

UV-Stabilität optisch aufgehellter Offsetdruckpapiere

N. Brandt

Inhalt

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 1 | Zusammenfassung | 2 |
| 2 | Abstract | 3 |
| 3 | Einleitung | 5 |
| 4 | Verwendete Materialien und Methoden | 8 |
| 5 | Charakterisierung der Marktpapiere | 10 |
| 6 | Herstellung und Charakterisierung von Modellpapieren | 13 |
| 7 | Charakterisierung der Modellpapiere | 15 |
| 8 | Druck | 17 |
| 9 | Alterung | 21 |
| 9.1 | Alterung der Marktpapiere | 22 |
| 9.2 | Alterung der Modellpapiere..... | 24 |
| 9.3 | Alterung der Drucke..... | 28 |
| 10 | Einflussgrößen und Wechselwirkungen | 32 |
| 10.1 | Zusammenhänge im unbelichteten Zustand | 32 |
| 10.2 | UV-Stabilität/Alterung | 40 |
| 10.3 | Modellierung | 46 |
| 11 | Bewertung/Fazit | 49 |

1 Zusammenfassung

| | |
|---------------------------|--|
| Thema | UV-Stabilität optisch aufgehellter Offsetdruckpapiere |
| Ziel des Projektes | <p>In diesem Projekt sollten die zu erwartenden Änderungen der optischen Eigenschaften von optisch aufgehellten Papieren und Drucken bei Alterung unter Lichteinwirkung untersucht und Grundlagen zur Optimierung des Aufhellereinsatzes in Offsetdruckpapieren hinsichtlich Weißgrad und UV-Stabilität abgeleitet werden.</p> <p>Teilziele dabei waren:</p> <ul style="list-style-type: none">• die Beschreibung des Alterungsverhaltens optisch aufgehellter Papiere mittels Fluoreszenzspektroskopie• die Modellierung der Zusammenhänge zwischen Papierzusammensetzung, Weiße und Fluoreszenzspektrum• die Identifizierung wesentlicher Parameter, die einen Einfluss auf die UV-Stabilität von Drucken haben sowie• die Ableitung von Empfehlungen zur optimalen Papierauswahl für Druckereien und Verlage |
| Ergebnisse | <p>Mittels Fluoreszenzspektroskopie können UV-stabile und nicht UV-stabile optische Aufheller in Papieren und Kartons voneinander unterschieden werden. Es wurde eine Methode zur Messung und Auswertung der Spektren entwickelt, mit der es möglich ist, die Lichteuchte (UV-Stabilität) von Papieren und Drucken abzuschätzen.</p> <p>Es wurden Zusammenhänge zwischen Inhaltsstoffen und optischen Eigenschaften von Papieren ermittelt, die die Grundlage für ein Tool zur optimalen Verwendung von optischen Aufhellern in der Papierherstellung bilden.</p> |
| Schlussfolgerung | <p>Mit den gewonnenen Erkenntnissen wird es möglich, gezielt lichteuchte Offsetdruckpapiere herzustellen, sie der jeweiligen Anwendung gerecht einzusetzen und die Lichteuchte von Papieren und Produkten ohne reale Alterung vorherzusagen. Des Weiteren wurde festgestellt, dass Papiere bei Verwendung von Standard-Aufhellern auf Basis von Diaminostilbenen nicht lichteucht sind.</p> |

Danksagung

Die Ergebnisse wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens IK-MF 090073 gewonnen, das im Programm zur "Förderung von Forschung und Entwicklung bei Wachstumsträgern in benachteiligten Regionen" mit finanziellen Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über den Projektträger EuroNorm Gesellschaft für Qualitätssicherung und Technologie mbH aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert wurde. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen der Papier- und Zulieferindustrie für die Unterstützung der Arbeiten.

2 Abstract**Theme**

UV stability of optically brightened offset printing papers

Project objective

Aim of this research project was to determine the ageing behaviour of optically brightened offset printing papers and prints produced on them.

At the end of the project, it should be possible to estimate the consequences of light ageing for the optical properties of papers and, resulting from that, the optical appearance of prints.

Moreover basic information was to be collected for a tool enabling paper and board manufacturers to minimise their costs by reaching optimal whiteness and UV stability through optimum usage of optical brightening agents.

As a new method, fluorescence spectroscopy was to be used to identify the optical brightening agents before, during and after ageing.

Results

By means of fluorescence spectroscopy it is possible to distinguish between optical brightening agents in paper and board that are stable and those that are unstable against UV light. A method for determination and interpretation of fluorescence spectra was developed, making it possible to estimate the light stability of papers and prints.

Correlations between the substances contained in and optical properties of papers were ascertained, which provided the basis for a tool to optimise the usage of optical brightening agents in paper production for optimum whiteness and UV stability.

Consequences

With the help of the project results it is possible to systematically produce light stable offset printing papers, to use them in a suitable way for the particular application, and to estimate the light fastness of papers and prints without real ageing. Furthermore, it was ascertained that papers containing standard brightening agents (diaminostilbenes) are not stable against UV light.

Acknowledgement

The research project IK-MF 090073 was funded by the German Federal Ministry of Economics and Technology BMWi in the programme for the "Promotion of Research, Development and Innovation in disadvantaged areas" based on the decision of the German Parliament and carried out under the umbrella of Euro-Norm in Berlin. We would like to express our warm gratitude for this support.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

We would also like to express our thanks to the involved companies for providing paper and additive samples.

3 Einleitung

Entwicklung

In den letzten Jahrzehnten konnte ein kontinuierlich wachsender Bedarf an optisch aufgehellten Papieren und Kartons verzeichnet werden, da in Europa die meisten Kunden hochweiße Papiere bevorzugen. Da sich die gewünschten Weißgrade und Farborte dieser Produkte mittels Bleichstufen nicht oder nicht kosteneffizient erzeugen lassen, wird verstärkt mit optisch aufhellenden Zusätzen und Nuancierfarbstoffen gearbeitet

Optisch aufgehellte Papiere zeigen häufig eine unzureichende Stabilität gegen Licht. Standardpapiere erreichen beim Einsatz des optischen Aufhellers in der Masse auf einer Skala von 1 bis 8 maximal die mäßige Lichtechtheitsstufe (LE) 3, beim Einsatz im Strich die als sehr gering einzustufende LE 1-1,5. [1]

Für einen breiten Anwendungsbereich ist es jedoch erforderlich, dass Papier und bedrucktes Produkt eine höhere Weiß- bzw. Farbstabilität besitzen.

Unter intensiver Sonneneinstrahlung sollen z. B. Plakate nach mehreren Wochen keine sichtbare Alterung aufweisen. Auch Verkaufsverpackungen stehen über einen längeren Zeitraum, zum Teil viele Monate, im Licht. Der Kunde erwartet zu Recht, dass die Verpackung eines mehrere Monate alten Produktes keine sichtbaren Unterschiede zu einer neu produzierten Verpackung zeigt. Auch in Archiven und Bibliotheken spielt die Lichtechtheit eine bedeutende Rolle.

Hochwertige Offsetdruckpapiere sind heute überwiegend gestrichen (glänzend oder matt).

Die in einem gestrichenen Papier enthaltenen optischen Aufheller machen zwar mengenmäßig nur einen Anteil von ca. 0,3 bis 0,5 Prozent aus, verursachen aber ca. 2 Prozent des Gesamtpreises des Papiers.

Für die unzureichende Lichtstabilität der meisten Offsetdruckpapiere kann man den Zerfall der darin enthaltenen optischen Aufheller verantwortlich machen.

Charakteristisch für optische Aufheller ist ihre Fluoreszenz. Optische Aufheller absorbieren unsichtbares UV-Licht, das zum Beispiel im Tageslicht enthalten ist, und wandeln dieses zum Teil in sichtbares blaues Licht um. Dies führt zu einer Erhöhung der sichtbaren Weiße. Durch das zusätzlich generierte Licht erscheint das Papier heller, was den Weißeeindruck zusätzlich vergrößert. [2], [3], [4]

Die im Papiersektor eingesetzten Aufheller sind heute meist Alkalisalze von Bistriazonylaminostilben-disulfonsäuren, häufiger Diaminostilben (abgekürzt DAS) genannt.

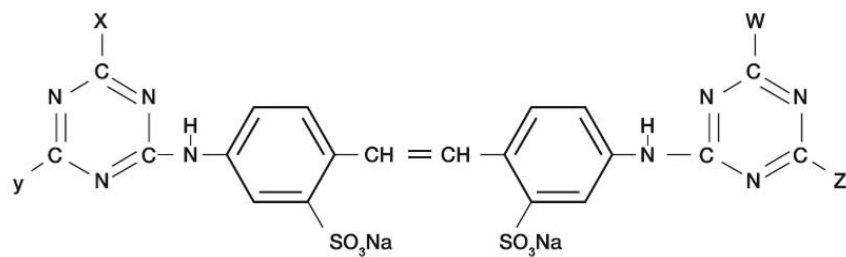


Abbildung 1: Allgemeine Formel für Diaminostilbene, wobei W, X, Y, Z unterschiedliche Substituenten bezeichnen

Sie sind je nach Verwendungszweck unterschiedlich substituiert (Di-, Tetra-, Hexasulfonate), was sich wiederum auf Löslichkeit, Säurebeständigkeit, Aufziehverhalten usw. auswirkt. [5], [6], [7]

Tabelle 1: Eigenschaften unterschiedlich substituierter Diaminostilbene

| | Ein-satzort | Affinität zum Faserstoff | Säure-/ Kationen-stabilität | Verträglichkeit mit Stärke |
|------------------|---------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Disulfo-Typen | Masse | besonders gut | gering | Gering |
| Tetrasulfo-Typen | Leim-presse, Strich | ausreichend | gut | Gut |
| Hexasulfo-Typen | Strich | gering | exzellent | Gut |

UV-Stabilität der Aufheller

Optische Aufheller vom Stilbentyp sind im Allgemeinen wenig stabil gegen Licht. Die Ursache für die begrenzte Stabilität liegt in einer cis/trans-Isomerisierung. Die optisch alleinig wirksame trans-Form wandelt sich unter UV-Licht in die optisch inaktive cis-Form um. Zusätzlich kann es zum - wesentlich langsameren - photo-lytischen Abbau der Aufheller kommen.

Der Zerfall des optischen Aufhellers zeigt sich durch Abnahme der Weiße bzw. Farbortverschiebung des Papiers.

Stand der Technik

Mit der heute üblichen Messung des Weißgrades erfasst man den Gehalt an optischen Aufhellern indirekt, indem man den Weißgrad bzw. die CIE-Weiße der Probe einmal mit und einmal ohne UV-Filter misst. Die Differenz ist ein Maß für den Gehalt an optischen Aufhellern. Eine genauere Aussage, welche Art und Menge Aufheller eingesetzt wurde, ist nicht ableitbar. Aus der Differenz lässt sich der Zerfall des optischen Aufhellers und damit die Licht induzierte Alterung des Papiers nicht vorhersagen.

Nicht nur die Papierweiße sondern auch der Gesamteindruck eines Druckergebnisses wird von den aufhellenden Substanzen und deren Alterungsverhalten beeinflusst. Die genauen Zusammenhänge, welche Anteile das Papier und welche die Druckfarbe haben, sind motivabhängig unterschiedlich und noch nicht detailliert untersucht worden.

Die Veränderung des Drucks bei Lichtalterung ist nicht nur vom Papier sondern auch von der Druckfarbe abhängig. Befragte Drucker gehen oft davon aus, dass der Einfluss des Papiers vernachlässigbar ist. Dieser ist jedoch insbesondere beim Rasterdruck von hellen Farben bzw. mit geringer Flächendeckung sehr groß, da das Papier quasi zwischen den Rasterpunkten sichtbar ist. Außerdem sind die im Offsetdruck eingesetzten Druckfarben lasierend, also durchscheinend, so dass selbst bei 100%iger Flächendeckung das Papier einen Einfluss auf die Farbe des Druckes hat.

Forschungsziel

Ziele dieses Projektes sind die Schaffung von Grundlagen zur Optimierung des Aufheller-Einsatzes in Rohpapier und Strich von Offsetdruckpapieren hinsichtlich Weiße und UV-Stabilität sowie die Ableitung der zu erwartenden Änderungen der optischen Eigenschaften von Papier und Drucken bei Alterung unter Licht.

Teilziele sind:

- die Beschreibung des Alterungsverhaltens optisch aufgehellter Papiere mittels Fluoreszenzspektroskopie
 - die Modellierung der Zusammenhänge zwischen Papierzusammensetzung, Weißgrad und Fluoreszenzspektrum
 - die Identifizierung wesentlicher Parameter, die einen Einfluss auf die UV-Stabilität von Drucken haben sowie
 - die Ableitung von Empfehlungen zur optimalen Papierauswahl für Druckereien und Verlage
-

4 Verwendete Materialien und Methoden

Die Bearbeitung des Projektes erfolgte nach folgendem Schema:

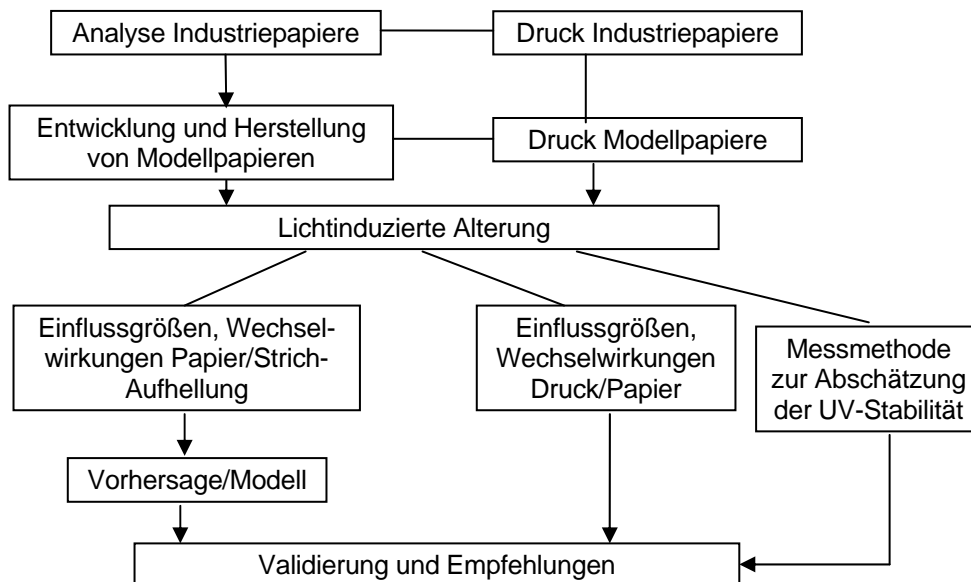


Abbildung 2: Projektschema

Verwendete Inhaltsstoffe für die Herstellung der Modellpapiere

Tabelle 2: Für die Herstellung der Modellpapiere verwendete Substanzen:

| Rohpapier (Technikum) | Laborblätter | Streichfarbe |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| OBA 1 oder 2 | OBA 4, 5 oder 6 | OBA 2 oder 3 |
| Frischfaserzellstoff (Eukalyptus) | Frischfaserzellstoff (Eukalyptus) | Calciumcarbonat |
| Calciumcarbonat (PCC) | Calciumcarbonat (PCC) | Kaolin |
| Stärke | Stärke | Styrol-Acrylat-Binder |
| Retentionsmittel (Polymin) | Retentionsmittel (Polymin) | CMC oder PVOH |

eingesetzte Aufheller

Es wurden handelsübliche optische Aufheller verwendet, wie sie in der Papier erzeugenden Industrie üblicherweise eingesetzt werden.

Für einige Rezepturen wurden vier spezielle lichtechte Aufheller verwendet, die in der Textiltechnik verwendet werden.

Tabelle 3: Eingesetzte Aufheller

| optischer Aufheller | Typ | Bemerkung |
|---------------------|------------------|-----------------------------|
| OBA 1 | disulphoniert | für Rohpapier |
| OBA 2 | tetrasulphoniert | für Rohpapier und Strich |
| OBA 3 | hexasulphoniert | für Strich |
| OBA 4 | lichtecht | für Laborblätter |
| OBA 5 | lichtecht | für Laborblätter und Strich |
| OBA 6 | lichtecht | für Laborblätter |
| OBA 7 | lichtecht | für Strich |

Charakterisierung der Streichfarben

Die Streichfarben wurden mit den konventionell üblichen Methoden beschrieben, insbesondere der Trockengehalt sowie die Viskosität sind charakteristische Größen für Streichfarben. Die Strichauftragsmenge wurde durch Differenzwägung bestimmt, die Strichdicke wurde für ausgewählte Muster über rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Querschnitten ermittelt.

Charakterisierung der Papiere

Sowohl die Eigenschaften der Marktpapiere als auch die der Modellpapiere und Drucke wurden umfassend bestimmt. Folgende Methoden fanden Anwendung:

Tabelle 4: Methoden zur Charakterisierung der Papiere und Drucke

| | Industrie-papier | Modell-papier unge-strichen | gestri-chene Modell-papiere | Drucke | gealter-te Pa-piere | gealter-te Dru-cke |
|--|------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------|---------------------|--------------------|
| Weißße nach ISO 11475 | X | X | X | | | X |
| Weißße nach ISO 2470 | X | X | X | | | X |
| Farbort nach DIN 5033-6 | X | X | X | X | X | X |
| optische Dichte | | | | X | | X |
| quantitative Faserstoffanalyse Tappi T 401 om-93 | X | | | | | |
| REM (Querschnitt) | X | | z. T. | | | |
| Glührückstand (525°C, 900°C) DIN 54370 | X | | | | | |
| pH-Wert nach DIN 53124 | X | | | | | |
| Oberflächen-pH-Wert ZM V/17/80 | X | | | | | |
| Rauheit nach ISO 8791-4 | X | X | X | | | |
| Fluoreszenzspektren | X | X | X | X | X | X |

Fluoreszenzspektroskopie

Im Rahmen des Projektes wurde ein Fluoreszenzspektrometer RF-5301PC der Firma Shimadzu beschafft und verwendet.

Zur Entwicklung einer Messroutine wurden zunächst Fluoreszenzspektren an Marktpapieren in verschiedenen Modi mit verschiedenen Anregungswellenlängen und Messmodi aufgenommen, um optimale Messbedingungen zu finden.

Folgende Einstellungen wurden für eine Standardmessung an Papier benutzt:

- Anregungsmodus mit einer Anregungswellenlänge von 360 nm
- Messbereich 365-600 nm
- Spaltweite Anregung 1,5 nm
- Spaltweite Detektor 1,5 nm
- Messgeschwindigkeit schnell
- Auswertung im Bereich zwischen 383 und 557 nm
- Angabe der Fluoreszenz als Fläche unter der Kurve im Fluoreszenzspektrum, wobei als Detektionsgrenze eine Intensität von 5 festgelegt wurde

Lichtalterung Die UV-Bestrahlung der Papiere und Drucke wurde an einem Xenotest Alpha der Firma Atlas durchgeführt. Als Bestrahlungsparameter wurden die in der Norm DIN EN ISO 105-B02 festgelegten Standardbedingungen verwendet (Wendelauf, 42 W/m², Xenochrom 320-Filter, 32 °C Probenraumtemperatur, 50% relative Probenraumluftfeuchte, 50 °C Schwarzstandardtemperatur). Es wurden jeweils 2 Streifen pro Muster belichtet, an denen an jeweils zwei Stellen gemessen wurde.

statistische Versuchsplanung Die statistische Versuchsplanung und Auswertung wurde mithilfe des Programms Cornerstone durchgeführt.

5 Charakterisierung der Marktpapiere

Marktpapiere Abgeleitet aus einer Anwenderbefragung wurden 22 typische Papiere beschafft und charakterisiert.

Tabelle 5 gibt einen Überblick über die untersuchten Papiere.

Tabelle 5 Überblick der untersuchten Marktpapiere

| Nummer | Papiersorte | |
|--------------|--------------------------------------|---------------------|
| 1, 2 | Plakatpapiere | gestrichen |
| 3-6 | Faltschachtelkarton | gestrichen |
| 7, 8, 18, 21 | Akzidenzdruck | glänzend gestrichen |
| 9,10, 12 | Naturpapier, naturfarben | ungestrichen |
| 11, 22 | Naturpapier, lt. Hersteller ohne OBA | ungestrichen |
| 13-16 | Naturpapier, hochweiß | ungestrichen |
| 17, 19 | Akzidenzdruck | matt gestrichen |
| 20 | Akzidenzdruck | gussgestrichen |

CIE-Weiße Die CIE-Weiße der Marktpapiere schwankt in einem großen Bereich (65-146). Der weitaus größte Teil der Papiere hat eine CIE-Weiße größer 100. Die wenigen Papiere mit einer geringeren CIE-Weiße enthalten laut Hersteller keinen optischen Aufheller.

Weiß

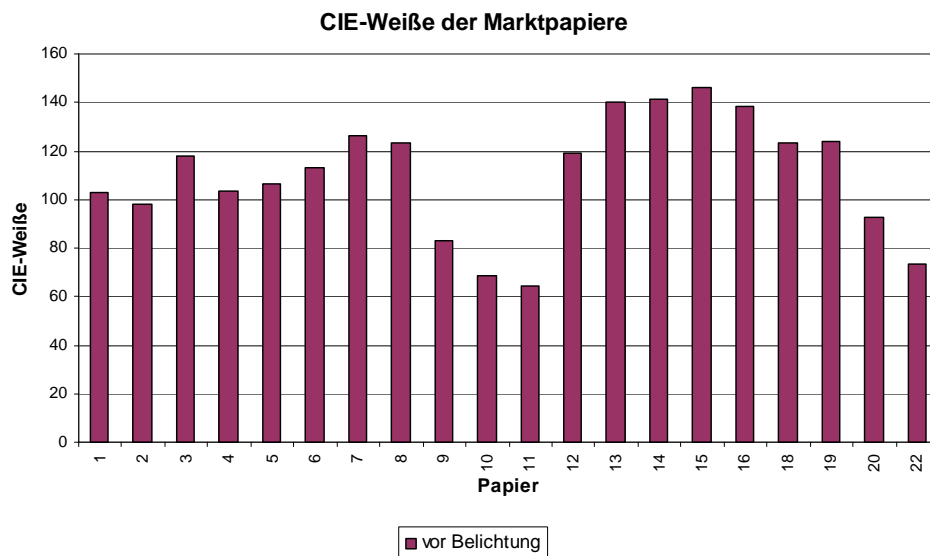


Abbildung 3: CIE-Weiße der Marktpapiere

optische Eigenschaften- Farbbort

Die Farborte der Marktpapiere, insbesondere die b-Werte, unterscheiden sich im Ausgangszustand erheblich. Der a-Wert schwankt zwischen -0,5 und +3, der b-Wert zwischen -14 und +5. Der negative b-Wert, der bei den meisten Papieren zu messen ist, ist üblicherweise auf den im Papier vorhandenen Aufheller zurückzuführen.

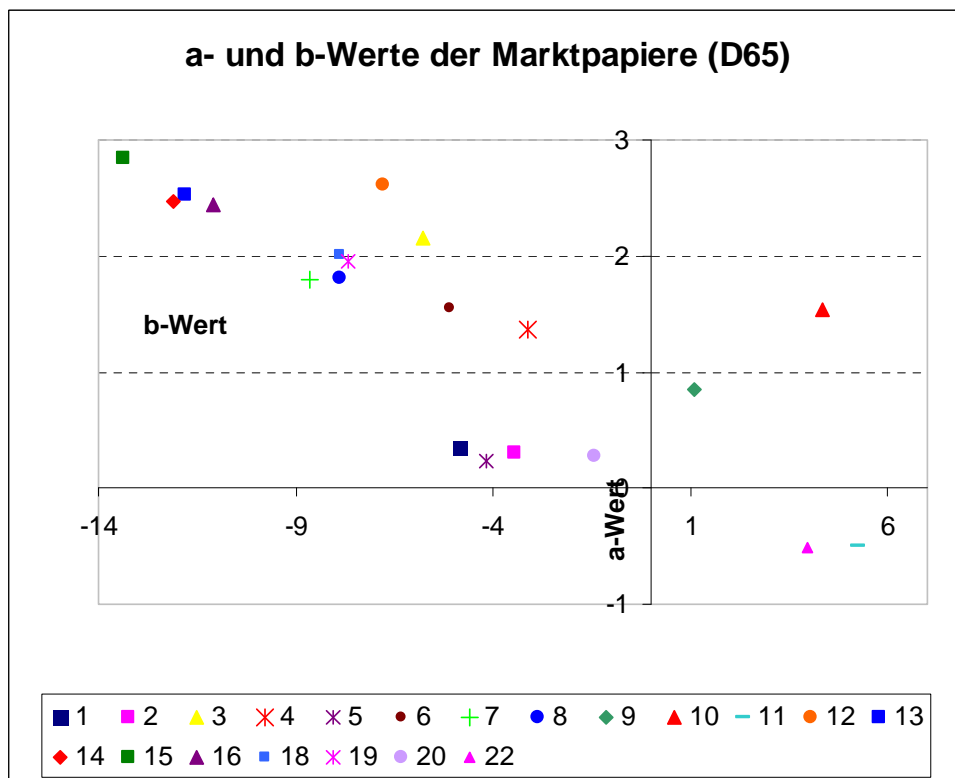


Abbildung 4: a- und b- Werte der Marktpapiere, gemessen mit D65-Licht

Fluoreszenzspektra

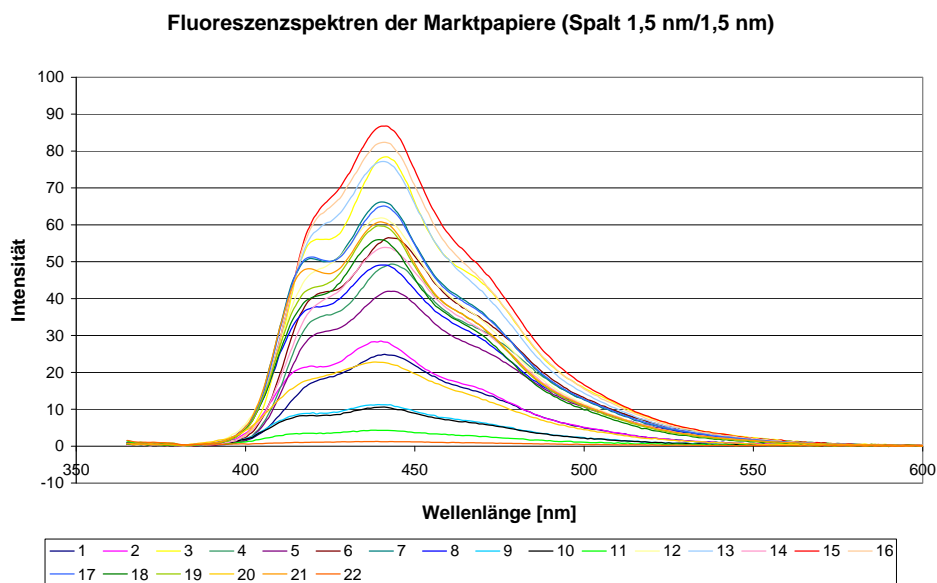


Abbildung 5: Fluoreszenzspektren der Marktpapiere im Ausgangszustand

Die Fluoreszenzspektren zeigen einen für optisch aufgehellte Papiere typischen Verlauf. Die Intensitäten in den Spektren unterscheiden sich z. T. erheblich.

Der größte Teil der beschafften Papiere ist optisch aufgehellt. Es konnten lediglich zwei Papiere beschafft werden, die keinen optischen Aufheller enthalten (Papier 11 und 22, erkennbar durch fehlende Emission im Fluoreszenzspektrum).

6 Herstellung und Charakterisierung von Modellpapieren

Versuchsplanung

Mithilfe des Statistik-Programms Cornerstone wurde für die Herstellung der gestrichenen Modellpapiere ein D-optimaler Versuchsplan aufgestellt.

Herstellung Streichrohpapiere

An der PTS-Technikumsanlage wurden 10 modellhafte Streichrohpapiere mit unterschiedlichem Gehalt an optischem Aufheller (Disulpho- und Tetrasulpho-Typ) in zwei Flächengewichten hergestellt. Diese und zwei industrielle Streichrohpapiere wurden für die Herstellung der gestrichenen Modellpapiere verwendet.

Zusätzlich wurden im Labormaßstab Papiere mit 3 verschiedenen lichtstabilen optischen Aufhellern hergestellt, die üblicherweise für Textilfasern eingesetzt werden. Tabelle 6 zeigt die Papiere als Übersicht:

Tabelle 6: Übersicht über die Streichrohpapiere

| Variante | Aufheller-typ | Aufhellerkon-zentration [%] | flächenbezogene Masse [g/m ²] |
|-----------------|---------------|-----------------------------|---|
| 0_1 | 0 | 0 | 82 |
| 0_2 | 0 | 0 | 134 |
| 1_1 | 2 | 0,5 | 83 |
| 1_2 | 2 | 0,5 | 133 |
| 2_1 | 2 | 1 | 84 |
| 2_2 | 2 | 1 | 132 |
| 3_1 | 1 | 0,5 | 85 |
| 3_2 | 1 | 0,5 | 129 |
| 4_1 | 1 | 1 | 82 |
| 4_2 | 1 | 1 | 128 |
| 5 (industriell) | 0 | 0 | 82 |
| 6 (industriell) | unbekannt | gering | 52 |
| 7 (Labor) | 0 | 0 | 76 |
| 8 (Labor) | 4 | 1 | 81 |
| 9 (Labor) | 5 | 1 | 81 |
| 10 (Labor) | 6 | 1 | 80 |

**gestrichene
Modellpapiere**

Die Zusammensetzung der Modellstreichfarben wurde in Anlehnung an hinlänglich bekannte Streichfarbenrezepturen für Offsetdruckpapiere gewählt. Sie bestanden jeweils aus Pigment, Binder, Co-Binder und Aufheller. Für die Streichfarben wurden zwei Aufhellertypen und zwei Co-Binder in diversen Kombinationen und Konzentrationen getestet. Pigment und Binder blieben dabei in konstantem Verhältnis. Die Auftragsmenge variierte in einem für Offsetdruckpapiere typischen Bereich (10-30 g/m²). Insgesamt wurden 16 Varianten von Streichfarben mit Standard-Aufheller hergestellt, die auf ausgewählte Rohpapiere gestrichen wurden. Die Auswahl der Rohpapiere orientierte sich an der Vorgabe der statistischen Versuchsplanung. Zusätzlich wurden unabhängig von dieser Vorgabe alle Varianten auf das industrielle Rohpapier 5 gestrichen.

Zusätzlich zu den Standard-Varianten wurden zwei lichtstabile Aufheller aus der Textiltechnik in verschiedene Streichfarbenrezepturen eingearbeitet (5 Varianten). Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die hergestellten Varianten der Streichfarben. Insgesamt wurden 75 verschiedene gestrichene Modellpapiere hergestellt.

Tabelle 7: Übersicht über die zur Herstellung der Modellpapiere verwendeten Streichfarben

| Variante | Aufhellertyp | Aufhellerkonzentration [%] | Co-Binder | Co-Binderkonzentration [%] |
|----------|--------------|----------------------------|-----------|----------------------------|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | PVOH | 0,4 |
| 3 | 2 | 0,3 | PVOH | 0,7 |
| 4 | 2 | 0,9 | PVOH | 2,6 |
| 5 | 2 | 0,9 | PVOH | 0,7 |
| 6 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0 | 0 | CMC | 0,9 |
| 8 | 2 | 0,3 | CMC | 0,9 |
| 9 | 2 | 0,3 | CMC | 0,4 |
| 10 | 2 | 0,8 | CMC | 1,8 |
| 11 | 3 | 1,7 | CMC | 1,6 |
| 12 | 3 | 0,9 | CMC | 2,4 |
| 13 | 3 | 0,9 | PVOH | 3 |
| 14 | 3 | 0,9 | PVOH | 0,7 |
| 15 | 3 | 0,3 | PVOH | 0,7 |
| 16 | 3 | 0,2 | PVOH | 0,5 |
| 17 | 5 | 0,9 | PVOH | 2,6 |
| 18 | 5 | 0,4 | PVOH | 1,7 |
| 19 | 7 | 1,3 | PVOH | 2,8 |
| 20 | 7 | 1 | CMC | 2,6 |
| 21 | 5 | 0,6 | CMC | 2,6 |

7 Charakterisierung der Modellpapiere

Charakterisierung

Die Streichrohpapiere und die gestrichenen Modellpapiere wurden im Ausgangszustand bezüglich Grundeigenschaften, Strichqualität, optischer Eigenschaften und Fluoreszenz charakterisiert. Im Folgenden wird nur auf die für dieses Projekt relevanten optischen Unterschiede eingegangen.

Für eine bessere Vergleichbarkeit sind im Folgenden ungestrichene Rohpapiere und gestrichene Varianten getrennt betrachtet.

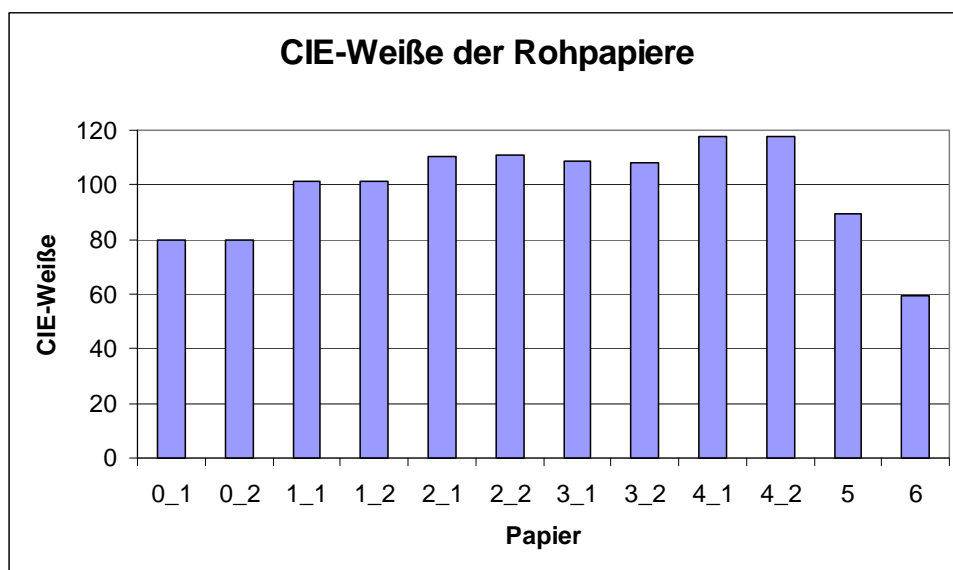


Abbildung 6: CIE-Weiße der Streichrohpapiere

Bei der Herstellung des Streichrohpapiers wurde unter Verwendung des Disulpho-Typs (Papiere 3_x und 4_x) eine höhere CIE-Weiße erzielt als beim Einsatz des Tetrasulpho-Typs (Papiere 1_x und 2_x). Bei den hier eingesetzten Rohstoffen konnte bei einem Einsatz von 0,5% des Disulpho-Typs nahezu die gleiche CIE-Weiße erreicht werden wie bei Verwendung von 1% des Tetrasulpho-Typs.

Die flächenbezogene Masse des hergestellten Papiers hat keinen Einfluss auf die CIE-Weiße.

Von den beiden in der Industrie eingesetzten Streichrohpapieren mit keinem (Papier 5) bzw. wenig optischem Aufheller (6) hat eines eine vergleichbare CIE-Weiße zu den im Technikumsmaßstab hergestellten Papieren, das andere hat eine deutlich geringere Weiße, weshalb es nur für wenige Versuche verwendet wurde.

Weißer Streichroh-papiere

Der Weißgrad (D65-Brightness) der im Technikumsmaßstab hergestellten Roh-papiere liegt zwischen 90 und 103, die beiden industriell hergestellten Streich-roh-papiere haben Werte von 94 sowie 76,5.

Die Laborblätter (Papiere 8-10), die zum Vergleich mit speziellem lichtechem Aufheller hergestellt wurden, zeigen aufgrund des anderen Aufhellertyps einen deutlich anderen Farbort, geringere Weiße und geringere Fluoreszenz als die Streichroh-papiere mit Standard-Aufheller.

Fluoreszenz Streichrohpa-piere

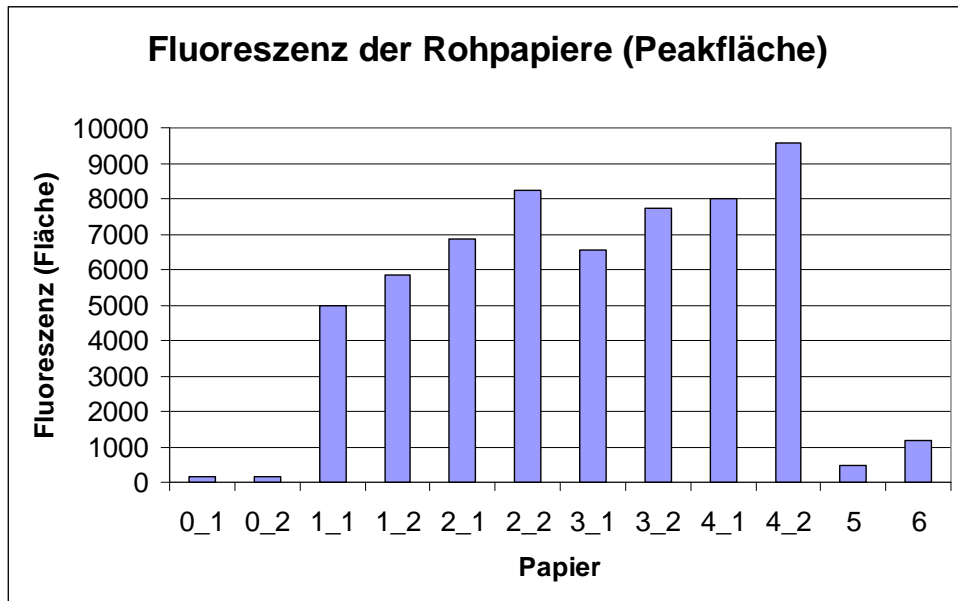


Abbildung 7: Fluoreszenz der Streichroh-papiere

Mit zunehmendem Aufhellergehalt steigt auch die Fluoreszenz der Papiere. Bei höherer flächenbezogener Masse ist bei den Streichroh-papiere auch die Fluoreszenz größer. Die Papiere ohne optischen Aufheller (0_1, 0_2 und 5) zeigen nahezu keine Emission im Fluoreszenzspektrum, die größte Intensität zeigt das Papier mit dem höchsten Anteil an optischem Aufheller des Disulpho-Typs (4_2).

gestrichene Papiere

Der Weißgrad (D65-Brightness) der im Labormaßstab hergestellten Papiere schwankt zwischen 81,5 (Streichfarbe ohne optischen Aufheller) und 106 (Streichfarbe mit 0,9% OBA2 und 2,5% PVOH), die CIE-Weiße liegt zwischen 71 und 128. Die hergestellten Modellpapiere repräsentieren damit sehr gut die Weiße der am Markt verfügbaren Offsetdruckpapiere.

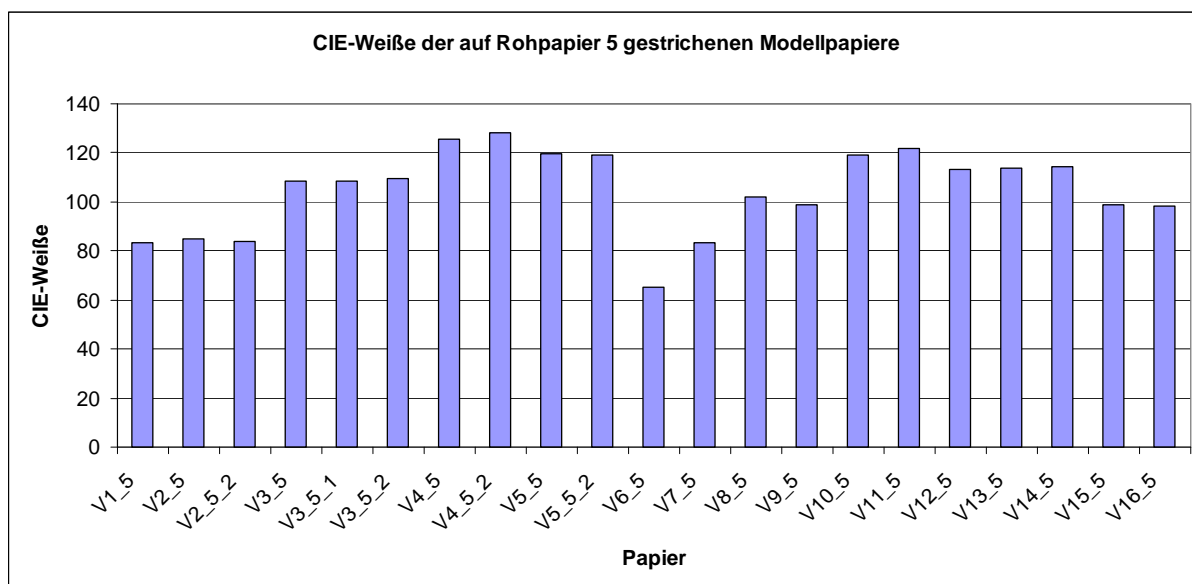


Abbildung 8: CIE-Weiße der auf Rohpapier 5 gestrichenen Modellpapiere

Vergleich Weiße zwischen Papieren mit Tetra- und Hexasulpho-Typ

Im untersuchten Bereich führt eine Erhöhung der Aufhellerkonzentration sowohl beim tetra- als auch beim hexasulphonierten Typ zu einer Erhöhung der CIE-Weiße. Bei Verwendung von Polyvinylalkohol als Co-Binder erreicht man beim tetrasulphonierten Aufheller eine leicht erhöhte Weiße. Beim Hexa-Typ gibt es keine wesentlichen Unterschiede in der erzielten Weiße bei Verwendung von Polyvinylalkohol oder CMC als Co-Binder.

Fluoreszenz

Aufgrund der umfangreich variierten Inhaltsstoffe zeigen die gestrichenen Varianten eine deutliche Variabilität in der Fluoreszenz, die vergleichbar mit der der Marktpapiere ist. Eine Fluoreszenz von 10.000, wie sie bei dem stark aufgehellten Rohpapier 4_2 erreicht wurde, wurde nicht erreicht.

8 Druck

Allgemeines

Ausgewählte Industripapiere und eine Auswahl der in Arbeitspaket 2 hergestellten Modellpapiere (die zusätzlich kalandriert wurden, um eine verbesserte Oberflächengüte zu erhalten) wurden am Probedruckgerät GST2 (IGT) bedruckt. Als Druckformen kamen Rasterflächen mit 25, 50 und 75% Flächendeckung sowie Volltonflächen zum Einsatz.

Es wurden zwei Druckfarben eingesetzt, eine Druckfarbe mit mittlerer Lichtechtheit (WS 5) sowie eine Druckfarbe WS 8 (höchste Lichtechtheit).

Die bedruckten Proben wurden im Ausgangszustand auf ihre optischen Eigenschaften (Farbort sowie optische Dichte) untersucht.

Im Folgenden sind die Messungen für die Drucke auf Marktpapieren dargestellt. Die Drucke auf den Modellpapieren zeigen vergleichbares Verhalten.

Charakterisierung der Volltondrucke auf Marktpapieren – optische Dichte

Die optische Dichte der Volltondrucke unterscheidet sich aufgrund der unterschiedlichen Papiereigenschaften, die unterschiedliches Wegschlagen, Farbanahme und dergleichen bedingen, z. T. erheblich.

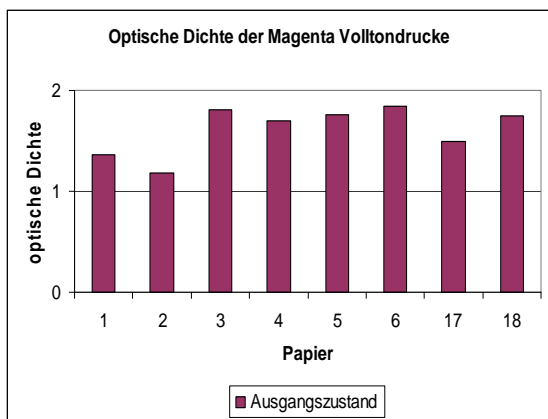


Abbildung 9: Optische Dichte (Magenta) der Volltondrucke auf Marktpapieren im Ausgangszustand

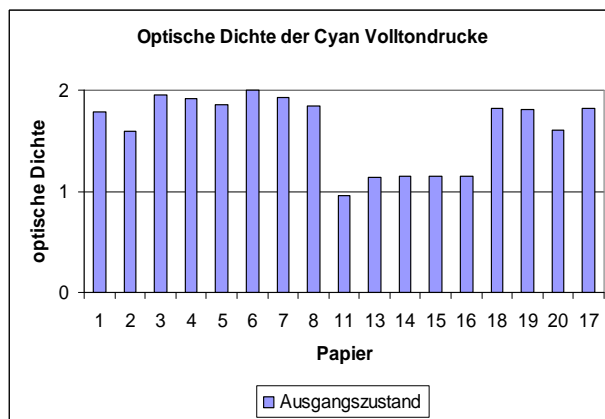


Abbildung 10: Optische Dichte (Cyan) der Volltondrucke auf Marktpapieren im Ausgangszustand

Charakterisierung der Volltondrucke Marktpapiere – Farbort

Die Farborte der bedruckten Papiere zeigen ebenfalls erhebliche Unterschiede, die durch die Unterschiede der Papiere im unbedruckten Zustand hervorgerufen werden. Nachfolgend sind die a- und b-Werte der Volltondrucke dargestellt.

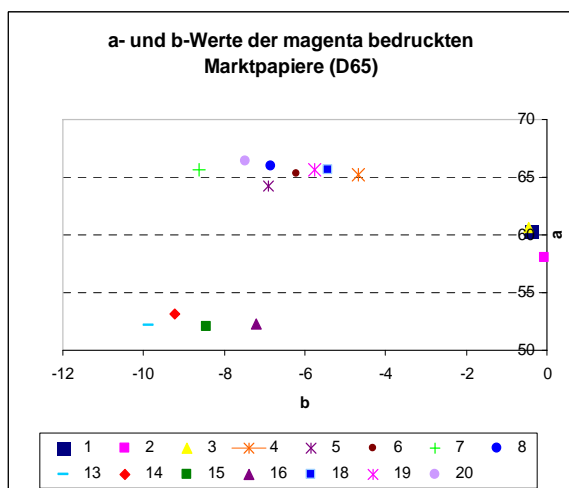


Abbildung 11: a- und b-Werte der Magenta bedruckten Marktpapiere (Vollton)

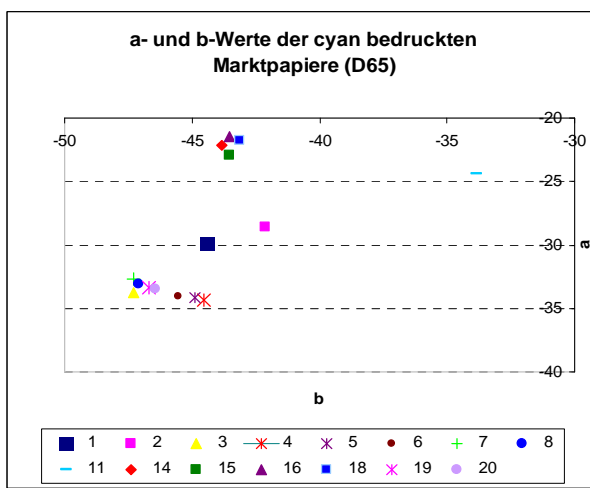


Abbildung 12: a- und b-Werte der Cyan bedruckten Marktpapiere (Vollton)

Charakterisierung Industriepapiere Volltondrucke – Fluoreszenz

Auch in den Fluoreszenzspektren zeigen die Drucke erhebliche Unterschiede.

Bei beiden Druckfarben zeigen die Drucke auf vier Papieren (13, 14, 15 und 16) eine deutlich intensivere Fluoreszenz als die anderen Drucke. Bei diesen Papieren handelt es sich um die Papiere, die schon im unbedruckten Zustand die größte Fluoreszenz zeigen. Der Kurvenverlauf ist identisch zu den Fluoreszenzspektren der unbedruckten Papiere, lediglich die Intensität unterscheidet sich.

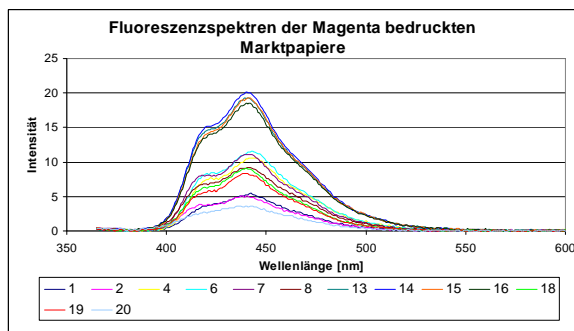


Abbildung 13: Fluoreszenzspektren der Magenta bedruckten Marktpapiere (Vollton)

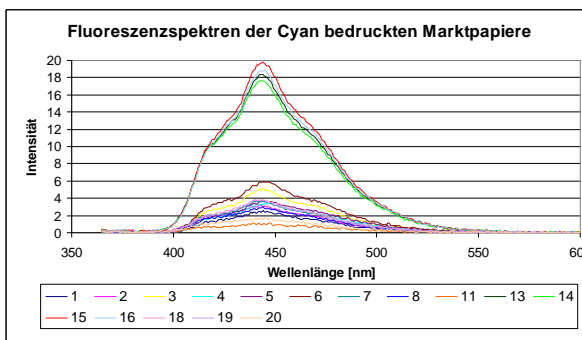


Abbildung 14: Fluoreszenzspektren der Cyan bedruckten Marktpapiere (Vollton)

Charakterisierung Raster auf Industrierpapieren–Fluoreszenz

Die Rasterdrucke zeigen deutlich die für die Fluoreszenz des Rohpapiers charakteristischen Fluoreszenzspektren, d. h. die detektierte Fluoreszenz stammt aus dem Papier. Die verwendete Druckfarbe zeigte keine nennenswerte Fluoreszenz.

Die Rasterdrucke zeigen beim Parameter Fluoreszenz größere Intensitäten als die Volltondrucke. Bei allen untersuchten Papieren nimmt mit zunehmender Flächendeckung (Druckfarbenanteil) die Fluoreszenz ab. Beispielhaft sind in Abbildung 15 die Fluoreszenzspektren für die Rasterdrucke auf zwei Marktpapieren dargestellt.

Rasterdrucke Magenta auf Industrierpapieren

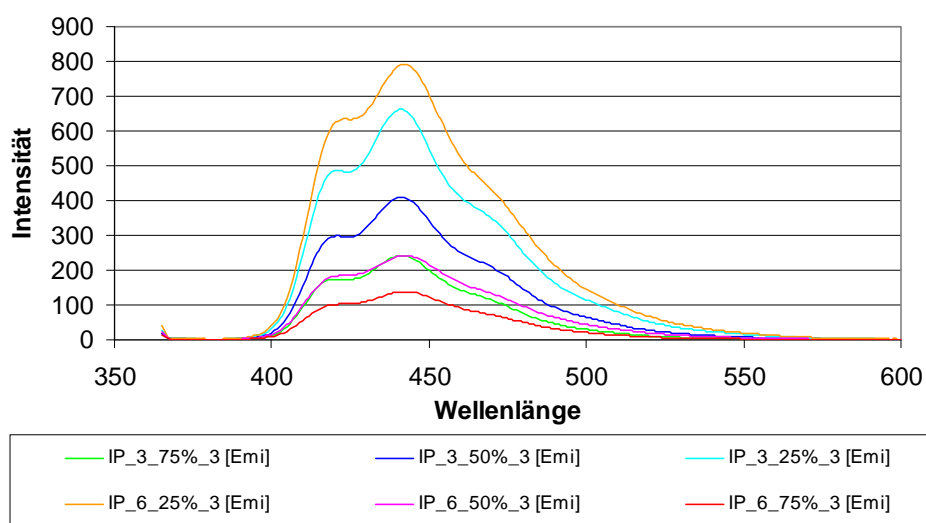


Abbildung 15: Fluoreszenzspektren Magenta Rasterdrucke auf ausgewählten Marktpapieren

(Anmerkung: Aufgrund der geringeren Intensität der Fluoreszenz wurden obige Drucke mit einer Spaltweite von 3 nm gemessen. Dadurch ergeben sich hier größere Fluoreszenzintensitäten.)

9 Alterung

Allgemeines

Die Alterungsversuche wurden unter Standardbedingungen im Xenotest Alpha durchgeführt (Wendelauf, 42 W/m², Xenochrom 320-Filter, 32 °C Probenraumtemperatur, 50% relative Probenraumluftfeuchte, 50 °C Schwarzstandardtemperatur). Die Bestrahlung der Papiere erfolgte in definierten Schritten (2 h, 5 h, 23 h, 46 h und z. T. weitere), bis visuell keine Änderung mehr auftrat.

Die Drucke auf den Industripapieren wurden bis zur Lichtechtheitsstufe 5 belichtet.

Die künstliche Bestrahlung simuliert verschiedene reale Bestrahlungsdauern, die in nachfolgender Tabelle als Schätzwerte für die Bedingung angegeben sind, unter Annahme einer durchschnittlichen Bestrahlung hinter Fensterglas in Mitteleuropa. Es ist jedoch zu beachten, dass die tatsächliche Bestrahlungsintensität deutlich davon abweichen kann.

Tabelle 8: Bestrahlungszeiten der künstlichen Bestrahlung und ihre reale Entsprechung

| Bestrahlungsdauer Xenotest (künstliche Bestrahlung) | reale Bestrahlungsdauer hinter Fensterglas |
|--|---|
| 2 h | ca. 1 d |
| 5 h | ca. 2 d |
| 10 h | ca. 4 d |
| 23 h | ca. 8 d |
| 46 h | ca. 15 d |
| 136 h | ca. 47 d |

Charakterisierung der bestrahlten Proben

Von den bestrahlten Proben wurden nach definierten Zeiträumen Fluoreszenzspektren aufgenommen, bis visuell keine Änderung mehr festgestellt werden konnte, also vermutlich bis zur vollständigen Zerstörung der optischen Aufheller. Parallel dazu wurden die optischen Eigenschaften (Weißgrad, Farbort) der bestrahlten Papiere ermittelt.

9.1 Alterung der Marktpapiere

Alterung der Marktpapiere – CIE-Weiße

Die Marktpapiere wurden in Stufen von 2, 5, 10, 23 und 46 h belichtet. Bei optisch deutlicher Veränderung der Proben wurde die Bestrahlung z. T. bereits früher abgebrochen.

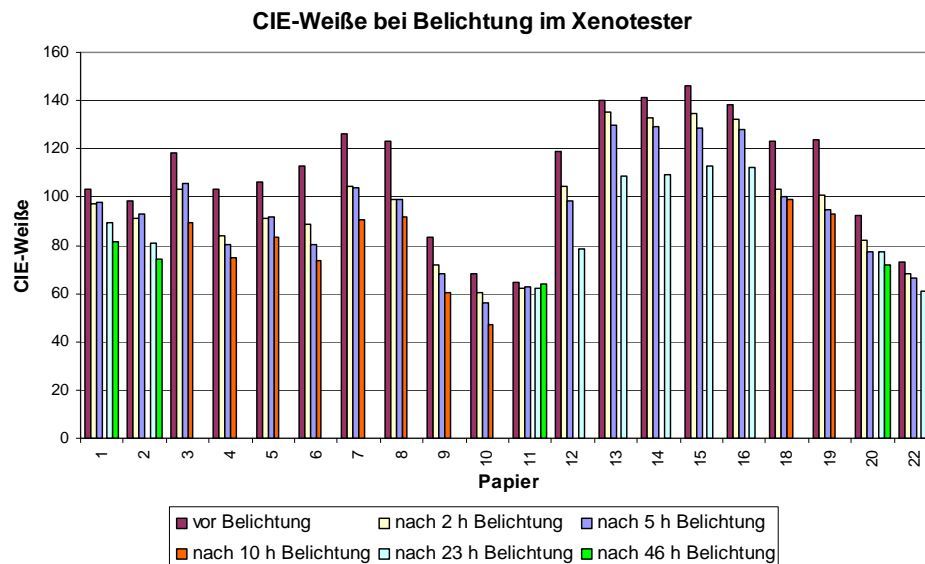


Abbildung 16: CIE-Weiße der Marktpapiere nach verschiedenen Bestrahlungen

Lediglich das nicht aufgehellte Papier 11 zeigt keine nennenswerte Änderung in der CIE-Weiße. Alle anderen Papiere zeigen einen Abfall der CIE-Weiße um mindestens 10 Punkte. Bei den Papieren 3-10, 12, 18, 19 und 20 ist bereits nach 2 h künstlicher Bestrahlung, was einer realen Bestrahlung von weniger als einem Tag entspricht, ein derartiger Abfall zu verzeichnen.

Wie nachfolgende Abbildung zeigt, verändert sich auch der Farbort der Muster bei Bestrahlung gravierend. Als Maß für diese Veränderung ist hier ΔE angegeben, das nach folgender Formel berechnet wurde:

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(L^*_P - L^*_B)^2 + (a^*_P - a^*_B)^2 + (b^*_P - b^*_B)^2}$$

Die Indizes bedeuten:

P – belichtete Probe und

B – Bezug (in diesem Fall Probe im Ausgangszustand).

Ein Delta E von >2 gilt als visuell wahrnehmbar.

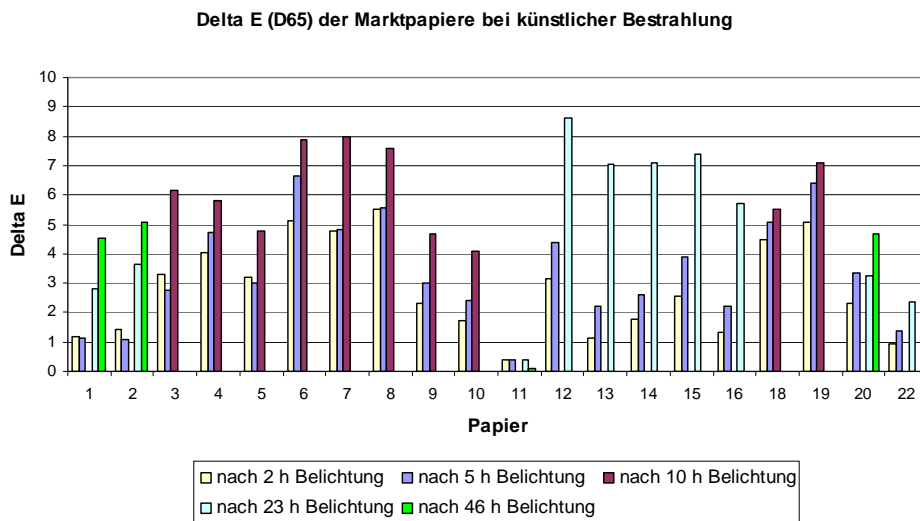


Abbildung 17: Farbortveränderung (ausgedrückt als Delta E) der Marktpapiere bei Bestrahlung

Alterung der Marktpapiere – Verschiebung des b-Wertes

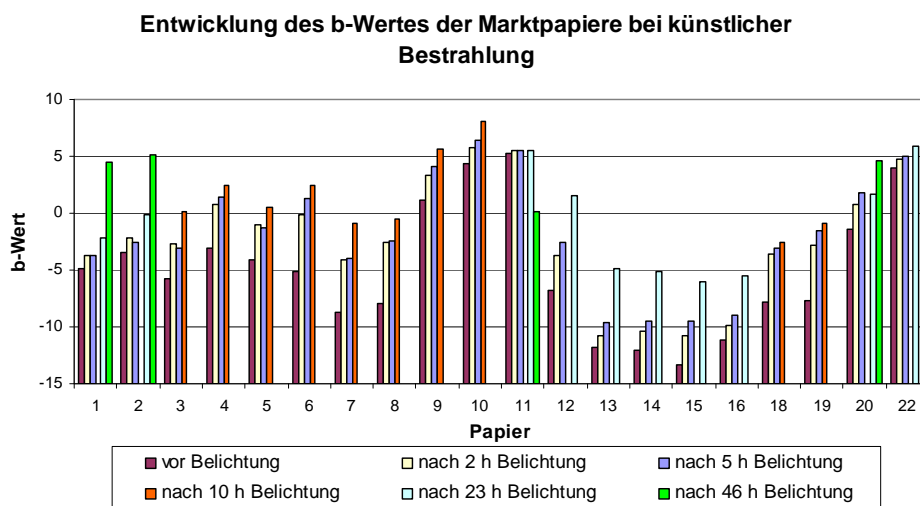


Abbildung 18: b-Werte der Marktpapiere nach verschiedenen Bestrahlungen

Im Laufe der Bestrahlung vergrößern sich die b-Werte, es erfolgt also eine Gelbverschiebung in der optischen Erscheinung der Papiere.

9.2 Alterung der Modellpapiere

Alterung der Rohpapiere – CIE-Weiße

Die Modellpapiere zeigen bei UV-Bestrahlung prinzipiell analoges Verhalten wie die Marktpapiere.

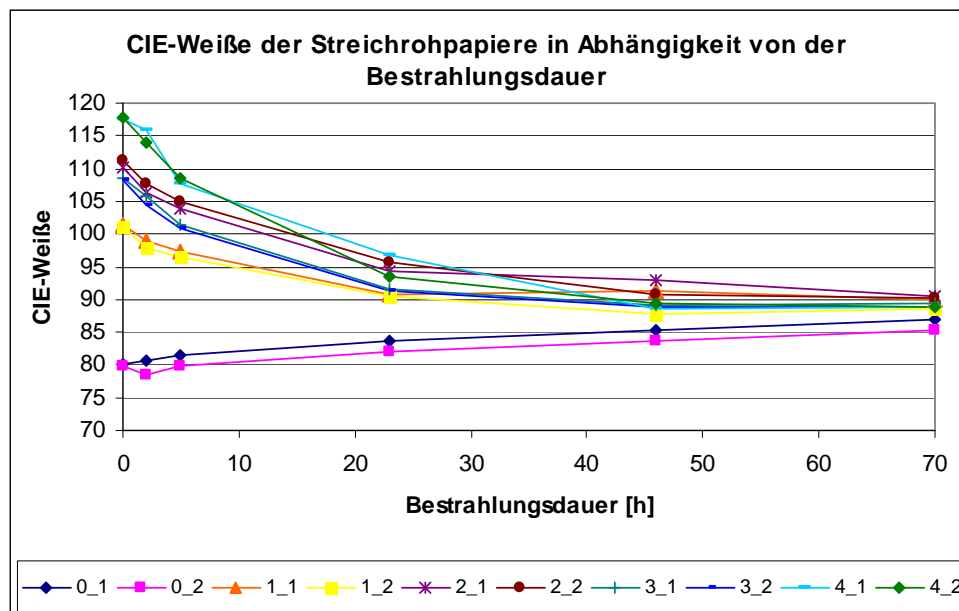


Abbildung 19: Verlauf der CIE-Weiße der Streichrohpapiere bei Bestrahlung

Die CIE-Weiße nähert sich bei allen Mustern mit Standard-Aufheller einem Grenzwert an, der dem Wert der nicht aufgehellten Papiere entspricht.

Bereits nach 2 h Belichtung haben sich alle Papiere, die optischen Aufheller enthalten, optisch deutlich verändert; spätestens nach 23 h Bestrahlung (entspricht ca. 8 d realer Bestrahlung) ergeben sich keine wesentlichen Änderungen im Weißgrad der Papiere mit Aufheller; die Alterung ist „abgeschlossen“, der optische Aufheller ist nicht mehr wirksam.

Alterung der Rohpapiere – Fluoreszenz

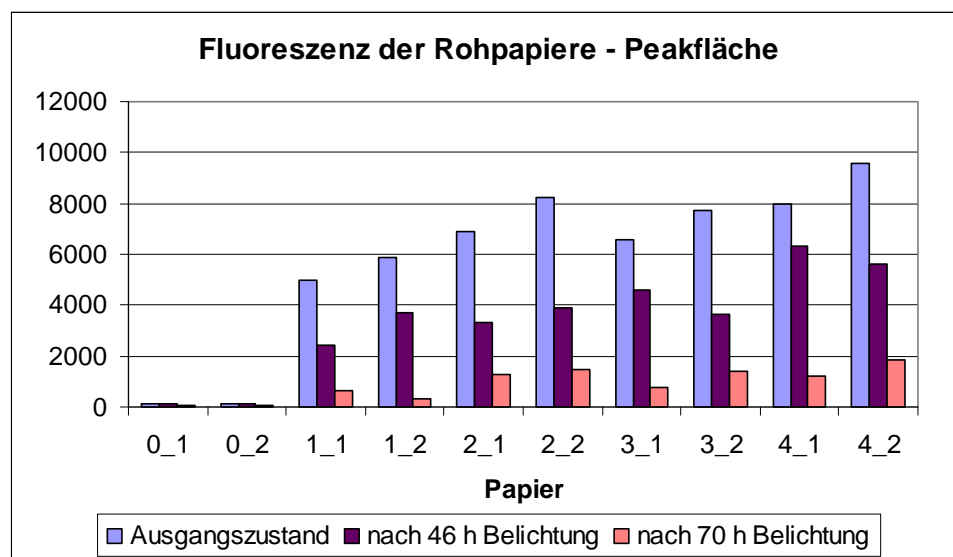


Abbildung 20: Fluoreszenz der Rohpapiere, ausgedrückt als Fläche unter der Kurve im Fluoreszenzspektrum (Peakfläche)

Obwohl die Papiere sich optisch deutlich verändert haben, was auf einen Zerfall der optischen Aufheller hindeutet, zeigen alle Papiere nach 46 h Belichtung noch mindestens 50% der Fluoreszenz des Ausgangszustands (als Fläche unter der Kurve betrachtet).

Der Tetrasulpho-Aufheller zeigt eine etwas größere UV-Stabilität als der Disulpho-Typ.

Deutlich sichtbar ist in Abbildung 20 auch, dass anders als bei der CIE-Weiße, die Gesamt-Fluoreszenz der Papiere scheinbar von der flächenbezogenen Masse abhängig ist.

Alterung der gestrichenen Modellpapiere – CIE-Weiße

Nachfolgend ist die CIE-Weiße von ausgewählten Modellpapieren, die mit verschieden aufgehellten Streichfarben auf Rohpapier 5 (industrielles Rohpapier) hergestellt wurden, bei verschiedenen Alterungszuständen dargestellt.

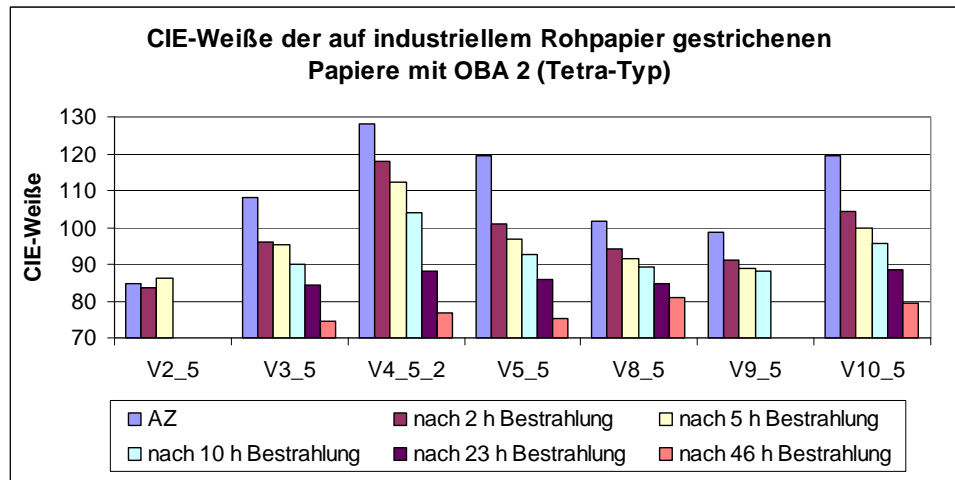


Abbildung 21: CIE-Weiße der auf Rohpapier 5 gestrichenen Papiere mit OBA 2 (Tetra-Typ) nach verschiedenen Bestrahlungszeiten

Alterung der gestrichenen Modellpapiere – CIE-Weiße

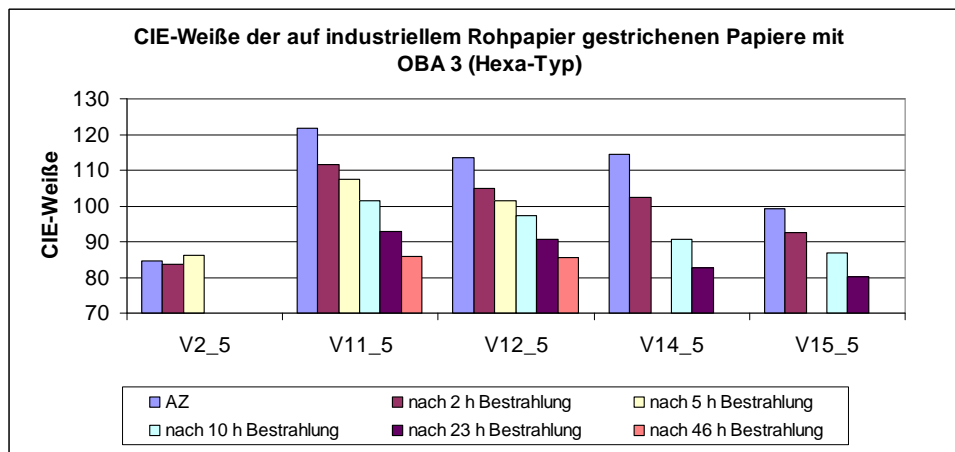


Abbildung 22: CIE-Weiße der auf Rohpapier 5 gestrichenen Papiere mit OBA 3 (Hexa-Typ) nach verschiedenen Bestrahlungszeiten

Der Abfall der CIE-Weiße ist bei allen aufgehellten Varianten vergleichbar. Bereits nach 2 h künstlicher Bestrahlung zeigen alle mit OBA 2 bzw. 3 aufgehellten Papiere einen Weißeverlust von mindestens 10 Punkten. Dies entspricht auch dem Verhalten der meisten untersuchten Industripapiere.

**gestrichene
Modellpapiere mit
lichtechtem
Aufheller**

Alle gestrichenen Varianten, die mit den lichtechten Aufhellern der Textiltechnik hergestellt wurden, zeigen bereits nach 2 h einen deutlichen Abfall der CIE-Weiße und der Fluoreszenz, d. h. sie sind als nicht lichtstabil einzustufen.

Vermutlich wurde keine ausreichende Verbindung zwischen Aufheller und Binder erreicht, um die normalerweise anzutreffende Lichtstabilität zu erreichen, die bei Verwendung in der Textilaufhellung auftritt. Hinweis darauf ist außerdem, dass es keine Abhängigkeit der CIE-Weiße von der Aufhellerkonzentration und dem Co-Binder gibt, sondern lediglich zwischen beiden Aufhellern Unterschiede bestehen.

Laut Aussage des Aufheller-Herstellers gibt es bislang keine lichtechten Aufheller-Varianten, die in Streichmassen eingearbeitet werden. Es gibt lediglich die Möglichkeit, lichtechte Aufheller auf Fasern (z. B. Polyester) aufzuziehen und so in Papier einzuarbeiten, um ein lichtehtes, aufgehelltes Papier zu erhalten.

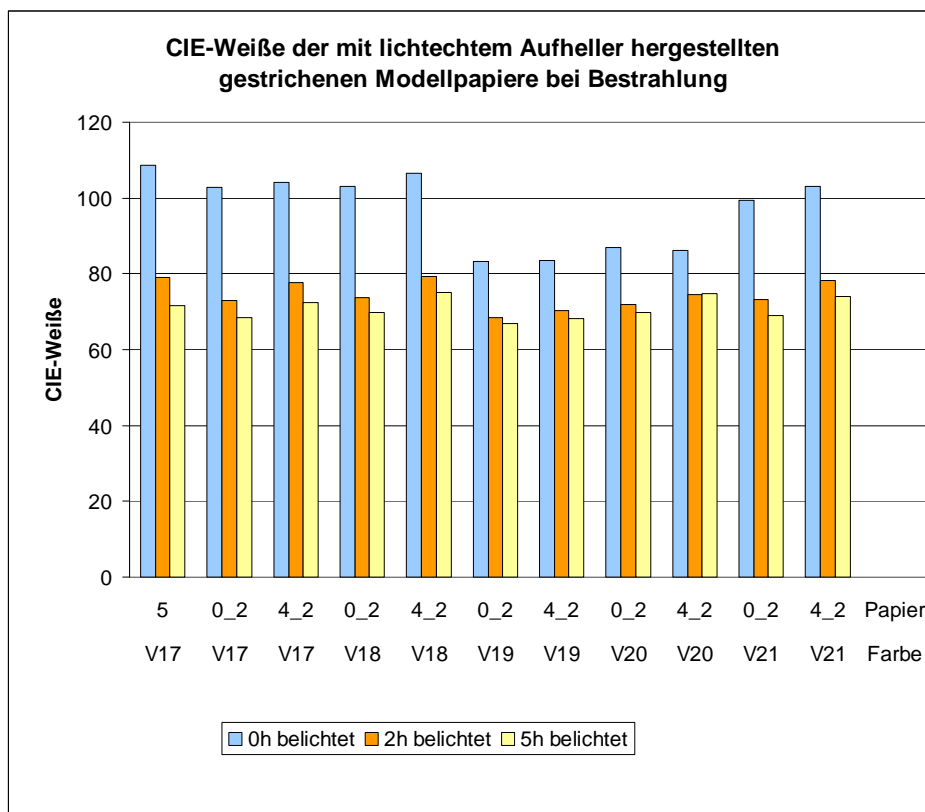


Abbildung 23: CIE-Weiße der mit lichtechem Aufheller gestrichenen Papiere nach verschiedenen Bestrahlungszeiten

gestrichene
Modellpapiere mit
lichtechtem
Aufheller

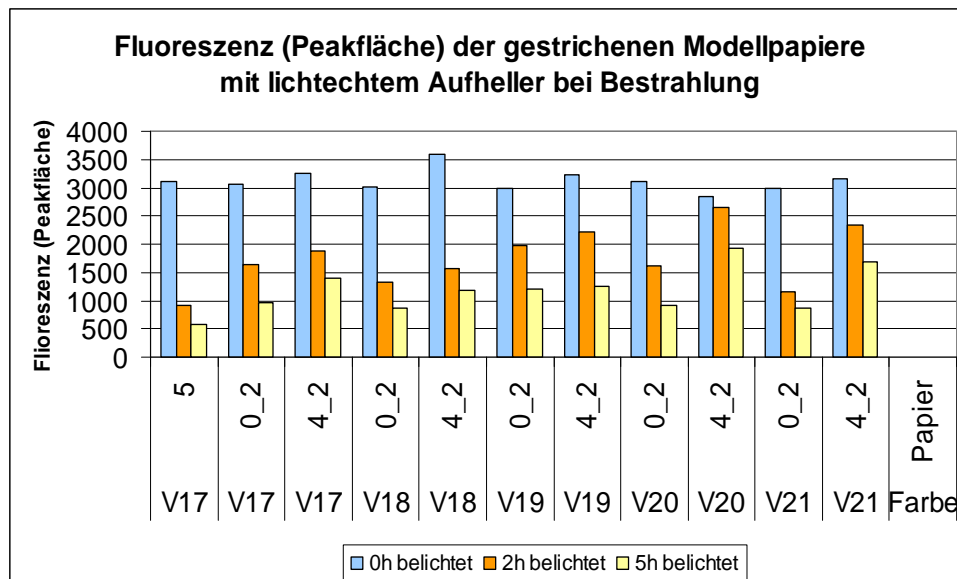


Abbildung 24: Fluoreszenz (ausgedrückt als Fläche unter der Kurve im Fluoreszenzspektrum) der mit lichtechtem Aufheller gestrichenen Papiere nach verschiedenen Bestrahlungszeiten

9.3 Alterung der Drucke

Alterung der
Drucke (Vollton)
auf
Marktpapieren –
optische Dichte

Die Vollton-Drucke mit der bis LE 8 lichtstabilen Druckfarbe (Cyan) zeigen bei Belichtung bis LE 5 keine wesentlichen Unterschiede in der optischen Dichte. Bei einigen Papieren ist jedoch das darunter liegende vergilbte Papier sichtbar. (messtechnisch schwierig erfassbar)

Bei den Drucken mit der Druckfarbe, die nur bis LE 5 lichtstabil ist (Magenta), sind sowohl visuell als auch messtechnisch bereits deutliche Unterschiede zu erkennen (Delta E bis zu 5,7).

Alterung der
Drucke (Raster)
auf
Marktpapieren –
optische Dichte

Alle Magenta Rasterdrucke auf den Marktpapieren zeigen nach Belichtung bis zur Lichtechtheitsstufe 5 optisch deutlich sichtbare und messbare Unterschiede zum Ausgangszustand.

Auch die Drucke mit der lichtechten Druckfarbe zeigen nach Belichtung bis zur Lichtechtheitsstufe 5 zum Teil deutlich sichtbare Unterschiede. Lediglich Papier 3 und Papier 18 weisen vernachlässigbare Änderungen auf.

Alterung der Rasterdrucke auf Industrierpapier – Fluoreszenz

Beispielhaft für die Alterung der Rasterdrucke sollen die Fluoreszenzspektren der Magenta-Drucke auf dem Industrierpapier 3 der Rasterflächen mit 50 und 75% Flächendeckung dargestellt werden. (Anmerkung: Zur deutlicheren Unterscheidung wurden die Drucke bei einer Spaltweite von 3 nm gemessen, was eine Erhöhung der Intensität der Fluoreszenz zur Folge hat.)

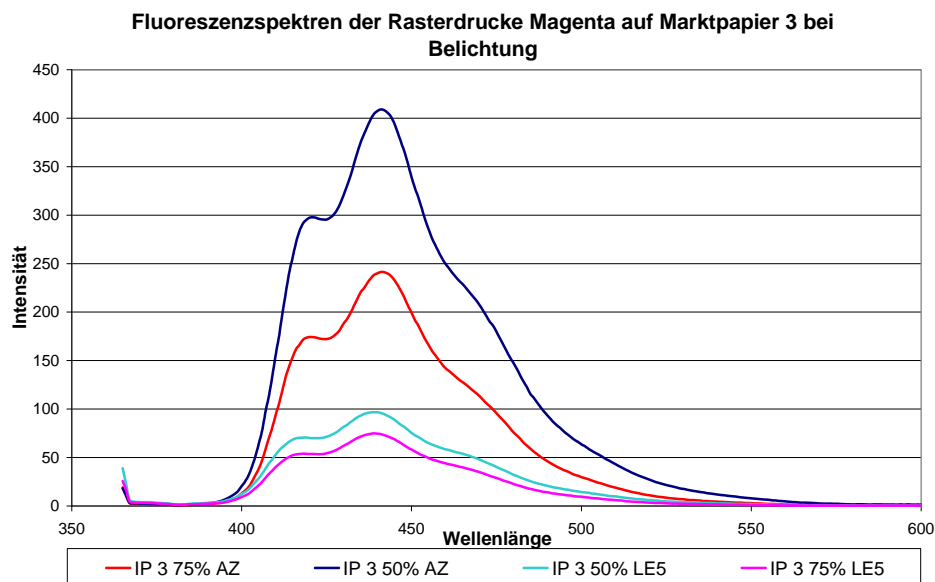


Abbildung 25: Fluoreszenzspektren der Magenta Rasterdrucke auf Marktpapier 3 vor und nach Belichtung

Es ist bei beiden Rasterungen ein deutlicher Abfall der Fluoreszenz nach Belichtung bis LE 5 zu verzeichnen.

Alterung der Rasterdrucke auf Industrierpapier – Fluoreszenz

Alle Papiere zeigen einen deutlichen Abfall der Fluoreszenz als Absolutwert, der im Folgenden jeweils für die 50% Rasterdrucke für Magenta und Cyan als Vergleich zwischen Ausgangszustand und belichteter Probe dargestellt ist.

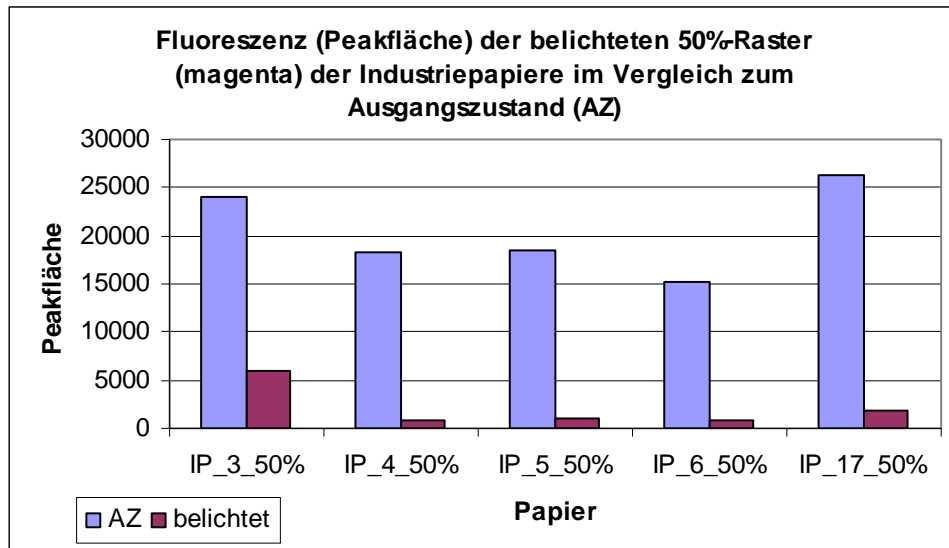


Abbildung 26: Fluoreszenz der 50% Rasterflächen (Magenta) auf Marktpapieren vor und nach Belichtung

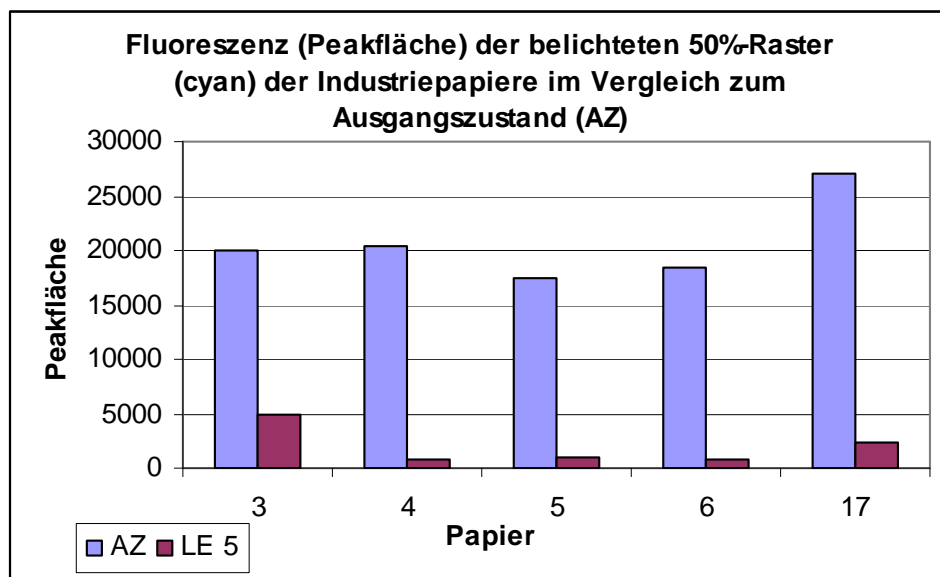


Abbildung 27: Fluoreszenz der 50% Rasterflächen (Cyan) auf Marktpapieren vor und nach Belichtung

Nach Belichtung bis zur Lichtecktheitsstufe 5 zeigen alle bedruckten Rasterflächen einen deutlichen Abfall der Fluoreszenz. Lediglich zwei bedruckte Papiere (3 und 17) zeigen noch nennenswerte Fluoreszenz.

**Alterung der
Drucke auf
Modellpapieren**

Die Drucke auf den Modellpapieren zeigen zu den Marktpapieren vergleichbares Verhalten bei der Alterung. Beispielhaft soll die Alterung an den 50%-Rasterflächen an drei Modellpapieren dargestellt werden.

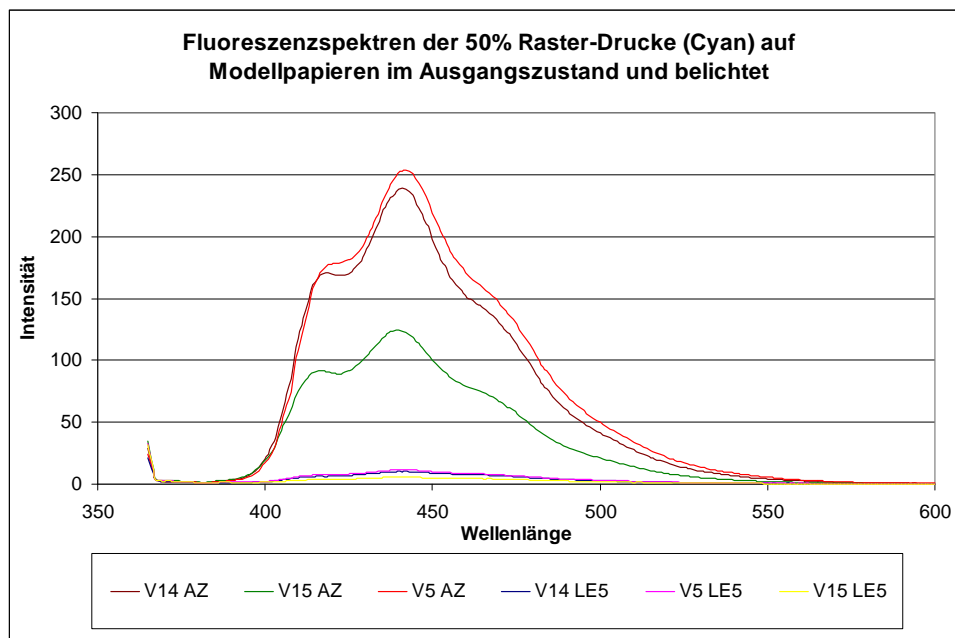


Abbildung 28: Fluoreszenzspektren der 50% Rasterflächen (Cyan) auf Modellpapieren vor und nach Belichtung

Im unbelichteten Zustand (AZ) ist eine deutliche Fluoreszenz messbar, die hauptsächlich auf die Fluoreszenz des Papiers zurückzuführen ist. Deutlich zu erkennen ist die nahezu vollständige Abnahme der Fluoreszenz nach Belichtung der Drucke. Visuell ist ebenfalls eine Veränderung der Muster festzustellen.

10 Einflussgrößen und Wechselwirkungen

Einleitung Die Modellpapiere wurden im Grundzustand (unbelichtet) auf Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung (Aufheller-Gehalt, Aufheller-Typ, Co-Binder, Strich-Gesamtmenge) und optischen Eigenschaften untersucht. An den belichteten Mustern wurden die Größen ermittelt, die einen Einfluss auf die Lichtbeständigkeit der Papiere und Drucke haben.

10.1 Zusammenhänge im unbelichteten Zustand

Weißgrad in Abhängigkeit von der Aufhellerkonzentration – Rohpapiere

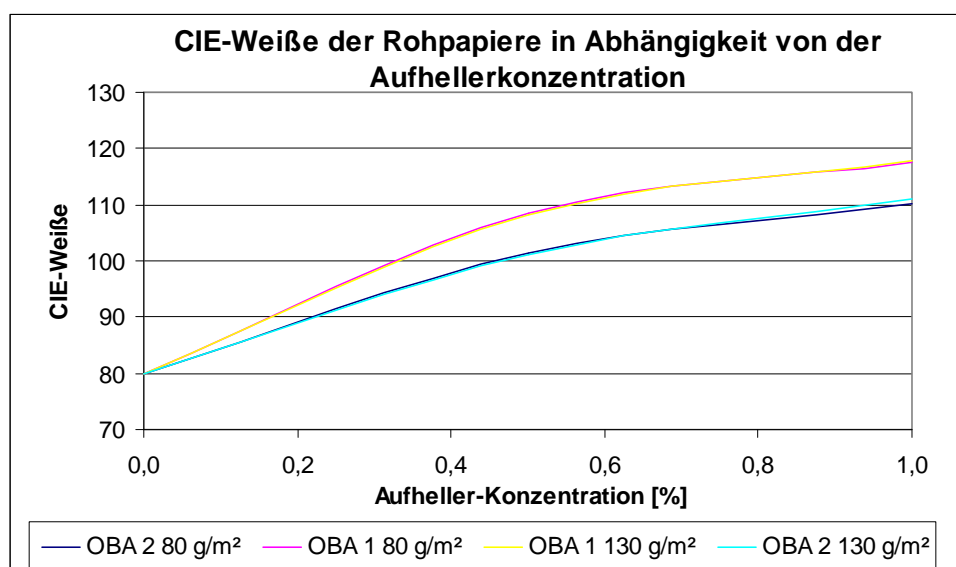
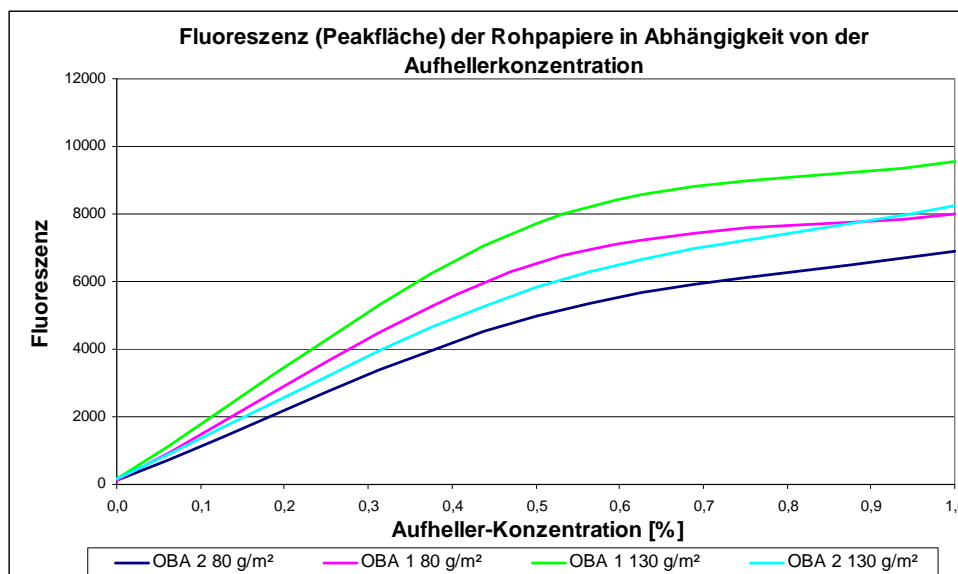


Abbildung 29: CIE-Weißgrad der Modell-Streichrohapiere in Abhängigkeit von der Aufhellerkonzentration

Alle Rohpapier-Varianten zeigen einen Anstieg der CIE-Weißgrad bis zur Vergrünungsgrenze, die je nach Aufheller bei verschiedenen Absolutwerten liegt.

Bei den Streichrohapiere wurden unter Verwendung des Aufhellers 1 (Disulpho-Typ) etwas höhere Weißgrade erzielt als beim Einsatz von OBA 2 (Tetra-sulpho-Typ). Die flächenbezogene Masse des hergestellten Papiers hat im untersuchten Bereich keinen Einfluss auf den Reflexionsgrad und die CIE-Weißgrad.

**Fluoreszenz in
Abhängigkeit
von der
Aufhellerkonzentration –
Rohpapiere**



Die Fluoreszenz der Streichrohmpapiere ist bei Verwendung von OBA 1 größer als bei Einsatz des OBA 2. Die Fluoreszenz ist - anders als die CIE-Weiße - abhängig von der flächenbezogenen Masse. Eine höhere flächenbezogene Masse ergibt eine größere Fluoreszenz. Erklärt werden kann diese Erhöhung durch die größere Dicke der Probe, da bei der Fluoreszenzmessung der Messstrahl tiefer in das Probenmaterial durchdringt und damit mehr Moleküle zur Fluoreszenz anregen kann.

Für beide Aufhellertypen gilt, dass die Fluoreszenz (ausgedrückt als Fläche unter der Kurve im Fluoreszenzspektrum) mit zunehmender Aufhellerkonzentration bis zu einem Grenzwert (Vergrünungsgrenze) ansteigt.

CIE-Weiße in Abhängigkeit von der Aufhellerkonzentration - gestrichene Papiere

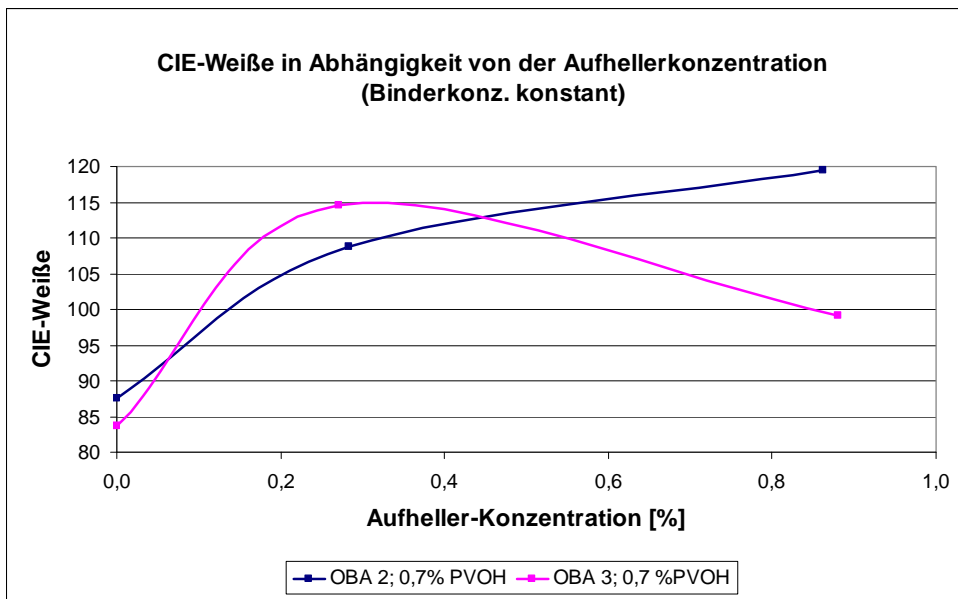


Abbildung 30: CIE-Weiße in Abhängigkeit von der Aufhellerkonzentration

Mit zunehmendem Aufhellergehalt steigt die CIE-Weiße der gestrichenen Modellpapiere bis zu einem Grenzwert, ab dem die Weiße wieder abnimmt. Bei Verwendung des Aufhellers 3 in Kombination mit Polyvinylalkohol als Co-Binder wird diese Grenze wesentlich früher erreicht als bei Verwendung des Aufhellers 2. Andererseits kann man bei gleichem Co-Binder-Gehalt mit einer geringen Konzentration an OBA 3 eine höhere CIE-Weiße erzielen als mit OBA 2.

Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Aufhellerkonzentration - gestrichene Papiere

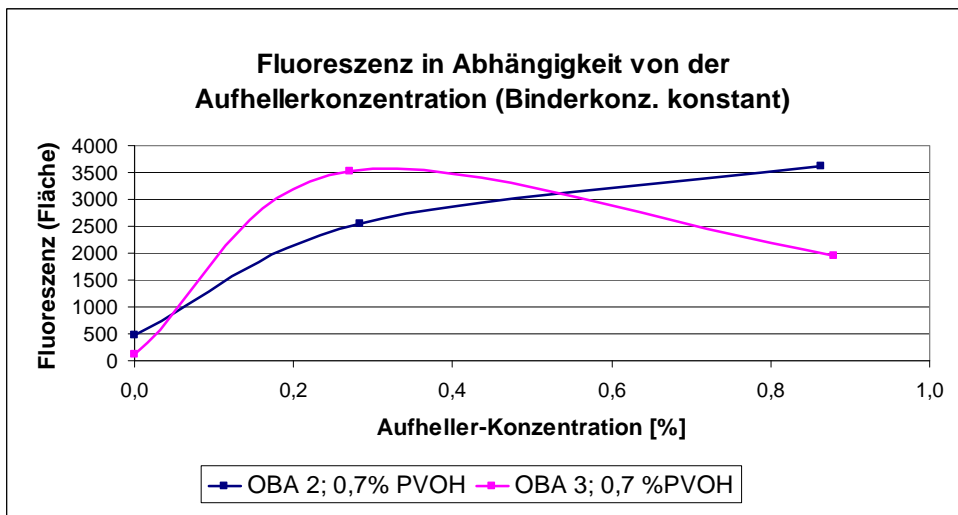


Abbildung 31: Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Aufhellerkonzentration

Die Fluoreszenz zeigt die gleiche Abhängigkeit von der Aufhellerkonzentration wie die CIE-Weiße.

CIE-Weiße in Abhängigkeit vom Co-Binder

Im untersuchten Bereich führt eine Erhöhung der Aufhellerkonzentration sowohl beim tetra- als auch beim hexasulphonierten Typ zu einer Erhöhung des Weißgrads bis zu einem Grenzwert (Vergrünungsgrenze). Bei Verwendung von Polyvinylalkohol als Co-Binder erreicht man beim OBA 2 eine leicht erhöhte CIE-Weiße, beim OBA 3 gibt es keine Unterschiede in der erzielten CIE-Weiße bei Verwendung von Polyvinylalkohol oder CMC als Co-Binder. Eine Erhöhung der Co-Binder-Konzentration über das Masseverhältnis von 1:1 bringt keine signifikante Verbesserung der CIE-Weiße.

Fluoreszenz in Abhängigkeit vom Co-Binder

Der Co-Binder selbst als Träger des Aufhellers hat auf die Fluoreszenz keinen signifikanten Einfluss. Bei gleicher Aufhellerkonzentration zeigen die Varianten mit vergleichbarer CMC- und PVOH-Konzentration eine vergleichbare Fluoreszenz.

CIE-Weiße in Abhängigkeit von Strichmenge

Abbildung 32 verdeutlicht, dass die CIE-Weiße der gestrichenen Papiere im untersuchten Bereich (Strichmengen >10 g/m²) nicht von der Strichauftragsmenge abhängt. Dargestellt sind 4 verschiedene Streichfarben (V2 bis V5) in 2 bzw. 3 verschiedenen Auftragsgewichten auf dem Rohpapier 5.

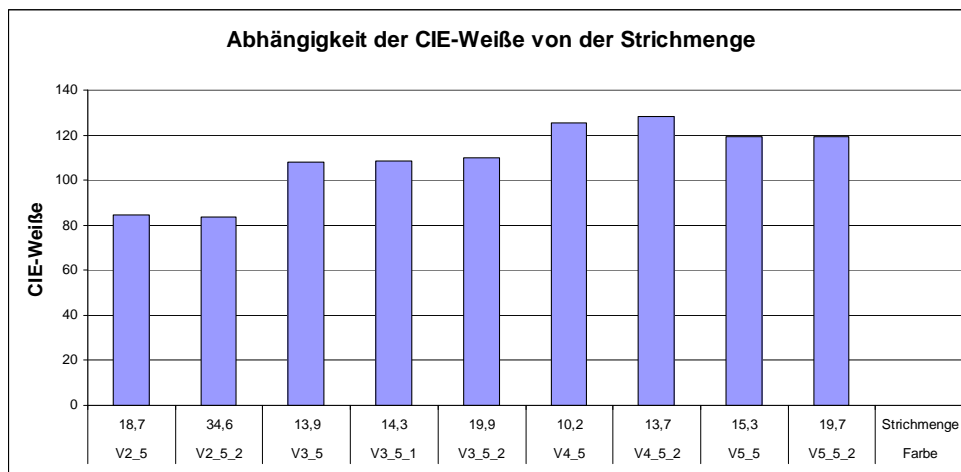


Abbildung 32: CIE-Weiße ausgewählter gestrichener Modellpapiere mit unterschiedlichem Strichgewicht (alle auf RP 5)

**Abhängigkeit der
Fluoreszenz von
der
Strichauftragsme
nge**

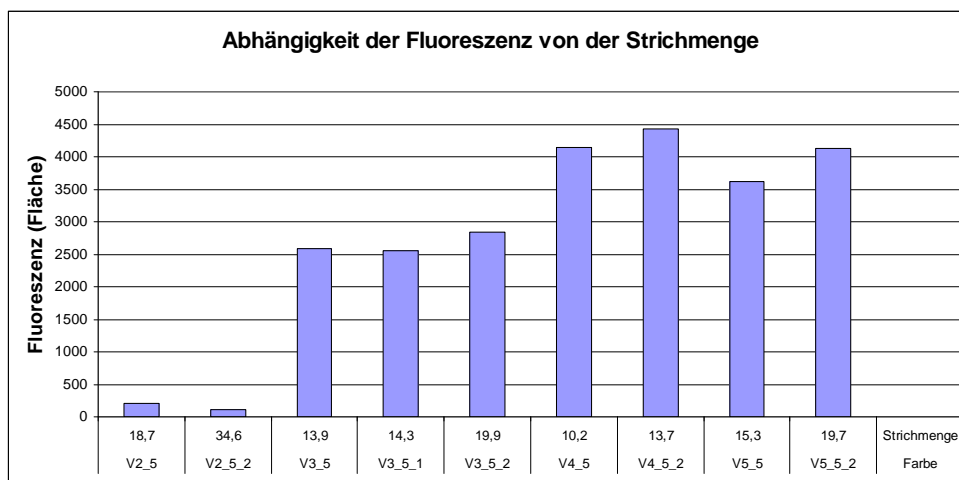


Abbildung 33: Fluoreszenz (Fläche unter der Kurve im Fluoreszenzspektrum) ausgewählter gestrichener Modellpapiere mit unterschiedlichem Strichgewicht (alle auf RP 5)

Wie Abbildung 33 zeigt, ist - anders als die CIE-Weiße - die Fluoreszenz bei Streichfarben mit optischem Aufheller leicht vom Strichgewicht abhängig. Wird mehr Streichfarbe aufgebracht, erhöht sich die Fluoreszenz leicht (bei Erhöhung um 5 g/m² nimmt die Fluoreszenz um ca. 500 zu). Dieses Verhalten ist analog der Abhängigkeit der Fluoreszenz der Rohpapiere von der flächenbezogenen Masse zu betrachten. Durch die erhöhte Schichtdicke, die gemessen wird, stehen mehr Fluoreszenz anregende Moleküle zur Verfügung, die gemessene Fluoreszenz steigt.

CIE-Weiße in Abhängigkeit von Rohpapier

In Abbildung 34 ist die CIE-Weiße von 6 mit der gleichen Streichfarbe mit vergleichbarem Strichauftragsgewicht (ca. 15 g/m²) gestrichenen Rohpapieren im Vergleich zur CIE-Weiße des jeweiligen Rohpapiers dargestellt.

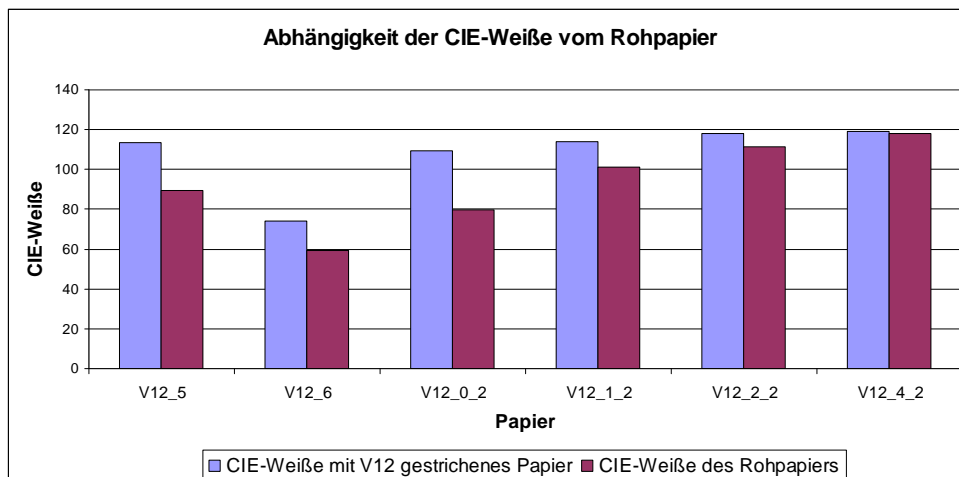


Abbildung 34: CIE-Weiße von ausgewählten Modellpapieren, die mit der gleichen Streichfarbe auf verschiedenen Rohpapieren hergestellt wurden

Die erzielbare CIE-Weiße eines gestrichenen Papiers hängt von der CIE-Weiße des Streichroh-papiers ab. Besonders bei Rohpapieren mit einer geringen Weiße kann man durch geeignete Streichfarben eine Erhöhung der Weiße bis zu 30 Punkten erreichen. Bei stark aufgehellten Rohpapieren konnte mit den in diesem Projekt verwendeten Rohstoffen durch die Streichfarbe keine erhöhte CIE-Weiße erzielt werden.

Fluoreszenz in Abhängigkeit von Rohpapier

Die Fluoreszenz zeigt bei den eingesetzten Strichgewichten nur geringe Abhängigkeit vom Rohpapier. Bei den nachfolgend dargestellten Varianten wurden jeweils ca. 18 g/m² Streichfarbe aufgebracht.

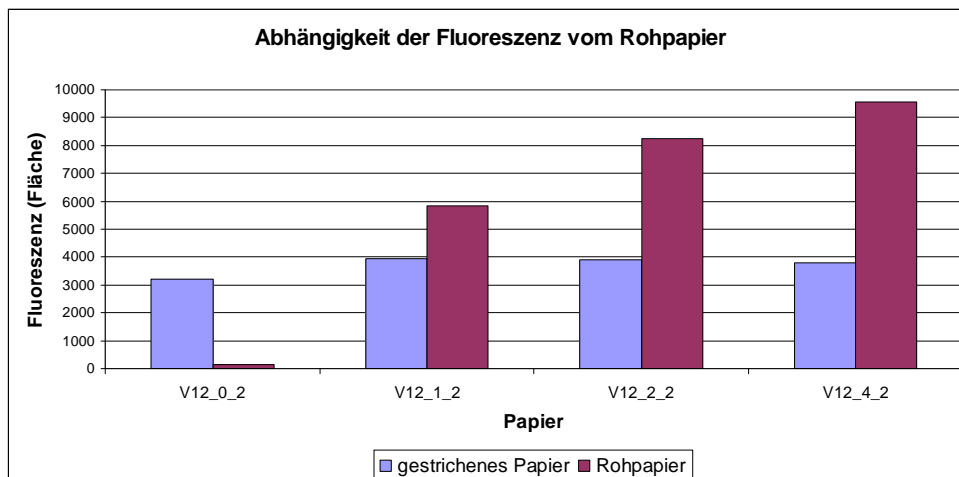


Abbildung 35: Fluoreszenz ausgewählter Modellpapiere im Vergleich zur Fluoreszenz der dazugehörigen Rohpapiere

Bei den aufgehellten Rohpapieren (Papier 1_2, 2_2, 4_2) ist – anders als bei der CIE-Weiße – die Fluoreszenz der Rohpapiere größer als die Fluoreszenz der gestrichenen Varianten. Die Fluoreszenz erreicht bei den mit der gleichen Farbe gestrichenen Papieren bei allen Varianten einen vergleichbaren Wert. Bei Papieren ohne optischen Aufheller wurden etwas niedrigere Fluoreszenzwerte erreicht, aber in vergleichbarer Größenordnung.

Drucke

In AP 4 wurden sowohl Marktpapiere als auch ausgewählte Modellpapiere mit zwei Druckfarben verschiedener Lichtechtheit bedruckt. Die Drucke zeigen bereits im Ausgangszustand erhebliche Unterschiede im Farbort, die durch die Unterschiede der Papiere im unbedruckten Zustand hervorgerufen werden. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 36 die a- und b-Werte der Volltondrucke auf den Marktpapieren dargestellt werden.

Magenta

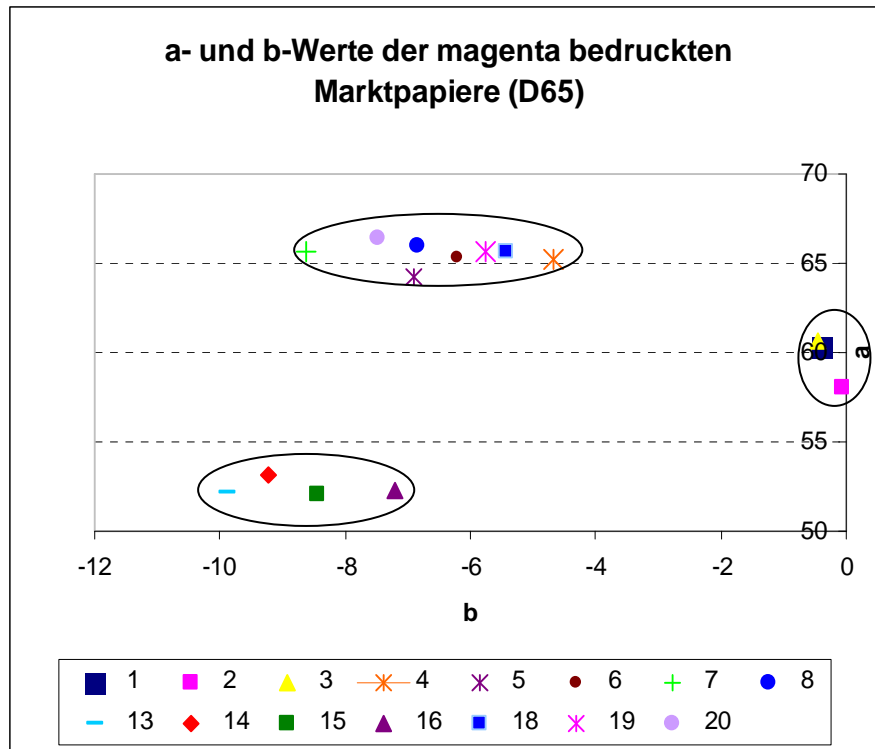


Abbildung 36: a- und b-Werte der Magenta bedruckten Marktpapiere (Vollton)

Aus der Vielzahl der Marktpapiere lassen sich im Magenta-Druck drei Gruppen beim Farbort identifizieren. Die b-Werte der Magenta-Drucke schwanken zwischen -10 und 0, die a-Werte zwischen 52 und 67.

Cyan

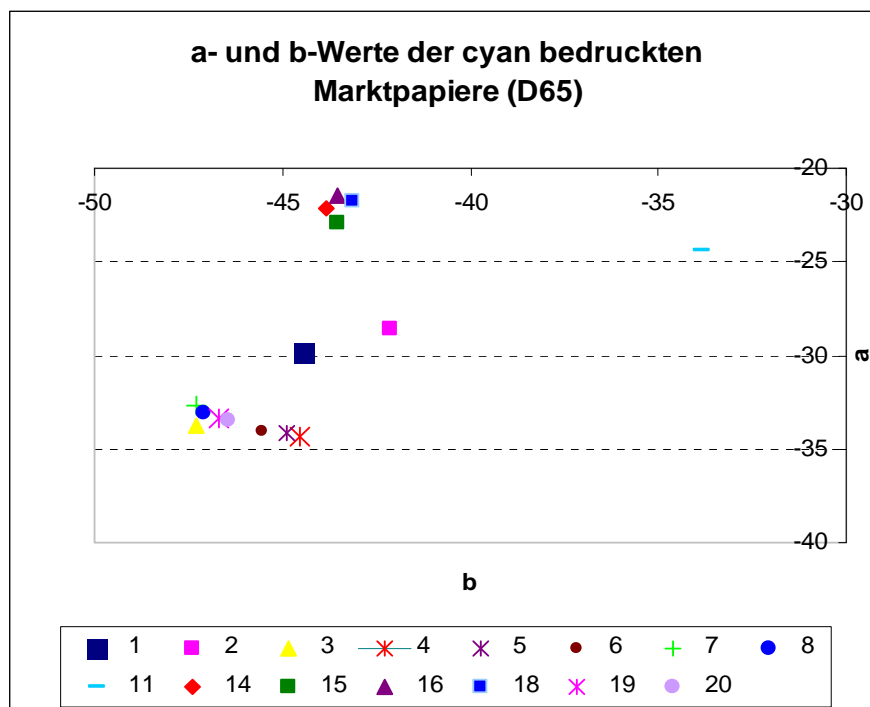


Abbildung 37: a- und b-Werte der Cyan bedruckten Marktpapiere (Vollton)

Auch bei den mit Cyan bedruckten Papieren (siehe Abbildung 37) gibt es große Unterschiede in den a- und b-Werten der Drucke. Die a-Werte schwanken zwischen -35 und -20, die b-Werte zwischen -48 und -34.

Ein direkter Zusammenhang zu den a- und b-Werten der unbedruckten Papiere besteht nicht.

10.2 UV-Stabilität/Alterung

Einleitung

Es wurden ausgewählte Industripapiere, Modellpapiere und Drucke mit künstlichem UV-Licht bestrahlt, um eine beschleunigte Alterung zu simulieren. Die bestrahlten Proben wurden hinsichtlich diverser optischer Eigenschaften untersucht. Als Kriterium für die Alterung der Papiere soll hier die CIE-Weißheit dienen, da dies die am Markt übliche Kenngröße darstellt.

Im Folgenden sind ausgewählte Beispiele dargestellt, um die wesentlichsten Zusammenhänge darzustellen.

Rohpapiere

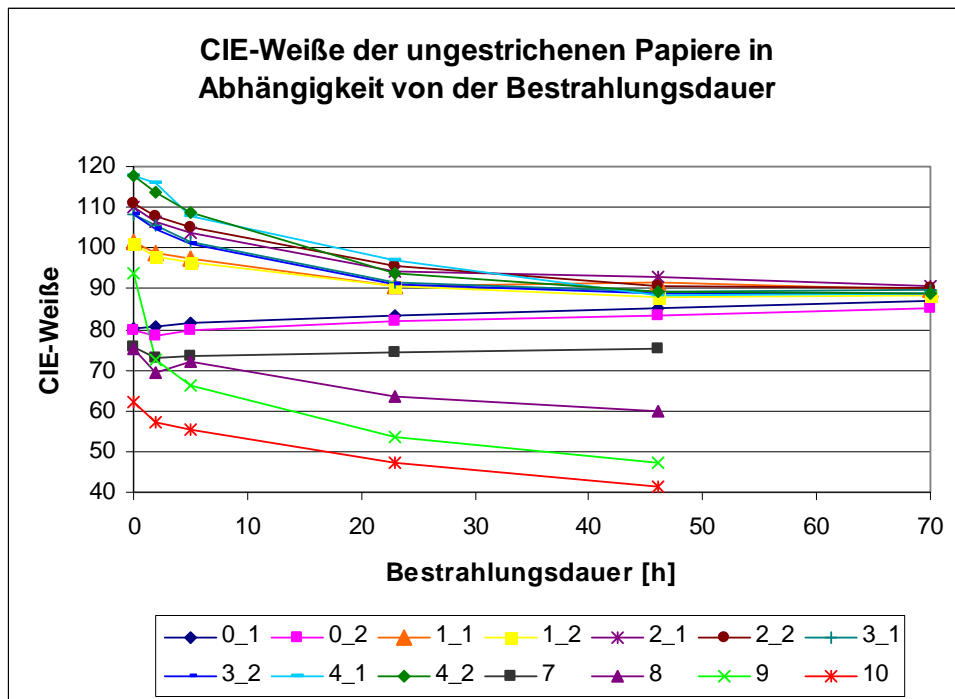


Abbildung 38: Verlauf der CIE-Weiße der Streichrohppapiere bei Bestrahlung

Die CIE-Weiße der nicht aufgehellten Papiere (0_x, 7) nimmt bei Bestrahlung mit UV-Licht leicht zu. Visuell lassen sich ebenfalls geringe Unterschiede der belichteten Proben zum Ausgangszustand feststellen. Auch das Industrierpapier ohne optischen Aufheller (Papier 11 und 22) zeigt einen leichten Anstieg der CIE-Weiße, nachdem die Weiße am Anfang der Bestrahlung leicht abfällt.

Die CIE-Weiße der mit Standard-Aufhellern (OBA 1 und 2) aufgehellten Streichrohppapiere nimmt exponentiell bis zu einem Grenzwert, der für alle Papiere nahezu identisch ist (CIE-W ca. 89), ab.

Die CIE-Weiße der mit OBA 2 aufgehellten Papiere nimmt weniger schnell ab als die der mit OBA 1 aufgehellten Papiere.

Die Papiere, die unter Verwendung der lichtstabilen Aufheller (OBA 4 bis 6) hergestellt wurden, zeigen ebenfalls einen Abfall der CIE-Weiße, wobei die Papiere 8 und 10 eine langsamere Abnahme zeigen als Papier 9. Bei letzterem ist bereits nach 2 h eine größere Reduzierung der CIE-Weiße zu verzeichnen als bei den Papieren mit Standard-Aufheller.

**gestrichene
Papiere**

Alle gestrichenen Papiere, in denen die Standard-Aufheller OBA 2 und 3 eingesetzt wurden, zeigen einen exponentiellen Abfall der CIE-Weiße mit zunehmender Bestrahlungsdauer. Bei Verwendung von Streichfarbenrezepturen ohne optischen Aufheller (V1, V2, V7) wird durch UV-Bestrahlung keine wesentliche Änderung in der CIE-Weiße verzeichnet. Beispielhaft sei in Abbildung 39 das Alterungsverhalten der auf dem Rohpapier 5 erzeugten gestrichenen Modellpapiere dargestellt.

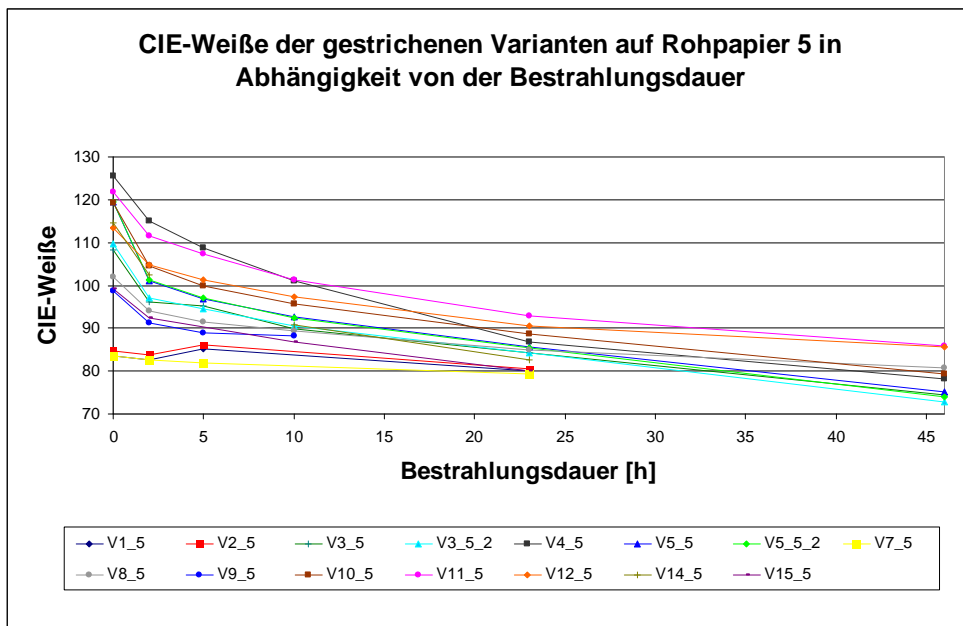


Abbildung 39: Verlauf der CIE-Weiße der Modellpapiere mit Rohpapier 5 bei Bestrahlung

Deutlich zu erkennen ist der deutliche Abfall der CIE-Weiße der mit Standard-Aufheller gestrichenen Varianten bereits nach wenigen Stunden Bestrahlung.

Wie bereits dargestellt, zeigen die Varianten mit lichtechem Aufheller die gleiche Abnahme der CIE-Weiße, weshalb sie an dieser Stelle nicht weiter dargestellt werden.

Einfluss von Aufheller und Co-Binder auf das Alterungsverhalten

Prinzipiell zeigen alle gestrichenen Varianten mit Standard-Aufheller einen ähnlichen Verlauf der CIE-Weiße bei Bestrahlung. Es sind jedoch einige Unterschiede in Steilheit und Lage der Kurven zu verzeichnen, wobei letztere vorrangig durch die CIE-Weiße im unbelichteten Zustand vorgegeben ist. Die Steilheit des Abfalls kann als Maß für die Geschwindigkeit der Alterung angesehen werden.

Folgende Unterschiede wurden festgestellt:

- bei höherer OBA-Konzentration verläuft die Kurve steiler
- für mit OBA 2 hergestellte Papiere: bei Verwendung von CMC als Co-Binder fallen die Kurven steiler ab als bei Verwendung von PVOH, bei Verwendung von OBA 3 ist es umgekehrt
- bei PVOH als Co-Binder werden die Kurven bei Erhöhung der Co-Binder-Konzentration flacher, bei Verwendung von CMC ist es umgekehrt

Es konnten auch mit lichtechem Aufheller keine lichtstabilen gestrichenen Papiere hergestellt werden. Offenbar reicht bei den Aufhellern aus der Textiltechnik, die ursprünglich für Faserstoffe entwickelt wurden, die Affinität zum Binder nicht aus, um die mögliche Lichtecheit entfalten zu können.

Einfluss des Rohpapiers und der Strichmenge auf das Alterungsverhalten

Das verwendete Streichrohpapier zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die UV-Stabilität der gestrichenen Papiere. Die Strichmenge hat im untersuchten Bereich (Auftragsgewichte zwischen 10 und 30 g/m²) ebenfalls keinen Einfluss auf das Alterungsverhalten.

Drucke

Die Drucke wurden in AP4 bis zur Lichtechtheitsstufe 5 belichtet. Die künstliche Bestrahlung von 136 h im Xenotest entspricht dabei bei Annahme einer durchschnittlichen Bestrahlungsintensität in Mitteleuropa einer natürlichen Bestrahlung von ca. 1,5 Monaten.

Die nachfolgenden grafischen Darstellungen beziehen sich auf die Drucke auf Marktpapieren. Die Drucke auf den Modellpapieren verhalten sich analog.

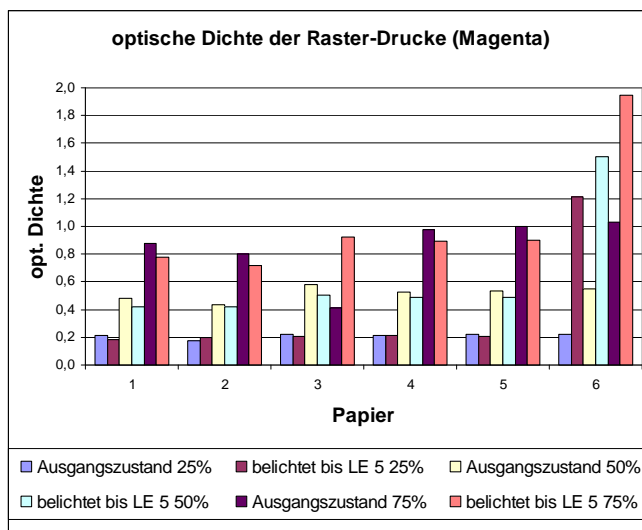


Abbildung 40: Optische Dichte der Magenta Rasterdrucke vor und nach Bestrahlung

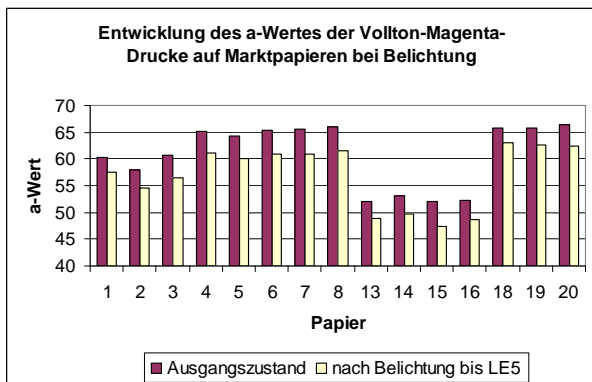


Abbildung 41: a-Werte der Magenta Volltondrucke auf Marktpapieren vor und nach Bestrahlung

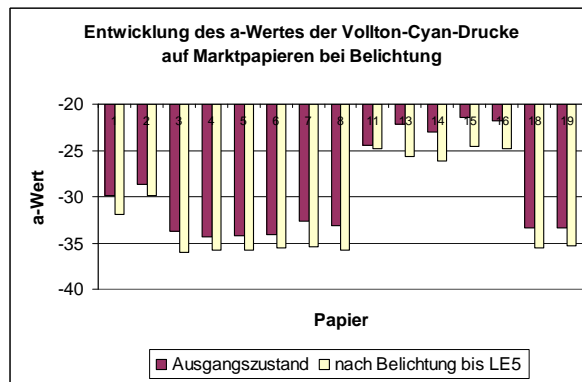


Abbildung 42: a-Werte der Cyan Volltondrucke auf Marktpapieren vor und nach Bestrahlung

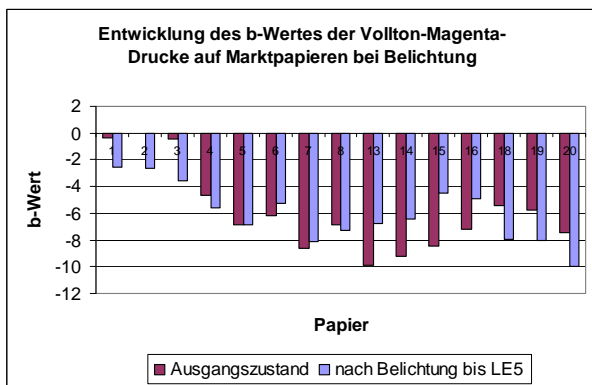


Abbildung 43: b-Werte der Magenta Volltondrucke auf Marktpapieren vor und nach Bestrahlung

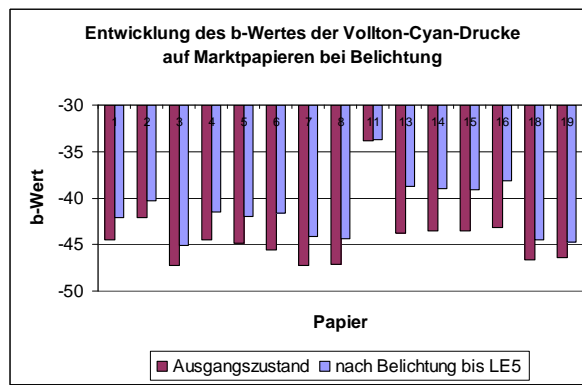


Abbildung 44: b-Werte der Cyan Volltondrucke auf Marktpapieren vor und nach Bestrahlung

Bei allen Rasterdrucken wirkte sich die schlechte Lichtbeständigkeit der Druckpapiere auch auf den visuellen Eindruck der belichteten Drucke aus. Je geringer die Flächendeckung, desto größer ist erwartungsgemäß der Einfluss des Papiers. Bei der bis WS 5 lichtechten Druckfarbe (Magenta) waren auch bei den Volltonflächen deutliche Änderungen sowohl in der optischen Dichte als auch im Farbort sichtbar, bei der bis WS 8 lichtechten Druckfarbe (Cyan) war der Einfluss der Lichteinheit des Papiers im Volltondruck geringer, aber dennoch z. T. deutlich sichtbar. Lediglich der Druck auf Papier 11, welches keinen optischen Aufheller enthält, zeigt keine sichtbare Veränderung bei Belichtung bis LE5.

Der a-Wert wird bei Bestrahlung bei allen Cyan-Drucken etwas kleiner (negativer), der b-Wert wird etwas größer (weniger negativ), das bedeutet die Farbe des Drucks wird ins Rote und Gelbe verschoben. Bei den Magenta-Drucken wird der a-Wert bei Belichtung ebenfalls kleiner, beim b-Wert gibt es keinen eindeutigen Trend, die Farbverschiebung ist in Absolutwert und Richtung abhängig vom Papier.

10.3 Modellierung

Modellierung

Die Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung der Papiere und den Zielgrößen CIE-Weiße, Fluoreszenz und Alterungsbeständigkeit wurden mittels statistischer Auswertung näher spezifiziert.

Dafür flossen die mittels statistischer Versuchsplanung ermittelten Varianten (Rezepturen) von Modellpapieren als Einflussgrößen (ausgedrückt als Aufhellertyp, Aufhellerkonzentration, Co-Binder-Typ und Co-Binder-Konzentration, Strichmenge und Rohpapiertyp) in die Modellrechnung ein. Fluoreszenz und CIE-Weiße sollten als Ziel maximiert werden.

Die Alterung wurde zum einen als Differenz der CIE-Weiße nach 2 h Bestrahlung, zum anderen als Steilheit des Abfalls der CIE-Weiße bei Belichtung ausgedrückt. Ziel war hierfür ein möglichst flacher Abfall bzw. eine geringe Differenz zwischen Ausgangszustand und belichtetem Zustand.

Es wurden verschiedene Modelle geprüft, von denen sich das Modell unter Einbeziehung von Wechselwirkungen als am treffendsten erwies. Mathematisch bedeutet dies, dass einzelne Einflussgrößen nicht nur additiv (lineares Modell), sondern z. T. auch multiplikativ bzw. quadratisch miteinander verknüpft sein können.

Nach Aufstellen der allgemeinen Gleichung(en) für die jeweiligen Zusammenhänge zwischen Einfluss- und Zielgrößen wurden die nicht signifikanten Terme eliminiert und die verbleibenden Terme zu einer Modellgleichung zusammengefasst.

Alterung

Als Maß für die Alterung wurde der Verlauf der CIE-Weißer unter UV-Bestrahlung benutzt. Zur Beschreibung dieses Verlaufs wurde für jedes Papier eine Formel (Gleichung) in der Form von $y = a + b \cdot e^{-cx}$ mit bestmöglicher Regressionsgüte (R^2) angenähert.

Die so erhaltenen Koeffizienten a, b und c wurden mit den bereits oben erläuterten Einflussgrößen korreliert. Die Güte der sich daraus ergebenden Regression war allerdings nicht ausreichend, um ein umfassendes statistisches Modell abzuleiten.

Da kein aufgehelltes Papier hergestellt werden konnte, was tatsächlich lichtecht ist, also keine optische Veränderung nach einigen Stunden Belichtung zeigt, konnten für lichtechte Papiere nur die Varianten ohne optischen Aufheller (Rohpapier 0 und 5, gestrichene Varianten mit V1, 2 und 7) herangezogen werden.

Die prinzipiellen Abhängigkeiten sollen hier kurz zusammengefasst werden:

- Rohpapiere mit tetrasulphoniertem Aufheller altern etwas weniger schnell als Papiere mit disulphoniertem Aufheller
 - gestrichene Papiere mit tetrasulphoniertem Aufheller und CMC als Co-Binder altern schneller als bei Verwendung von PVOH als Co-Binder,
 - gestrichene Papiere mit hexasulphoniertem Aufheller und CMC als Co-Binder altern langsamer als bei Verwendung von PVOH als Co-Binder
 - bei beiden Aufhellertypen ist die Lichtbeständigkeit bei Erhöhung der PVOH-Konzentration etwas größer, bei Verwendung von CMC beschleunigt sich die Lichtalterung
 - Rohpapier und Strichmenge haben keinen signifikanten Einfluss auf die UV-Stabilität der gestrichenen Papiere
-

Aus allen Kombinationen von Varianten, die ein ähnliches Alterungsverhalten zeigen, wurden Mittelwertkurven gebildet und allgemeine Formeln für den Verlauf der Alterung bei UV-Bestrahlung aufgestellt.

Beispielhaft sind in nachfolgender Abbildung drei Mittelwertkurven, die aus derartigen Kurvenscharen gebildet wurden, dargestellt.

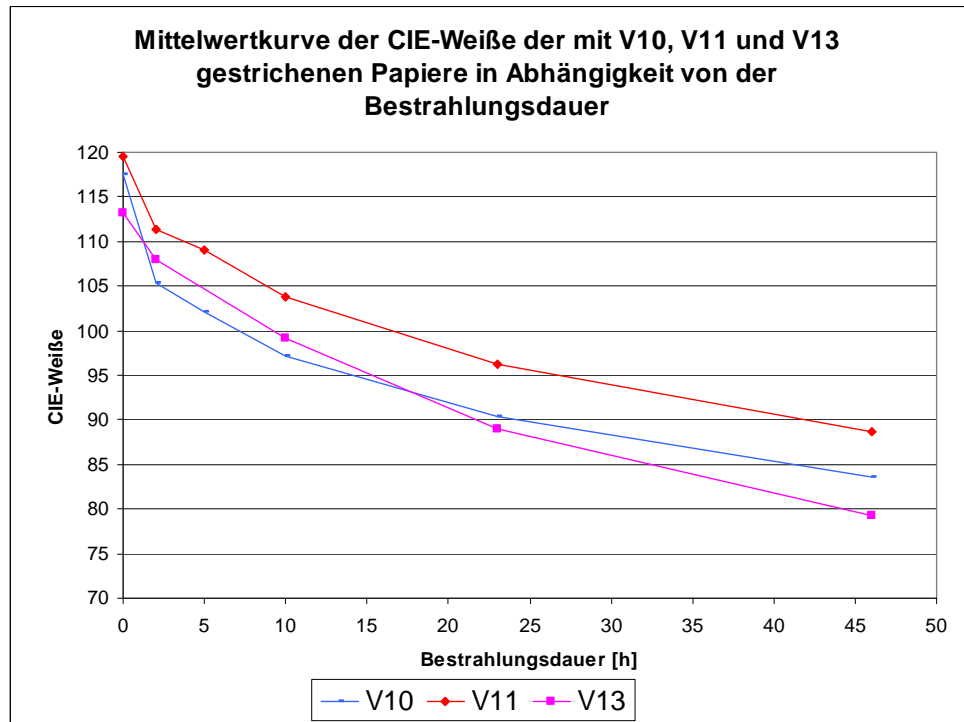


Abbildung 45: Mittelwertkurven der CIE-Weiße der mit den Streichfarben V10, V11 und V13 gestrichenen Modellpapiere bei Bestrahlung

Anhand dieser Kurvenverläufe kann man die Veränderung der CIE-Weiße eines Papiers während der UV-Einwirkung vorhersagen.

Validierung

Zur Validierung der abgeleiteten Modelle wurden ausgewählte Rohpapier- und gestrichene Varianten herangezogen, ihre CIE-Weiße, Fluoreszenz und Alterung vorhergesagt (berechnet) und mit den tatsächlich erhaltenen Werten verglichen. Bei der CIE-Weiße gibt es recht gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten; bei der Fluoreszenz gab es sehr große Abweichungen, die bereits in der Regression zum Modell vorhersehbar waren (schlechte Gütemaße). Das Modell spiegelt also nur bedingt die breite Varianz der gemessenen Werte wider. Ein Hauptproblem für die statistische Auswertung ist die Verwendung von nicht metrischen Größen, so genannten Kategorien (OBA-Typ und Co-Binder-Typ), als Einflussgrößen, die oft zu mangelhaften Regressionen führen.

Für die hier betrachtete Anwendung ist die CIE-Weiße jedoch als Zielgröße anzusehen, nicht die Fluoreszenz, da erstere eher den visuellen Eindruck widerspiegelt und als maximierte Zielgröße dem Verkauf dient. Eine Erhöhung in der Fluoreszenz bedingt nicht notwendigerweise eine Erhöhung der CIE-Weiße.

11 Bewertung/Fazit

| | |
|---------------------------------------|---|
| Empfehlungen - Zusammenfassung | <p>Folgende wesentlichen Handlungsempfehlungen sind aufgrund der im Projekt gewonnenen Erkenntnisse auszusprechen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • für eine optimale Weiße sind immer alle Inhaltsstoffe aufeinander abzustimmen und das Optimum durch Vorversuche festzustellen • bei den hier verwendeten Rohstoffen wurden bei den Standardaufhellern mit einem tetrasulphonierten Aufheller in Kombination mit Polyvinylalkohol die höchsten CIE-Weiße-Werte bei relativ geringem Aufheller-Einsatz erreicht • Papiere mit Standard-Aufhellern vom Diaminostilbentyp sind als nicht UV-beständig einzustufen • für eine hohe UV-Stabilität des Papiers muss entweder komplett auf den Einsatz von optischen Aufhellern verzichtet oder spezielle lichtechte Varianten (z. B. vom Cumarin-Typ) eingesetzt werden • für Drucke, die eine besondere Lichtechtheit aufweisen sollen, müssen neben lichtechten Druckfarben auch lichtechte Papiere eingesetzt werden |
| Weißgrad im Ausgangszustand | <p>Die höchsten Weißgrade bei den gestrichenen Papieren wurden beim Einsatz des tetrasulphonierten Aufhellers in Kombination mit Polyvinylalkohol (Verhältnis 1:3) erhalten. Derselbe Weißgrad konnte zwar auch mit dem hexasulphonierten Aufheller in Kombination mit CMC erreicht werden, jedoch war hier die doppelte Menge an optischem Aufheller notwendig.</p> |
| UV-Stabilität Papier | <p>Die marktüblichen optischen Aufheller in der Papierindustrie vom Typ der Diaminostilbene sind als nicht lichtstabil zu bewerten, das bedeutet unter kurzzeitiger Bestrahlung mit UV-Licht (reale Bestrahlung von wenigen Tagen) verlieren diese Aufheller ihre Wirkung, d. h. das Papier erscheint weniger weiß. Nach 2 h künstlicher Bestrahlung, die einer realen Bestrahlung von weniger als einem Tag entspricht, verlieren sie mindestens 10 CIE-Weißpunkte. Derart aufgehellte Papiere sind für Anwendungen, die üblicherweise einer UV-Bestrahlung ausgesetzt sind, wie beispielsweise Schaufensterdekorationen oder Plakate und andere Außenanwendungen, nicht bzw. wenig geeignet.</p> |
| UV-Stabilität Drucke | <p>Es konnte gezeigt werden, dass – entgegen dem Eindruck der meisten Drucker – die Alterungsbeständigkeit des Papiers einen nicht unerheblichen Teil des Gesamteindrucks bei gealterten Drucken ausmacht, insbesondere bei Rasterdrucken, aber auch bei Volltondrucken kommt es zu einer zum Teil sehr deutlichen Veränderung des optischen Eindrucks nach Bestrahlung der Drucke. Selbst bei einem Volltondruck mit bis WS 8 lichtechter Druckfarbe konnten visuell Änderungen im Erscheinungsbild in bestrahlten Proben verzeichnet werden.</p> <p>Für Drucke, die besondere UV-Stabilitäten aufweisen sollen, sollte deshalb nicht nur lichtechte Druckfarbe, sondern auch UV-stabiles Papier eingesetzt werden. Letztere sind momentan nur ohne Einsatz von optischen Aufhellern am Markt erhältlich.</p> |

Ansprechpartner für weitere Informationen:

Dipl.-Chem. Nicole Brandt
Tel. 03529 / 551-670
nicole.brandt@ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung PTS
Pirnaer Straße 37
01809 Heidenau
Tel. 03529 / 551-670
Fax 03529 / 551-899

e-Mail: info@ptspaper.de
www.ptspaper.de

Literaturverzeichnis

- 1 F. Müller, D. Loewe, B. Hunke, Wochenblatt für Papierfabrikation 6, 1991, S. 191-203.
- 2 A. E. Siegrist, Das Papier 8, Heft 7/8, 1954, S. 109-120.
- 3 W. Mischler, Zellstoff und Papier 8, 1970, S. 232-237.
- 4 B. W. Crouse, G. H. Snow, Tappi J. Vol. 64, No. 7, 1981, S. 87-89.
- 5 B. Hunke, T. Roick, Wochenblatt für Papierfabrikation 22, 2003, S. 1375-1378.
- 6 Kemira Germany GmbH, Papierweißstörer für alle Applikationen – Blankophor[®], Produktbroschüre, Mai 2008
- 7 A. Tindal, Papier aus Österreich 2, 2001, S. 48-51.