

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

PTS-FORSCHUNGSBERICHT IGF 16409

ENTWICKLUNG VON KONZEPTEN FÜR CO-BINDEMittel-SYSTEME ZUR
VERSTÄRKUNG DER SELBSTNIVELLIERENDEN EIGENSCHAFTEN VON
PAPIERSTREICHFARBEN

Titel

Entwicklung von Konzepten für Co-Bindemittel-Systeme zur Verstärkung der selbstnivellierenden Eigenschaften von Papierstreichfarben mit dem Ziel der Intensitätsreduzierung von auftragsbedingten Strichverletzungen

K. Dittrich, R. Gericke

Inhalt

1	Zusammenfassung	2
2	Einleitung	4
3	Selbstnivellierende und -heilende Systeme – ein Überblick	7
3.1	Dualsysteme mit Mikro- oder Nanopartikeln: Die Rolle des (Co-)Bindemittels in Streichfarben bezüglich Nivellierung	8
3.2	Streichfarben-Auftrag und dabei erzeugte Strichverletzungen	12
4	Methoden und Ergebnisse im Überblick	14
4.1	Rheologische Charakterisierungsverfahren	14
4.2	Streichen im Labormaßstab unter provozieren von Fehlern	16
4.3	Wirkmechanismus der Nivellierung	24
4.4	Mechanische Bearbeitung des gestrichenen Papiers	26
4.5	Technikumsversuche unter provozieren von Strichverletzung	29
5	Schlussfolgerung zur Selbstnivellierung von Streichfarben	35
6	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	36

1 Zusammenfassung

Zielstellung

Im Rahmen dieses Projektes sollten die Mechanismen der Strichegalisierung in pigmenthaltigen Papierstreichfarben untersucht werden, um Kenntnisse darüber zu erlangen, wie prozessbedingte Verletzungen der Strichoberfläche nach dem Auftragsaggregat kompensiert werden können.

Neben der Oberflächenbeschaffenheit des Streichroh-papiers und der Geometrie des Egalisier-elementes zeigen die rheologischen Eigenschaften der Streichfarbe den größten Einfluss auf die Gleichmäßigkeit der gestrichenen Oberfläche. Der Fokus der Arbeit lag daher auf der rheologischen Untersuchung und Optimierung von Streichfarben im Hinblick auf ihre Nivellierungsfähigkeit. Durch Einsatz geeigneter Co-Bindemittel-Systeme sollten die selbstnivellierenden Eigenschaften der Streichfarben gefördert werden,

Des Weiteren sollte untersucht werden, ob eine mechanische Bearbeitung der Papierbahn zur Unterstützung der Selbstnivellierung der Streichfarben geeignet ist.

Ergebnisse

Durch Modifizierung von Art und Menge verschiedener Co-Bindemittel wurden Veränderungen im Nivellierungsverhalten der Streichfarben untersucht. Die selbstnivellierenden Eigenschaften wurden weiteren messbaren Streichfarbenparametern gegenübergestellt. Besonderer Schwerpunkt lag hier auf der Analyse der rheologischen Kenngrößen.

Die Erkenntnisse aus dem Einsatz bekanntermaßen selbstnivellierender Bindemittel (z.B. Kasein und PVOH/Borat Systeme) wurden erfolgreich auf spezielle Strichstärken und Rheologieadditive übertragen.

Durch eine gezielte Verringerung des Speichermodul G' der Streichfarben konnten Strichoberflächen mit einer hohen Gleichmäßigkeit erhalten werden.

Eine Strichfehlerreduktion durch eine mechanische Bearbeitung der Papierbahn konnte im Labormaßstab nicht erreicht werden. Es sind vielmehr die rheologischen Eigenschaften der Streichfarben, die hier zu einer zusätzlichen Nivellierung und damit glatteren gestrichenen Papieroberfläche führen.

Eine hohe Maschinengeschwindigkeit und damit geringe Verweilzeit zwischen Streichfarbenapplikation und -immobilisierung während der Strichtrocknung limitiert jedoch die positiven Effekte der Selbstnivellierung. Für einen deutlich sichtbaren Effekt der Selbstnivellierung wird mindestens eine Sekunde benötigt.

Schlussfolgerung

Die Streichfarbennivellierung kann über die Formulierungsstrategie beeinflusst werden. Dies erfolgt im Wesentlichen über Rheologieadditive, die die viskoelastischen Eigenschaften der Streichfarben dahingehend verändern, dass sich das Speichermodul im linear viskoelastischen Bereich senkt. Dies bewirkt eine Verringerung von Strichfehlern im Sekundenbereich. Damit ist die reine Selbstnivellierung zu langsam um im industriellen Bereich nennenswerte Qualitätsvorteile erreichen zu können. Der positive Einfluss einer Verringerung von Speichermodul G' in Hinblick auf Qualität der gestrichenen Oberfläche bleibt indes unbenommen und wird insbesondere im Bereich der Rheologieadditive und Strichstärken weiter voranschreiten.

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

Der Nutzen der Forschungsergebnisse für deutsche klein und mittlere Unternehmen liegt in der weiteren Verbreitung von Rheologieadditiven und Co-Bindemittelsystemen für Streichfarben innerhalb der Papierindustrie. Zudem entsteht durch die Verringerung von auftragsbedingten Produktionsstörungen weniger Makulatur beim Druck in Rollen- oder Bogenformat.

Davon profitieren vor allem die stark kmU-geprägten Branchen der Zulieferindustrie und Offsetdrucktechnik. 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 angestrebte Weiterentwicklung im Stand der Technik erschließt sich für kmU aus der Zulieferindustrie ein neuer, höchst attraktiver Absatzmarkt innerhalb der Papierindustrie.

Danksagung

Das Forschungsvorhaben IGF 16409 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:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

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

2 Einleitung

Bedeutung gestrichener Papiere

Im Jahre 2007 wurden in Deutschland 23,2 Mio. Tonnen Papier produziert. Den größten Anteil bildeten graphische Papiere (46%) neben Verpackungspapieren (41%), Spezialpapieren (7%) und Hygienepapieren (6%). Dabei betrug der Anteil gestrichener Papiere bei den graphischen Papieren unverändert zum Vorjahr 2006 45% (4,8 Mio. t) [1]. Dieser Papiersortenbereich ist somit wirtschaftlich von bedeutendem Interesse sowohl für die Lieferanten von Streichfarben und deren Bestandteilen als auch für die Absatzmärkte der Drucker und Weiterverarbeiter.

Das Streichen zur Veredelung von Papier und Karton dient in erster Linie zur Verbesserung der Bedruckbarkeit, aber auch zur Beeinflussung der Haptik und Optik. Dabei sind die Abdeckung des Papiersubstrats, die Porosität der gebildeten Strichschicht sowie die resultierenden Eigenschaften Glätte und Glanz die wichtigsten Charakteristika [2].

Vorteile einer selbstnivellierenden Streichfarbe

Ein gleichmäßiger Strichauftrag ist wichtig für eine konstante Qualität des gestrichenen Papiers. Diese Gleichmäßigkeit kann durch die Oberflächenbeschaffenheit des Substrats, die Geometrie des Egalisiererelements sowie durch die rheologischen Eigenschaften der Streichfarbe beeinflusst werden. Eine bekannte Problematik beim Streichprozess ist das Auftreten von Rakelstreifen oder Kratzern die in erster Linie durch Partikel verursacht werden die sich am Egalisiererelement festsetzen können. Insbesondere Fehler oder Unregelmäßigkeiten in der Abdeckung der Papieroberfläche z.B. bei Egalisierung mit Streichmesser (Blade) könnten durch Streichfarben die sich unmittelbar nach dem Auftrag schnell wieder nivellieren (Selbstnivellierung) reduziert werden. In der folgenden Abbildung ist ein Beispiel eines gestrichenen Papiers mit dem typischen Fehlerbild "Rakelstreifen / -kratzer" auf der Oberfläche dargestellt.

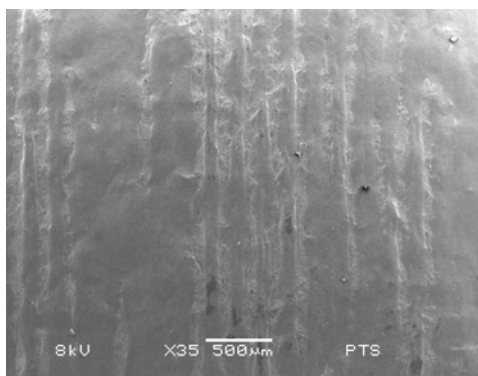





Abbildung 1: REM Aufnahme Rakelstreifen

Für eine gute Bedruckbarkeit des gestrichenen Papiers ist häufig eine hohe Glätte notwendig. Die Glätte des gestrichenen Papiers hängt zum einen grundsätzlich von den Verlaufseigenschaften der Streichfarben und zum anderen von der Oberflächenstruktur des zu beschichtenden Substrats ab. Ferner spielt das Auftragsaggregat eine entscheidende Rolle. Streichfarben, die in der Lage sind kleine Unebenheiten der Oberfläche auszugleichen, können bezüglich einer höheren Glätte von besonderem Interesse sein.

Auftragsaggregate und Strichschicht

In der Praxis wird die Morphologie der Strichschicht weniger über die Streichfarbeneigenschaften sondern in erster Linie über das Auftragssystem eingestellt. In der folgenden Übersicht sind die mit den verschiedenen Auftragsaggregaten erreichbaren Strichqualitäten sowie die entsprechenden Vor- und Nachteile dargestellt:

Tabelle 1: Schematischer Vergleich Auftragssysteme für Streichfarben

	Vorteile	Nachteile
Bladecoater: Nivellierender Strich 	<ul style="list-style-type: none"> • hohe Glätte • hoher Glanz 	<ul style="list-style-type: none"> • ungleichmäßige Strichverteilung → Mottlinggefahr • Abdeckung gering • Anfällig für Abrisse
Rakel / Filmpresse: Konturstrich 	<ul style="list-style-type: none"> • gute Abdeckung • gleichmäßige Strichverteilung • geringe Papierbelastung 	<ul style="list-style-type: none"> • geringe Glätte • geringer Glanz • Mistinggefahr • Orange Peel (Filmpresse)
Curtain Coater: Idealer Konturstrich 	<ul style="list-style-type: none"> • ideale Abdeckung • sehr gleichmäßige Strichverteilung • Mehrschichtauftrag • geringe Papierbelastung 	<ul style="list-style-type: none"> • geringe Glätte • geringer Glanz

Auftragsbedingte Strichverletzungen treten beim Blade- sowie beim Filmpressen-Streichen, jedoch nicht beim kontaktlosen Curtain Coating auf. Vor allem auch hinsichtlich Mottling und Abdeckung zeigt der ideale Konturstrich des Curtain Coating Vorteile. Die einzigen entscheidenden Nachteile beim Curtain Coating sind niedriger Glanz und niedrige Glätte sowie die schlechtere Bedruckbarkeit im Tiefdruckverfahren (missing dots). Für eine optimale Tiefdruckbedruckbarkeit ist ein Zweifach-Blade-Strichkonzept ein bewährtes und vorrangig benutztes Verfahren [3].

Es bleibt noch zu erwähnen, dass mit dem Gussstrich-Verfahren besonders hoher Glanz und Glätte durch die Verwendung eines Chrom-Glätzzylinders erzielt werden können. Hier spielen Proteine im Papierstrich wie z. B. Kasein eine Rolle, wobei hier dem Protein neben der Immobilisierungs-Optimierung vor allem eine Rolle bezüglich des Anhaftens und Ablösens am Chromzylinder zukommt. Die spezielle Anwendung des Gussstreichens lässt sich jedoch aufgrund des zusätzlich benötigten verchromten Trockenzylinders schlecht mit herkömmlichen Streichverfahren vergleichen.

Forschungsziel

Im Rahmen dieses Projektes sollten die Wirkmechanismen der Strichegalisierung in pigmenthaltigen Papierstreichfarben untersucht werden, um Kenntnisse darüber zu erlangen, wie prozessbedingte Verletzungen der Strichoberfläche nach dem Auftragsaggregat kompensiert werden können.

Der Fokus der Arbeit lag auf der rheologischen Untersuchung und Optimierung von Streichfarben im Hinblick auf ihre Nivellierungsfähigkeit. Bekannte Co-Bindemittel-Systeme mit selbstheilenden Eigenschaften sollten bezüglich ihrer Wirksamkeit untersucht werden und die Erkenntnisse auf weitere Co-Bindemittel übertragen werden. Durch Optimierung des Bindemittelsystems sollte die Selbstnivellierung der Streichfarben gefördert werden,

Des Weiteren sollte untersucht werden, ob eine mechanische Bearbeitung der Papierbahn zur Unterstützung der Selbstnivellierung der Streichfarben geeignet ist.

3 Selbstnivellierende und -heilende Systeme – ein Überblick

Selbst-nivellierung – Selbstheilung

Bezüglich des Konzepts der Nivellierung von polymeren viskosen Systemen ist eine Vielzahl von Beispielen bekannt. In Zusammenhang mit der Nivellierung steht auch die Fähigkeit eines Systems bei Verletzung einen "selbstheilenden Effekt" zu zeigen. Dieser dauert zwar bedeutend länger als die in diesem Antrag diskutierte Selbstnivellierung, welche im Prinzip instantan erfolgen soll. Es gibt jedoch Wirkmechanismen, die sowohl bei der Heilung als auch bei der Nivellierung eine Rolle spielen. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über den diesbezüglichen Stand der Technik gegeben.

Kasein

Kasein wurde früher in großen Mengen als Bindemittel für verschiedenste Farbsysteme eingesetzt – heutzutage besteht jedoch nur noch Bedarf für Spezialanwendungen. Die besonderen Eigenschaften des Kaseins bezüglich der Selbstnivellierung werden in Kapitel 2 diskutiert. Es eignet sich jedoch nicht nur als Bindemittel sondern auch als elektrosterisches Dispergiermittel. Von dieser Eigenschaft wird vor allem in der Bauchemie im Bereich der zementären Selbstverlaufmassen Gebrauch gemacht. Dort ergibt der Einsatz von Kasein eine über die Zeit des Abbindens anhaltende sehr gute Selbstheilungs-Wirkung, die in diesem Ausmaß selbst von hochwirksamen synthetischen elektrosterischen Fließmitteln noch nicht nachgeahmt werden konnte [4].

Polyvinylalkohol / Borat

Polyvinylalkohol bildet mit Borsäure oder im basischen Milieu mit Borat quervernetzte Gele, welche selbstheilende Eigenschaften besitzen. Die Viskoelastizität solcher und ähnlicher polymerer Diol-Systeme ist abhängig von pH, Temperatur der Borat-Konzentration [5,6].

Selbstheilender Autolack

Ein anderes Prinzip der Selbstheilung welches bereits praktische Anwendung findet beruht auf dem Prinzip des elastischen Zurückfließens eines Lackes bei Verletzung. Hier wäre als Beispiel das "2K-PUR-Clear Coat"-System von Bayer MaterialScience zu nennen. Es handelt sich dabei um einen Autolack bestehend aus einer Polyurethanmischung mit einer definierten Glasübergangstemperatur von 50-60 °C. Der zerkratzte Lack kann durch Wärme bei Einwirkung von Sonnenstrahlung wieder in die ursprüngliche unzerkratzte Form zurückfließen. Voraussetzung ist, dass kein oder nur sehr wenig Lack beim Zerkratzen entfernt wurde [7].

Künstliche Wundheilung

Schließlich gibt es das klassische Beispiel der Wundheilung. Elastisches Körpergewebe verheilt durch Neubildung und Verkleben von Kollagenfasern wobei die Bildung einer Vielzahl von Wasserstoffbrückenbindungen die treibende Kraft darstellt. Eine synthetische Parallele hierzu wurde kürzlich von Cordier et al. vorgestellt [8]. Durch Lösen von Polymerketten, die unterschiedliche Amido-Harnstoff-Funktionen mit hydrophoben Abstandshaltern (Spacern) enthalten, in Benzylalkohol und unter Zugabe des Weichmachers Dodekan findet eine supra-molekulare Assemblierung der Polymerketten statt. Man erhält so einen supra-molekularen Gummi, der geformt oder gegossen werden kann und der sich bei Verletzung selbst heilt.

Insbesondere der Wirkmechanismus des letztgenannten Beispiels könnte auch im Fall des supramolekularen Protein-Verbunds Kasein eine Rolle bei Selbstnivellierungseffekten von Papierstrichen zeigen. Diesbezüglich sind uns aus der Literatur keine bisher durchgeführten Untersuchungen bekannt.

3.1 Dualsysteme mit Mikro- oder Nanopartikeln: Die Rolle des (Co-)Bindemittels in Streichfarben bezüglich Nivellierung

Aufgaben von (Co-)Bindemitteln in Streichfarben

Bezüglich der Nivellierungs-Eigenschaften von Streichfarben spielen (Co-) Bindemittel eine entscheidende Rolle. Grundsätzlich sind letztere neben den anorganischen Pigmenten und Zusätzen für spezielle Zwecke (Entschäumer, optische Aufheller, Nassfestmittel etc.) in mehrfacher Hinsicht wichtige Bestandteile einer Streichfarbe. Sie übernehmen unterschiedliche Aufgaben für die Verarbeitbarkeit der Streichfarben (Laufverhalten, Wasserretention und Viskosität) und für die Qualität des gestrichenen Papiers (Bindekraft, Farbabsorption der Druckfarbe und Akzeptor für optischen Aufheller). Die Hauptaufgabe von synthetischem, latex-basiertem Basisbindemittel ist die Entwicklung der Bindekraft, um die Pigmente untereinander und den Strich mit dem Streichroh papier bzw. -karton zu verankern. Diese Verankerung muss bei Papieren für den Offsetdruck besonders ausgeprägt sein - andernfalls kann das so genannte Rupfen beim Bedrucken auftreten. Dies äußert sich in einem Herausreißen von einzelnen Pigmentteilchen bis zum Ablösen gesamter Strichschichten aufgrund der Zügigkeit der Offsetdruckfarben. Die folgende Grafik verdeutlicht die "Aufgabenverteilung" zwischen Bindemittel und Co-Bindemittel (Latex-basiert).

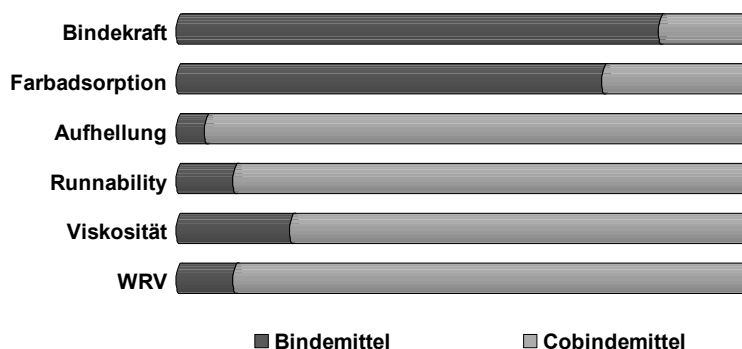


Abbildung 2: Aufgabenverteilung zwischen Binde- und Cobindemittel in Streichfarben

Betrachtet man die Aufgaben der Co-Bindemittel im Detail, so leisten diese auch einen Beitrag zur Bindekraft, haben jedoch vor allem die Aufgabe die Viskosität und das Wasserrückhaltevermögen (WRV) einzustellen. Diese Eigenschaften wirken sich direkt auf das Laufverhalten (Runnability) an der Streichanlage aus.

In letzter Zeit werden verstärkt Stärken als Co-Bindemittel eingesetzt. Durch die immer vielfältigere chemische Modifizierung von nativen Stärken (Hydroxypropylierung etc.) existiert mittlerweile eine breite Auswahl die verschiedenste Eigenschafts- und Einsatzbereiche abdeckt.

Wichtige Parameter für die Nivellierung / Egalisierung

Die Nivellierung von Streichfarben hängt von verschiedenen Faktoren ab, vor allem aber von der Streichfarben-Rheologie und der Immobilisierungsgeschwindigkeit [9]. Letztere steht in enger Relation zum Wasserretentions-Vermögen der Streichfarbe und der Saugfähigkeit des Substrats. Wird der Streichfarbe das Wasser schnell entzogen, was im Zuge einer schnellen Immobilisierung auch erwünscht ist, muss für das Erhalten einer glatten Oberfläche die Geschwindigkeit der Nivellierung ausreichend hoch sein.

Die Streichfarben-Rheologie, die gewissen Kriterien genügen muss (vor allem bezüglich Laufverhalten auf der Streichmaschine), ist unter anderem stark abhängig vom Wassergehalt der Streichfarbe aber auch von den Wechselwirkungen zwischen den kolloidalen Streichfarben-Bestandteilen und der Dispergier-Fähigkeit dieser Kolloide.

Toivakka et al. verwendeten in einer Untersuchung zur Nivellierung von Oberflächenverletzungen an dünnen Filmen ein durch Einkerbungen modifiziertes Blade um systematisch Oberflächendefekte zu erzeugen. Sie beobachteten, dass eine Streichfarbe mit Assoziativ-Verdicker im Vergleich zu einer mit Carboxy-Methyl-Cellulose (CMC) weniger gut nivelliert [10]. Dies wird erklärt durch die höhere Elastizität, die der Assoziativ-Verdicker der Streichfarbe verleiht. Insgesamt kommen sie zu dem Schluss, dass die Nivellierung von Strichverletzungen einen komplexen Prozess darstellt, bei dem Viskosität, Elastizität und Immobilisierung der Streichfarbe wichtige Rollen spielen. Die Viskosität und Elastizität werden letzten Endes durch assoziative Wechselwirkungen der Streichfarbenbestandteile auf molekularer Ebene bestimmt. Hier spielen vor allem elektrostatische

Wechselwirkungen aber auch schwächere Wechselwirkungen wie Van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen eine Rolle. Sind die schwächeren Wechselwirkungen zahlreich vorhanden, können diese in Summe einen entscheidenden Beitrag zur Rheologie liefern. Durch sterisch (räumlich) anspruchsvolle ungeladene Moleküle können solche Wechselwirkungen zum Teil unterdrückt und somit beeinflusst werden (sterischer Effekt).

Toivakka und Bousfield untersuchten die durch Oberflächenspannung getriebene Nivellierung mittels eines auf Fluidodynamik und Dynamik von Teilchenbewegung basierten mathematischen Modells. Sie kommen zu dem Schluss, dass hohe Partikel-Konzentrationen sowie Ausflockung der Suspension den Fluss der zur Nivellierung führt verringern. Ferner stellen sie fest, dass repulsive Kräfte zwischen den Teilchen zu schichtartigen Strukturen führen und die Nivellierung begünstigen, während attraktive interpartikuläre Kräfte zu einer Ausflockung führen und somit die Nivellierung negativ beeinflussen [11].

Einfluss von (Co-) Bindemitteln auf Nivellierung I:

historische Entwicklung

Allgemein wurde bereits in der Vergangenheit beobachtet, dass über die Art des Bindemittels aber vor allem die Art des Co-Bindemittels oder Verdickers die Nivellierung in einer Streichfarbe beeinflusst werden kann. Ferner spielen auch Netzmittel bei der Nivellierung eine Rolle [12]. Bei nahezu allen modernen Bindemittel-Systemen besteht das Bindemittel aus einer synthetischen Polymer-Dispersion (Latex). Bis etwa zum Jahr 1950 kamen jedoch fast ausschließlich natürliche, polymere Bindemittel (Kasein, Gelatine etc.) zum Einsatz [13].

Die Verdrängung der natürlichen Bindemittel beginnend ab Mitte der 50er Jahre hatte zwei entscheidende Gründe. Zum einen ist die Wirtschaftlichkeit zu nennen, da die synthetischen Bindemittel in der Herstellung günstiger wurden als die Gewinnung und Aufbereitung natürlicher Bindemittel (z.B. hat sich gerade in den letzten Jahren der Marktpreis von Kasein ungefähr verdoppelt). Zum anderen lassen sich Polymerdispersionen mit einer definierten Qualität herstellen, was letztendlich auch zu definierter, gleichbleibender Qualität der Streichfarbe und somit des fertigen Endprodukts, gestrichenes und bedrucktes Papier, führt. Diese Reproduzierbarkeit mit gleichbleibender Qualität ist insbesondere bei dem natürlichen Milchprotein Kasein problematisch, da die Zusammensetzung seines komplexen Protein-Systems immer mehr oder weniger leichte Variationen zeigt. Beim Gussstreichverfahren wird beispielsweise Kasein mit hoher gleichbleibender Qualität benötigt. Bei anderen Streichkonzepten spielt diese Qualitätsempfindlichkeit lediglich eine untergeordnete Rolle.

Besondere Eigenschaften von Kasein-Bindemitteln

Trotzdem war gerade Kasein in der Vergangenheit als Haupt-Bindemittel schon immer für seine besonderen Eigenschaften bekannt und beliebt. Eine zusätzliche Eigenschaft des Kaseins im Vergleich zum synthetischen Latex ist, dass Kasein aufgrund negativ geladener chemischer Reste (Carboxylat, Phosphat) und der damit verbundenen Verankerung an Pigment-Oberflächen auch als Dispergiermittel wirkt. Die an der Oberfläche adsorbierten Proteine fixieren eine Wasserhülle um die Pigmentpartikel und stabilisieren somit die disperse Phase. Auch nicht an Partikel gebundenes Kasein-Bindemittel fixiert in der flüssigen Phase weiteres Wasser, so dass Kasein-basierte Streichfarben bei Kontakt mit dem Trägerpapier in der kapillaren Entwässerung gehemmt werden. Somit wird in der papiernahen Schicht der Streichmasse eine Mobilität erhalten und eine Egalisierung ermög-

licht [14].

Weiterhin wird in der Literatur berichtet, dass "Kaseinketten" ein offenes Netzwerk bilden können (Assoziat) welche durch mechanische oder thermische Beanspruchung getrennt werden können. Dadurch ergeben sich die pseudoplastischen und thixotropen Eigenschaften, die Kaseinatgebundene Streichmassen lange so beliebt gemacht haben, weil sie zu glatten Strichen führen [14].

Der Grund für das besondere Verhalten von Kasein ist mit ziemlicher Sicherheit auch auf dessen komplexe supramolekulare Struktur zurück zu führen.

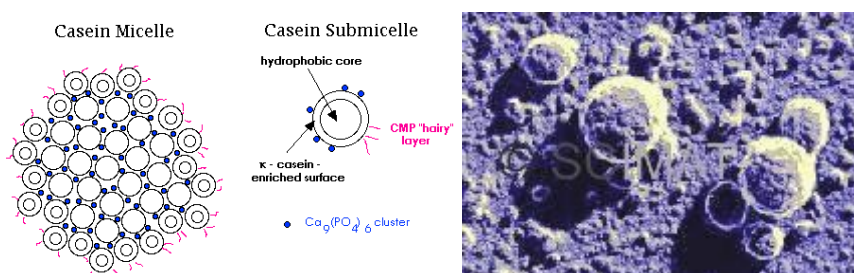


Abbildung 3: Aufbau Kasein Mizelle

In der linken Abbildung ist eine Modellvorstellung des Aufbaus der Kasein-Mizelle dargestellt. Solche Mizellen erreichen eine maximale Größe von ca. 150 nm. Obwohl der genaue Aufbau solcher Mizellen nicht bekannt ist, werden folgende Fakten inzwischen als erwiesen angesehen. Eine Kasein-Mizelle besteht aus Submizellen, die aus hydrophoben und hydrophilen Bereichen aufgebaut sind. Diese unterschiedliche Hydrophilie oder Hydrophobie spiegelt sich auch im molekularen Aufbau der Protein-Moleküle wieder. Die Submizellen werden wiederum durch Calciumphosphat-Cluster zusammengehalten und bilden so die ganze Mizelle (Submizellen-Verbund). Rechts ist eine Rasterelektronische Aufnahme von weitestgehend getrockneten Kasein-Mizellen abgebildet.

Solche Submizellen haben eine hohe Stabilität und sind in der Lage, sich bei äußerer strukturverletzender Einwirkung aufgrund ihres supramolekularen Aufbaus wieder zu einer intakten Submizelle zurückzubilden (Stichwort self-assembly) [15].

Einfluss von (Co-)Bindemitteln auf Nivellierung II: Aktuelle Situation

Oben genannte Vorteile von Kasein(at)-Streichfarben sind durch die heute gängigen Bindemittel-Systeme zumindest teilweise verloren gegangen [16]. Eine durchaus aufgrund der Einsparung von Trocknungsenergie gewünschte schnelle Entwässerung (Immobilisierung) der Streichfarbe durch neu entwickelte PCC/GCC-Pigmentmischungen, die in ihrer Korngrößen-Verteilung aufeinander abgestimmt sind, ist für manche Anwendung in diesem extremen Ausmaß nicht notwendig. Hier können in Bezug auf bessere Nivellierungseigenschaften klassische Bindemittel wie Kasein als Co-Bindemittel wieder ins Spiel gebracht werden.

In einem einfachen Vorversuch zu diesem Projekt wurde in den Streicherei-Labors der PTS bei einer gängigen Bogenoffset-Streichfarbe, die nur Carbonat- und kein Kaolin-Pigment enthält, der Latex zur Hälfte durch Milchsäurekasein

ersetzt und Papier mittels Labor-Handraket gestrichen. Dabei wurden bewusst Rillen provoziert indem eine grobe Rakel verwendet wurde. Um einen aussagekräftigen Vergleich zwischen der Kasein-freien und der Kasein-haltigen Streichfarbe zu erreichen, wurden Feststoffgehalt (ca. 64%) sowie Brookfield-Viskosität (BV100 ca. 2200 mPas) durch Zusatz von wenig synthetischem Verdicker zu der Kasein-freien Farbe gleich gehalten. Beide Proben hatten nach der Trocknung das gleiche Strichgewicht.

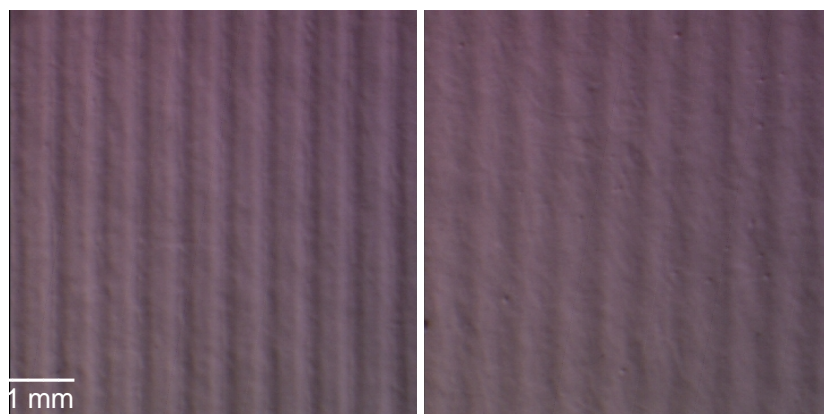


Abbildung 4: Vergleich unterschiedlicher Nivellierung (rechts mit / links ohne)

Man erkennt deutlich den Unterschied in der Nivellierung. Bei der Kasein-haltigen Streichfarbe (rechte Abbildung) sind die Rillen in ihrer Form viel weniger ausgeprägt als bei der Kasein-freien Farbe (linke Abbildung).

Fugitt und Crabtree berichten über die Rolle von Stärke als Co-Bindemittel bei der Reduzierung von Blade-Kratzern. Eine Erniedrigung der Stärke-Viskosität führte zu einer Erhöhung der Anzahl und mittleren Länge der Kratzer. Neben ihrer Argumentation, dass eine zu schnelle Immobilisierung die Oberfläche aufquellen und somit vom Blade aufreißen lässt, könnten auch hier Nivellierungseffekte aufgrund des Wasserretentionsvermögens eine Rolle spielen [17].

3.2 Streichfarben-Auftrag und dabei erzeugte Strichverletzungen

Potentieller Nutzen von selbstnivellierenden Strichschichten

Es wurde bereits erwähnt, dass auftragsbedingte Strichverletzungen wie Rakelstreifen durch eine selbstnivellierende Streichfarbe in ihrer Intensität verringert werden und kleinere sogar gänzlich eliminiert werden könnten.

Andererseits wäre es auch denkbar, dass selbstnivellierende Strichschichten durch teilweises Füllen der Täler des idealen Konturstrichs den Nachteil mangelnder Glätte des Curtain Coating zumindest reduzieren könnten.

Rakelstreifen

Rakelstreifen sind als Fehlerbild den Druckereien gut bekannt. In einer Marktforschungsstudie der FPT (Forschungsvereinigung Papiertechnik e.V.) aus dem Jahre 2006 wurden Druckunternehmen aus sämtlichen Branchen zu den bekanntesten Fehlern bei den gängigsten Druckverfahren befragt [18]. Dabei wurden "Rakelstreifen" bei Bogen- und Rollenoffsetdruck, Flexodruck sowie Tiefdruck als Fehler identifiziert.

Erwartungsgemäß sind Fehler wie Rakelstreifen auf der Papieroberfläche beim Tiefdruckverfahren, bei dem die Farbe mittels unterstützender elektrostatischer Aufladung aus den Näpfchen auf das Papier gezogen wird, besonders störend. Existiert ein zu großer Abstand zwischen Farbnäpfchen und Papieroberfläche bleibt diese Fehlstelle unbedruckt.

Es ist jedoch grundsätzlich erwünscht, dass beim Bedrucken möglichst wenig Makulatur durch Kratzer die vom Auftragswerk (Rakel, Blade) verursacht werden erzeugt wird [19]. Insbesondere bei hochwertigen Offset-Drucksachen ist das Risiko von Reklamationen durch Störung des Druckbildes aufgrund von Kratzern erhöht. Vor allem kleinere Kratzer die kommen und gehen und vom Papierhersteller oftmals nicht detektiert werden können fallen hier ins Gewicht.

In diesem Projekt sollte vor dem Hintergrund des Druckens hochwertiger Papiere der Fokus auf Bogenoffsetpapier gelegt werden.

Weitere Strichverletzungen

Als weiterer Streichfehler in der Oberfläche kann der "Orange Peel" genannt werden. Dieser entsteht bei Filmstreichaggregaten durch den Filmspaltungsprozess der Streichfarbe am Nip-Ausgang (d.h. dort wo die Walze das Papier wieder verlässt). Auch dieser Fehler könnte durch selbstnivellierende Streichfarben potentiell weitestgehend eliminiert werden. Die zusätzliche Untersuchung dieser Thematik würde jedoch den Rahmen dieses Forschungsantrags sprengen.

4 Methoden und Ergebnisse im Überblick

Überblick über Lösungsweg

Zunächst wurden im Labor Rahmenbedingungen für die Streichfarben-Systeme festgelegt. Danach wurden Streichversuche an der Laborhandrakel (Einzelblätter) sowie am Labor-Coater (Papierbahn) jeweils unter Provozieren von Fehlern durchgeführt. Darauf aufbauend sollten die grundlegenden Zusammenhänge (Wirkmechanismus) aufgedeckt werden, die solche Nivellierungseffekte bedingen. Des Weiteren sollte im Labormaßstab untersucht werden, inwiefern ein zusätzliches Rütteln der Papierbahn direkt nach dem Auftragsaggregat für eine Nivellierung hilfreich sein kann. Auf die Laborphase folgten mit ausgewählten Mustern, wiederum unter Provozieren von Fehlern, Technikumsversuche. Abschließend sollten durch eine drucktechnische Bewertung die Verbesserung der Bedruckbarkeit durch die selbstnivellierenden Strichschichten dokumentiert werden.

4.1 Rheologische Charakterisierungsverfahren

Messverfahren Die folgenden Messmethoden wurden angewandt:

Tabelle 2: Rheologische Untersuchungen der selbstnivellierenden Streichfarben

Parameter	Messmethode
Low-Shear Viskosität	PTS Methode
High-Shear Viskosität	ISO 3219
Brookfield Viskosität	ISO 1652:2011
Speicher- und Verlustmodul	PTS Methode
Thixotropie	PTS Methode
Immobilisierung	PTS Methode

Brookfield Viskosität

Für die Messung der Viskosität wird ein Brookfield-Viskosimeter verwendet. Hierbei müssen je nach zu erwartender Höhe der Viskosität unterschiedliche Spindeln für die Messung verwendet werden. Bei den Messungen zu dieser Versuchsreihe wird Spindel Nummer 4 (500-2000 mPas) eingesetzt. Es ist wichtig, dass die Messspindel genau bis zur Markierung in die Farbe eingetaucht wird und sich keine Luftblasen darunter befinden. Bei vorgegebener Drehzahl (hier 100 UpM) wird vom Gerät die Kraft ermittelt, die nötig ist, um die eingestellte Drehzahl konstant zu halten. Der angezeigte Wert in mPas wird nach 30 Sekunden abgelesen. Im Projekt wurden die Streichfarben so formuliert, dass 1.000 mPas +/- 10% erreicht wurden.

**High-Shear
Viskosität**

Die High-Shear Viskosität, wie auch die weiteren rheologischen Untersuchungen, wurden mit einem Rheometer der Firma Anton Paar aus der MCR Serie durchgeführt.

Es wurde ein koaxiales Zylinder-Messsystem verwendet. Dieses System besteht aus einem Messbecher und dem Messkörper. Beide Komponenten sind zylinderförmig und in einer gemeinsamen rotationssymmetrischen Achse angeordnet. Bei der Messung rotiert der Messkörper, wohingegen der Messbecher fixiert ist. Dies ist die gängigste Methode und wird Searle genannt. Bei dieser Methode können sich allerdings bei niederviskosen Substanzen sogenannte Taylor-Wirbel bilden, die das Messergebnis negativ beeinflussen [20].

Die Messung wurde bei einer Temperatur von 35°C durchgeführt. Dazu wurden ca. 25 ml der Streichfarbe in den Messbecher eingetragen. Dann wurde der Messkörper nach unten in die Farbe gefahren und die Messung gestartet. Sobald die Farbe die vorgegebene Temperatur erreichte, startete die Messung mit einer Scherung von 100 1/s. Die Scherung wurde dann bis auf 45.000 1/s erhöht und wieder auf 100 1/s heruntergefahren.

**Low-Shear
Viskosität**

Um auch die Low-Shear Viskosität zu messen, wurde noch eine dritte Methode mit einem Platte/Platte Messsystem zur Viskositätsmessung angewandt.

Hier sind beide Messkomponenten, sowohl der rotierende Messkörper als auch die feststehende Messplatte, kreisförmige ebene Platten. Der Plattenabstand H sollte sehr viel kleiner als der Radius R des Messkörpers sein. Dies muss im Besonderen bei Rotationsversuchen beachtet werden. Bei einem zu großen Messspalt oder bei Substanzen mit sehr hohen Kohäsionskräften, kann dies zu einem inhomogenen Fließen führen, was falsche Messergebnisse liefert.

Es wurde die Viskosität im Scherbereich von 1 1/s bis 100 1/s bei einer Temperatur von 35°C untersucht. Die Messspaltbreite betrug 0,1 mm.

**Amplituden-
sweep**

Diese Messung ist auch unter dem Begriff Amplitudentest bekannt. Hierbei handelt es sich um einen Oszillationsversuch, bei dem die Frequenz konstant vorgegeben ist und die Amplitude variiert wird. Bei dieser Messung wird das Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit von der Deformation oder optional auch in Abhängigkeit von der Schubspannung betrachtet. Bei geringer Deformation sind G' und G'' konstant. Dies wird als linear-viskoelastischer Bereich bezeichnet. Gemessen wurde bei einer Temperatur von 35°C und einer Messspaltbreite von 0,5mm. Die Messung fand bei einer Frequenz von 1,59 Hz in einem Deformationsbereich von 0,05 % bis 91% statt. Die Deformation gibt das Verhältnis s/h an. Bei der Messung handelt es sich um ein Platte/Platte Messsystem, bei dem h den Abstand der beiden Platten zueinander angibt und s wie weit die obere Platte auslenkt.

**Streichfarben
Immobilisierung**

Für die Messung der Immobilisierungszeit wurde eine extra für das Rheometer entwickelte Messzelle von BASF verwendet. Mit Hilfe eines Platte/Platte Messsystems, das an der Unterseite mit einem Vakuum beaufschlagt ist, wird die Streichfarbenentwässerung unter Scherung nachgestellt. Die WRV Messung nach SD Warren vernachlässigt Einflussfaktoren wie die Pigmentorientierung

unter Scherung oder die Kuchenbildung. Auf die löchrige Platte wird ein Messpapier gelegt und anschließend mit Vakuum beaufschlagt. Das Messpapier wird dann mit einem Aufsatz fixiert und das Vakuum wird weggenommen. Nun kann die zu messende Farbe auf das Papier gegeben werden und gleichzeitig mit dem Start der Messung wird auch das Vakuum wieder angelegt.

4.2 Streichen im Labormaßstab unter provozieren von Fehlern

Überblick An der Labor-Handrakel wurden die Grundrezepturen auf das vorgestrichene Basispapier als Deckstrich aufgetragen. Variiert wurde bei den Rezepturen in diesem Arbeitspaket zunächst nur der Kaseinanteil sowie geringe Mengen anderer Streichfarbenadditive, vor allem Rheologie-Hilfsmittel. Die Streichfarben werden mittels Brookfield-Viskosimetrie, Feststoffgehalt und Wasserretention charakterisiert.

Streichversuche am Labor-Coater – Provozieren von Bladekratzern Beim Streichen der Muster wurden mit Rakeln grober Profilierung absichtlich Rakelstreifen provoziert. Durch mikroskopische und bildanalytische Auswertung wurden die Co-Bindemittelhaltigen Streichfarben mit der Basis-Streichfarbe mit dem Ziel der Ermittlung des Effekts der Selbstnivellierung bei unterschiedlichen Co-Bindemittel-Konzentrationen verglichen. Für die gewählte Form der Provokation von Rakelstreifen ist eine exakt gleiche Positionierung des Rakels notwendig. Verschiebt sich die Position des Rakels während des Streichens, so ergeben sich unterschiedlich stark ausgeprägte Rakelstreifen.

Auswahl oder Modifikation Auf der Grundlage der ersten Ergebnisse wurde nach alternativen Co-Bindemittel eingesetzt, die aufgrund ihres Aufbaus und ihrer Eigenschaften den gefundenen Erkenntnissen am nächsten kommen könnten. Eine mögliche Quelle stellen modifizierte Stärken dar.

Für die weiteren Untersuchungen wurden im Projekt folgende Streichfarbenparameter auch weiterhin konstant eingestellt:

- Brookfieldviskosität (BV 100rpm): 1.000 mPa*s
 - pH-Wert: 10,5
 - Feststoffgehalt: 57%
 - Temperatur der Streichfarbe für rheologische Charakterisierung: 35°C
-

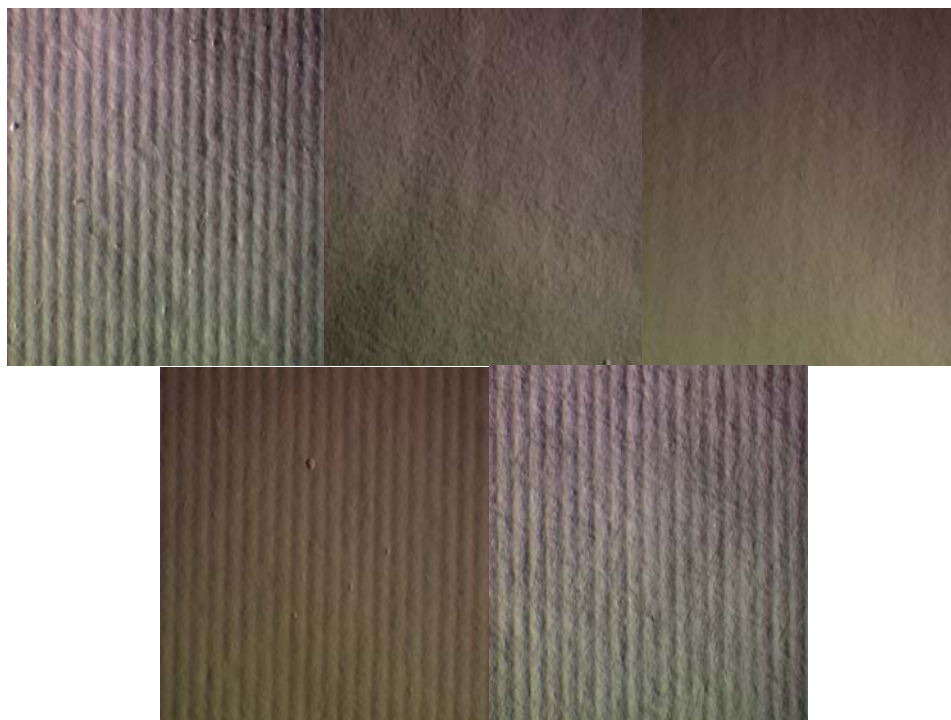
Nivellierungseffekt

Abbildung 5: Lichtmikroskopische Aufnahmen von unterschiedlich stark selbstnivellierenden Streichfarbensystemen

Selbstnivellierung und Streichfarbencharakterisierung

Die gestrichenen Muster unterscheiden sich sehr deutlich in ihren selbstnivellierenden Eigenschaften. Auffallend gut schneidet das PVOH-Borat System ab, das jedoch von keinem der alternativen PVOH Vernetzern auch nur annähernd erreicht werden kann. Weder Glyoxal noch das Zirkoniumcarbonat zeigen als Vernetzer für das PVOH eine Selbstnivellierung der Streichfarbe. Die Strichstärken wie auch die speziellen Stärketypen zeigen durchwegs positive Effekte auf die Selbstnivellierung.

Die Streichfarben werden entsprechend ihrer rheologischen Kenngrößen untersucht.

Streichfarbenimmobilisierung

Die Messung der Immobilisierungszeit gestaltete sich bei den verwendeten Cobindersystemen als äußerst schwierig. Da Stärken ebenso wie Kasein ein sehr hohes Wasserbindevermögen aufweisen und dadurch zu einer langen Immobilisierungszeit der Streichfarben führen, konnte mit den üblichen Messeinstellungen kein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt werden. Auch die Streichfarbe mit Latex und hohem Verdickeranteil immobilisierte in keinem üblichen Zeitraum.

Deshalb wurden Variationen an der Messeinstellungen durchgeführt. Es wurden sowohl die Messspaltbreite als auch der Drehmoment variiert. Bei der Messspalteinstellung wurden verschiedene Einstellungen im Bereich von 0,25 mm bis 0,5 mm verwendet. Das Drehmoment lag in einem Bereich von 0,1 mNm bis 7 mNm. Trotzdem konnte keine geeignete Kombination der beiden Variablen

bestimmt werden, wie das unten angefügte Diagramm zeigt (Abbildung 6). Die Streichfarben immobilisierten entweder zu langsam oder schon zu Beginn der Messung, so dass die stark unterschiedlichen Cobindersysteme nicht ausreichend genau mit der Immobilisierungsmethode differenziert werden konnten.

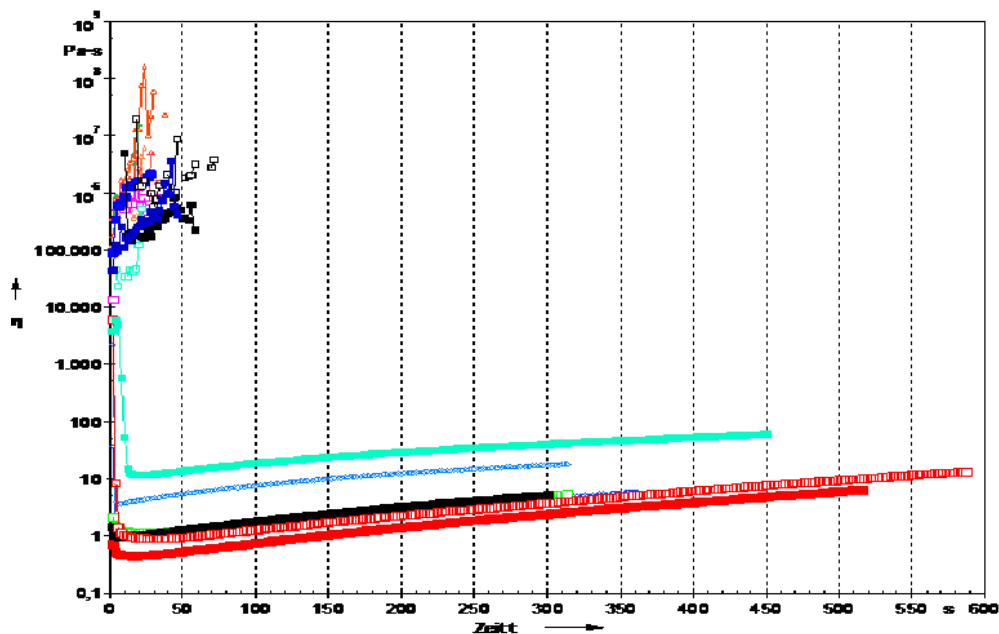


Abbildung 6: Immobilisierungszeiten

Eine lange Immobilisierungszeit bedeutet für die Selbstnivellierung der Streichfarbe eine geringere Viskosität der Streichfarbenschicht in unmittelbarem Bladekontakt, da weniger Streichfarbenserum ins Substrat wegschlägt.

High-Shear Viskosität

Für die Übersichtlichkeit wurden aus den High-Shear Messungen der Versuche V0-V16 zwei Diagramme mit den wichtigsten Cobindersystemen erstellt. Die Ordinate zeigt die vom MCR ausgeübte Scherrate von 100 bis zu einer maximalen Scherung von 45.000 1/s. Somit knüpft die Messung direkt an die Messung der Brookfield Viskosität an, die maximal mit einer Umdrehungszahl von 100 1/min messen kann.

Alle Streichfarben zeigen ein strukturviskoses Verhalten, was unterschiedlich stark ausgeprägt sein kann. Insgesamt kann die Aussage getroffen werden, dass zwischen der nivellierenden Wirkung einer Streichfarbe und deren Reaktion auf hohe Scherraten kein signifikant erkennbarer Zusammenhang besteht.

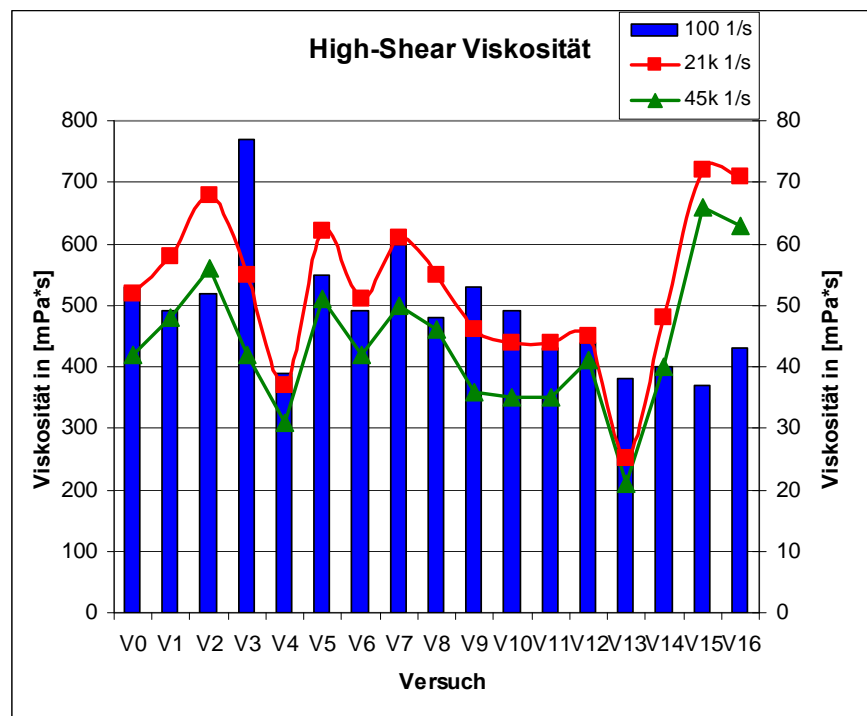


Abbildung 7: High-shear Viskosität bei Scherraten von 100, 21.000 und 45.000 1/s

Auffallend bei den PVOH Borat System ist eine insgesamt geringere Strukturviskosität im Vergleich zu den beiden alternativen Vernetzersystemen, die bereits bei höheren Scherraten deutlich die high-shear Viskosität anheben.

Low-Shear Viskosität

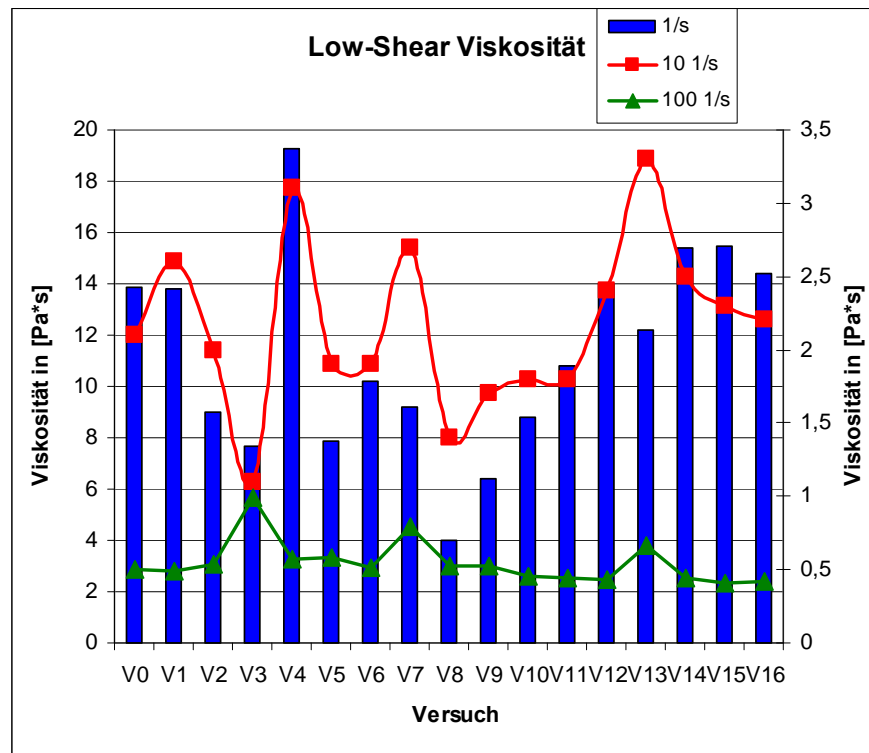


Abbildung 8: Low-shear Viskosität der Streichfarben bei Scherraten von 1, 10 und 100 1/s

Eine tendenziell eher niedrigere Low-Shear Viskosität unterstützt eine gute Selbstnivellierung der Streichfarbe. Jedoch zeigt das PVOH/Borat Co-Bindemittelsystem in V14 die beste Selbstnivellierung, obwohl die Low-Shear Viskosität relativ hoch ist. Bei V8 mit der speziellen Strichstärke begünstigt die geringe Low-Shear Viskosität dagegen die Selbstnivellierung zusätzlich.

Thixotropie

Eine weitere wichtige rheologische Kenngröße ist die Thixotropie. Mit einem Strukturtest wird eine Streichfarbe auf ihre Thixotropie untersucht. Dieser kann grob in 3 Messabschnitte unterteilt werden. Im ersten Abschnitt wird die Streichfarbe mit einer minimalen Scherung belastet. So wird die Viskosität bei geringer Beanspruchung der Farbe gemessen. In der Belastungsphase wird die Farbe mit einer hohen Scherung beansprucht. Danach setzt unmittelbar die Entlastungsphase ein, die wieder mit der gleichen Scherung wie im ersten Abschnitt abläuft. In dieser Phase wird gemessen, ab welchem Zeitpunkt die Farbe wieder die Viskosität aus der Ruhephase erreicht.

Tabelle 3: Strukturtest ausgewählter Streichfarben (Thixotropie)

Versuch	$\bar{\sigma}\eta$ (max)	$\bar{\sigma}\eta$ (min)	$\bar{\sigma}\Delta\eta$	$\bar{\sigma}$ Zeit in [s]
V1	21,3	0,13	21,17	0,4
V2	12,77	0,15	12,62	15,33
V3	26,55	0,09	26,46	15,25
V5	20,7	0,13	20,57	2,33

Eine langsame Erholung der Viskosität nach erfolgter Scherung mag die Selbstnivellierung begünstigen. Doch die gefundenen Ergebnisse lassen diesen Schluss nicht eindeutig zu. Zwar zeigt die Streichfarbe V2 einen geringen Wiederanstieg der Viskosität nach erfolgter Scherung, doch die durch den Strukturtest gewonnenen Daten zeigen keine eindeutige Tendenz, die mit der Streichfarbennivellierung korreliert, so dass eine geringe low-shear Viskosität und eine langsame Strukturholung der Streichfarbe für die Selbstnivellierung nicht zwingend notwendig sind, aber diese begünstigen.

Speicher- und Verlustmodul

Für die Selbstnivellierung der Streichfarben konnte bereits in Arbeitspaket 2 die Bedeutung des Speichermoduls G' im linear viskoelastischen Bereich der Streichfarben gezeigt werden. Die nachfolgende Abbildung zeigt den weiten Bereich an erreichbaren Speichermodulen mit den unterschiedlichen Co-Bindemittelsystemen. Bis zu einer maximalen Deformation von etwa 10 % reicht der linear viskoelastische Bereich der verschiedenen Streichfarben.

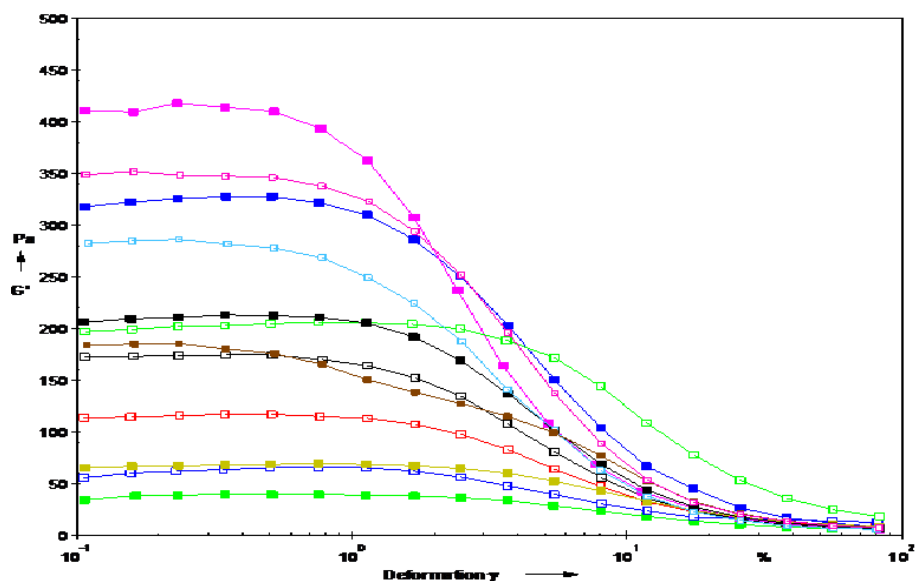


Abbildung 9: Speichermodul G' in Abhängigkeit der Deformation

Die Abszisse in Abbildung 9 zeigt die ausgeübte Deformation in Prozent an und auf der Ordinate sind die Speichermodule G' in Pa aufgetragen. Die Streichfarbe V14 und V8, die die stärkste Selbstnivellierung zeigen weisen die geringsten Speichermodule auf. V3 und V9 haben ebenso ein nahezu identisches, geringes Speichermodul, was auch mit dem Grad der Nivellierung gut korreliert. V0 besitzt das höchste Speichermodul und schneidet auch am schlechtesten bei der Selbstnivellierung ab. Daraus folgt, dass nicht nur das Speichermodul allein hauptverantwortlich für den Grad der Streichfarbennivellierung ist.

Hierfür ist V7 anzuführen das kaum erkennbare selbstnivellierende Effekte zeigt, obwohl dessen Speichermodul ebenfalls durch den Cobinder stark gesenkt wurde. Hierbei ist aber zu beachten, dass mit den zu Beginn der Arbeit festgelegten Standardparametern, bei dem in V7 verwendeten Cobindersystem, nur eine minimale Viskosität von 1.200 mPas (BV 100rpm) erreicht werden konnte.

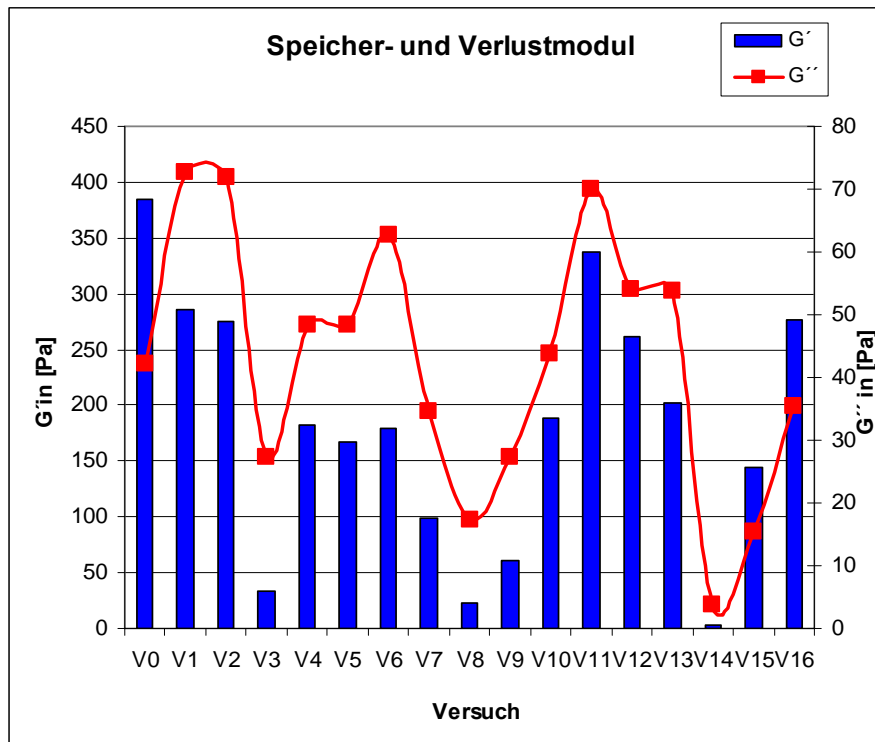


Abbildung 10: Speicher- G' und Verlustmodul G'' im linear viskoelastischen Bereich der Streichfarben

- von G' kann auf Nivellierung einer Streichfarbe geschlossen werden
- Unterhalb von $G' = 50$ Pa tritt Selbstnivellierung von Streichfarben auf

Wasserrückhaltevermögen

Die Wasserretention wurde zum einen nach SD-Warren und zum anderen an ausgewählten Farben zusätzlich mittels GRADEK-Methode bestimmt. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 4: Wasserretention

	V1	V2	V3	V4	V5
SD Warren [s]	27,2	32,3	37,4	35,7	30,9
	±1,26	±2,31	±2,03	±1,59	±1,22
Gradek [g/m ² ·90s]	89,7	63,4	n.b.	37,5	75,0

Beide Methoden zur Bestimmung der Wasserretention unterscheiden sich deutlich in der Bestimmungsmethode. Die erhaltenen Ergebnisse sind jedoch in diesem Fall tendenziell in die gleiche Richtung weisend. Sowohl bei den Werten nach Gradek als auch bei denen nach SD Warren zeigt die Latex-Streichfarbe V1 das geringste Wasserrückhaltevermögen. Hinsichtlich der Differenzierung der beiden Methoden sind bei den kasein- bzw. stärkehaltigen (V2, V4) Streichfarben deutliche Unterschiede zu finden. Bei der Gegenüberstellung dieser Messwerte mit der erreichten Nivellierung ist jedoch kein Zusammenhang zwischen der Wasserretention und der Streichfarben-Nivellierung ableitbar. Die Wasserretenti-

on nach SD-Warren liefert keinen direkten Hinweis auf die Selbstnivellierung der Streichfarbe. Allerdings scheint ein etwas höheres Wasserrückhaltevermögen die Selbstnivellierung zu begünstigen.

4.3 Wirkmechanismus der Nivellierung

Konzept

Das besondere Verhalten der Co-Bindemittel hinsichtlich der Nivellierung wurde im AP 3 tiefergehend untersucht. Die vorangegangenen Arbeiten in Arbeitspaket 2 zeigten als wesentliche Einflussgröße auf die Selbstnivellierung von Streichfarben ein möglichst geringes Speichermodul G' . Die Co-Bindemittel sind für das rheologische Verhalten von Streichfarben bei konstanter Volumenfraktion der dispersen Phase und übriger Streichfarbepartikeln verantwortlich [22].

Eine Modifikation des Co-Bindemittels zeigt demnach über die Verringerung des Speichermoduls G' direkten Einfluss auf das Nivellierungsverhalten der Streichfarben. Nachfolgend wird auf die Modifizierung der Co-Bindemittel am Beispiel osmotischer Verdickersysteme (Wasserphasenverdicker) und deren Einfluss auf die Viskoelastizität der noch fließfähigen Streichfarbe eingegangen.

Osmotische Verdicker-systeme

Alle anionischen Polyelektrolyte, wie Dispergier- und Verdickungsmittel auf Basis quellbarer Acrylate und CMC, unterliegen in wässriger Lösung einer Quellungsreaktion. Durch gegenseitige Abstoßung der anionischen Ladungszentren kommt es zu einer Quellung unter Wasseraufnahme (osmotische Verdickung).

Die osmotischen Verdicker bewirken durch Quellung einen osmotischen Kompressionsdruck auf die Partikel der Streichfarbe, wobei die Teilchen sich soweit annähern, so dass die anziehenden Kräfte zwischen den Teilchen überwiegen. Ein quellender Wasserphasenverdicker nimmt solange Wasser auf, bis kein freies Wasser mehr verfügbar ist. Hieraus entsteht eine osmotische Kompression und u.a. nähern sich die Pigmentteilchen in der Streichfarbe an, so dass sie in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt werden. Die Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen steigen an. Dieser Effekt tritt je nach Teilchengröße und Partikel-dichte unterschiedlich stark auf [21]. Kleinere Teilchen bis etwa 200 nm agglomerieren bevorzugt, da die Abstoßungsenergie geringer als bei größeren Teilchen ist. Hier ist die Abstoßungsenergie höher infolge des größeren Überlagerungsvolumens der Doppelschicht.

So ist zur Verringerung der Viskosität einer GCC-Slurry mit hohem Feststoffgehalt eine ausreichende Menge an freiem Dispergiermittel in der wässrigen Phase einerseits notwendig. Offensichtlich wird dabei die elektrische Doppellage um die Pigmente durch zusätzliches Dispergiermittel auf eine Schichtstärke von rund 20 nm reduziert. Dies vergrößert die Beweglichkeit der Partikel.

Doch andererseits tritt im mikroskopischen Maßstab bei einer zu hohen Dispergiermittelkonzentration in der wässrigen Phase eine Aufspaltung in Partikeldomänen unterschiedlicher Beweglichkeit auf. Die weit verbreitete Praxis zusätzliches Dispergiermittel zur Pigmentslurry zu zugeben, ist deshalb qualitätsmindernd da die Gleichförmigkeit der Oberfläche leidet und z.B. Back Trap Mottling im Druckbild entsteht.

Steuerung Viskoelastizität

Die Anziehungskräfte und Wechselwirkungskräfte zwischen den Partikeln erzeugen in einer Pigmentslurry oder auch Streichfarbe ein dreidimensionales Netzwerk, das modellhaft mit einem Federmodell beschrieben werden kann.

Die Größe des Speichermoduls G' ermöglicht eine Abschätzung der Hooke'schen Konstante, d.h. die Bindungskräfte zwischen den Partikeln, während der lineare viskoelastische Bereich die mögliche Auslenkung der „Nanofedern“ beschreibt. Der plastische Fließanteil G'' stellt die zwischen den Teilchen und der umgebenden wässrigen Phase auftretenden Reibungskräfte dar. Plastisches Fließen repräsentiert damit die Umwandlung von mechanischer in thermische Energie während der viskoelastische Fließanteil G'' einer mechanischen Energiespeicherung durch erhöhte Spannung der bildlichen Federelemente entspricht. Die positiven Auswirkungen einer Verringerung des Speichermoduls G' von Streichfarben auf die Qualität des gestrichenen Papiers sind unter anderem bereits in einem früheren Forschungsprojekt der PTS gezeigt worden [22].

**Polymere
Komplexbildner**

Viskoelastische Strukturen mit hoher Festigkeit zeigen unter Druckbeanspruchung kompressible Verformung. Die mit „Nanofedern“ verbundenen Partikel werden zusammengedrückt und etwas vom Streichfarbenserum während der Streichfarbenegalisierung in das Streichrohpapier entlang des Druckimpulses bewegt. Die am Rakel aufkonzentrierte Streichfarbenschicht wird abgeschält und führt zu nassem oder trockenem Überkochen, Bartbildung, „Rheologie Flitzern“ und schließlich Rakelstreifen. Um dies zu reduzieren, kann einerseits das Quellvermögen der Wasserphasenverdicker durch interne Vernetzung begrenzt werden oder andererseits durch Einsatz polymerer Komplexbildner als Puffer zwischen Streichfarbenbestandteilen die Agglomerationsneigung verringert werden. Je nach Einsatzmenge und Molekulargewicht arbeiten die polymeren Komplexbildner als zusätzliche Adsorptionsschicht auf Pigmentoberflächen in der Streichfarbe unterschiedlich stark. Durch eine stufenweise Erhöhung der Einsatzmenge sinkt typischerweise das Speichermodul G' und die high-shear Viskosität, während die low-shear Viskosität ansteigt.

**Immobilisierung
und low-shear
Viskosität**

Bei der Immobilisierung der Streichfarbe bildet sich durch das Wegschlagen des Wassers bei Kontakt mit dem Substrat ein Filterkuchen mit hoher Viskosität. In einer Untersuchung über Nivellierung von Oberflächenverletzungen bei dünnen Filmstrichen von Toivakka et al. wird mit Hilfe einer Einkerbung bei einem modifizierten Blade eine gleichmäßige Verletzung des Striches erzeugt. Hier kann beobachtet werden, dass eine Streichfarbe mit Assoziativverdicker weniger gut nivelliert, als mit CMC als Verdicker [23]. Assoziative Verdicker zeichnen sich durch eine hohe low-shear Viskosität aus, die ein Verfließen der Strichverletzung verzögern. Diese Beobachtung von Toivakka et al. deckt sich mit den Beobachtungen im Projekt, dass neben einer Reduktion des Speichermoduls G' , eine niedrige low-shear Viskosität der Streichfarbe die Selbstnivellierung hervorrufen.

4.4 Mechanische Bearbeitung des gestrichenen Papiers

Erkenntnisziel

Neben dem Hauptaspekt der Nivellierung durch spezielle Co-Bindemittel wurde in diesem Projekt auch die Möglichkeit der mechanischen Bearbeitung (Rütteln) der Papierbahn zur Intensitätsreduzierung von auftragsbedingten Verletzungen untersucht.

**Rütteln am
Labor-Coater**

An der Laborstreichmaschine (Labor-Coater) wurde direkt hinter der Auftragswalze eine Vorrichtung montiert, die ein Rüttelaggregat enthält, welches von oben auf die ungestrichene Rückseite der frisch gestrichenen Bahn drückt. Dabei wurde die Vorrichtung so konstruiert, dass die Kontaktfläche zur Papierbahn eine möglichst glatt polierte Oberfläche hat um Schwierigkeiten bei der Bahnführung (Abriss, Aufscheuern) zu minimieren.

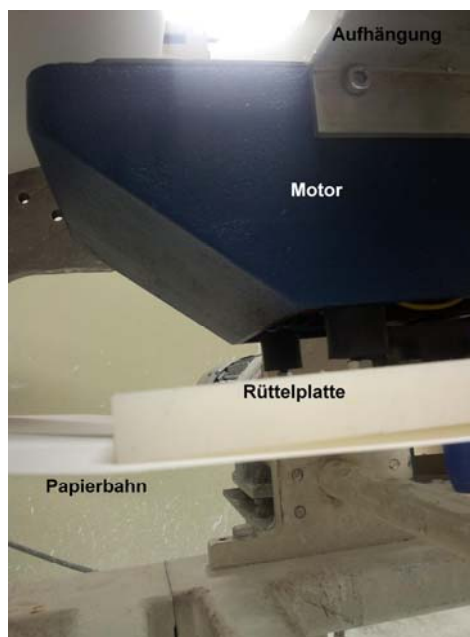


Abbildung 11: Detailaufnahme Rüttelplatte Papierbahn bei Technikumsstreichaggregat

Mit dem fertig installierten Aggregat wurden ausgewählte Streichfarben unter Provozieren von Strichverletzungen gestrichen und zusätzlich die Bahn mit verschiedenen Rüttelintensitäten und unter Änderung der Frequenz beaufschlagt. Dabei wurde die Bahngeschwindigkeit variiert. Die Auswertung erfolgte im Vergleich zu den nicht gerüttelten Mustern. Den Einfluss vom mechanischen Behandeln der Papierbahn während der Rolle zu Rolle Mustererzeugung wird anhand zweier Rezepturen untersucht: Die Basisrezeptur sowie die gut selbstnivellierende Streichfarbe mit einer speziellen Stärke, die das Speichermodul der Streichfarbe deutlich herabsetzt.

Die Streichgeschwindigkeit wurde von ca. 1 m/min bis auf ca. 2 m/min während der Streichversuche erhöht bis die Trocknungskapazität der Anlage erreicht wurde und zu einem Verkleben der Rolle an der Aufwicklung führte.

Höhere Streichgeschwindigkeiten sind nur bei einem höheren Feststoffgehalt der Streichfarben möglich, was aber zugleich die Viskositäten der Streichfarben stark ansteigen lassen würde.

**Ergebnisse:
Rütteln am
Labor-Coater**

Analog zu den Versuchen im Labormaßstab wurde auch an der Bahn die Frequenz von 30 auf 60 Hübe pro Sekunde erhöht.

Auch am Labor-Coater zeigt das Rütteln keine zusätzlichen Nivellierungseffekte auf der gestrichenen Papieroberfläche. Auch bei erhöhter Frequenz ergibt sich keine zusätzliche Verbesserung.



Abbildung 12: Basisrezeptur oben 2249 unten – jeweils rechts mit gerüttelter Bahn (links ungerüttelt)

Beim direkten Vergleich der Streichfarben fällt der selbstnivellierende Effekt der beiden Farben auf. So zeigt die Basisstreichfarbe unabhängig vom Rütteln stets starke Rakelstreifen, während diese bei der selbstnivellierenden Streichfarbe nahezu vollständig verlaufen und eine gleichmäßigere Oberfläche bilden.

4.5 Technikumsversuche unter provozieren von Strichverletzung

Upscaling Die Übertragung der in den vorangegangenen Arbeitspaketen gewonnenen Erkenntnisse erfolgte auf der Technikumstreichanlage der Forschungsstelle. Es werden Aussagen erwartet, ob und in wie weit sich die Oberflächenqualität der Strichschicht durch selbstnivellierende Streichfarben verbessern lässt.

Rezepturauswahl und Versuchsdurchführung Für die Technikumsversuche werden die Streichfarbe V0, V3, V8, V13 und die PVOH/Borat V14 ausgewählt. Als Basispapier werden die beiden bisher verwendeten Basispapiere verwendet mit einem Flächengewicht von 60 gsm (mit hell und dunkel nachfolgend bezeichnet für holzfrei und holzhaltig):

Tabelle 5: Streichfarbenrezepturen

Versuch	V0	V3	V8	V13	V14
Rezeptur					
<i>Pigment</i>					
GCC	100	100	100	100	100
<i>Binder</i>					
SB Latex	9,5	4,7	4,7	9,5	9,4
Stärke 2249			4,7		
Milchsäurecasein		4,7			
Borat					0,025
PVOH					1
Verdicker	0,8			0,4	
Rheologieaditiv				0,3	

Jede Rezeptur wird zunächst mit einem Standard-Egalisiererelement gefahren um Mustermengen für die weiteren Charakterisierungsarbeiten herzustellen. Anschließend wird das Blade gegen das „fehlerprovozierende“ Egalisiererelement getauscht um die Selbstnivellierung bei höheren Maschinengeschwindigkeiten als den bisher erreichten von 2 m/min zu überprüfen. Das Auftragsgewicht wird auf 15 g/m² trocken eingestellt.

An der Technikumsmaschine können Muster bis zu einer Streichgeschwindigkeit von 10 m/min hergestellt werden, bis die Trocknungskapazität der Maschine erreicht ist. Bereits bei dieser relativ geringen Streichgeschwindigkeit zeigt sich, dass die durch das fehlerprovozierende Egalisiererelement aufgetragenen Strichdefekte sich nicht mehr vollständig ausgleichen. Die Verweilzeit zwischen Egalisiererelement und vollständiger Immobilisierung der Streichfarbe während der Trocknung ist also zu gering um die Strichfehler ausgleichen zu können.

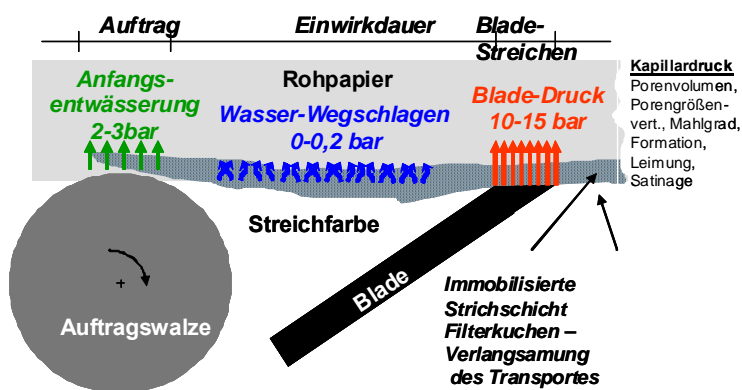


Abbildung 13: Druckverteilung zwischen Streichfarbenauftrag und -egalisation

Mit zunehmender Maschinengeschwindigkeit sinkt die Verweilzeit zwischen Streichfarbenauftrag und -egalisation. Für die Selbstnivellierung der Streichfarben steht nur diejenige Zeit zur Verfügung, bis die Streichfarbenimmobilisierung während der IR-Trocknung eintritt. In Tabelle 6 sind die berechneten Verweilzeiten zwischen den verschiedenen Stationen vom Streichfarbenauftrag bis zur Gesamtlaufzeit der Papierbahn bei unterschiedlichen Maschinengeschwindigkeiten gezeigt.

Tabelle 6: Verweilzeiten in Abhängigkeit der Maschinengeschwindigkeit

	10m/min	1000m/min	1500m/min	2500m/min
	Jagenberg	VESTRA	VESTRA	VESTRA
Auftrag - Blade	0	27ms	18ms	11ms
Blade	≈ 3,5 ms	35µs	24µs	14µs
Blade - 1.IR	9 s	66ms	44ms	26ms
Gesamtlaufzeit	20 s	3.3s	2.2s	1.3s

Bereits bei Bahngeschwindigkeiten von 10 m/min und einer Verweilzeit nach dem Egalisiererelement bis zur ersten Trocknungseinheit von 9s reicht nicht aus, um die durch ein fehlerhaftes Egalisiererelement provozierten Raketstreifen mit den selbstnivellierenden Streichfarben wieder auszugleichen. Die Kinetik der Selbstnivellierung von Streichfarben ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Ausgleich auftragsbedingter Störungen beim Papierstreichen.

Druckversuche Mit ausgewählten Versuchspapieren aus den Technikumsversuchen wurden Druckversuche durchgeführt. Zur Bewertung der Bedruckbarkeit werden die Rupffestigkeit, die Wegschlaggeschwindigkeit und das Mottling mittels DOMAS Bildanalyse durchgeführt.

Rupfen Zur Prüfung der Rupffestigkeit (trocken) werden die Papiere mit einer Testfarbe definierter Zügigkeit bedruckt. Ist die Festigkeit der Oberfläche zu gering, kommt es beim Druck zum Herausreißen von Teilen des Striches oder Fasergefüges. Mit steigender Druckgeschwindigkeit steigt die Beanspruchung der Oberfläche. Der Rupftest wird an den an der Technikumsanlage gestrichenen Mustern mit Hilfe des *prüfbau* Probedruckgerätes durchgeführt. Ausgewertet wird diejenige Druckgeschwindigkeit ab der das erste Mal ein Strichausbrechen zu beobachten ist. In nachfolgender Tabelle sind die Messwerte bzw. Versuchsbeobachtungen gegeben:

Tabelle 7: Rupfen beschleunigt 0 bis 3 m/s

	Holzfrei 60 gsm hell	Holzhaltig 60gsm dunkel
VO	Kein Rupfen	Kein Rupfen
V3	1,53 m/s	1,96 m/s
V8	1,06 m/s	0,87 m/s
V13	leichtes von Beginn an	leichtes von Beginn an
V14	Kein Rupfen	Kein Rupfen

Wegschlagen

Das Wegschlagverhalten der Offsetdruckfarben wird durch die optische Dichte der Farbe nach vorgegebenen Zeiten auf dem Konterpapier beschrieben.

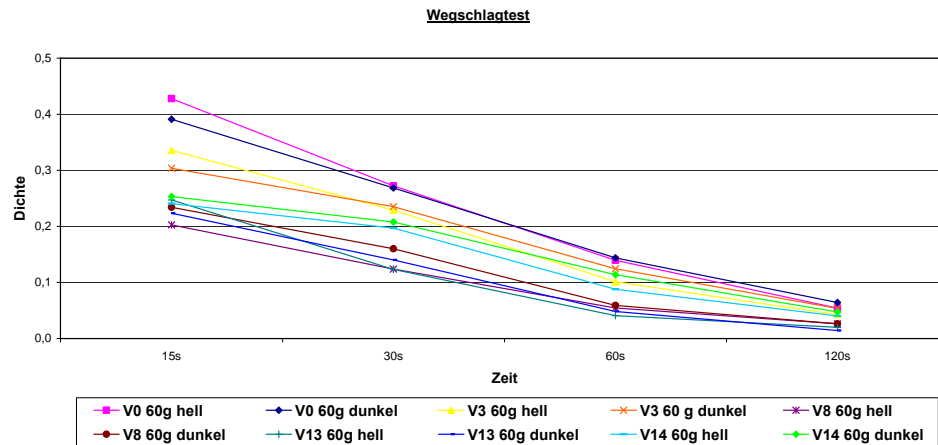


Abbildung 14: Wegschlagverhalten der Technikmuster

Die jeweils verwendeten Streichfarben zeigen zum Teil sehr deutliche Unterschiede im Wegschlagverhalten. Die Basisrezeptur führt bei beiden Streichrohpapieren zum langsamsten Wegschlagen. Sowohl die Rheologieadditiv- als auch die PVOH/Borat- und Stärkestreichfarbe zeigen ein rascheres Wegschlagen, was zugleich die Zügigkeit der Druckfarben stärker ansteigen lässt.

Mottling

Das Mottling wird durch eine Reihe von Faktoren im Streichprozess beeinflusst. Neben Auftragsverfahren und Trocknungsführung, die in dieser Versuchsreihe konstant gehalten wurde, zeigen Rezepturänderungen und die verwendeten Streichrohapiere deutlichen Einfluss auf das Mottling.

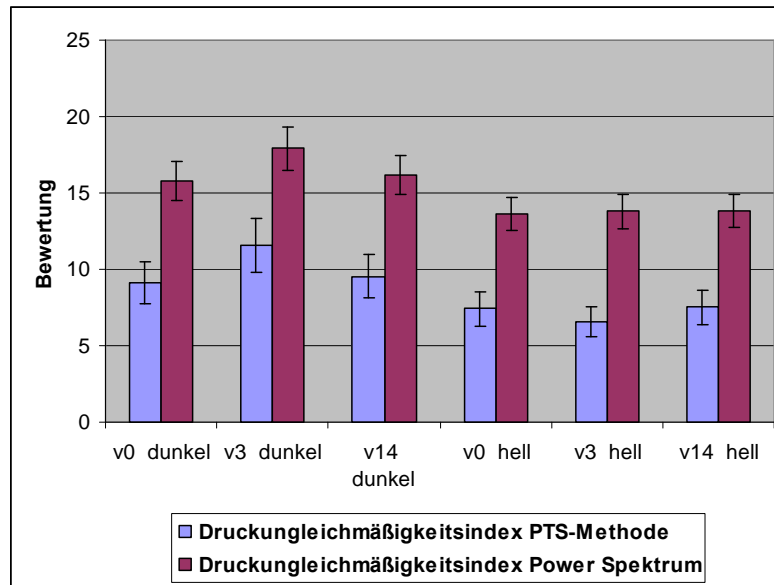


Abbildung 15: Mottling der Technikmuster

Muster gut bedruckbar

Bei den Druckversuchen im Offsetdruck zeigten sich z.T. konträre Einflüsse der beiden unterschiedlichen Streichrohapiere.

Generell können alle Muster mit ausreichender Rupffestigkeit als gut bedruckbar eingestuft werden.

Rezyklierbarkeit

Die zu untersuchenden Muster werden einer umfassenden prüftechnischen Bewertung hinsichtlich ihres Recyclingverhaltens im Labormaßstab unterzogen. Bei der Aufbereitung von beschichteten oder verklebten Papieren bzw. Pappen werden die verfahrenstechnischen Prozesse der Altpapieraufbereitung simuliert.

Hinsichtlich der Bewertung des Recyclingverhaltens werden folgende Kriterien herangezogen:

- das Zerfaserungsverhalten,
- die Abtrennbarkeit vorhandener Störstoffe mittels Sortierung,
- das Potenzial zur Stickybildung (störungsfreie Blattbildung) und die
- Eigenschaften des wiedergewonnenen Faserstoffs im Hinblick auf optische Inhomogenitäten.

Im Vordergrund der Untersuchungen steht die Bewertung eines möglichen Störpotenzials bei der Wiederverwertung im Recyclingkreislauf, welches auf die beschichteten oder verklebten Produkte bzw. auf die dabei verwendeten Verarbeitungs- und Veredelungsmittel zurückzuführen ist.

Bewertung eines möglichen Störpotentials

Nach einer Desintegrationszeit von 10 min war bei allen Mustern weder Stippen im Rückstand noch war der Strich nicht ausreichend zerkleinert. Der Rückstand auf einer 0,7 mm Lochplatte variierte bei geringen Werten zwischen 0,2 und 1,2 %. Die Muster aus den Technikumsversuchen waren allesamt gut rezyklierbar.

5 Schlussfolgerung zur Selbstnivellierung von Streichfarben

Zusammenfassende Bewertung und Ausblick

Die Erhöhung der Strichegalisierung in pigmenthaltigen Papierstreichfarben gelingt durch eine Verringerung des Speichermoduls G' von Streichfarben. Spezielle Rheologieadditive bewerkstelligen dies vergleichbar wie die bekannten Systeme PVOH / Borat oder Kasein aus anderen Branchen. Es ist eine erfolgreiche Übertragung der Ergebnisse dieser bekannten Systeme auf Streichfarben gelungen.

Durch wirtschaftlichen Einsatz von speziellen Co-Bindemitteln kann die Strichnivellierung und somit eine Intensitäts-Verringerung von auftragsbedingten Strichverletzungen erreicht werden. Bei der Formulierung entsprechender Streichfarben ist dabei auf folgende Rahmenbedingungen zu achten:

- Speichermodul G' im linear viskoelastischen Bereich der Streichfarbe besonders niedrig einstellen (bis 50 Pa)
- Erhöhtes Wasserrückhaltevermögen der Streichfarbe kann Selbstnivellierung begünstigen
- Thixotropie: verzögerter Viskositätsaufbau nach starker Scherung der Streichfarbe unterstützt die Selbstnivellierung
- Vergleichsweise geringe Viskosität im low-shear Bereich unterstützt die Selbstnivellierung der Streichfarben

Bei höheren Maschinengeschwindigkeiten ist auch bei stark nivellierenden Streichfarbensystemen, da die Streichfarbe unmittelbar nach der Strichverletzung wieder zusammenfließt, bis zur Trocknung keine konstante Strichverletzung erzeugt worden. Die zu kurzen Verweilzeiten bei höheren Maschinengeschwindigkeiten verhindern einen direkten industriellen Einsatz der selbstnivellierenden Streichfarbensysteme. Der positive Einfluss einer Verringerung des Speichermoduls G' im Hinblick auf Qualität der gestrichenen Oberfläche bleibt indes unbenommen und wird insbesondere im Bereich der Rheologieadditive und Strichstärken weiter voranschreiten. Somit können vor allem nachwachsende Rohstoffe wie Stärke zukünftig so modifiziert werden, um damit die o. g. Eigenschaften von Co-Bindemitteln für Selbstnivellierende Strichschichten zu erreichen.

6 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

**Wirtschaftliche/
technische
Erfolgs-
aussichten** Die Forschungsergebnisse zeigen die technisch-wirtschaftlichen Randbedingungen für einen empfehlenswerten Einsatz von Rheologiehilfsmitteln in Streichfarben zur Herabsetzung des Speichermoduls bei der Herstellung gestrichener grafischer Papiere auf. Die notwendige Anlagentechnik ist auf dem Markt verfügbar. Dies unterstützt insbesondere Planungsunternehmen, Hersteller von Rheologieadditiven bei der Realisierung des ganzheitlichen Systems und nicht zuletzt Stärkehersteller, die als überwiegend kmU-geprägt bekannt sind.

**Ausblick:
Weiterentwicklun-
gsphase** Dass spezielle Strichstärken, die ebenso wie das PVOH/Borat System zu einer deutlichen Verringerung des Speichermoduls der Streichfarben beitragen können, ist für eine sichere Rohstoffversorgung der Hersteller grafischer Papiere von besonderem Interesse.

Die stetige Konkurrenz zwischen fossilen und nachwachsenden Rohstoffen zur Herstellung nachhaltiger papierbasierter Produkte wird sich in Zukunft noch stärker zu Gunsten nachwachsender Rohstoffe entwickeln. Dank der nun zur Verfügung stehenden Streichfarbensysteme sind entsprechende Streichfarbenformulierungen in der Lage auf Augenhöhe mit Produkten fossilen Ursprungs zu konkurrieren.

Basierend hierauf können in weiterführenden Entwicklungsarbeiten die gewonnenen Erkenntnisse im Zusammenhang mit anderen Prozess- und Qualitätsparametern bei der Stärkemodifikation (insbesondere erreichbare Feststoffgehalte und Viskositäten) zu verbesserten nachwachsenden Streichfarbenrohstoffen führen.

Zeithorizont Für die Implementierung neuer Streichfarbenformulierungen mit reduziertem Speichermodul sind typischerweise 24-36 Monate notwendig, bis sie in einer Produktion realisierbar sind. Dieser Zeitraum umfasst die notwendigen spezifischen Planungsarbeiten, Anpassungsvorgänge, die Bewertung der ersten Muster auf Basis betriebsspezifischer Daten, die Auftragserteilung an Lieferanten sowie deren Lieferung von benötigten Materialien.

Ansprechpartner für weitere Informationen:

Dipl.-Ing. Kathleen Dittrich
Tel. 089/12146-597
kathleen.dittrich@ptspaper.de

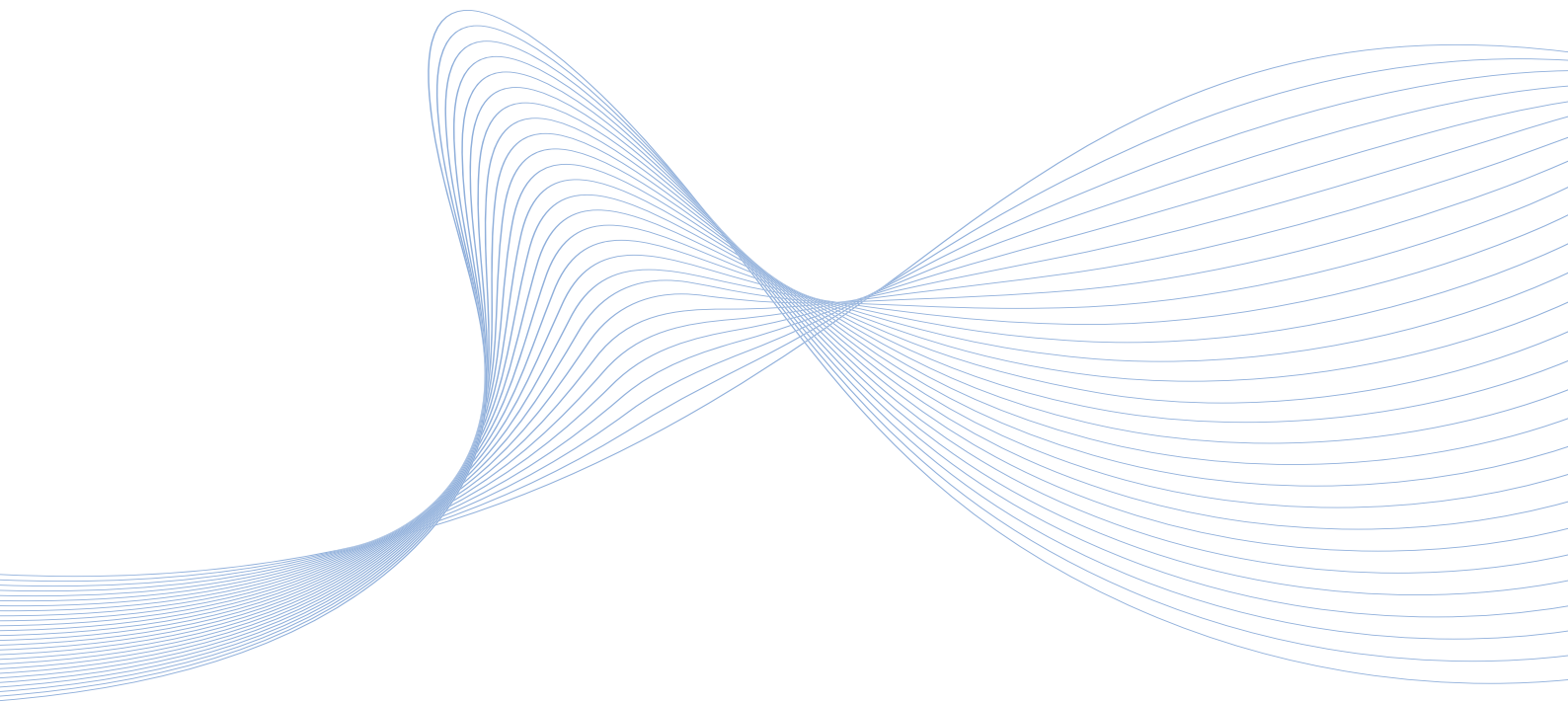
Dipl.-Ing. (FH) Ralf Gericke
Tel. 089/12146-406
ralf.gericke@ptspaper.de

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

Literaturverzeichnis

- 1 Verband Deutscher Papierfabriken e.V. (vdp) (Hg.) (2008): Papier 2008 - Ein Leistungsbericht.
- 2 HOLIK H. (2006): Handbook of Paper and Board: Wiley-VCH.
- 3 HELMER K., KARPPINEN T., LINDQVIST B. (2005): Curtain vs. blade coating: Experience in board application. In: Paper technology(1989), Jg. 46, H. 6, S. 37–42.
- 4 PLANK J. (2004): Applications of biopolymers and other biotechnological products in building materials. In: Applied Microbiology and Biotechnology, Jg. 66, H. 1, S. 1–9.
- 5 SCHULTZ R. K., MYERS R. R. (1969): The Chemorheology of Poly (vinyl alcohol)-Borate Gels. In: Macromolecules, Jg. 2, H. 3, S. 281–285.
- 6 RIETJENS M., STEENBERGEN P. A. (2005): Crosslinking Mechanism of Boric Acid with Diols Revisited. In: European Journal of Inorganic Chemistry, Jg. 2005, H. 6, S. 1162–1174.
- 7 BAYER AG (2004): Autolack mit Selbstheilung - Lackrohstoffe lassen Kratzer verschwinden. In: Das Bayer Forschungsmagazin Research, Jg. 16, S. 54–55.
- 8 CORDIER P., TOURNILHAC F., ZIAKOVIC C., LEIBLER L. (2008): Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. In: Nature, Jg. 451, H. 7181, S. 977–980.
- 9 BOUSFIELD D. W., IYER R. R. (1996): THE LEVELING OF COATING DEFECTS WITH SHEAR THINNING RHEOLOGY. In: Chemical Engineering Science, Jg. 51, H. 20, S. 4611–4617.
- 10 TOIVAKKA M., KOKKO A., SALMINEN P., URSCHALER R., BOUSFIELD D. W. (2001): Leveling of surface defects in thin films of pigmented coatings. In: Nordic Pulp and Paper Research Journal, Jg. 16, H. 3, S. 246–250.
- 11 TOIVAKKA M. O., BOUSFIELD D. W. (1999): Levelling of coating suspensions. In: Journal of Pulp and Paper Science, Jg. 25, H. 5, S. 183–188.
- 12 SCHWARTZ L. W., WEIDNER D. E., ELEY R. R. (1995): An analysis of the effect of surfactant on the leveling behavior of a thin liquid coating layer. In: Langmuir, Jg. 11, H. 10, S. 3690–3693.
- 13 HINTERWALDNER R. (1995): Casein ein traditionelles Bindemittel. In: COATING, Jg. 28, S. 194–194.
- 14 BLEIER P. (1978): Kasein als Bindemittel fuer gestrichene Papiere. In: COATING, Jg. 11, H. 4, S. 112–113.
- 15 HORNE D. S. (2002): Casein structure, self-assembly and gelation. In: Current Opinion in Colloid & Interface Science, Jg. 7, H. 5-6, S. 456–461.
- 16 QUACK R., VENSCHOTT M. (2000): Casein - ein klassisches Bindemittel mit hohem Innovationspotential. In: COATING, Jg. 32, H. 11, S. 426–430.
- 17 FUGITT G., CRABTREE R. (2002): METHODS TO REDUCE THE NUMBER AND SEVERITY OF SCRATCHES OCCURRING WHILE BLADE COATING A SMOOTH BASESHEET. In: 2002 TAPPI Coating and Graphic Arts Conference.
- 18 FORSCHUNGSVEREINIGUNG PAPIERTECHNIK E.V. (FPT) (2006): FPT Marktforschungsstudie - Kartographie der Probleme in der Druckindustrie.
- 19 RICHARD 'RICK' L GLISSON, RHOMNOVA (2007): Rheology Tutorial: Rheology And Blade Coating Defects. Veranstaltung vom 2007, aus der Reihe "Session: 20-4". Veranstalter: TAPPI Coating & Graphic Arts Conference.
- 20 MEZGER T (2010): Das Rheologie-Handbuch. Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern. Vincentz Network
- 21 Rutanen, A. and Toivakka, M (2011): Depletion of coating color components in the blade coating process circulation, Tappi journal 10 [9], S. 17-23

- 22 GERICKE R., PIETSCH M., ECKL J., SANGL R. (2006): Einfluss der viskoelastischen Eigenschaften der Streichfarbe auf Laufverhalten der Streichfarbe und Qualität des gestrichenen Papiers, AiF 13914 <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fn12/6875310471.pdf>
- 23 TOIVAKAA M. (): Leveling of surface defects in thin films of pigmented coatings. Nordic Pulp and Paper Research Journal, Band 16: 246–250



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