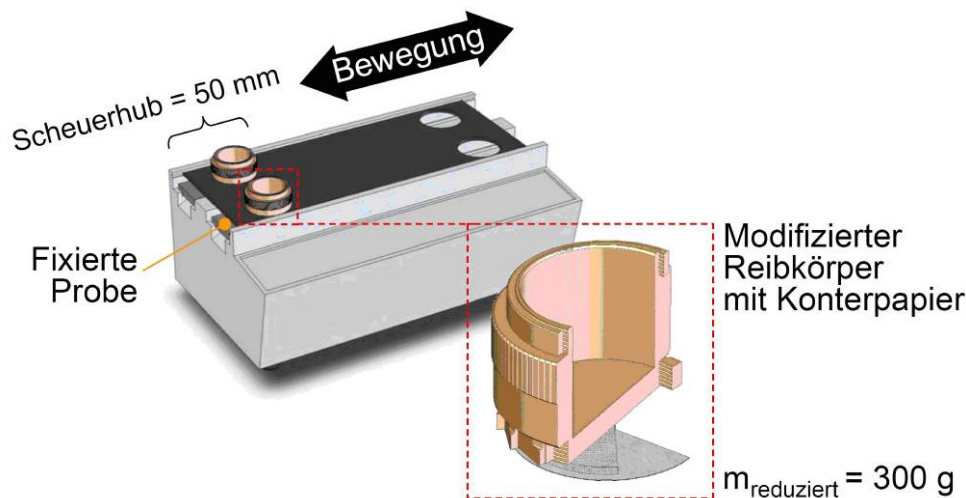


Abb. 5: Modifizierter Aufbau des Quartant Scheuerprüfgerätes

Reduzierung der Masse der Reibkörper

Es zeigte sich, dass bei Einsatz des ursprünglichen Reibkörpers mit einer Masse von 610 g bereits nach 1 bis 5 Scheuerhüben keine ausreichende Differenzierung bezüglich der Markierungsempfindlichkeit mehr möglich war. Daher wurde der Reibkörper des Scheuerprüfgerätes in seiner Masse deutlich reduziert – auf 300 g, wodurch eine bessere Differenzierbarkeit aller untersuchten Probenmaterialien ermöglicht wurde. Für die Bewertung der Markierungsempfindlichkeit hat sich die Festlegung eines einheitlichen Wertes von 16 Scheuerhüben als sinnvoll herausgestellt, wobei bei sehr geringen Unterschieden die Anzahl der Scheuerhübe auf bis zu 64 gesteigert werden kann.

Bildanalytische Auswertung

Mit einem umgebauten Glanzscanner wird die Probe durch eine Digitalkamera optisch abgescannt und digital zu einem Abbild der Fläche zusammengesetzt. Die Zeilenkamera ermöglicht eine gute horizontale Auflösung, da lediglich eine einzige Zeile scharf eingestellt werden muss. Durch das Verfahren des beweglichen Scann-Tisches mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mm/s wird die zweite Bilddimension realisiert. Die Planlage der Proben wird durch eine Vakuumeinrichtung gewährleistet.

Aus den aufgenommenen Daten des Glanzscanners werden die Kennwerte für die Markierungsempfindlichkeit von den ungescheuerten und den gescheuerten Proben berechnet. Angaben über die dazu erforderlichen Rechenschritte finden sich in Ref. [23]. Die ungescheuerten Proben besitzen in der Regel keine Glanzmarkierungen. Dafür weisen sie meist produktionsbedingte Glanzungleichmäßigkeiten auf, die nicht mit in den Markierungsempfindlichkeitsindizes (ME-Index) einfließen sollen. Deshalb ist der ME-Index die Differenz der beiden Kennwerte und wird wie folgt berechnet.

$$ME\text{-Index} = ME_{gerieben} - ME_{ungerieben}$$

$ME\text{-Index}$ Markierungsempfindlichkeitsindex

$ME_{gerieben}$ Markierungsempfindlichkeitskennwert der geriebenen Probe

$ME_{ungerieben}$ Markierungsempfindlichkeitskennwert der ungeriebenen Probe

8 Auswahl und Charakterisierung der Papiere und Rohstoffe

Matt gestrichene Papiermuster

Als Substrat für die Beschichtungsversuche wurden zwei matt gestrichene, industriell hergestellte Papiere (siehe Tab. 3) ausgewählt, die eine relativ hohe Anfälligkeit gegenüber Markierungen aufwiesen und sich in der Zusammensetzung des Strichs unterscheiden. M1 wies neben feinkörnigem Calciumcarbonat auch Kaolin im Strich auf, während der Strich von M2 nur aus feinkörnigem Calciumcarbonat bestand. Im Querschnitt zeigt M1 unter dem Rasterelektronenmikroskop eine Strichdicke von etwa 15 µm und M2 eine Strichdicke von etwa 20 µm.

Tab. 3: Eigenschaften der ausgewählten Mattpapiermuster

Eigenschaft	Mattpapiermuster M1	Mattpapiermuster M2
Flächenbezogene Masse [g/m ²]	112	238
Dicke [µm]	97	234
Weißgrad (CIE 420 D65-10) [%]	83,8	90,8
Glanz Lehmann 75° MD [%]	5,4	4,9
Glanz Lehmann 75° CD [%]	5,1	4,7
Glanz Mikro-Tri-Gloss 85° MD [%]	39,6	38,4
Glanz Mikro-Tri-Gloss 85° CD [%]	34,3	37,3
Opazität [%]	93,8	99,4
Oberflächenrautiefe [µm]	1,61	2,05
Oberflächenspannung [mN/m]	31,5	42,7

Ausgewählte nanoskalige Pigmente

Die Auswahl wurde aufgrund von Recherchen, Vorversuchen und Gesprächen mit potenziellen Lieferanten getroffen. Eine Zusammenstellung der verwendeten Pigmente mit der im weiteren Text verwendeten Codierung gibt Tab. 4. Grundlegende Eigenschaften der Pigmentslurries sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tab. 4: Auflistung der eingesetzten nanoskaligen Pigmente

Code	Art
K1	Gefällte Kieselsäure
K2	Gefällte Kieselsäure
K3	Pyrogene Kieselsäure
K4	Pyrogene Kieselsäure
K5	Gefällte Kieselsäure
K6	Gefällte Kieselsäure
K7	Gefällte Kieselsäure
K8	Gefällte Kieselsäure

K9	Gefällte Kieselsäure
C1	Nanoskaliges PCC
C2	Nanoskaliges PCC
C3	Nanoskaliges PCC
A1	Pyrogenes Aluminiumoxid
Z1	Zirkoniumdioxid

Eigenschaften der Slurries und Sole

Tab. 5: Basiseigenschaften der eingesetzten nanoskaligen Pigmentslurries und -sole

Code	Feststoff- gehalt [%]	pH-Wert	Mittlere Partikelgröße D50 [nm]
K1	30,9	8,9	18,6
K2	30,6	7,3	17,3
K3	21,8	3,0	176,3
K4	29,7	10,4	158,3
K5	40,5	9,3	20,6
K6	51,0	9,5	68,7
K7	34,5	9,3	21,0
K8	31,1	10,3	10,1
K9	16,1	11,0	8,7
C1	39,4	9,8	337
C2	8,2	7,8	3310
C3	42,0	9,9	1150
A1	30,7	4,9	1130
Z1	22,3	4,1	8,3

Feststoffe und pH-Werte zeigten eine relativ große Variationsbreite. Die Feststoffgehalte bewegten sich z. T. in für streichtechnische Anwendungen unüblich niedrigen Bereichen.

Bei der Durchsicht der mittleren Partikelgrößen in Tab. 5 fällt auf, dass einige Pigmente deutlich höhere Werte als die maximal für Nanopartikel zu erwartenden 100 nm aufweisen. Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass nanoskalige Pigmente häufig in größeren Agglomeraten vorliegen, deren Gesamtgröße bei der Messung erfasst wird. Die primären Strukturelemente bewegten sich aber, wie Rückfragen bei den Herstellern bestätigt haben, in Bereichen unterhalb von 100 nm.

Zetapotenzialkurven

Von Slurries der in Tab. 4 aufgeführten Pigmentmuster wurde wie in Abschnitt 5 beschrieben das Zetapotenzial in Abhängigkeit vom pH-Wert bestimmt. Messwerte für zwei verschiedene pH-Werte (pH 6 und 8) sind in Abb. 6 grafisch dargestellt. Aus Abb. 6 wird ersichtlich, dass bis auf zwei Ausnahmen (K3 und A1) die Zetapotenziale anionisch sind. Für die Bewertung der Stabilität können die im Folgenden genannten Erfahrungswerte herangezogen werden. Berücksichtigt man diese, ergibt sich für die untersuchten nanoskaligen Pigmentslurries und -sole folgendes Bild:

- 0 bis ± 5 mV: schnelle Koagulation, Dispersion weitgehend instabil (Z1 sauer + alkalisch)
- ± 10 bis ± 30 mV: einsetzende Stabilität (C1 sauer; C2, C3, A1 jeweils sauer + alkalisch; K5, K7, K9 jeweils sauer)
- ± 30 bis ± 40 mV: mittelmäßige Stabilität (K1 sauer; K6, K4, K9 jeweils alkalisch)
- ± 40 bis ± 60 mV: gute Stabilität (K1, K3, K4, K6 alkalisch; K2 sauer + alkalisch)
- Ab ± 61 mV: Exzellente Stabilität (keine)

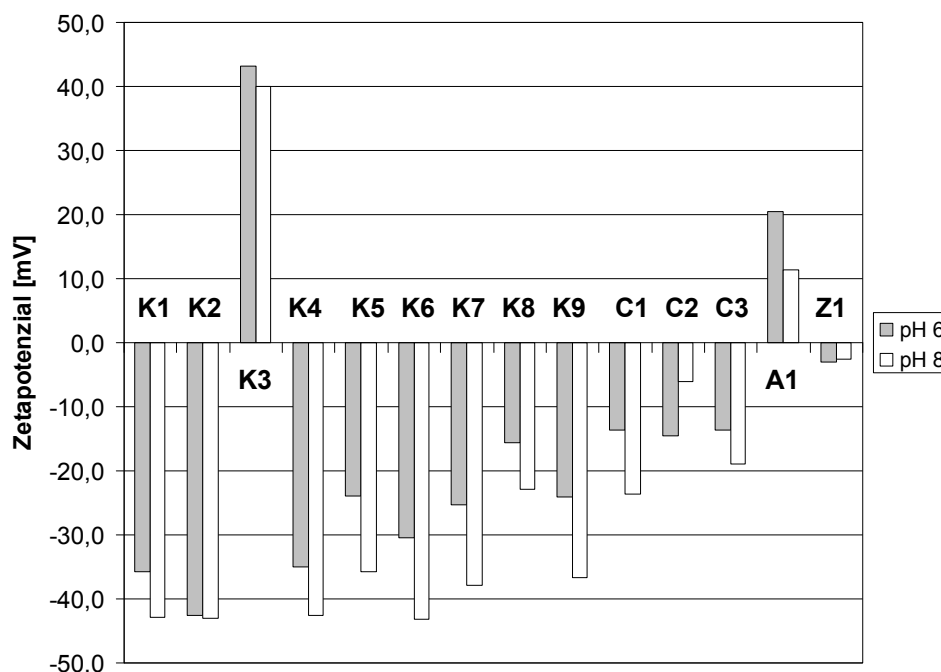


Abb. 6: Zetapotenzial der nanoskaligen Pigmentslurries und -sole bei pH 6 und pH8

Aufgrund der sehr instabilen Verhältnisse wurde Z1 (Zirkoniumdioxid) nicht in das weitere Versuchsprogramm aufgenommen.

Hilfsmittel zur Anmischung der Beschichtungsmassen

Neben den nanoskaligen Pigmentslurries und -solen wurden zum Anmischen der geplanten Beschichtungsmassen Bindemittel und Rheologieadditive benötigt (siehe Tab. 6).

Tab. 6: Für die Herstellung von nanopartikulären Beschichtungsmassen verwendete Bindemittel und Additive

Abkürzung	Chemische Bezeichnung	Wirkungsweise	Feststoffgehalt [%]
SA-Binder	Styrol-Acrylat mit Acrylnitril	Bindemittel	50
Stärke	Carboxylierte Kartoffelstärke	Bindemittel	Feststoff
CMC	Carboxymethylcellulose	Verdicker	Feststoff

9 Formulierungsversuche Schutzschichten

Vorbemerkungen Ausgangsbasis für die Formulierungsversuche sind die in Tab. 10 aufgelisteten Nanopartikel-Sole und zwar zunächst die Kieselsäuren K1-K4, die gefällten Calciumcarbonate C1 und C2 sowie das Aluminiumoxid A1. Das verwendete Bindemittel und ein voraussichtlich ausreichender Bindemittelanteil wurden durch Vorversuche bestimmt. Dabei zeigte sich, dass A1 (Aluminiumoxid) nicht mit dem Styrol-Acrylat-Binder angemischt werden konnte. Ursächlich dafür dürfte das kationische Zetapotenzial sein (siehe Abb. 6). Deshalb wurde in diesem Fall ein Stärkebinder (vgl. Tab. 6) verwendet.

Die Rezepturen der hergestellten Beschichtungsmassen sind in Tab. 7 aufgelistet. Anschließend wurden die Grundeigenschaften der Beschichtungsmassen bestimmt und in Tab. 8 zusammengestellt.

Angemischte Beschichtungsmassen

Tab. 7: Zusammensetzung der Beschichtungsformulierungen

Pigment Nr.	Pigmentmenge [pph]	Bindemittel 1 ⁽¹⁾ [pph]	Bindemittel 2 ⁽²⁾ [pph]
K1	100	8	
K2	100	8	
K3	100	8	
K4	100	8	
C1	100	8	
C2	100	8	
A1	100		8

⁽¹⁾ Styrol-Acrylat-Binder (siehe Tab. 12)

⁽²⁾ Stärke (siehe Tab. 12)

Grundeigenschaften der Beschichtungsmassen

Tab. 8: Eigenschaften der hergestellten Beschichtungsmassen

Pigment Nr.	pH-Wert	Viskosität BF100 [mPas]	Feststoffgehalt [%]
-------------	---------	-------------------------	---------------------

K1	8,5	106	32,7
K2	6,9	170	32,7
K3	4,1	164	31,9
K4	10,2	64	30,6
C1	9,2	500	53,9
C2	8,6	100	11,6
A1	4,8	210	30,5

Herstellung beschichteter Labormuster

Die Beschichtungsmassen von Tab. 7 wurden auf die beiden matt gestrichenen Papiere M1 und M2 im Labor mit der Coating Unit CU 2/200 der Fa. Sumet aufgetragen. Das Auftragsfenster der Coating Unit erwies sich als relativ klein, so dass die Auftragsmenge einheitlich auf $(3 \pm 1) \text{ g/m}^2$ fixiert werden musste. Wesentlich geringere und höhere Auftragsmengen waren ohne die Bildung von Rakelstreifen nicht realisierbar. Eine Variation der Auftragsmenge konnte aber später bei den kleintechnischen Versuchen mit dem DT-Coater (vgl. Kapitel 12) durchgeführt werden.

Bestimmung von Auftragsmenge und Schichtdicke

Die Bestimmung des Auftragsgewichts erfolgte zunächst gravimetrisch und ergab Auftragsmengen von $(3 \pm 1) \text{ g/m}^2$. Anschließend wurden Schichtdickenbestimmungen an Papierquerschnitten mittels Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Der Mittelwert lag dabei für M1 bei $(3,5 \pm 0,8) \mu\text{m}$ und für M2 bei $(3,6 \pm 0,7) \mu\text{m}$. Die Dickenstimmung stand damit weitgehend in Einklang mit den gravimetrischen Messungen.

10 Prüfen der Labormuster

Vorbemerkung

Die in den Beschichtungsversuchen hergestellten Muster wurden mit Hilfe folgender Prüfungsmethoden beurteilt:

- Bestimmung der Markierungsresistenz nach der in Kapitel 7 beschriebenen Prüfmethode,
- Bestimmung der optischen Eigenschaften nach papiertechnischen Standardverfahren.

Die Prüfungen erfolgten im Vergleich zu den nicht beschichteten Mattpapieren.

Markierungs-empfindlichkeit der Muster mit Mattpapier M1

Die Markierungsresistenzen der Muster, die mit Mattpapier M1 hergestellt wurden, sind in Abb. 7 und 8 grafisch dargestellt. Dabei wurden die ermittelten Markierungsindizes in Abhängigkeit von der Anzahl der Scheuerhübe ermittelt. Vorab zeigte sich bereits, dass die Wirksamkeit einzelner Schutzschichten durch

das Basispapier merklich beeinflusst wird.

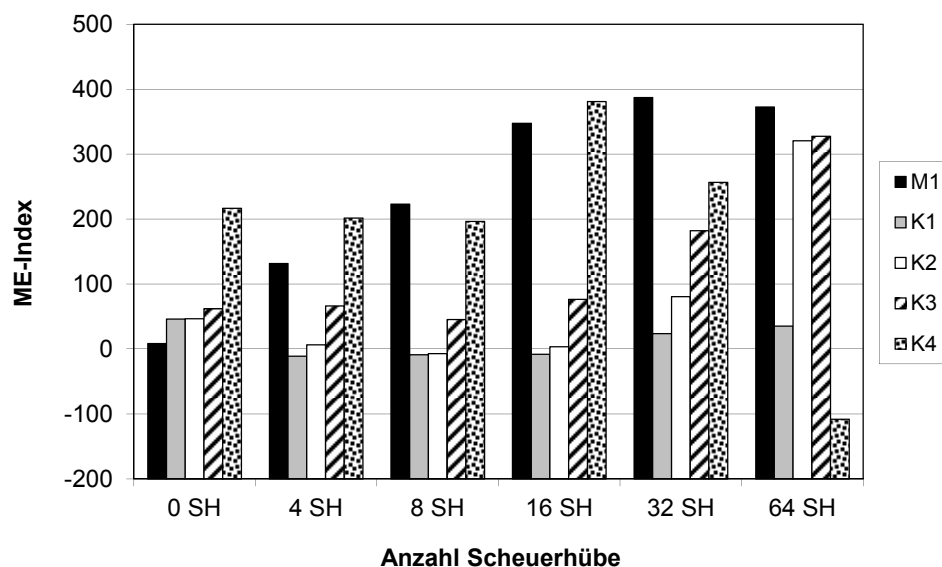


Abb. 7: Markierungsindizes von M1 mit nanoskaligen Beschichtungen auf Basis der Kieselsäuren K1 bis K4 in Abhängigkeit von der Anzahl der Scheuerhübe

Aus Abb. 7 geht hervor:

- Das Muster mit einer Beschichtung auf Basis von K4 weist teils höhere, teils niedrigere Markierungsindizes auf als das nicht mit einer Schutzschicht versehene Referenzmuster M1.
- Die Muster mit Schutzschichten auf Basis von K1, K2 und K3 verhalten sich resistenter gegenüber Markierungen als das unbeschichtete Mattpapier M1.
- Am besten schneidet das mit Hilfe von K1 erzeugte Muster ab.

Aus Abb. 8 können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Das Muster auf Basis von C1 verhält sich z. T. anfälliger gegenüber Markierungen als die Referenz M1.
- Das Muster mit einer Schutzschicht auf Basis von A1 erweist sich als deutlich resistenter gegenüber Markierungen als M1.

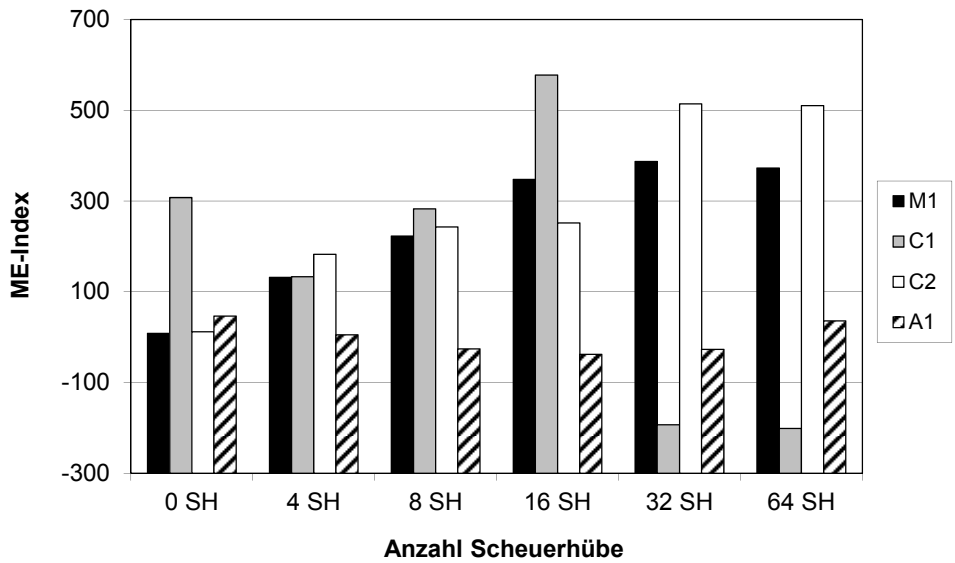


Abb. 8: Markierungsindizes von M1 mit nanoskaligen Beschichtungen auf Basis C1, C2 und A1 in Abhängigkeit von der Anzahl der Scheuerhübe

Markierungs-empfindlichkeit der Muster mit Mattpapier M2

Die Untersuchungsergebnisse der entsprechenden Muster mit dem Mattpapier M2 sind in Abb. 9 und 10 enthalten.

Aus Abb. 9 können folgende Aussagen abgeleitet werden:

- Bei moderaten Belastungen (32 Scheuerhübe und kleiner) zeigen alle Beschichtungen den erwünschten Schutzeffekt.
- Die besten Resultate werden mit Beschichtungen auf Basis von K1 und K4 erzielt.

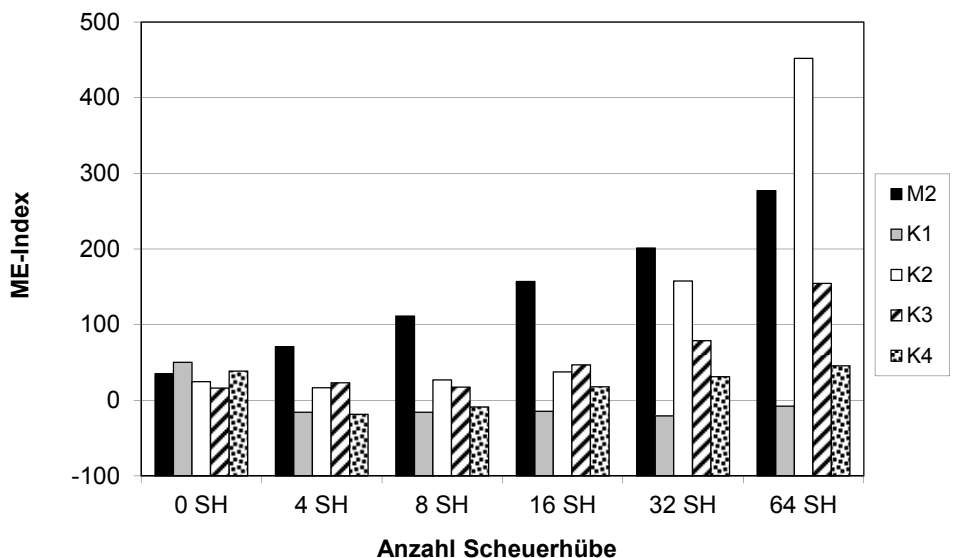


Abb. 9: Markierungsindizes von M2 mit nanoskaligen Beschichtungen auf Basis der Kieselsäuren K1 bis K4 in Abhängigkeit von der Anzahl der

Scheuerhübe

Aus Abb. 10 wird ersichtlich:

- Leider konnte das Muster auf Basis von A1 messtechnisch nicht komplett charakterisiert werden. Es zeigt aber bis zu einer Belastung von 8 Scheuerhüben eine vergleichsweise gute Markierungsresistenz.
- Die Beschichtung mit C2 erwies sich insgesamt betrachtet als moderat wirksam bei der Eindämmung von Markierungen. Mit C1 wurden jedoch gute Resultate erzielt.

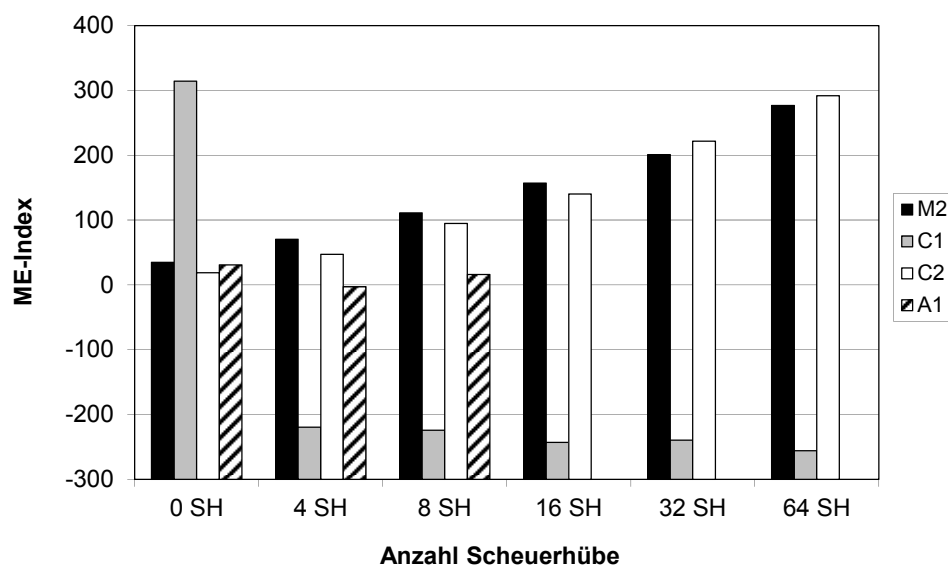


Abb. 10: Markierungsindizes von M2 mit nanoskaligen Beschichtungen auf Basis C1, C2 und A1 in Abhängigkeit von der Anzahl der Scheuerhübe

Oberflächenrautiefe (PPS)

In den REM-Untersuchungen deutete sich an, dass

Mit der zusätzlich aufgebracht Schutzschicht könnte eine Erhöhung der Rauigkeit verbunden sein. Aus diesem Grund wurden die PPS-Rauheiten der Muster vermessen. Abb. 11 gibt einen Einblick in die erhaltenen Ergebnisse.

Folgende Aussagen lassen sich aus den Messergebnissen ableiten:

- Die Messergebnisse bestätigen die Vermutung, dass die aufgebracht Schutzschichten tendenziell zu einer raueren Oberfläche führen.
 - Bemerkenswert ist auch, dass die Änderung der Rauheit nicht unabhängig vom verwendeten Basispapier ist.
 - Relativ gravierende Änderungen ergeben sich bei M2 in Verbindung mit Schutzschichten auf Basis von K4 und C1.
-

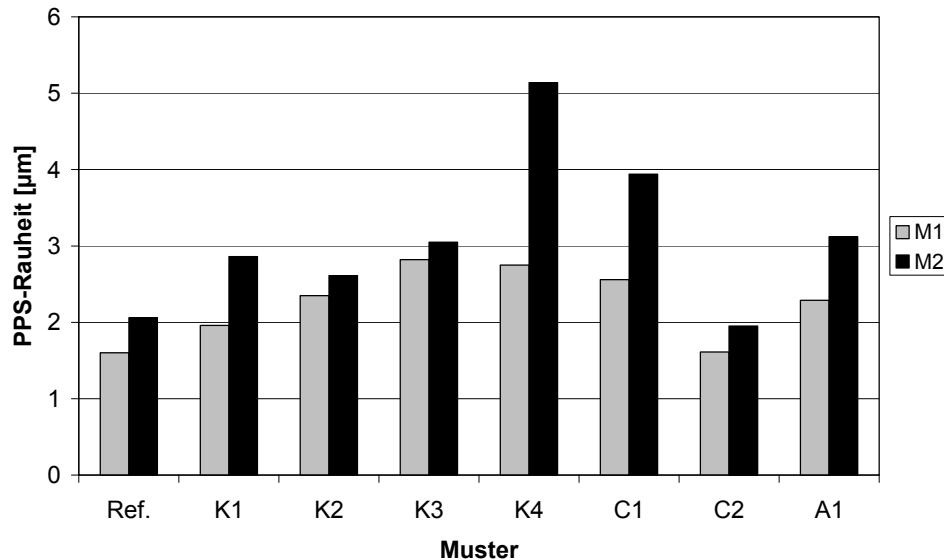


Abb. 11: Oberflächenrautiefe (PPS) der hergestellten Muster (vgl. Kapitel 9)

Glanz nach Lehmann

Um den matten Eindruck nicht zu schmälern, sollte der Glanz durch die Schutzbeschichtung nicht wesentlich erhöht werden. Deshalb wurde der Glanz der hergestellten Muster mit zwei verschiedenen Prüfmethode untersucht. Zunächst wurde der Glanz nach Lehmann bei einem Winkel von 75° in CD- und MD-Richtung gemessen. Die Ergebnisse in MD-Richtung sind in Abb. 12 grafisch dargestellt. Die Ergebnisse in CD-Richtung sind sehr ähnlich, so dass keine zusätzlichen Informationen daraus abgeleitet werden konnten. Auf eine grafische Darstellung wurde daher verzichtet.

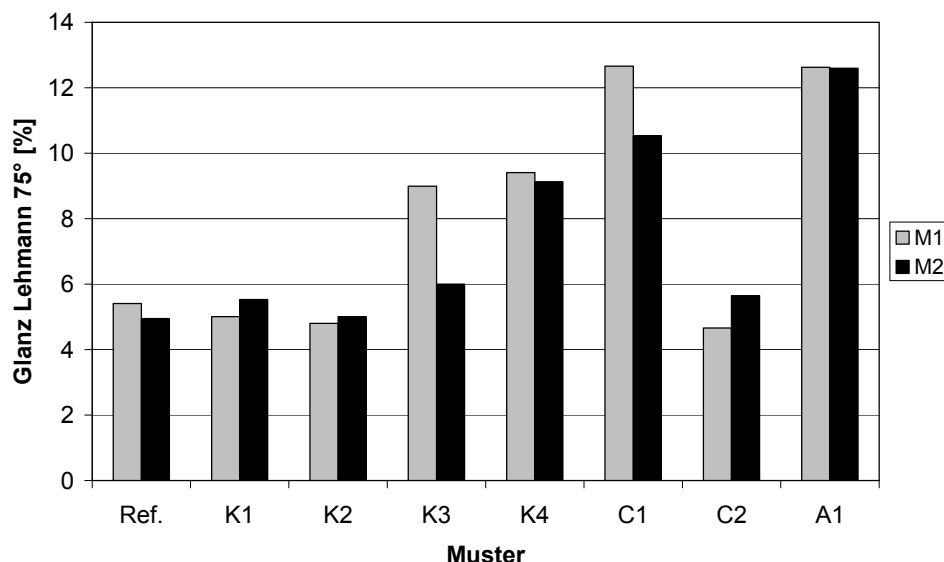


Abb. 12: Glanzwerte der Muster (vgl. Kapitel 9) nach Lehmann bei 75° in MD-Richtung

Aus Abb. 12 geht hervor, dass sich bei den Mustern auf Basis von K1, K2 und

C2 der Glanz gegenüber den beiden Basispapieren M1 und M2 nicht signifikant ändert. Bei K3 trifft dies nur auf das Muster zu, welches mit M2 erzeugt wurde. Alle anderen nanopartikulären Schutzschichten wirken zumindest leicht glanz erhöhend

Glanzwerte nach Mikro-Tri-Gloss

Anschließend wurden die Glanzwerte der Muster nach dem Mikro-Tri-Gloss-Verfahren bei einem Winkel von 85° sowohl in MD- als auch in CD-Richtung bestimmt. Eine grafische Darstellung der Ergebnisse in MD-Richtung gibt Abb. 13. Ähnlich wie im Falle der Glanzwerte nach Lehmann reicht es aus, die Messwerte von einer Richtung (wiederum MD) zu betrachten.

Bis auf zwei Ausnahmen ergab sich bei allen Schutzbeschichtungen gegenüber den Referenzmustern ein gleichbleibender in manchen Fällen sogar ein leicht sinkender Glanzwert. Die beiden Ausnahmen betreffen die Muster, die mit Hilfe von C1 und A1 hergestellt worden waren.

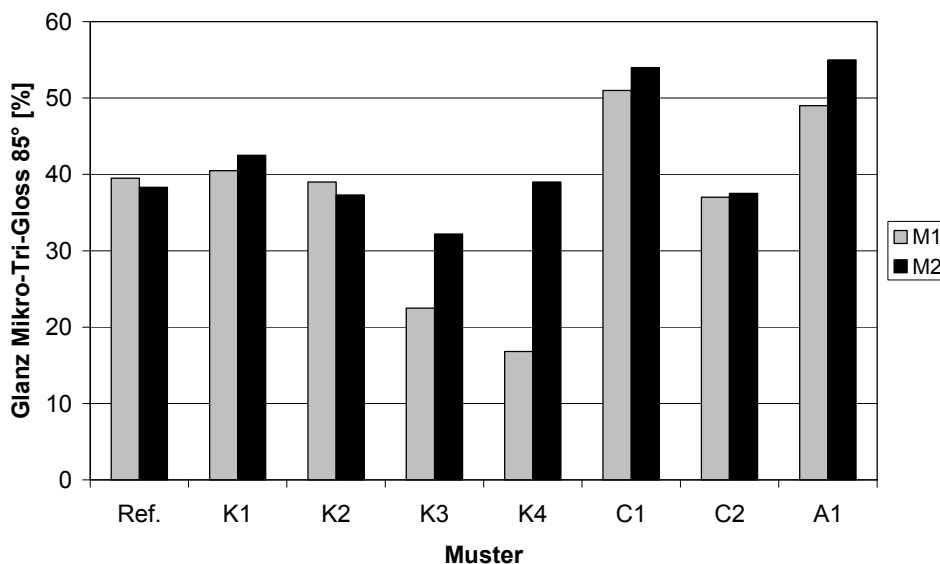


Abb. 13: Glanzwerte nach dem Mikro-Tri-Gloss-Verfahren bei 85° in MD-Richtung

CIE Weiße 420 (D65-10) und Opazität (D65-10)

Die Bestimmung der Weißgrade ergab, dass die zusätzliche Schutzschicht diesbezüglich zu keinen wesentlichen Änderungen führte. Die dünne Schutzschicht beeinflusste darüber hinaus die Lichtdurchlässigkeit der Papiere nicht signifikant, so dass sich auch die Opazitäten nicht wesentlich veränderten.

11 Optimierung der Labormuster

Vorbemerkungen Die im folgenden Text beschriebenen Arbeiten des Arbeitspakets 5 beinhalten im

Wesentlichen einen Optimierungszyklus der vorherigen Arbeiten. Basis für die Optimierung waren weitere Recherchen und eingehende Gespräche mit Herstellern, um Pigmentprodukte mit besseren Eigenschaften zu erhalten. Die Zusammensetzungen der auf dieser Basis erzeugten Beschichtungsmassen sind in Tab. 9 aufgelistet. Die Grundeigenschaften der Beschichtungsmassen finden sich in Tab. 10. Die Eigenschaften der verwendeten Pigmente wurden bereits in Kap. 8 beschrieben.

Die Untersuchungen wurden weitgehend analog den früheren Arbeiten durchgeführt.

Hergestellte Formulierungen

Tab. 9: Zusammensetzung der optimierten Streichfarbenformulierungen

Pigment Nr.	Pigmentmenge [pph]	Bindemittel 1 [pph]
K5	100	8
K6	100	8
K7	100	8
K8	100	8
K9	100	8
C3	100	8

Grundeigenschaften der Beschichtungsmassen

Tab. 10: Grundeigenschaften der Streichfarbenformulierungen

Pigment Nr.	pH-Wert	Viskosität BF100 [mPas]	Feststoffgehalt [%]
K5	8,9	280	41,7
K6	9,5	310	51,1
K7	9,2	450	42,3
K8	9,6	130	33,3
K9	10,5	495	22,0
C3	9,0	300	42,64

Markierungsempfindlichkeit der Muster mit Mattpapier M1

Analog den früheren Untersuchungen wurden die Markierungsempfindlichkeiten der Muster eingehend geprüft. Wiederum wurde die Anzahl der Scheuerhübe systematisch variiert. Die Ergebnisse für die Muster, die mit Hilfe des Mattpapiers M1 hergestellt wurden, sind in Abb. 14 und Abb. 15 dargestellt. Aus Abb. 14 können folgende Aussagen abgeleitet werden:

- Das Muster mit einer Beschichtung auf Basis von K6 verhält sich hinsichtlich der Markierungsresistenz deutlich schlechter als das Referenzmuster M1.
- Die Muster mit Schutzschichten auf Basis von K5 und K7 zeigen hingegen eine deutliche bessere Resistenz gegenüber Markierungen.

- Am besten schneidet das mit Hilfe von K7 erzeugte Muster ab.

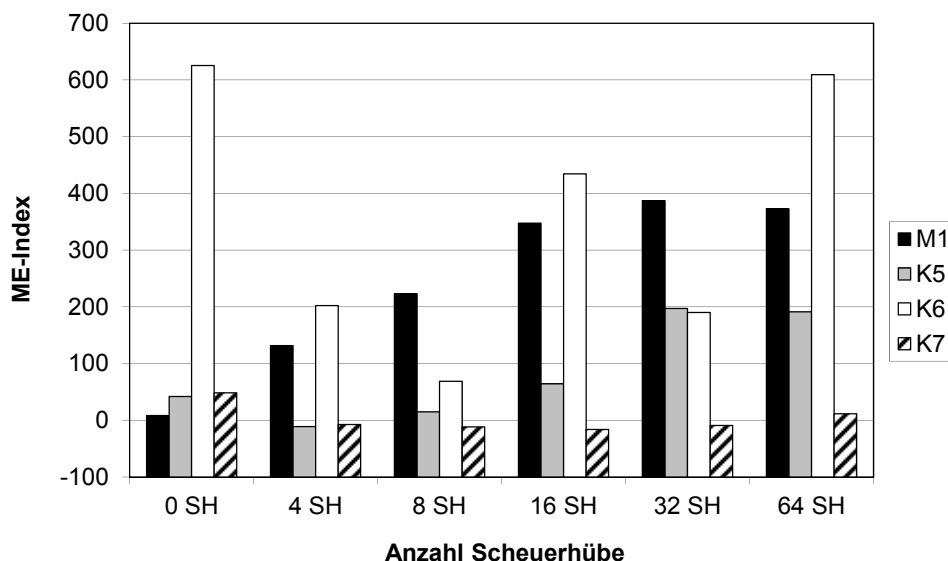


Abb. 14: Markierungsindizes von M1 mit nanoskaligen Beschichtungen auf Basis der Kieselsäuren K5 bis K7 in Abhängigkeit von der Anzahl der Scheuerhübe

Abb. 15 lässt folgende Schlussfolgerungen zu:

- Die Muster mit einer Schutzschicht auf Basis von K8 und K9 verhalten sich deutlich resistenter gegenüber Markierungen als M1.
- Mit Ausnahme von hohen Scheuerbelastungen (64 Scheuerhübe) zeigt die Beschichtung auf Basis von C3 eine deutliche Verbesserung der Markierungsresistenz.

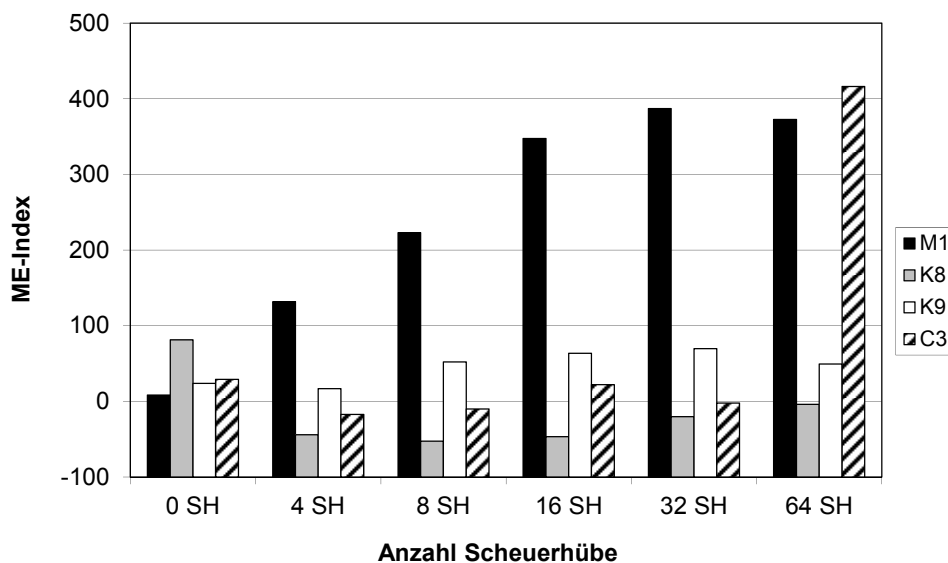


Abb. 15: Markierungsindizes von M1 mit nanoskaligen Beschichtungen auf Basis von K8, K9 und C3 in Abhängigkeit von der Anzahl der Scheuerhübe

Markierungs-empfindlichkeit der Muster mit Mattpapier M2

Die Untersuchungsergebnisse der entsprechenden Muster mit dem Mattpapier M2 sind in Abb. 16 und 17 dargestellt.

Aus Abb. 16 können folgende Aussagen abgeleitet werden:

- Das Muster auf Basis von K6 erweist sich hinsichtlich der Markierungsresistenz als z. T. schlechter als die Referenz (Mattpapier M2).
- Bei hohen Scheuerbelastungen trifft die vorherige Aussage auch auf das Muster mit K5 zu.
- Relativ gute Resultate werden mit der Beschichtung auf Basis von K7 erzielt.

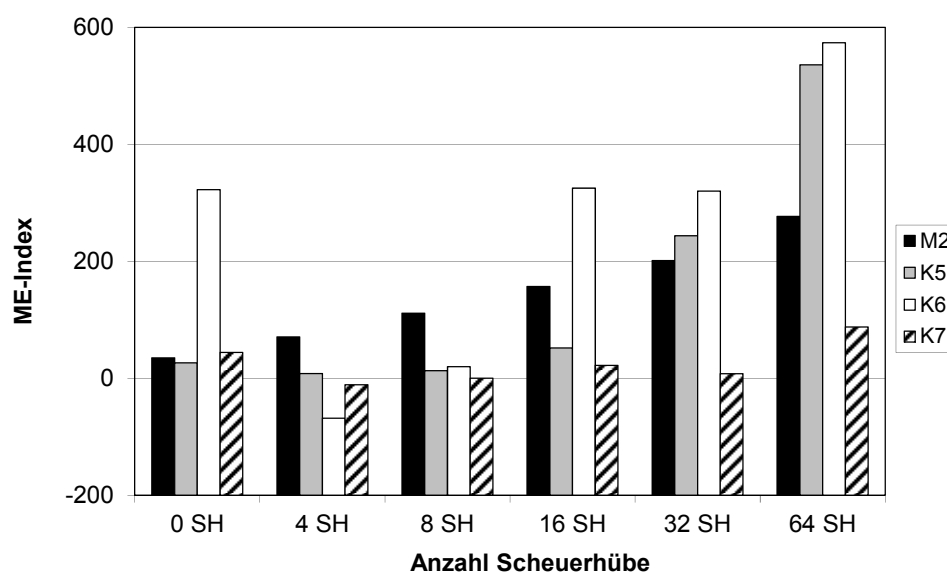


Abb. 16: Markierungsindizes von M2 mit nanoskaligen Beschichtungen auf Basis der Kieselsäuren K5 bis K7 in Abhängigkeit von der Anzahl der Scheuerhübe

Die Datensätze für das Muster K9 konnten aus messtechnischen Gründen leider nur unvollständig aufgenommen werden (siehe Abb. 17). Die Muster auf Basis von K8 und C3 zeigten hinsichtlich Markierungsbildung tendenziell bessere Eigenschaften als die Referenz M2.

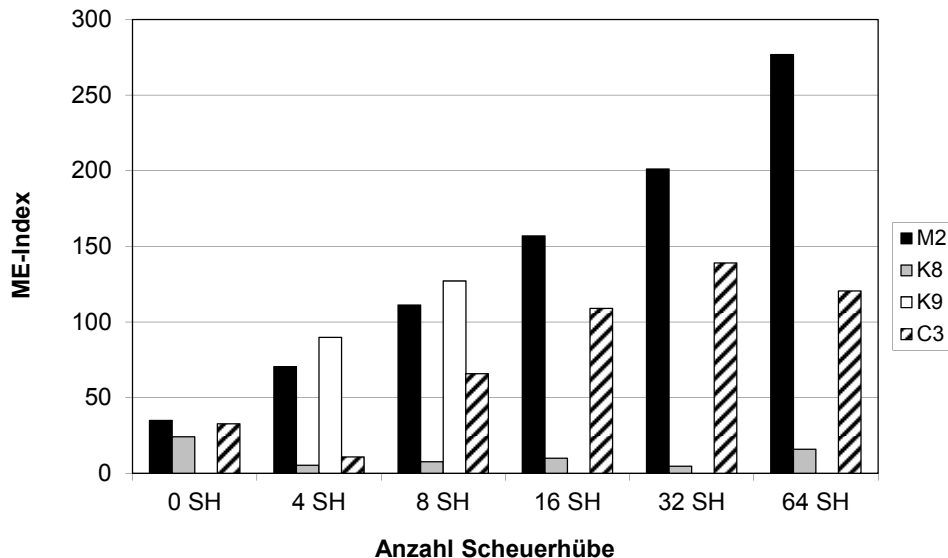


Abb. 17: Markierungsindizes von M2 mit nanoskaligen Beschichtungen auf Basis von K8, K9 und C3 in Abhängigkeit von der Anzahl der Scheuerhübe

Rautiefe (PPS)

Ähnlich wie bei den früheren Mustern (vgl. Kapitel 9 und 10) zeigen die nun hergestellten Muster tendenziell eine Zunahme der Rauigkeit (siehe Abb. 18). Muster die mit K5, K8 und C3 hergestellt wurden, sind davon stärker betroffen als die übrigen.

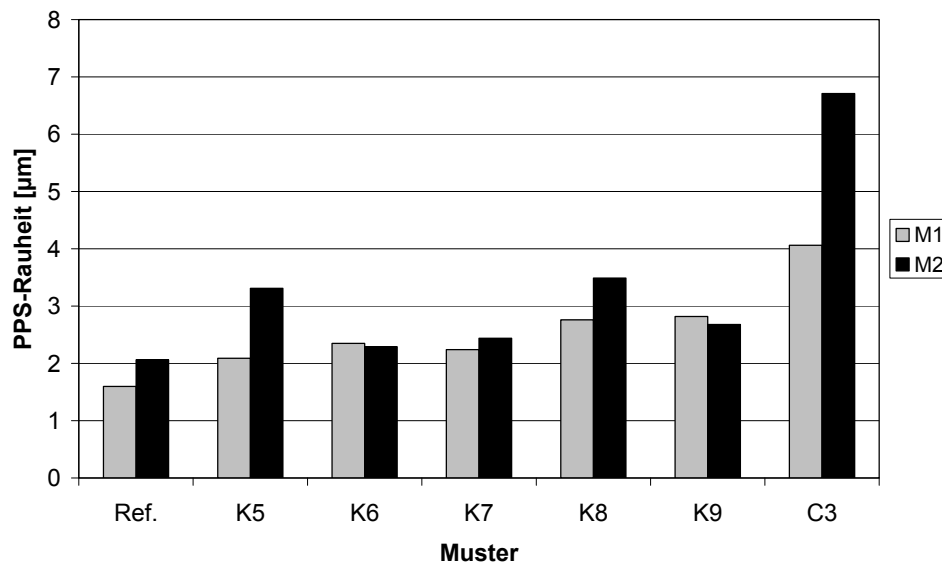


Abb. 18: Oberflächenrautiefe (PPS) der hergestellten Muster

Glanz nach Lehmann

Wie bereits erwähnt, sollte der matte Eindruck des Papiers nicht durch den Glanz der Schutzbeschichtung wesentlich erhöht werden. Um die Muster diesbezüglich zu prüfen, wurde der Glanz (analog Kapitel 10) mit zwei verschiedenen Prüfme-

thoden untersucht. Ergebnisse in CD- und MD-Richtung waren sehr ähnlich, so dass im Folgenden nur die Ergebnisse der MD-Richtung diskutiert werden.

Aus Abb. 19 geht hervor, dass sich bei den Mustern auf Basis von K8, K9 und C3 der Glanz nur unwesentlich verändert. Stärkeren Einfluss zeigen K5, K6 und K7. Insbesondere K6 wirkt relativ stark glanzerhöhend.

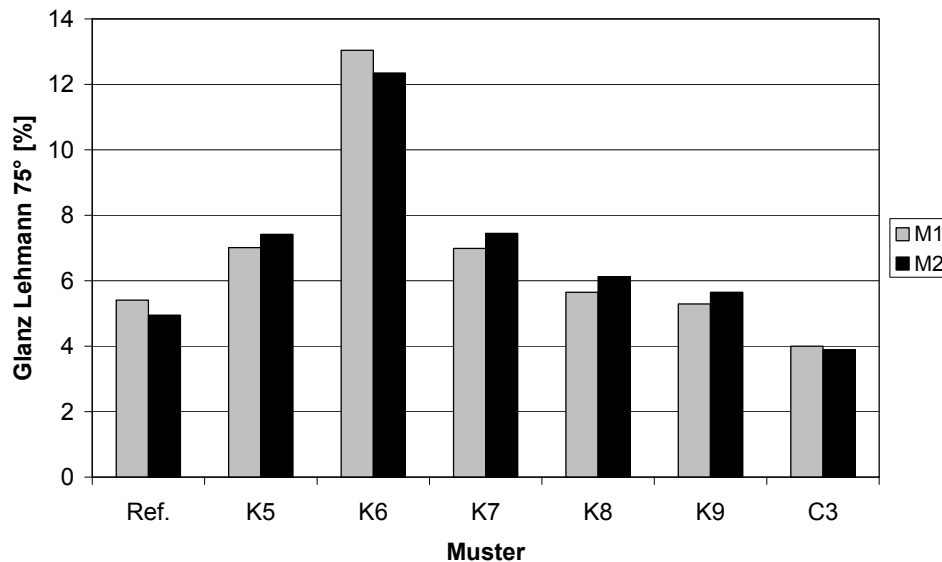


Abb. 19: Glanzwerte nach Lehmann bei 75° in MD-Richtung

Glanzwerte nach Mikro-Tri-Gloss

Ähnliche Aussagen hinsichtlich des Glanzes lassen sich aus Abb. 20 ableiten, die nach dem Mikro-Tri-Gloss-Verfahren ermittelt wurden. Die Glanzveränderungen von Mustern auf Basis von K8, K9 und C3 fallen moderat aus. Beschichtungen auf Basis von K5, K6 und K7 zeigen deutlich stärkere Glanzerhöhungen.

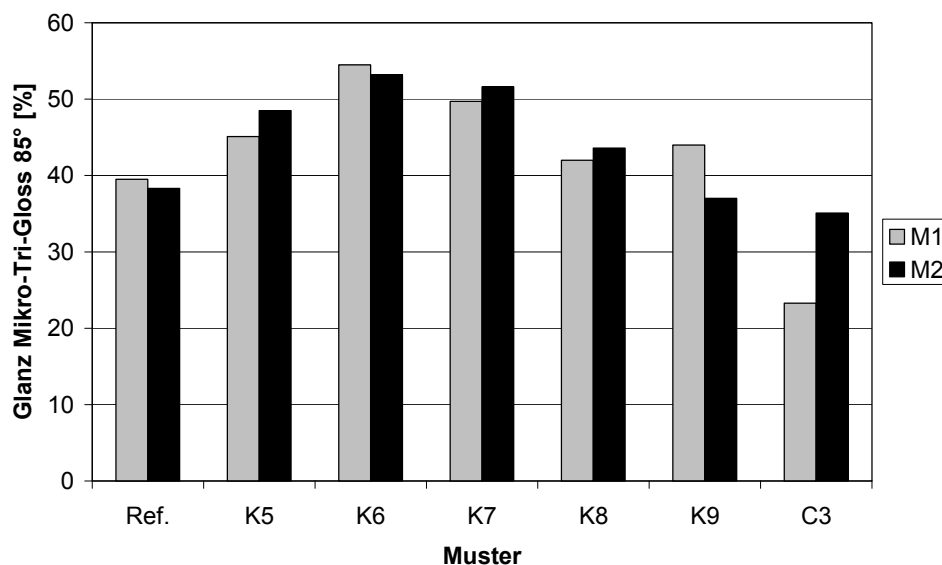


Abb. 20: Glanzwerte nach dem Mikro-Tri-Gloss-Verfahren bei 85° in MD-

Richtung

12 Kleintechnische Auftragsversuche

12.1 Herstellung der kleintechnischen Muster

**Beschichtungs-
anlage und
Papiermuster**

Für die Beschichtungsversuche wurde geeignete Rollenware in 300 mm Breite von den Herstellern der beiden Basispapiere zur Verfügung gestellt. Dabei handelte es sich nach Aussagen der Hersteller jeweils um die gleiche Papiersorte jedoch mit etwas anderen flächenbezogenen Massen als in den Laborversuchen. Die gleichen flächenbezogenen Massen waren zum gegebenen Zeitpunkt nicht verfügbar. Zur Unterscheidung von den beiden Basispapieren der Laborversuche werden die entsprechenden Papiere der kleintechnischen Versuche im folgenden Text mit M1' und M2' codiert. Die Eigenschaften sind in Tab. 11 aufgelistet.

Tab. 11: Eigenschaften der ausgewählten Mattpapiermuster

Eigenschaft	Mattpapiermuster M1' (UPM)	Mattpapiermuster M2' (Sappi)
Flächenbezogene Masse [g/m ²]	130	200
Dicke [µm]	107	176
Weißgrad (CIE 420 D65-10) [%]	91,4	91,4
Glanz Lehmann 75° [%]	5,7	6,0
Opazität [%]	94,6	98,5
Oberflächenrautiefe [µm]	1,69	1,65
Glätte nach Bekk [s]	165	119
Oberflächenspannung [mN/m]	34,4	47,1

**Durchgeführtes
Versuchspro-
gramm**

Mit Hilfe der kleintechnischen Anlage wurden vorteilhafte Rezepturen (vgl. Kapitel 11) auf Basis von K7, K8 und C3 auf die beiden Mattpapiere M1' und M2' mit dem Blade-Auftragswerk aufgetragen. Die Auftragsbedingungen wurden durch Vorversuche bestimmt. Das Auftragsgewicht wurde variiert. Wie bei den Laborversuchen wurden zunächst 3 g/m² aufgetragen. Aufgrund der technischen Möglichkeiten des Coaters konnte später das Auftragsgewicht auf den sehr niedrigen aber für die Praxis interessanten Wert von 1 g/m² reduziert werden. Einen Überblick über die hergestellten Muster gibt Tab. 12.

Tab. 12: Versuchsprogramm am DT-Coater

Rohpapier	Nanopartikel	Auftrag in g/m ²	Codierung
-----------	--------------	-----------------------------	-----------

M1'	-	-	M1'
M1'	K7	1	M1'_K7_1
		3	M1'_K7_3
M1'	K8	1	M1'_K8_1
		3	M1'_K8_3
M1'	C3	1	M1'_C3_1
		3	M1'_C3_3
M2'	-	-	M2'
M2'	K7	1	M2'_K7_1
		3	M2'_K7_3
M2'	K8	1	M2'_K8_1
		3	M2'_K8_3
M2'	C3	1	M2'_C3_1
		3	M2'_C3_3

**Zusammen-
setzung und
Eigenschaften
der
Beschichtungs-
massen**

Die Bestandteile der Streichfarbenformulierungen waren:

- 100 Teile Nanopartikel
- 8 Teile Bindemittel (Acronal S 504)
- 0 bis 0,5 Teile Cobinder (CMC Finnfix 30)
- Wasser zur Einstellung des Feststoffgehaltes

Der Cobinder CMC variierte in seinen Einsatzmengen, da ausgehend vom angestrebten Auftragsgewicht die Viskosität der Streichfarbenformulierung verändert wurde. Die Formulierungen hatten die in der nachfolgenden Tabelle aufgelisteten Eigenschaften.

Tab. 13: Eigenschaften der Streichfarbenformulierungen

Bezeichnung	Feststoffgehalt in %	pH-Wert	Teile CMC	scheinbare Viskosität in mPas
K7_1	42,1	9,4	0	34,9
K7_3			0,5	49,3
K8_1	31,8	10,2	0,25	26,3
K8_3			0,5	28,5
C3_1	30,5	9,2	0	63,0
C3_3	34,4		0	101,0

Beschichtungs- Die beschichteten Oberflächen der hergestellten Muster wurden visuell und mit

güte

einem Lichtmikroskop untersucht. Es konnten dabei keine Inhomogenitäten, Streifen oder Fehlstellen beobachtet werden. Insgesamt betrachtet wurde die Güte der Beschichtung gegenüber den Labormustern deutlich gesteigert.

12.2 Markierungsempfindlichkeit und Oberflächeneigenschaften

Markierungs-empfindlichkeit der kleintechnischen Muster

Zunächst wurden die Markierungsempfindlichkeiten der Muster bestimmt, wobei wiederum die Anzahl der Scheuerhübe systematisch variiert wurde. Abb. 21 zeigt die Markierungsempfindlichkeit von M1' nach der Beanspruchung. Aus der Abb. 21 können folgende Aussagen abgeleitet werden:

- Durch das Aufbringen der nanopartikulären Beschichtung konnte die Markierungsempfindlichkeit in den meisten Fällen deutlich reduziert werden.
- Z. T. erbringen Schutzschichten mit einem Auftragsgewicht von 3 g/m² gegenüber 1 g/m² nicht immer die erhoffte größere Markierungsresistenz.
- Beschichtungen auf Basis von K7 mit 1 g/m² erweisen sich hinsichtlich der Markierungsresistenz als deutlich schlechter als die Referenz (Mattpapier M1').

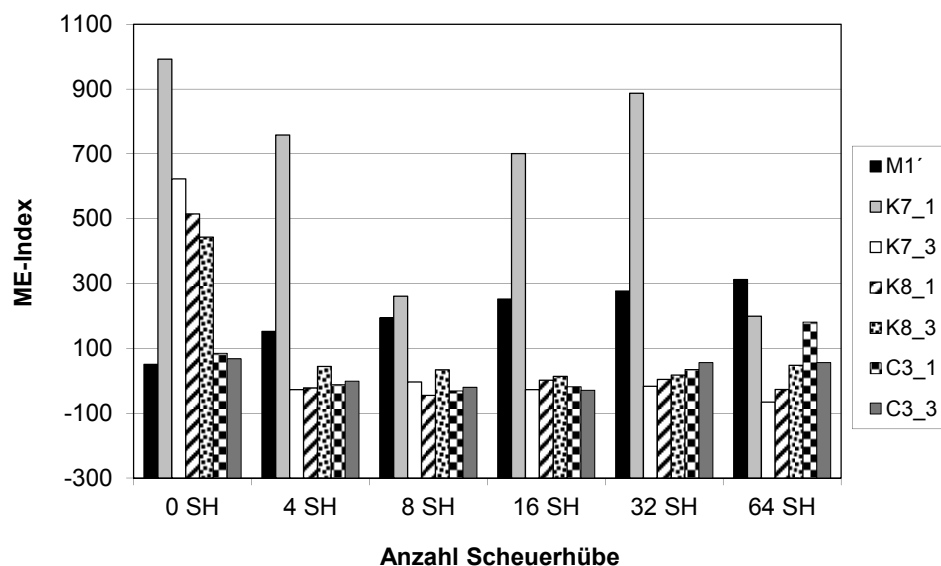


Abb. 21: Markierungs-Index von M1' der kleintechnisch hergestellten Papiermuster

Abb. 22 zeigt die Markierungsempfindlichkeit von M2' nach der Scheuerbeanspruchung. Aus dieser Abbildung wird ersichtlich:

- Wie bei M1' erbringen Schutzschichten mit einem Auftragsgewicht von 3 g/m² gegenüber 1 g/m² z. T. nicht immer die erhoffte größere Markie-

rungsresistenz

- Die beste Wirkung wurde mit Beschichtungen auf Basis von K7 auf M2' bei nur 1 g/m² Auftragsmenge erzielt
- Die Muster mit einer Schutzschicht auf Basis von C3 schneiden bei einem Auftragsgewicht von 3 g/m² und hoher Beanspruchung am schlechtesten ab

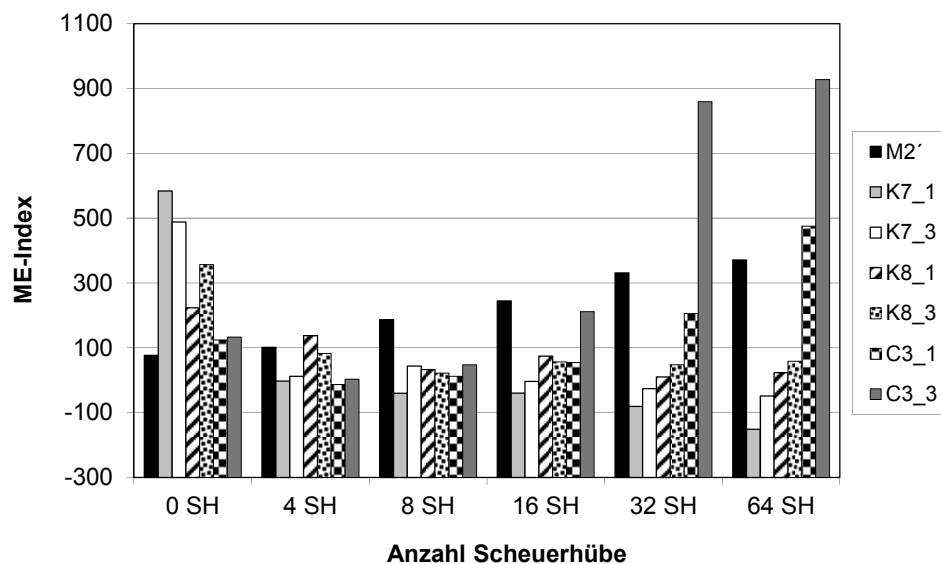


Abb. 22: Markierungs-Index von M2' der kleintechnisch hergestellten Papiermuster

Rauheit

Abb. 23 zeigt die Veränderungen der Rauheit nach dem Aufbringen der nanoskaligen Beschichtungen. Aus der Abbildung lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Die Rauheit zeigt durch die aufgetragenen Schutzschichten in den meisten Fällen nur eine vergleichsweise moderate Veränderung.
- Das verwendete Basispapier übt einen Einfluss auf die Veränderung aus.

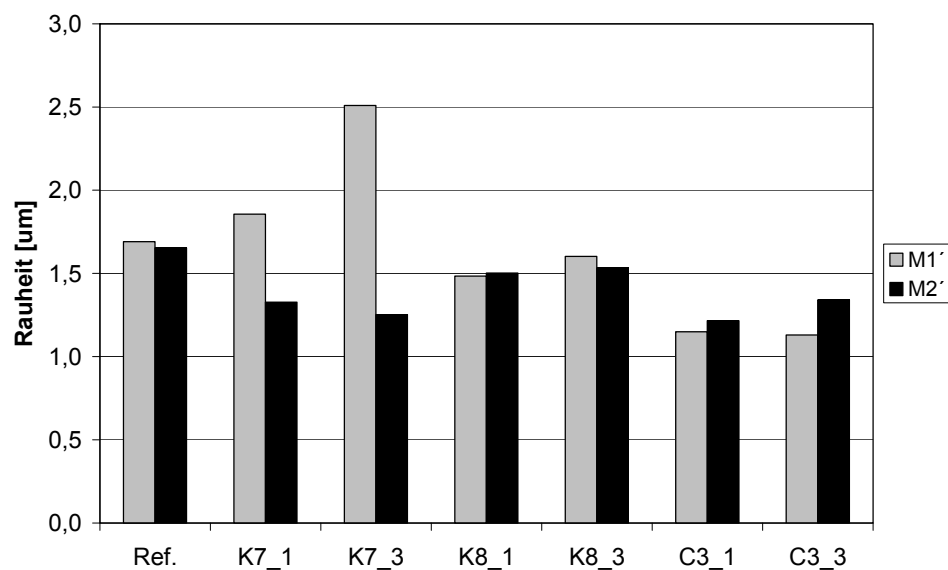


Abb. 23: Rauheit nach PPS der kleintechnisch hergestellten Papiermuster

12.3 Optische und drucktechnische Eigenschaften

Glanz

In Abb. 24 sind die Messergebnisse für den Glanz nach Lehmann bei einem Winkel von 75° für die gestrichenen Papiere grafisch dargestellt. Bei beiden matten Basispapieren beträgt der Glanz nach Lehmann ca. 6 %. Der Auftrag der nanopartikulären Schicht sorgt für einen Anstieg des Glanzes, wobei dieser beim Einsatz von Calciumcarbonat (C3) am geringsten ausfällt. Bei einigen Papiermustern wurde der Matteffekt beeinträchtigt. Dazu zählen insbesondere Kombinationen aus K7 mit M2' und K8 mit M1'.

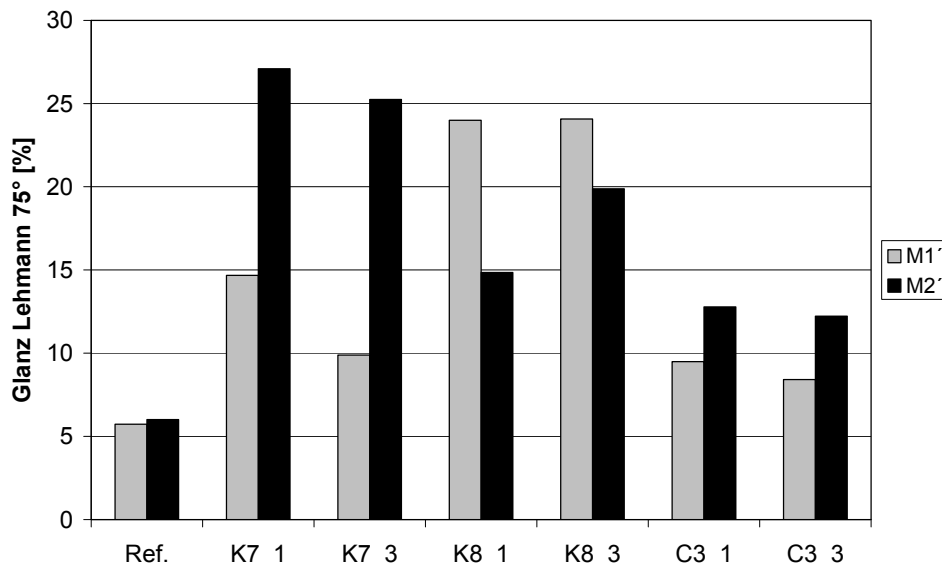


Abb. 24: Glanz nach Lehmann der kleintechnisch hergestellten Papiermuster

Weißgrad

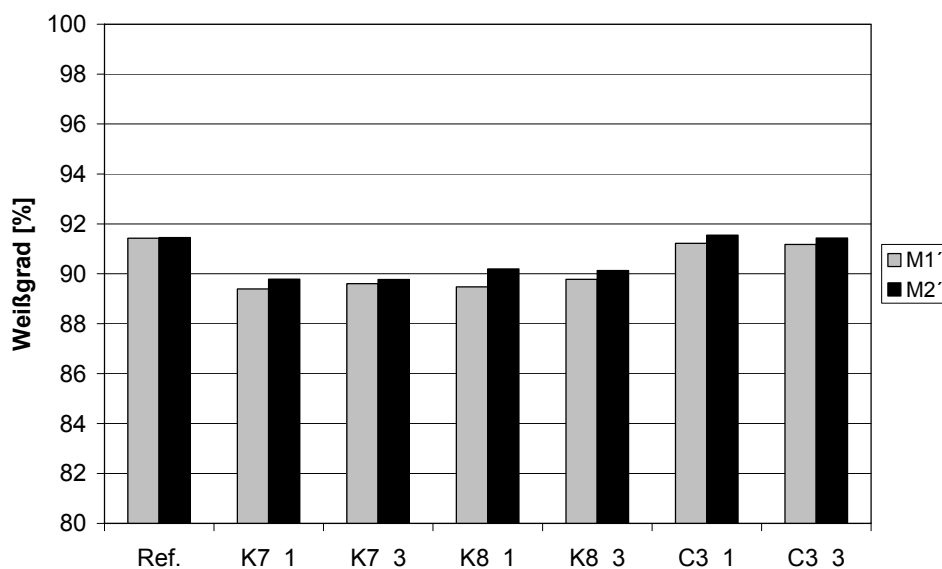


Abb. 25: Weißgrad der kleintechnisch hergestellten Papiermuster

Die beiden Rohpapiere haben einen Weißgrad von 91,4 %. Wie aus der Abb. 25 hervorgeht, haben die Streichfarbenformulierungen auf Basis von C3 keinen Einfluss auf den Weißgrad. Dagegen wird der Weißgrad durch den Einsatz der anderen Nanopartikel um bis zu zwei Prozent gesenkt. Insgesamt betrachtet ist der Einfluss auf den Weißgrad vergleichsweise gering.

Opazität

Die Opazität der beiden Mattpapiere differiert um 4 %, was durch die unterschiedlichen flächenbezogenen Masse von 130 bzw. 200 g/m² begründet ist. Die Streichfarbenformulierungen haben keinen signifikanten Einfluss auf die Opazität.

tät, da die Auftragsgewichte mit 1 bzw. 3 g/m² sehr gering sind.

Drucktechnische Bewertung

Die im kleintechnischen Maßstab hergestellten Versuchspapiere wurden im Labor nach folgenden, für den Offsetdruck maßgeblichen Beurteilungskriterien geprüft:

- Farbwegschlagtest,
- Bestimmung des Druckglanzes,
- Bestimmung der Rupffestigkeit,
- Mottling-Test.

Die Versuche wurden mit dem Probedruckgerät der Fa. Prüfbau durchgeführt.

Wegschlagverhalten der Muster auf Basis von M1'

Die Ergebnisse der Wegschlagtests sind in Abb. 26 und Abb. 27 grafisch dargestellt. Abb. 26 zeigt die Ergebnisse von Mattpapier M1'.

Folgende Schlussfolgerungen können daraus gezogen werden:

- Beschichtungen auf Basis von K8 bewirken nur sehr kleine Veränderungen, die sich in keiner Weise beeinträchtigend auf die Offsetbedruckbarkeit auswirken.
- Beschichtungen auf Basis von K7 und C3 bewirken eine Steigerung der Wegschlaggeschwindigkeit. Die Zunahme der Wegschlaggeschwindigkeit ist so groß, dass voraussichtlich nur mit sehr langsam wegschlagenden Farben noch eine ausreichende Druckqualität erzielt werden kann.
- Die Beschichtungen mit 3 g/m² Auftragsgewicht wirken geringfügig stärker beschleunigend als die entsprechenden Beschichtungen mit nur 1 g/m². Die Unterschiede sind sehr gering.

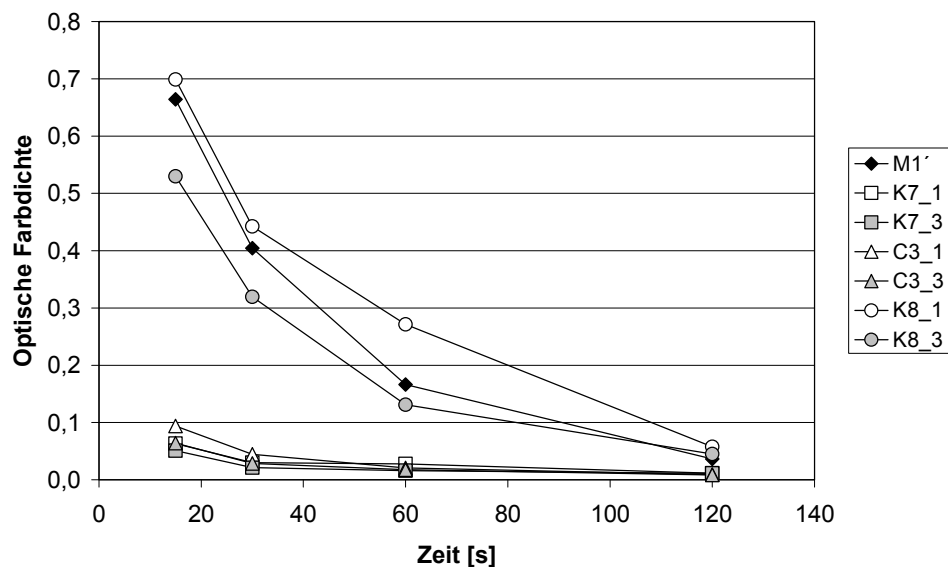


Abb. 26: Abnahme der optischen Farbdichte beim Wegschlagtest (Konterdruckmethode) gemessen an kleintechnischen Mustern auf Basis

von Mattpapier M1' und den nanoskaligen Pigmenten K7, K8 und C3.

Wegschlagverhalten der Muster auf Basis von M2'

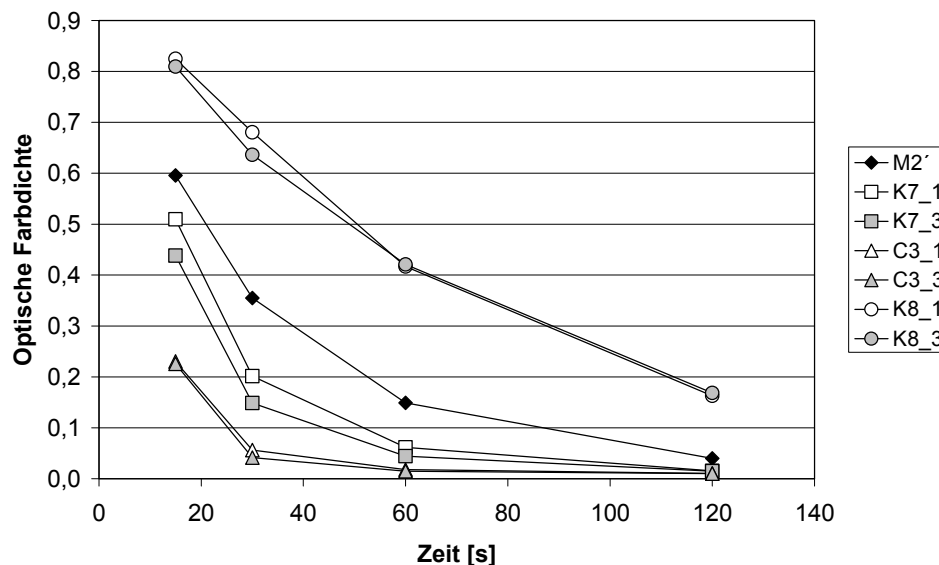


Abb. 27: Abnahme der optischen Farbdichte beim Wegschlagtest (Konterdruckmethode) gemessen an kleintechnischen Mustern auf Basis von Mattpapier M1' und den nanoskaligen Pigmenten K7, K8 und C3.

Abb. 27 zeigt die Ergebnisse von Mattpapier M2'. Folgende Punkte können aus der Grafik abgeleitet werden:

- Wiederum bewirken Beschichtungen auf Basis von K7 und C3 eine Steigerung der Wegschlaggeschwindigkeiten, die allerdings etwas geringer als bei Mattpapier M1' ausfallen.
- Beschichtungen auf Basis von K8 erhöhen signifikant die Wegschlaggeschwindigkeit der Druckfarbe.
- Wiederum ist der Unterschied zwischen 1 g/m² und 3 g/m² an Auftragsmenge sehr gering, zum Teil sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar.

Mottling M1' und M2'

Mit Hilfe des Prüfbau-Probendruckgeräts wurden Mottling-Tests durchgeführt und bildanalytisch nach der PTS-Methode ausgewertet [24]. Die Ergebnisse zeigt Abb. 28, die folgende Aussagen erlaubt:

- Nur bei wenigen Mustern ist der Druckungleichmäßigkeitsindex ähnlich gering wie bei den Basispapieren (M1', M2'). Dazu zählen die Muster auf Basis von C3 und M1'.
- Außerdem ist eine doch recht starke Abhängigkeit von den Basispapieren gegeben. Die Unterschiede können bei gleichen Beschichtungen sehr groß sein (vgl. dazu beispielsweise K7_1 und C3_3).
- Unabhängig vom Basispapieren liefern Beschichtungen mit K8 die besten Resultate.

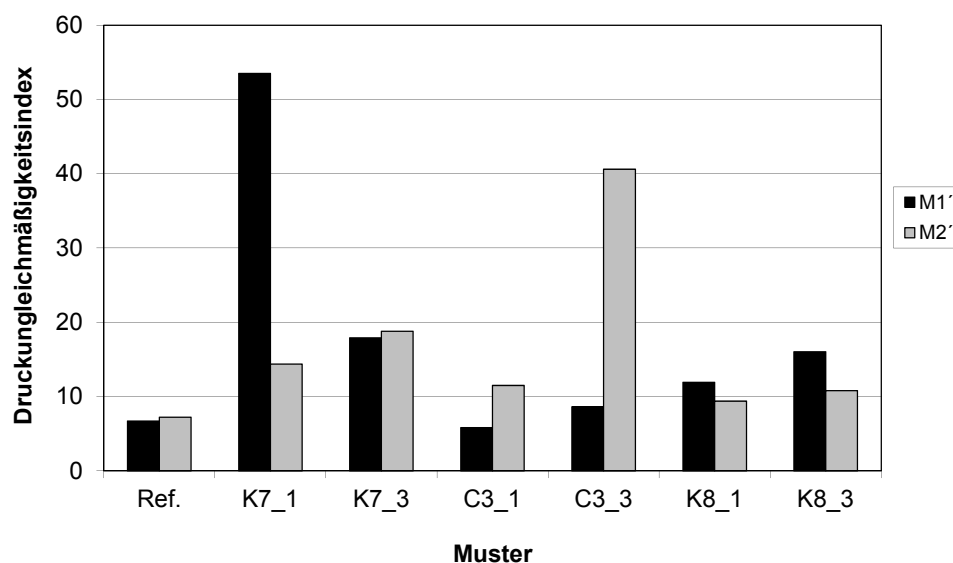


Abb. 28: Darstellung der Druckungleichmäßigkeiten der kleintechnisch hergestellten Papiermuster nach der PTS-Methode

Rupfen M1' und M2'

Ähnlich wie im Fall der Labormuster erwiesen sich die Beschichtungen auf Basis der Kieselsäuren K7 und K8 beim beschleunigten Rupftest als sehr rupffest. Bis zur maximalen Geschwindigkeit von 3 m/s konnte an den Mustern kein Rupfen festgestellt werden.

Anders verhielten sich wiederum die Muster auf Basis von C3. Hier trat bereits bei geringen Geschwindigkeiten (0,5 m/s und kleiner) ein deutliches Rupfen auf.

Druckglanz M1' und M2'

Den in Abhängigkeit von der nanopartikulären Beschichtung ermittelten Druckglanz gibt Abb. 29 wieder. Man erkennt zum Teil einen geringen Abfall des Druckglanzes, der im Wesentlichen mit den ermittelten Veränderungen in den Wegschlaggeschwindigkeiten einhergeht. Die Auswirkungen der zum Teil recht deutlichen Zunahme der Wegschlaggeschwindigkeiten auf den Druckglanz fallen insgesamt betrachtet eher gering aus.

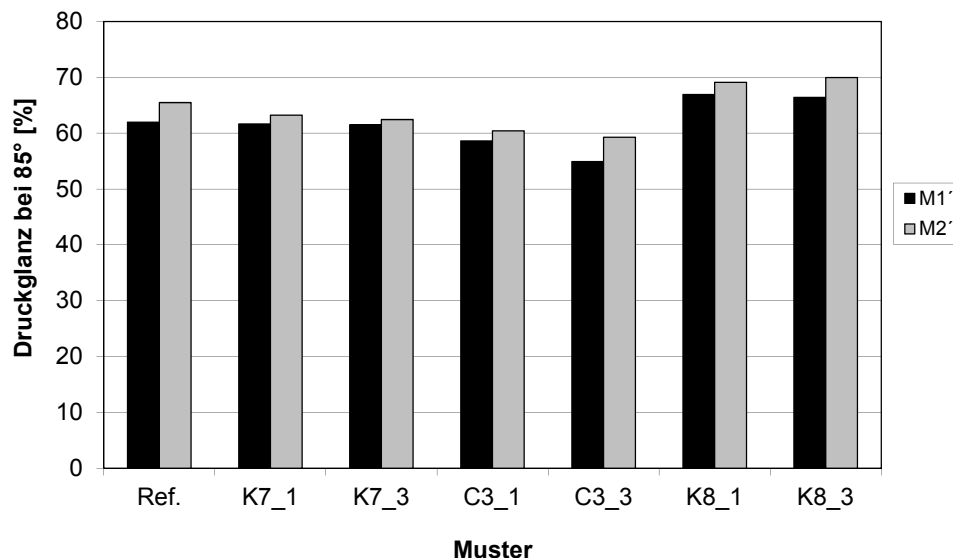


Abb. 29: Druckglanz in MD-Richtung der kleintechnisch hergestellten Papiermuster

13 Zusammenfassung und Anwendungsmöglichkeiten der Untersuchungsergebnisse

Weniger Markierungen durch nanopartikuläre Schutzschichten

Bei den Untersuchungen im Rahmen des Projekts konnte erstmals gezeigt werden, dass sich gefällte, nanoskalige Kieselsäuren und gefällte, nanoskalige Calciumcarbonaten für die Formulierung von Schutzschichten zur Erhöhung der Markierungsresistenz von matt gestrichenen Papieren eignen. Durch sorgfältiges Anpassen der Beschichtungsrezepturen und der Auftragsmengen an die vorliegende matt gestrichene Papieroberfläche können negative Begleiterscheinungen wie z. B. Glanzerhöhungen oder Verschlechterung der Offset-Bedruckbarkeit minimiert bzw. verhindert werden.

Empfindlichere Messverfahren

Durch den Modifizierung der bereits in früheren Projekten entwickelten Messapparatur wurde das Prüfverfahren zur Bewertung der Markierungsresistenz hinsichtlich seiner Empfindlichkeit und Aussagekraft deutlich verbessert. Nicht zuletzt trug dazu auch die Weiterentwicklung der Mess- und Auswertalgorithmen bei.

Basis für Innovationen

Die Ergebnisse des Projekts beinhalten innovative, bisher nicht beschriebene Beiträge zur Entwicklung neuer markierungsresistenter Mattpapiere. Gegenüber bisherigen Lösungen, wie beispielsweise Schutzlacken, ist damit ein Schutz der matt gestrichenen Papieroberfläche unter Erhalt der Bedruckbarkeit möglich. Andererseits wird damit ein Schutz bereits in einer sehr frühen Phase der Produktherstellung (z.B. in der Ausrüstung beim Schneiden von Bögen) möglich, der

zur Steigerung der Verarbeitungsgeschwindigkeit genutzt werden kann.

Basis für neue Produkte

Durch die sich damit ergebenden Vorteile wird die Grundlage für die zukünftige Realisierung industrieller Anwendungen geschaffen. Dazu zählen gestrichene Mattpapiersorten mit geringerer Markierungsempfindlichkeit. Diese hätten nicht nur Vorteile beim Endkunden durch eine strapazierfähigere Oberfläche, sondern würden auch zu einer höheren Produktivität bei der Herstellung des Endprodukts beitragen.

Nutzung durch kmU

Von dieser Entwicklung können Unternehmen insbesondere aus den Bereichen der Papierveredelung und –verarbeitung, unter denen sich ein sehr großer Anteil an kmU befindet, profitieren, weil durch höhere Produktivität ihre Wettbewerbsfähigkeit gesteigert wird. Zudem können kleine und mittelständische Gerätehersteller die Ergebnisse zur Entwicklung von Messgeräten nutzen.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten

Des Weiteren können die Ergebnisse zur Entwicklung neuartiger Lacksysteme beitragen, die gegenüber bisherigen Systemen den Vorteil haben, dass die Oberflächen weiter gut bedruckbar bleiben. Davon können vor allem Druckereien profitieren, die ebenfalls einen sehr hohen Anteil an kmU aufweisen.

Ausblick

Das Projekt führte aufgrund des vorwettbewerblichen Charakters zu grundsätzlichen Erkenntnissen bezüglich der Machbarkeit und der zu erwartenden Effekte. Für die Entwicklung kommerzieller Produkte müssen die Beschichtungen gezielt auf die konkret vorliegenden Randbedingungen (verfügbare Maschinen, vorliegende Mattpapieroberfläche) angepasst werden.

Ansprechpartner für weitere Informationen:

Dr. Markus Kleebauer
Tel. 089/12146-387
markus.kleebauer@ptspaper.de

Dipl.-Ing. Ina Greiffenberg
Tel. 0351/463-38028
ina.greiffenberg@tu-dresden.de

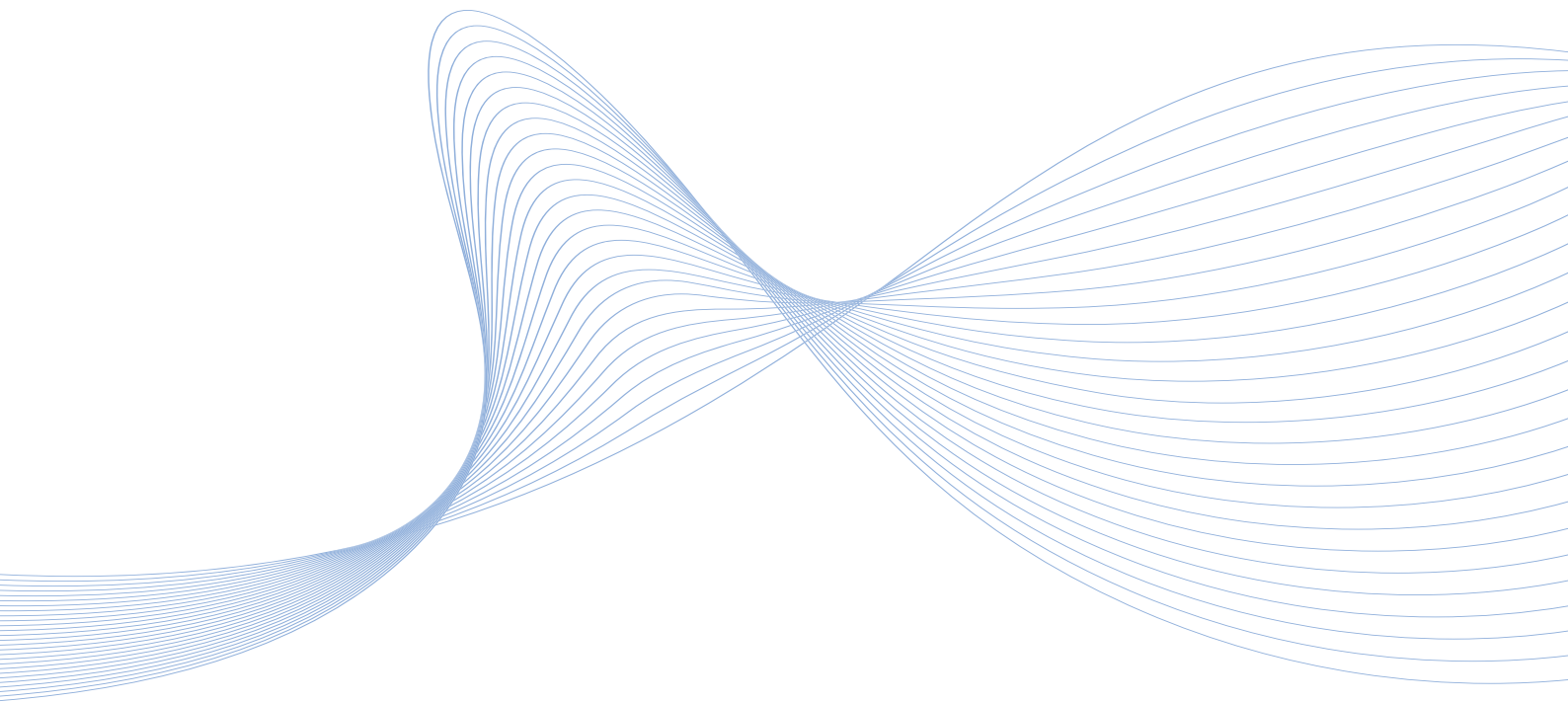
Papiertechnische Stiftung PTS
Papiertechnisches Institut PTI
Heißstraße 134
80797 München
Tel. (089) 1 21 46-0
Fax (089) 1 21 46-36
e-Mail: info@ptspaper.de
www.ptspaper.de

Technische Universität Dresden TUD
Lehrstuhl für Papiertechnik
Helmholtzstraße 10
01062 Dresden
Tel. (0351) 463-38033
Fax (0351) 463-38032
e-Mail: info@tu-dresden.de
www.tu-dresden.de

Literaturverzeichnis

- 1 A. Lind und D. Eckert
Zum Entstehen von Glanz-Markierungen auf matt-gestrichenen grafischen Papieren
Vortrag in: PTS-TUD-Workshop „Ausrüstung von Papier und Karton“, Dresden, 13./14.11.2006;
auf Anfrage verfügbar bei PTS, Heßstr. 134, 80797 München.
- 2 P. Veenstra
Methoden zur Begutachtung von Markierungen und Theorie zu deren Entstehung
Vortrag in: PTS-Workshop „Ausrüstung von Papier“, München, 04./05.12.2003; auf Anfrage
verfügbar bei PTS, Heßstr. 134, 80797 München.
- 3 A. Lind
Untersuchung der Mechanismen der Markierungsbildung bei gestrichenen Papieren/Kartons im
Querschneider und Ableitung von Vermeidungsstrategien
PTS-Forschungsbericht PTS-FB 21/07; auf Anfrage verfügbar bei PTS, Heßstr. 134, 80797
München.
- 4 D. Eckert, H. Großmann und R. Klein
Markierungen – Erzeugung, Messung und Bewertung
Vortrag in: PTS-TUD-Workshop „Ausrüstung von Papier und Karton“, 12./13.11.2007; auf
Anfrage verfügbar bei PTS, Heßstr. 134, 80797 München.
- 5 P. G. Drage, A. G. Hiorns, D. J. Parsons und L. Coggon
Factors governing print performance in offset printing of matt papers
Wochenblatt für Papierfabrikation, 9/1999, S. 593-598
- 6 P. Veenstra
Damaged areas in paper, during sheet finishing operations
In: COST-E32, Helsinki, 30.09. – 01.10.2004
- 7 W. Kogler
Streichpigmente unter dem Aspekt gegenwärtiger und zukünftiger Anforderungen
Vortragsmanuskript: Streichereifachtagung in Bopparol, Deutschland 17./18. Mai 2000 (verfügbar
über www.omya.de)
- 8 R. Klein
Einfluss der Füllstoffe auf die optischen Eigenschaften
In: Füllstofftechnik
H.-G. Völkel und A. Küchler (Hrsg.), PTS-Seminar PTS-SE 856 (1998); auf Anfrage verfügbar bei
PTS, Heßstr. 134, 80797 München.
- 9 R. W. Hagemeyer
Pigments for Paper
Tappi Press Atlanta, 1997
- 10 N. Gerteiser
Herstellung von Streichfarben für gestrichene Offsetpapiere und gestrichene Kartons
Vortrag: PTS-Seminar – Optimierung der Streichtechnik Teil 3 – Herstellung und Beurteilung von
Streichfarben, München, 2005; auf Anfrage verfügbar bei PTS, Heßstr. 134, 80797 München.
- 11 E. Lehtinen
Pigment coating and surface sizing of paper
Published by Fapet Oy, Helsinki (2000), ISBN 952-5216-11X (Book 11)
- 12 N. N.
Informationen der Fa. Nanoresins AG, Charlottenburger Str. 9, 21502 Geesthacht bezüglich
Modifizierung von EP-Harzen mit SiO₂ –Nanopartikeln
http://www.nanoresins.de/index.php?option=com_content&task=view&id=56&Itemid=59

- 13 N. N.
Informationen zur Wirkung und Einsatz von Nanopartikeln
Leibnitz-Institut für Neue Materialien
www.inm-gmbh.de
- 14 S. Sepeur
Nanotechnologie
Farbe und Lackedition, Vincentz Network GmbH & Co KG, 2008
- 15 A. Rössler
Nanotechnologie in der Farben und Lackindustrie
Zugänglich über: www.aktuelle-wochenschau.de/2007/woche17/w17.html
- 16 N. N.
Forum Zukunft „Nano-Neue Produkte eröffnen neue Märkte“ des Verbands der chemischen Industrie e. V.
Zusammenfassung der Vortrags- und Dialogveranstaltung am 12. Okt. 2007 in München
www.vci.de/showPDF/showPDF.asp?p=101&docnr=121616&type=xml
- 17 Zetasizer Nano Series User Manual
Malvern Instruments Ltd.
Enigma Business Park, Grovewood Road, Worcestershire WR14 !XZ, UK (2003/2004)
- 18 Zeta potential measurement using laser Doppler electrophoresis (LDE)
Herausgeber: Malvern Instruments Ltd., Version: 2011
<http://www.malvern.com>
- 19 N. N.
Prüfung von Papier, Pappe und Folien – Prüfung der Oberflächenspannung und Polarität aus Randwinkelmessungen (Methode der harmonischen Mittelung)
PTS-PP 103/85, Mai 1985, S. 1-3
- 20 K. Dittrich
Prüfung und Bedruckbarkeitsbeurteilung
Vortrag auf PTS-Fachseminar: „Grundlagen der Papiererzeugung – Teil 4 Streichtechnik“
München, 10.11.2006
- 21 Prüfbau Mehrzweck-Probedruckmaschine, System Dr. Dürner
Bedienungsanleitung MZ II
Peissenberg/München, Dezember 2004
- 22 N. N.
Bedienungsanleitung zum prüfbau Quartant Scheuerprüfgerät, Int. Pat., 2003. Dr.-Ing. H. Dürner GmbH.
Aich 23; 82380 Peißenberg.]
- 23 D. Eckert
Bewertung der Markierungsempfindlichkeit matt gestrichener graphischer Papiere und Möglichkeiten der Einflussnahme
Dissertation, TU Dresden, 2009
- 24 J. Hempel
Druckbewertung mittels Bildanalyse DOMAS
Heidenau 2008



www.ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung

Heßstraße 134 · 80797 München · Telefon +49 (0)89-12146-0 · Telefax +49 (0)89-12146-36

Pirnaer Straße 37 · 01809 Heidenau · Telefon +49 (0)3529-551-60 · Telefax +49 (0)3529-551-899