

» BIOMATERIALIEN / » VERPACKUNGEN / » PRINTPRODUKTE / » RESSOURCENEFFIZIENZ

PTS-FORSCHUNGSBERICHT IK_MF090098

ENTWICKLUNG EINER NEUEN KATIONISCHEN STREICHFARBE OHNE
EINSATZ VON BORSÄURE ZUR VERNETZUNG VON POLY-VINYLALKOHOL
(PVA)

Titel

Entwicklung einer neuen kationischen Streichfarbe ohne Einsatz von Borsäure zur Vernetzung von poly-Vinylalkohol (PVA)

P. Behnsen

Inhalt

1	Zusammenfassung.....	2
2	Abstract	4
3	Einleitung.....	6
4	Versuchsdurchführung.....	7
5	Streichfarbenherstellung mit neuen chemischen Vernetzern.....	10
6	Bewertung der Beschichtungen mit chemischen Vernetzern.....	11
7	Untersuchungen zur UV-Strahlenvernetzung	15
8	Machbarkeitsuntersuchungen zur ESH-Vernetzung	18
9	Erste Pilotversuche	19
10	Schlussfolgerung	20
11	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	21

1 Zusammenfassung

Thema Entwicklung einer neuen kationischen Streichfarbe ohne Einsatz von Borsäure zur Vernetzung von poly-Vinylalkohol (PVA)

Zielstellung Ziel des Forschungsvorhabens war es, neue, industriell einsetzbare Lösungen zu erarbeiten, um bei der Produktion von Fotoinkjet-Papieren den Binder Polyvinylalkohol zu vernetzen. Erreicht werden sollten:

- Borsäure und Borat durch andere Vernetzer zu ersetzen,
 - eine der Borsäurevernetzung in Bezug auf Cracking, Vergilbung und weitere Strichfehler mindestens gleichwertige Gesamtlösung,
 - die kosten- und energieeffizientere Produktion von Beschichtungen durch Erhöhung des Feststoffanteils der Streichfarben,
 - Untersuchung einer technischen Lösung für strahleninduzierte Härtung.
-

Ergebnisse Aus einer Vielzahl an möglichen chemischen Vernetzern für den Einsatz mit Polyvinylalkohol konnten mindestens 5 Produkte gefunden werden, die in der Fotoinkjet-Beschichtung die Borsäure zukünftig ersetzen könnten. Das gewählte Pigment und die damit untersuchten teilverseiften PVOHs ließen sich mit diesen Vernetzern in Streichfarben überführen, deren Eigenschaftsportfolio verbessert werden konnte. Die Eigenschaftsprüfungen der im Labormaßstab mit diesen neuen Vernetzern aufgebauten Beschichtungen lieferten der Borsäurebeschichtung gleichwertige Resultate. In einigen Fällen waren Teilresultate wie Porosität, Biegesteifigkeit, Curl oder Vergilbung sogar deutlich besser als mit Borsäure.

Die UV-Vernetzung und die ES-Härtung wurden im Rahmen des Vorhabens auf ihre prinzipielle Anwendbarkeit untersucht. Es ließen sich in beiden Fällen Beschichtungen mit Pigment vernetzen. Der Einsatz von PVOH bei der UV-Vernetzung erfolgte als Cobinder zusammen mit UV-Bindemitteln. Die erarbeiteten Lösungswege zeigten für beide Technologien positive Anknüpfungspunkte für weitere Untersuchungen für pigmenthaltige Papierbeschichtungen.

Schlussfolgerung Die im Vorhaben erzielten Ergebnisse zeigten, dass es chemische Vernetzer gibt, die die Borsäure in dieser speziellen Papierbeschichtung ersetzen können. Es war nicht ausreichend, bei solchen Streichfarbenentwicklungen nur den Vernetzer auszutauschen, vielmehr mussten für jeden Vernetzer das geeignete Pigment-/Binderverhältnis, die Härterkonzentration und die technologischen Bedingungen z. B. zur Streichfarbenvorbereitung oder Strichtrocknung angepasst werden. Erst damit ließ sich die Produkt- und Strichqualität positiv beeinflussen. Nach Abschluss der Pilotversuche zeichnete sich auszuschöpfendes Potenzial ab, welches es in zukünftigen Arbeiten zu erschließen und in Rezepturoptimierungen zu überführen gilt. Damit bieten sich für KMU aus den Bereichen der Zulieferindustrie, der Beschichter und Anlagenhersteller neue Möglichkeiten für das Erschließen anderer Absatzmärkte im Bereich der Spezialpapierhersteller, der Verpackungshersteller oder auch anderen Branchen wie der Textilindustrie. Die Flexibilität der KMU ist hier ein eindeutiger Vorteil, um individuelle Produktentwicklungen unkompliziert managen zu können.

Zielerreichung Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

Danksagung Die Ergebnisse wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens MF 090098 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:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

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 Development of a new cationic coating colour enabling the cross-linking of polyvinyl alcohol (PVA) without boric acid

Objective Aim of the research project was to develop new solutions that can be used for the cross-linking of polyvinyl alcohol binder in industrial photo inkjet paper production. More specifically, the following results were to be achieved:

- Replacement of boric acid and borate by other cross-linking agents,
 - A cross-linking solution that is at least on a par with cross-linking by boric acid in terms of cracking, coating defects, yellowing etc.,
 - More cost- and energy-efficient manufacture of coatings due to increased solid levels of coating colours,
 - Investigation of a technical solution for radiation-induced curing.
-

Results From the variety of chemical cross-linking agents potentially suitable for polyvinyl alcohol, at least five products were identified as possible future substitutes for boric acid in photo inkjet coatings. By means of these cross-linking agents, it was possible to obtain coating colours with improved properties from the pigment and partially saponified PVOH's investigated in the project. Property tests of the coatings produced on lab scale by means of the new cross-linking agents showed that the new coatings were equal to boric acid-based coatings. In some cases, the porosity, bending stiffness, curl or yellowing results of the new coatings were even significantly better than those of the boric acid-based coatings.

The basic applicability of UV cross-linking and electron beam curing was investigated as well. Pigment coatings could be cross-linked by both methods. PVOH was used as co-binder together with other UV binders during UV cross-linking. For both techniques, the approaches developed in the project provide good starting points for further studies into the use of radiation techniques for pigment-based paper coatings.

Conclusions The project results have shown that it is possible to replace boric acid by other chemical cross-linking agents in photo inkjet paper coatings. However, it was not enough to simply replace the cross-linking agent during coating colour development – suitable pigment/binder ratios, curing agent concentrations and technological parameters for e.g. coating colour preparation and coat drying had to be identified as well for each cross-linking agent. This was the prerequisite for improving the product and coating quality. Pilot trials have shown that there is further potential which has yet to be explored and realized in the form of optimised coating colour formulations in further projects. This offers opportunities to SME of the supply, coating and plant construction industries to enter new markets in specialty paper and package production as well as other sectors like textiles. Their flexibility gives SME a clear advantage over larger companies to realize customized product developments in an uncomplicated, efficient manner.

Achievement of project objective

The objective of the project has been achieved.

Acknowledgement

The research project MF 090098 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 a 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 of the paper and supply sectors for supporting the project work.

3 Einleitung

Allgemein

PVOH spielt immer noch in zahlreichen Anwendungen, über die Papierindustrie hinaus, eine Rolle. So z. B. als Folien- oder Verbundmaterial in der Pharma-, Kosmetik-, Baustoff-, Klebstoff- und Lackindustrie. In vielen dieser Bereiche sind auch Vernetzungsreaktionen erforderlich. Diese erfolgen auch immer noch überwiegend mit Borsäure. Der Ersatz der Borsäure ist in erster Linie wichtig geworden, da selbige und ihre Salze seit Mitte 2008 als Gefahrstoff eingestuft ist [1]. Außerdem ist die Borsäurehärtung nicht leicht zu steuern, da sie weitestgehend durch den pH-Wert bestimmt wird und in gängigen Rezepturen deshalb sehr schnell abläuft. Die Dosierung und Vermischung des Härters führt so unweigerlich zu Inhomogenitäten und Folge dessen zu Produktionsstörungen.

Empfangschichten für Inkjet Papiere

Die Entwicklung spezieller Papiere erlaubt es, seit den 90er Jahren fotorealistische Inkjet-Drucke herzustellen.

Für ein hochwertiges Druckergebnis werden die Fotorohpapiere mit einem Spezialstrich, der Farbempfangsschicht (FES), versehen. Diese Schicht ist typischer Weise 30 bis 40 μm stark und im Wesentlichen aus einem absorptiven Pigment und Polyvinylalkohol (PVOH) als Bindemittel aufgebaut. Zur Härtung des PVOH wird heute weitgehend Borsäure bzw. Borat eingesetzt.

Probleme mit Borsäure

Bei Einsatz der Borsäure treten folgende Probleme auf:

- Erfolgt die Reaktion zu schnell, entstehen Inhomogenitäten in der Streichfarbe und damit Fehler im Strich. Läuft die Reaktion zu langsam ab, entstehen Risse in der Beschichtung.
 - Die Borsäurehärtung wird weitestgehend durch den pH bestimmt und läuft sehr schnell ab. Die Dosierung und Vermischung des Härters führt so unweigerlich zu Inhomogenitäten auch in der Zuführung zum Streichaggregat. Folgen sind Ausschuss und Unterbrechungen der Produktion.
 - Die Borsäure muss hochverdünnt eingesetzt werden, damit eine vorzeitige Vernetzung zu vermeiden. Das erhöht den Gesamtwassergehalt der Streichfarbe, verlangsamt den Prozess und steigert den Energieverbrauch.
 - Seit August 2008 gelten Borsäure und ihre Salze als Gefahrstoffe [1].
-

Weiterer Einsatz von PVOH und Borsäure

In zahlreichen weiteren Anwendungen über die Papierindustrie hinaus spielt PVA ebenfalls eine Rolle. So werden *PVOH-Folien* als Verpackungsmaterial und als Trennmittel bei der Formgebung von Faserverbundwerkstoffen eingesetzt, sie werden als Gasbarrieren und, Dialysemembranen verwendet. *PVOH-Lösungen* finden in der Pharma-, Kosmetik-, Baustoff-, Klebstoff- und Lackindustrie ihre Anwendung. Außerdem wird PVA auch als Antifogging-Beschichtung auf optischen Bauteilen genutzt [2]. In vielen dieser Bereiche sind auch Vernetzungsreaktionen erforderlich, häufig auf der Basis von Borsäure und Boraten.

Forschungsziel Ziel des Forschungsvorhabens war es, neue, industriell einsetzbare Lösungen zu erarbeiten, um bei der Produktion von Fotoinkjet-Papieren den Binder Polyvinylalkohol (PVOH) zu vernetzen. Dabei sollten zur Verfolgung dieses Hauptzieles Schwerpunktmäßig andere Lösungen für die chemische Vernetzung des Binders untersucht werden. Parallel galt es, die noch nicht in der Papierbranche etablierten Technologien zur Strahlungsvernetzung auf ihre prinzipielle Eignung zu testen und neue Ansätze aufzuzeigen.

4 Versuchsdurchführung

Einflussgrößen Zur Untersuchung der zu entwickelnden Beschichtungen ohne Borsäure war es wichtig, den Ist-Zustand zu erfassen. Ausgewählt wurde die Beschichtung eines Fotoinkjet-Papiers, in deren Rezeptur die Borsäure durch andere Vernetzer ersetzt werden sollte. In Zusammenarbeit mit Produzenten erfolgte die Erstellung einer Ist-Stand-Analyse, die Bestimmung der wichtigsten Parameter sowie deren Wichtung für eine solche Beschichtung. Wichtige Parameter sollten sein:

im Prozess: die Topfzeiten, Feststoffgehalte der Streichfarben und Viskosität,
am Produkt: Strichfehler, Lichtechtheit, Wasserfestigkeit, Bedruckbarkeit.

Untersuchungen zur Härtung Um den Härtungsmechanismus zu untersuchen, war es wichtig, die Hauptschritte der Borsäurehärtung zu kennen. Im ersten Schritt reagiert die Borsäure mit einer Diol-Einheit des PVOH zum *Monodiolkomplex* MDK. Unter alkalischen Bedingungen kann dieser MDK mit einer zweiten Diol-Einheit derselben oder einer anderen PVOH-Kette zum anionischen *Didiolkomplex* DDK⁻ weiterreagieren.

Es sollten zur Bewertung des Härtungsmechanismus die IR-Spektroskopie, ¹¹B-NMR, DSC und Rheometrie eingesetzt werden. Keines der Verfahren konnte jedoch in der zeitlichen Auflösung der chemischen Reaktion von PVOH und Borsäure selbige messbar bewerten. Wichtige Erkenntnisse daraus waren:

- Das Vorliegen einer durch Feuchtigkeit sehr instabilen Esterbindung [3; 4] wurde bestätigt. Nach Feuchtlagerung der Muster sollte es eine Peakverschiebung geben, wenn die entstehenden Borsäure-Ester tatsächlich sehr instabil gegenüber Feuchte reagierten. Bei Analyse der IR-Spektren wurde festgestellt, dass sich die Peaks nach Befeuchtung von 1373 cm⁻¹ auf 1381 cm⁻¹ und von 1244 cm⁻¹ auf 1268 cm⁻¹ verschoben. In beiden Fällen lag der Rückschluss auf die Änderung des Borsäureesters nahe.
- Die ¹¹B-NMR schien grundsätzlich eine viel versprechende Methode, die Reaktion der Borsäure mit Alkoholen auch quantitativ zu untersuchen. Es ließen sich wichtige Erkenntnisse zur Bildung eines DDK⁻ gewinnen. Auch der nicht völlige, sondern nur 25%ige Umsatz der eingesetzten Borsäure schien möglich. Zeitliche Zusammenhänge zur Bewertung der Reaktionsgeschwindigkeit waren jedoch nicht möglich.

Die Untersuchungen mit der DSC und dem Rheometer wurden ohne zusätzliche Erkenntnisse zur Härtung abgeschlossen, da zeitlich aufgelöst keinerlei Effekte gemessen werden konnten. Ursachen dafür waren primär in der

Probenpräparation bis Start der Messung zu finden bzw. schien die Empfindlichkeit der Messtechnik teilweise nicht ausreichend.

Einsatz chemischer Additive zur Vernetzung

Schlussfolgernd aus einer Recherche und Voruntersuchungen unter Änderung von Konzentration und pH-Wert erfolgte die Festlegung der verschiedenen chemischen Vernetzer für den Einsatz mit verschiedenen PVOHs (Mowiol 40-88 Mow, Poval 235 Pov, PVOH 2, PVOH3, PVOH4). Die folgende Tabelle zeigt die Resultate für den sauren pH-Bereich, da mit dem später in den Streichfarben zum Einsatz gelangten ausgewählten Pigment (AIO-Böhmit) ebenfalls im sauren pH gearbeitet werden musste.

Tabelle 1: Ergebnisse der PVOH-Vernetzer-Kombinationen im sauren pH-Bereich (mit „anderes“ sind weitere Produkte aus die Stoffklasse gemeint, die jedoch nicht in fehlerfreie Striche überführt werden konnten)

	Produkt	Mow	P2	P3	Pov	P4
Metallsalze, Metallkomplexe	Titanat 1	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
	Titanat 2	Grün	Grün	Rot	Grün	Grün
	Titanat 3	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
	Zirkonat 1	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
	Zirkonat 2	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
	Zirkonat 3	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
	Zirkonat 4	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
	Zirkonat 5	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
	anderes	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
Polymere	FAH 1	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
	FAH 2	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
	FAH 3	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
	FAH 4	Grün	Grün	Grün	Grün	Rot
	FAH 5	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
	FAH 6	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
	anderes	Rot	Rot	Rot	Rot	Rot
	anderes	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
Dicarbonsäuren	LM 1	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
Aldehyde, Dialdehyde	AH 1	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
	AH 2	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
	AH 3	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
Anhydrid	LM 2	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
Diisocyanate / Polyisocyanat	Isocyanat 1	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
	Isocyanat 2	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
	anderes	Rot	Rot	Rot	Rot	Rot
	anderes	Rot	Rot	Rot	Rot	Rot
	anderes	Rot	Rot	Rot	Rot	Rot
	anderes	Rot	Rot	Rot	Rot	Rot
	anderes	Rot	Rot	Rot	Rot	Rot
	anderes	Rot	Rot	Rot	Rot	Rot
Carboxyimide	Imid 1	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
	anderes	Rot	Rot	Rot	Rot	Rot
Epichlorhydrin / Epoxide	EH 1	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
	EH 2	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün
	EH 3	Grün	Grün	Grün	Grün	Grün

Rot - Diese Kombination liefert kein verwertbares Resultat, da z. B. nicht wasserlöslich, der Vernetzer Verfärbungen oder Nebenreaktionen hervorrief.

Gelb - Hier traten Trübungen auf, Gas bildete sich oder Viskosität änderte sich.

Grün - In diesen Fällen traten keine unerwünschten Nebeneffekte auf.

Streichfarben-auftrag

Die Streichfarbe wurde mit einem automatischen Filmziehgerät der Fa. Erichsen auf das Substrat aufgetragen. Zur Erzielung der erforderlichen Auftragsmengen wurden Nassaufträge von 90 bis 210 µm realisiert. Die Trocknung fand bei jeweils angepassten Temperaturen statt.



Abbildung 1: Filmziehgerät der Fa. Erichsen

Charakterisierung von Beschichtungen

Zur Bewertung von Standardbeschichtungen bzw. der Beurteilung der neuen Schichten wurden die Messverfahren eingesetzt, die in der nächsten Tabelle zusammengestellt sind.

Tabelle 2: Methoden zur Untersuchung der Beschichtungen

Parameter	Kürzel	Gerät	Bemerkungen
Biegesteifigkeit [N/mm]	Bst	TMI der Fa. Büchel B.V.	der DIN 53121
Bronzing		Interner Test	
Curl [mm]	C	Interner Test	
Dicke [µm]	D	ProGage der Fa. Walther	DIN EN ISO 534 2005-5
Drucktest		HP 8250 (Farbtinte), Canon 8500 (Farbtinte), EPSON R800 (Pigmenttinte)	Postscriptfiles oder PRN-Dateien
E-Modul [MPa]	E-Mo	TIRA Tester TT2703 oder ACPM 200 der Fa. Cetex	DIN EN ISO 1924-2 oder PTS-Methode
Flächenbezogene Masse [g/m²]	mA		DIN EN ISO 536
Härte [MPa]	H	Nanoindenter der Fa. ASMEC	Berkovich-/Kugelindenter
Infrarotspektroskopie	IR	Bruker Tensor 27 mit ATR-Zelle Miracle mit Diamantkristal	Vernetzung
Mikroskopie	Mik	Digital-Mikroskop VHX-500F der Fa. Keyence	Oberflächenbeurteilung
Lichtechtheit	ΔE	Xenotester Alpha He, Elrepho	DIN EN ISO 105 B02 (09.99); DIN 6174
Porenvolumen [ml/g]	V	PoreMaster® GT (33/60) der Fa. Quantachrom	
Spritzwassertest		Interner Test	
Tauchtest		Interner Test	
Wassertropfentest		Interner Test - Vorgehen siehe Anhang Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden., S. Fehler! Textmarke nicht definiert.	

5 Streichfarbenherstellung mit neuen chemischen Vernetzern

Vorgehen

Ableitend aus den Voruntersuchungen wurden Streichfarben für 26 verschiedene chemische Vernetzer mit je zwei PVOH angefertigt. Dies bedeutete iteratives Vorgehen in Härtermenge, P/B-Verhältnissen sowie Strichauftragsmengen. Die nächsten Abbildungen zeigen anhand beispielhaft gewählter chemischer Vernetzer die Bewertung der Schichten.

1,5%ig FAH1, P/B 7:1, 10% Härtung
31,9 g/m², FG 21,7%, Cracking (0,5-1)



8% Härtung
32,3 g/m², FG 19,9%, Cracking (0)



Abbildung 2: Beschichtung mit ALO, Pov und FAH1 (links-mittel und rechts-gut)

1,5%ig Zirkonat 2, P/B 7:1, 2% Härtung,
32,3 g/m², FG 24,7% Cracking (2-3)



Abbildung 3: Beschichtung mit ALO, Mow und Zirkonat 2 (schlecht)

Ergebnisse

Die Zusammenfassung der Bewertungen aller Schichten und das daraus abgeleitete Resümee für den weiteren Einsatz chemischer Vernetzer ist in der nächsten Tabelle zu finden. Alle Streichfarben der aus dieser Tabelle abgeleiteten besten Vernetzer wurden zum Vergleich zur Standardstreichfarbe mit Borsäure (Brs) im pH-Wert, Feststoffgehalt, Viskosität nach Topfzeit bewertet

Tabelle 3: Zusammenfassung zum Erfolg der Streichfarbenentwicklung (**grün** - gutes Ergebnis, **gelb** - wenige Probleme, **rot** - schlechtes Ergebnis)

Vernetzer		Mowiol 40-88	Poval 235	Vernetzer		Mowiol 40-88	Poval 235
1	Titanat 1	rot	rot	14	FAH 6	grün	grün
2	Titanat 2	rot	rot	15	FAH 7	rot	rot
3	Titanat 3	rot	rot	16	AH 1	grün	grün
4	Zirkonat 1	rot	grün	17	AH 2	rot	grün
5	Zirkonat 2	rot	gelb	18	AH 3	rot	grün
6	Zirkonat 3	rot	rot	19	E 1	rot	gelb
7	Zirkonat 4	rot	rot	20	EH 1	rot	rot
8	Zirkonat 5	rot	rot	21	EH 2	rot	rot
9	FAH 1	grün	grün	22	LM 1	rot	rot
10	FAH 2	rot	grün	23	LM 2	rot	grün

12	FAH 4			25	Isocyanat 2		
13	FAH 5			26	Imid 1		

Die untersuchten Streichfarben bzw. Beschichtungen führten zu der Schlussfolgerung, dass vorerst 12 Vernetzer in 18 Streichfarben gute Schichten auf dem Streichrohpapier ergaben.

6 Bewertung der Beschichtungen mit chemischen Vernetzern

Vorgehensweise Die besten Rezepturen wurden zur Prüfung auf Fotorohpapier ausgestrichen. Als Zielauftragsmenge konnten im Mittel nur 32 g/m² erreicht werden. Zur Bewertung der Beschichtungen erfolgte zuerst die Qualitätskontrolle der gestrichenen Papiere:

- Bestimmung des Porenvolumens mittels Quecksilberporosimetrie (HgP),
- Bewertung der Biegesteifigkeit und des E-Moduls im Normklima und nach druckähnlicher Befeuchtung,
- Aufnahme des Curls im Normklima und in Klimakammer,
- Bewertung der Lichtechtheit und
- die Qualitätskontrolle der zuvor bedruckten Proben: Spritzwassertest, Eintauchtest, 24h-Wassertest sowie Bronzing.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Ergebnisse bzw. deren positive oder negative Abweichung vom Borsäure-Laborstandard mit Punkten versehen. Bewegten sich die Ergebnisse im Bereich des Standards erhielten sie 2 Punkte, waren die neuen Schichten besser als der Standard erhielten sie 3 Punkte und schlechter als der Standard bekamen sie 1 Punkt.

Folgend sind nur einige ausgewählte Ergebnisse zusammengestellt.

Quecksilberporosimetrie

Die Porenvolumina V (in ml/m²) zeigten, dass es 3 Rezepturen mit 3 Vernetzern gab, die ein etwas höheres Porenvolumen bezogen auf die Fläche aufwiesen, als der Vergleichsstandard, 3 Vernetzer waren schlechter und alle anderen Rezepturen ähnlich wie der Brs-Vergleich. Wichtig anzumerken ist, dass das Porenvolumen bei einigen Beschichtungen trotz höheren Bindergehaltes vergleichbar oder sogar besser war, als der Vergleich. Dies bedeutet, dass selbst bei schlechteren Rezepturkonstellationen die Absorptivität des Striches besser sein sollte.

Tabelle 4: Porenvolumina der Beschichtungen (Benotung 1=schlechter als Brs-Standard, 2= Brs-Standard, 3=besser als Brs-Standard)

Vernetzer		Porenvolumen Va [ml/m ²]	Benotung Porenvolumen
Standard	Brs	12.4	2
05	Zirkonat 2	12.8	2
09-1	FAH 1	12.4	2

09-2	FAH 1	12.0	2
09-3	FAH 1	13.3	2
10	FAH 2	13.0	2
12-1	FAH 4	12.5	2
12-2	FAH 4	12.6	2
13	FAH 5	13.9	3
14-1	FAH 6	10.8	1
14-2	FAH 6	13.3	3
16-1	AH 1	12.7	2
16-2	AH 1	12.8	2
17-1	AH 2	12.6	2
17-2	AH 2	13.0	3
18	AH 3	9.9	2
19	EH 1	8.4	1
23	LM 2	10.3	1
24	Isocyanat 1	11.1	2

Lichtechtheit

Die Bestimmung der Farbdifferenz liefert Informationen zur Verschiebung von Farborten und wird heute zur Quantifizierung des „empfundene“ Farbabstandes als der Gelbwert herangezogen. Die Berechnung der Farbdifferenz ist in folgender Formel dargestellt.

$$\Delta E = \sqrt{(L_P - L_B)^2 + (a_P - a_B)^2 + (b_P - b_B)^2}$$

Zur Bewertung waren die Messdaten wie folgt zu lesen:

- 0 bis 0,5 wird kein bis fast kein Unterschied registriert,
- 0,5 bis 1,0 das geübte Auge kann einen Unterschied erkennen,
- 1,0 bis 2,0 verzeichnet man merkbare Unterschiede,
- 2,0 bis 4,0 Unterschiede werden wahrgenommen,
- bei über 5,0 nimmt man eine andere Farbe wahr.

In der nächsten Abbildung sind die Messdaten im Vergleich zum Standard abgebildet. Der Brs-Laborstandard lieferte einen Vergleichswert von etwas über 4, d. h. Unterschiede wurden wahrgenommen. Alle Rezepturen, ausgenommen 09-1 (FAH 1), 09-3 (FAH 1) und 10 (FAH 2) lieferten geringere Farbdifferenzen zwischen belichteten und unbelichteten Materialien als der Laborstandard mit Borsäure. Die Summenbewertung nach Bepunkten aller Messwerte (auch L*a*b und Gelbwert) lieferte für die Mehrzahl der neuen Schichten bessere Resultate.

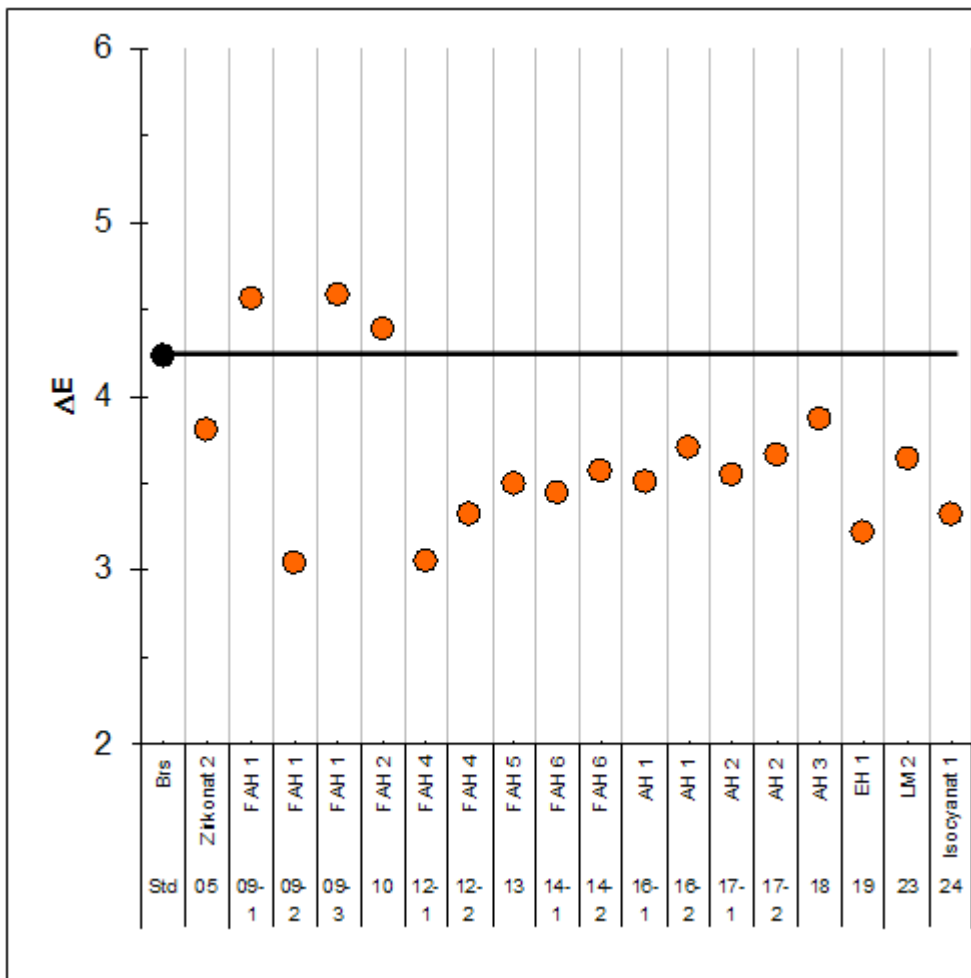


Abbildung 4: Farbdifferenz ΔE der anderen chemischen Vernetzer im Vergleich zum Laborstandard mit Borsäure

Druckbewertung Die Durchführung der Drucktests erfolgte auf nach Druck auf 3 verschiedenen Druckern. Es wurden Bronzing, Spritzwasser- und Tauchtests absolviert. Da die Bewertung eher subjektiver Natur war, ließen sich ausschließlich Tendenzen ablesen. Außerdem führten bei solchen Untersuchungen selbst kleinste Luftblasen im Strich zu fehlerbehafteten Aussagen. Teilweise lieferten zwei Proben in einem Test bis zu 3 Bewertungsstufen Unterschied. Die Bewertungen wurden wiederum mit dem erwähnten Punktesystem absolviert.

Keines der neuen Muster lieferte in Summe bessere Druckresultate als der Brs-Standard. Vergleichbar schnitten die 09-3 (FAH 1) und die 18 (AH 3) ab, sehr gut waren auch die 12-2 (FAH 4) und die 19 (EH 1).

Gesamtbeurteilung Die durchgeführten Einzelprüfungen sollten ein Gesamtbild der Leistungsfähigkeit jeder einzelnen Rezeptur mit den anderen chemischen Vernetzern liefern. Aus diesem Grund erfolgte eine entsprechende Summierung der für jedes Prüfergebnis vergebenen Anzahl an Punkten. Viele Rezepturen zeigten ein besseres Gesamtbild als der Brs-Laborstandard. Nicht alle Parameter trugen jedoch dieselbe Relevanz. Aus diesem Grund erfolgte erneut die Summierung

der vergebenen Punkte 1, 2 oder 3 nach vorangegangener Wichtung der einzelnen Prüfparameter. Mit einer geringeren Wichtung wurden die Parameter Sprödigkeit, ΔE sowie Bonzing versehen. Die Größen Curl, die Curlamplitude, E-Modul, Porenvolumen, die Summe von Spritzwassertest und Eintauchtest erhielten jeweils eine höhere Wichtung. Die daraus resultierenden Ergebnisse zeigt die folgende Abbildung.

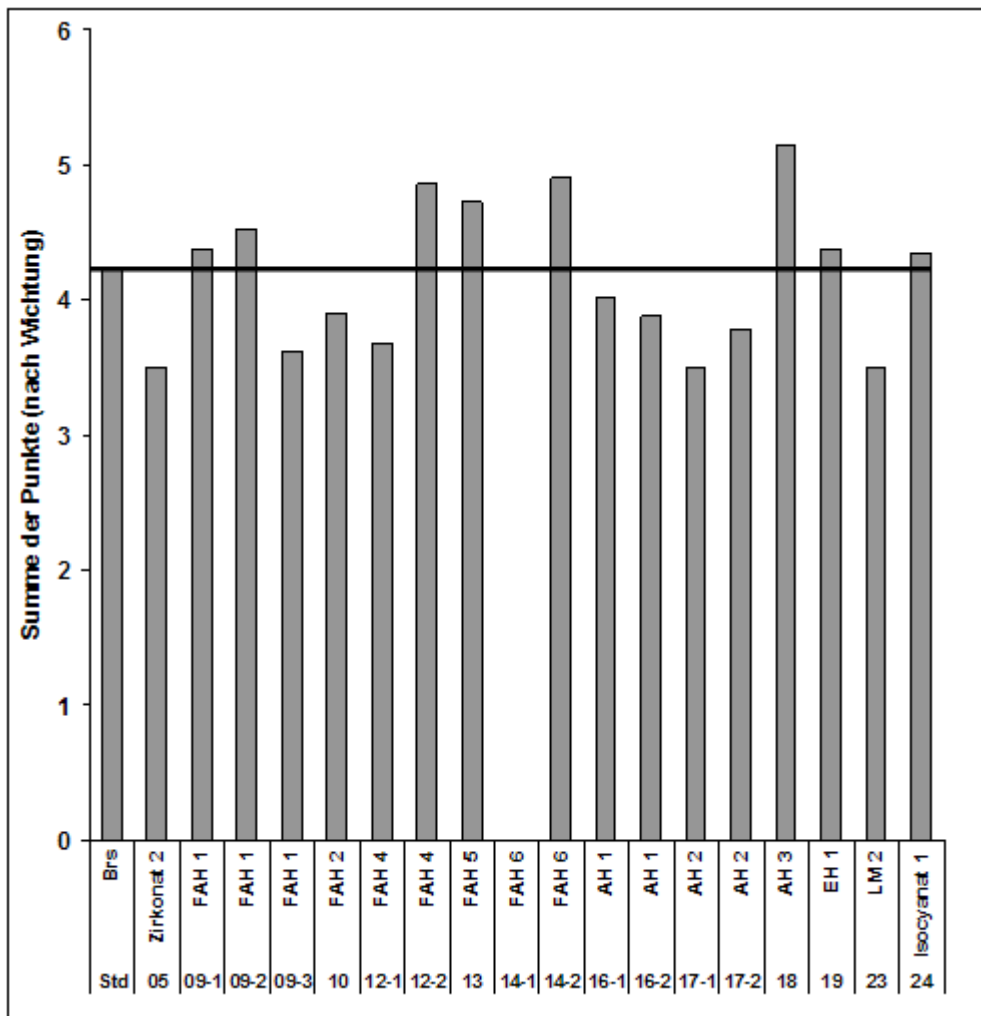


Abbildung 5: Gewichtete Gesamtbewertung der Rezepturen

Aus dieser Bewertung der Prüfergebnisse für die einzelnen Beschichtungen lieferten die Schichten mit Vernetzer 09-1 (FAH 1), 09-2 (FAH 1), 12-2 (FAH 4), 13 (FAH 5), 14-2 (FAH 6), 18 (AH 3), 19 (EH 1) sowie 24 (Isocyanat 1) ein besseres Resultat als der Brs-Laborstandard. Weitere Vernetzer schienen zumindest der Brs gleichwertig. Pov zeigte als Binder stets homogenere Beschichtungen als das Produkt Mow.

7 Untersuchungen zur UV-Strahlenvernetzung

Recherchearbeiten

Motivation, die UV-Härtung in ersten Schritten zu untersuchen, sind deren Möglichkeiten. Die Technologie ist einfach handhabbar, Investitionen in Labor und Praxis überschaubar und folglich eine mögliche Alternative zur chemischen Vernetzung.

Die Recherchen umfassten ausführliche Arbeiten zur Theorie der UV-Vernetzung. Dabei konnten eine Vielzahl an Informationen zum Stand der Technik aus Anwendungen in der Lackindustrie entnommen werden. Ableitend daraus wurde nach einsetzbaren Produkten, d. h. in erster Linie UV-Bindern und Photoinitiatoren recherchiert. Neben der Art des Härtungsmechanismus wurde u. a. auf den pH-Wert (saurer pH) sowie das Arbeiten in wässrigen Systemen geachtet.

Vorgehensweise in Versuchen

Um der Aufgabe und den Anforderungen der ausgewählten Beispielbeschichtung gerecht zu werden, sollten zwei Wege verfolgt werden. Im Weg 1 sollte die radikalische Vernetzung getestet werden, da für diesen Fall auch für wässrige Systeme notwendige Produkte verfügbar waren. Der Weg 2 beinhaltete die UV-Vernetzung des PVOHs. Dazu musste ein PVOH mit endständigen photovernetzbaaren Gruppen ausgestattet werden. Solche PVOHs werden großtechnische noch nicht hergestellt.

Im Vorfeld erfolgte die Inbetriebnahme eines UV-Tischgerätes.

Weg 1 - Durchführung

Im ersten Schritt wurden mehrere radikalische UV-Binder sowie PhI den Konformitätstests unterzogen. Zu diesem Zweck wurden sowohl die Standardpigmentdispersion AIO, als auch modifizierte Dispersionen eingesetzt. Die besten Resultate erzielten das Pigment AIO mit den UV-Bindern Laromer PE 55 bzw. Laromer PE 22. Diese fanden folgend in einer Vielzahl an Rezepturen unter den verschiedensten Vernetzungsbedingungen Einsatz. Dabei betrug die Auftragsmenge der Beschichtungen ca. 20 g/m², um zu starke Schrumpfungseffekte auszuschließen.

Es wurden iterativ das P/B, die Photoinitiatoren (PhI) Irg 500, Irg 819 sowie Irg 184 angepasst, der UV-Binder mit Pov oder Mow versetzt sowie die technischen Bedingungen variiert (mit und ohne Strichvortrocknung, Dosis). Die Vernetzung wurde in allen Beschichtungen mittels IR-Spektroskopie sowie dem Wassertropfen- und Tauchtest bewertet (siehe nachfolgende beispielhafte Abbildungen)

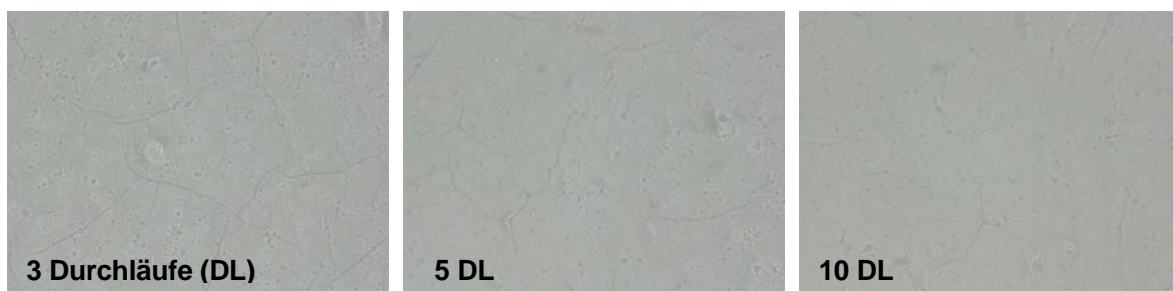


Abbildung 6: Oberflächen (300fach) im Vergleich bei Einsatz von PE22 und Pov, P/B 5:1,5 Teilen Irgacure 819; ohne Vortrocknung

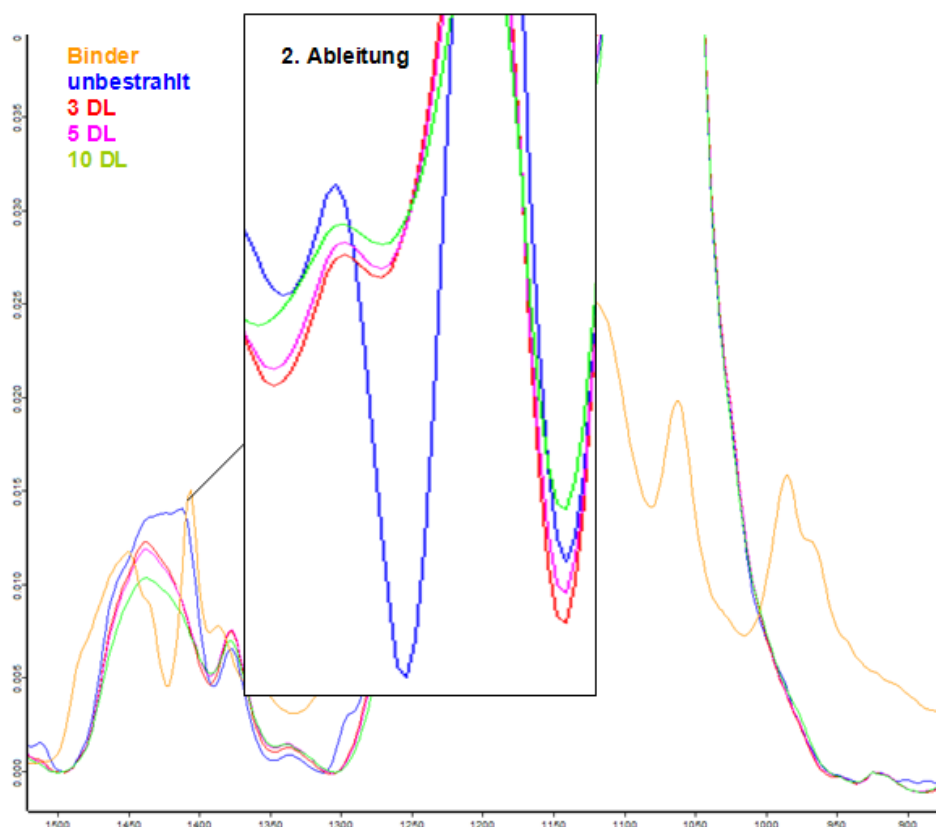


Abbildung 7: IR-spektroskopischer Nachweis der UV-Vernetzung im Vergleich, PE 22 und Pov, P/B 5:1, 5 Teile Irg 819, nach 3, 5 und 10 DL bei 2Hg-Strahler mit je 100% Leistung - ohne Vortrocknung

Mikroskopische Auswertung der Schichten

Die Auswertung der mikroskopischen Aufnahmen zeigte, dass die Anzahl der DL in der UV-Anlage und damit die einwirkende Dosis einen Einfluss auf die Oberflächenqualität haben. Während bei 3 DL ausgewählte Rezepturen noch mehr Beschädigungen vorwiesen, waren nach 5 DL oder 10 DL weniger Defekte in diesen Schichten zu erkennen. Dies sprach für eine bessere Vernetzung bei höherer Dosis, jedoch ließen sich diese Erkenntnisse nicht in Einklang mit der Annahme einer höheren Schrumpfung bringen.

IR-Spektroskopische Auswertung der Schichten

Die spektroskopische Bewertung der Oberflächen zeigte, dass in den ATR-Aufnahmen keine eindeutigen Schlüsse auf die Vernetzung getroffen werden konnten. Zum Einen waren die Signalintensitäten des Acrylats durch die Anwesenheit eines relativ hohen Pigmentgehaltes gering und zum Anderen war der Anteil an Acrylat in diesem Fall durch Beimischung von PVOH wesentlich niedriger als in anderen Untersuchungen. Nach Bildung der 2. Ableitung der Spektren waren dann spektroskopische Differenzierungen zwischen den einzelnen Mustern möglich.

Die obige Abbildung zeigt den Unterschied zwischen unbestrahlter und bestrahlter Beschichtung. Nach 10 DL war die Vernetzung erwartungsgemäß besser als nach 3 bzw. 5 DL. Auch mit 20% UV-Binder am Gesamtbinder gab es noch eine gute Vernetzung nach 10 DL, jedoch auch hier keine Vollständige.

Auswertung der Schichten durch Wassertests

Die Wassertests (Tropfen- und Tauchtest) sollten zeigen, ob die Vernetzung der qualitativ besseren Schichten ausreichend war, um auf dieser Basis weitere Untersuchungen durchzuführen. Die Risse in den Schichten waren nach den Tauchtests breiter, die Schichten wurden jedoch nicht abgelöst. Prinzipiell waren die Beschichtungen mit höheren Pigmentanteilen eher beschädigt (Risse).

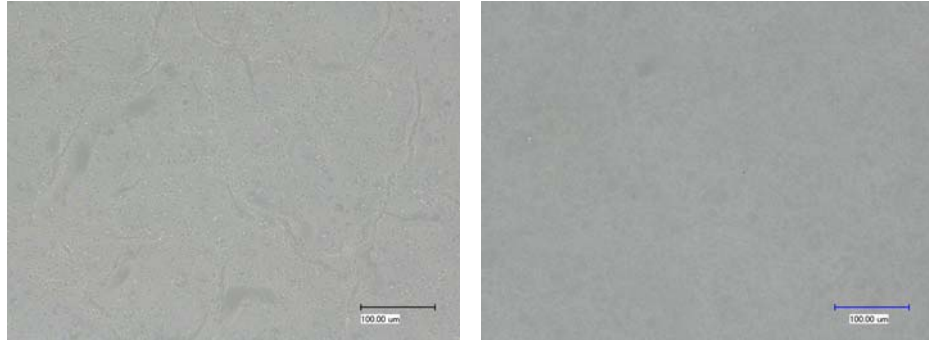


Abbildung 8: Vergleich der Muster vor und nach dem 24h-Tauchtest bei P/B 5/1, PE22 und Pov, 7 Teile PhI bei 2Hg Strahler mit je 100% und 5DL

Weg 1 - Ergebnisse

Die Resultate bei der Arbeit mit UV-Bindern waren die Folgenden:

- Ohne Vortrocknung der Beschichtungen wurden bessere Vernetzungsgrade erreicht, jedoch keine Schichten ohne Fehler.
- Geringere Binderanteile (ca. 20 Teile) konnten trotz Pigment auch UV-ernetzt werden.
- Der Einsatz möglicher Flexibilisierer zur Verhinderung von Schrumpfungsrissen führte nicht zum Erfolg.
- Ein Verschneiden des UV-Binders mit dem üblichen PVOH war möglich. Auch bei nur 20% UV-Binder am Gesamtbinderanteil ließen sich die Schichten vernetzen. Der PVOH führte zur Reduzierung bzw. in Teilen zur Vermeidung der Risse nach der UV-Vernetzung.
- Wassertests (Wassertropfen, Tauchtest) zeigten, dass die UV-Beschichtungen durch das Wasser nicht aufgelöst, jedoch weiter beschädigt wurden. Ablösen ließen sich die Beschichtungen durch Wasser vom Streichsubstrat nicht.
- Versuche zur kationischen Vernetzung scheiterten an der geringen Löslichkeit des Irg 270 im Uvacure. Damit waren pigmentierte Beschichtungen nicht vernetzbar.

Weg 2 - Durchführung

Die Modifikation des PVOH nach WU [5] mit Natriumbenzoat und Benzoesäure schien eine gangbare Alternative, um zu untersuchen, inwieweit die Eigenschaften des PVOHs durch dessen Veresterung so verändert werden konnten, dass seine UV-Vernetzung möglich war und u. a. dadurch eine erhöhte Wasserfestigkeit solcher Beschichtungen entstand.

Einer 10 %ige Mow-Lösung wurde Natriumbenzoat und Benzoesäure hinzugegeben. Der Einsatz von Benzoesäure erfolgte entsprechend der Literatur mit 43 Teilen PVOH/43 Teilen Na-Benzoat und 14 Teilen Benzoesäure. Dies wurde

unter Rühren bei 80°C über 45 min auf dieser Temperatur gehalten und anschließend unter Rühren abgekühlt. Von dieser Rezeptur wurden verschiedene Filme ausgebracht. Ohne oder mit Vortrocknung erfolgte die Vernetzung mit verschiedenen Dosen bei Betrieb von 2 Hg-Strahlern bei je 120 W/cm.

Weg 2 - Ergebnisse

Die Auswertungen zeigten, dass es bei der Vernetzung scheinbar zu Inhomogenitäten kam, da die Filme relativ dick waren. Gut erkennbar war, dass nach einer Bestrahlungszeit von 60 min bzw. 120 min eine komplette Vernetzung erfolgte. Die absolvierten Wassertests bestätigten diese Tatsache nur teilweise, da die meisten Schichten Schäden aufwiesen. In den Tauchtests wurde nachgewiesen, dass sich der modifizierte PVOH nicht komplett auflöste, jedoch waren auch Fehlstellen zu erkennen, die durch die Wasserlagerung entstanden. In Summe aller durchgeführten Versuche mit diesen modifizierten PVOH ließen sich die folgenden Ergebnisse ableiten:

- UV-vernetzbarer PVOH konnte im Labor hergestellt werden.
 - Nur bei hoher Bestrahlungsdauer und -Leistung entstanden wasserbeständigere Materialien.
 - Die vernetzten PVOH-Filme wiesen eine stärkere Gelbfärbung auf, als sie im Umgang mit den anderen radikalischen UV-Bindern auftrat.
 - Der Einsatz von Pigment AIO bzw. AIO-La führte zu sofortigem Ausfällen der Benzoesäure, wobei auch der Einsatz eines pH-Puffers nicht den gewünschten Erfolg brachte.
 - Beschichtungen mit Pigment und UV-modifiziertem PVOH ließen sich vorerst nicht herstellen.
-

8 Machbarkeitsuntersuchungen zur ESH-Vernetzung

Allgemein

Speziell zum ESH und PVOH konnte der Literatur entnommen werden, dass PVOH zu den Polymeren gehört, die bei Behandlung mit energiereicher Strahlung, unter inerten Bedingungen, zur Vernetzung neigen [6]. Ein polymeres Netzwerk entsteht, wenn es durch intermolekulare Rekombination der Kettenradikale zu einer Verknüpfung zwischen den Polymerketten kommt. Rosiak [7] gibt die Strahlendosis für den Beginn der Gelbfärbung von PVOH mit 53 kGy an, für eine wässrige Lösung dieses Polymers bei einer Konzentration von 6 % liegt die Dosis bei 3,4 kGy. Es wird darauf verwiesen, dass PVOH im festen Zustand zu den Polymeren gehört, die bei Bestrahlung überwiegend zum Kettenbruch neigen [8].

Das Vorhandensein von reaktiven Polymerradikalen, eine ausreichende Konzentration an Polymerketten und deren Beweglichkeit stellen die Grundvoraussetzung für die Netzwerkbildung durch intermolekulare Reaktionen der Polymerradikale dar [9]. Außerdem sind die Molmasse, der Hydrolysegrad und Bestrahlungsparameter wichtig.

ESH-Versuchsdurchführungen

Es wurden zuerst reine PVOH-Filme (Mow, Pov) trocken und befeuchtet unter verschiedenen Bedingungen vernetzt, danach mit AIO-Pigment in unterschiedlichen P/B-Verhältnissen ausgebrachte Beschichtungen trocken und befeuchtet und abschließend in einem P/B-Verhältnis direkt nach Nassauftrag und nach moderater Vortrocknung. Die ESH-Versuche erfolgten an einer Labor- sowie einer Technikumsanlage.

Die Vernetzungen der Beschichtungen mit Pigment ließen sich IR-spektroskopisch nicht mehr auswerten. Insgesamt ist die Verfolgung der Reaktionen des PVOH bzw. die Vernetzung recht komplex und durch den parallel ablaufenden Kettenbruch schwierig. Veränderungen der IR-Spektren der Polymere im Carbonylbereich wären theoretisch noch beobachtbar, bei Pigmenteinsatz waren diese jedoch nicht mehr identifizierbar. Es erfolgten Wassertests. Gut vernetzte Schichten sollten nach Wasserkontakt geringere bis keine Defekte zeigen.

ESH-Ergebnisse

Nach den Tropfentests und den Tauchtests an den vernetzten pigmentierten Beschichtungen waren folgende Erkenntnisse ablesbar:

- Die Vernetzungsergebnisse ohne Vortrocknung schienen am Besten, die Schicht haftete nach Wasserkontakt noch auf dem Untergrund und war nicht bzw. kaum beschädigt.
- Das höhermolekulare Pov vernetzte gut.
- Die für eine Auftragsmenge von ca. 20 g/m² in einer pigmentierten Beschichtung geeignete Dosis zur Vernetzung lag unter 20 kGy.

Eindeutig konnte belegt werden, dass die ESH von pigmentierten PVOH-haltigen Beschichtungen bei vorhandener Kettenbeweglichkeit sehr gut möglich war.

9 Erste Pilotversuche**Vorgehen**

Aufgrund der sehr guten Resultate für neue chemische Vernetzer wurde nach Gesprächen mit einem Hersteller für Fotoinkjet-Papiere entschieden, die Versuchsdurchführung am Pilotcoater dieser Firma zu absolvieren. Auch sollten nicht nur 2 Rezepturen getestet werden.

Die Pilotanlage bei dem Produzenten wurde mit einer Laufgeschwindigkeit von 30 m/min und IR-Trocknung (150°C) mit voller Lüfterleistung betrieben.

Durchführung

Unter Beachtung der Arbeitssicherheit (u. a. Berechnung von MAK-Werten) entschied der Versuchsleiter, die Vernetzer 14 (FAH 6) und 18 (AH 3), trotz sehr guter Resultate, nicht einzusetzen. Aufgrund der Resultate und der guten Handhabbarkeit sollten die chemischen Vernetzer 09 (FAH 1), 12 (FAH 4), 13 (FAH 5) sowie 19 (EH 1) in ihren besten Laborrezepturen Einsatz finden. Um die Gießfähigkeit sicher zu stellen, erfolgten mit diesen Vernetzern zuvor Untersuchungen zur dynamischen Viskosität sowie 24h-Viskosität. Unter Variation der Scherbeanspruchung war u. a. nachzuweisen, dass es beim Einsatz der jeweils neuen Rezepturen nicht zum Zusetzen des Curtain-Gießkopfes kam.

Vorangegangene Versuche mit den unverdünnten Vernetzern zeigten, dass der Vernetzer 19 (EH 1) innerhalb von 10 min schnell vernetzt, die anderen Produkte in den Rezepturen erst nach ca. 60 min über der Grenze von 500 mPas lagen. Kamen sie, wie in den Rezepturen in Verdünnung zum Einsatz, dann lagen alle Vernetzer noch nach 60 min unter 500 mPas, nach 24 h war nur noch 09 (FAH 1) unter diesem Wert.

In Sprungversuchen nach Ablauf der Mindesttopfzeit lagen alle Vernetzer bei 1000 1/s unter bzw. noch in dem angestrebten Viskositätsbereich von 100 bis 300 mPas, bei 5000 1/s nur noch 09 (FAH 1) und 12 (FAH 4) unter den angestrebten 50 mPas.

Ergebnisse

Um die Gießfähigkeit der Rezepturen nicht zu gefährden, entschied der Versuchsleiter anhand der Viskositätsuntersuchungen, alle Rezepturen in einfacher Dosierung zu fahren und der hohen Wassermenge in der Streichfarbe mit voller Lüfterleistung zu begegnen. So wurden die 4 Vernetzer mit den PVOHs Mow sowie Pov an der Pilotanlage gefahren und eine Zielauftragsmenge zwischen 30 und 38 g/m² avisiert.

Im Ergebnis ließen sich, trotz Variation von Binder und Auftragsmenge, die Laborrezepturen mit den absolvierten Anpassungen noch nicht in völlig fehlerfreie Rezepturen überführen. Allein der Vernetzer 19 (EH 1), der formaldehydfrei ist, lieferte Striche ohne Fehler. Untersuchungen dieser Beschichtungen führten aufgrund der Beschädigungen in den Strichen noch nicht zu weiteren Erkenntnissen.

Schlußfolgerungen

Trotz des Aufwandes ließen sich zu diesem Zeitpunkt an der Pilotanlage keine einwandfreien Striche mit den neuen Rezepturen erzeugen. In Gesprächen mit dem Betreiber der Pilotanlage wurden folgende Ursachen ermittelt:

- Der durch die Dosierung zu hohe Wassergehalt in der Streichfarbe.
- Die Vernetzungsreaktion zwischen PVOH und Vernetzer war zu Beginn der Trocknung noch nicht ausreichend.
- Die Lüfterleistung war für die Rezepturen mit unvollständiger Vernetzung zu hoch.

Diese Tatsachen sowie die positiven Ergebnisse mit Vernetzer 19 (EH 1) werden fortführend Ausgangspunkt für weitere Versuche sein.

10 Schlussfolgerung

Ergebnisse in Bezug auf Produkte

In Kombination mit dem ausgewählten Pigment (Böhmityp) und zwei zu untersuchenden PVOH-Typen (Mow und Pov) wurden in Summe 26 verschiedene chemische Vernetzer untersucht. Entsprechende Entwicklungsarbeiten im Labormaßstab führten daraus zu 18 Streichfarben, die fehlerfrei auf das Streichroh papier appliziert und anschließend umfangreichen Prüfungen unterzogen wurden. Anhand einer daraus gewichteten Gesamtbewertung der neuen Schichten ließen sich 5 Vernetzer ableiten, die besser abschnitten als die Beschichtung mit Borsäure als Vernetzer. Im Mittel lieferten die untersuchten Formaldehydhal-

tigen Vernetzer (Hinweis: formaldehydhaltige Additive werden in der Papierindustrie häufig u. a. als Nassfestmittel eingesetzt) bessere Resultate als ihre Konkurrenzprodukte. Beim Binder schnitt das höhermolekulare Produkt Pov mit besseren Ergebnissen ab.

Ergebnisse in Bezug auf Technische Lösungen

Um mit Austausch des chemischen Vernetzers nicht nur das Produkt zu verbessern, war im Zusammenhang mit einer optimierten technischen Realisierung auf den Feststoffgehalt der Streichfarben und die Zeiten, die von der Herstellung bis zur Verarbeitung der Streichfarben (Topfzeiten) vergehen, zu achten. Beide Parameter konnten optimiert, d. h. angehoben werden. Mit der Erhöhung der Topfzeit von 20 min auf mindestens 40 min ist eine einfache Dosierung des neuen Vernetzers möglich. Außerdem kann die Ablagerungsneigung reduziert und der Beschichtungsprozess stabilisiert werden.

Die Machbarkeitsuntersuchungen zur UV-Vernetzung der für die Projektbearbeitung ausgewählten Vergleichsrezeptur konnten mit positiven Ergebnissen abgeschlossen werden. Eindeutig positiv waren die Erkenntnisse, dass die Nutzung der UV-Technologie in wässrigen pigmentierten Beschichtungen möglich war, eine Vortrocknung in vielen Fällen nur zur Verschlechterung der Vernetzung führte und durchaus das Potenzial besteht, trotz Schrumpfungseffekten, eine Schicht ohne Fehler zu erzeugen. Die Vielzahl der Versuche führte noch nicht zu Rezepturen, die sofort in die Praxis überführt werden könnten. Angesichts des unbedingt hervorzuhebenden Energieeinsparpotenzials, bei Nutzung der UV-Technologie, geben die durchgeführten Untersuchungen jedoch Anlass, sich vertiefender damit zu beschäftigen.

Die Studie zum Einsatz von Elektronenstrahlen zur Vernetzung von reinem PVOH sowie pigmentierten PVOH-haltigen Oberflächenbeschichtungen ergab sehr gute Ergebnisse. Der Einsatz der ESH an den ausgewählten Beschichtungen konnte erfolgreich nachgewiesen werden, Optimierungspotenziale blieben jedoch auch in diesem Fall noch bestehen.

11 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Spezielle Auswertung zur Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

In Bezug zum Vorhaben wurde für die monetäre Bewertung ein Berechnungsschema aufgebaut, welches die Berechnung neuer Rezepturen unter Berücksichtigung von Prozesskosten berücksichtigt. Als Beispielberechnung erfolgte der Vergleich der Brs-Standardrezeptur mit einem der anderen besten chemischen Vernetzer.

Allein das Anheben des Feststoffgehaltes der Streichfarbe, dadurch das Minimieren von Ablagerungen und resultierend die Einsparung von Material sowie geringere Ausschussmengen hätten zur Folge, dass man zwischen 6 und 8% der Gesamtkosten (ohne Personal) einsparen könnte.

Prinzipiell konnte festgestellt werden, dass sich die Rohstoffkosten für einen neuen chemischen Vernetzer nur unwesentlich gegenüber der Borsäure unterscheiden. Einen höheren Einfluss trug der Einsatz des Binders, da das Produkt Poval teurer war als Mowiol. In Summe könnte zukünftig das Einsparpotenzial zur Standardrezeptur für die Rohstoffkosten bei ca. 5% liegen. Das größte

Potenzial besitzt aber der Posten Energie bei geringeren Mengen an Trocknungsenergie.

**Anwendungs-
potenzial und
Anwendungs-
bereiche**

Die Ergebnisse der Forschungsarbeiten werden zu Beginn eher im Segment der hochwertig gestrichenen Inkjet-Papiere sowie der durch die Forschungsarbeiten anteilig hinzuzugewinnenden Hersteller klassischer Fotopapiere, deren Zulieferern sowie den Druckern / Fotodienstleistern eingesetzt werden können.

Neben steigenden Qualitätsanforderungen an das Endprodukt Inkjetpapier wird der Druck auf die Papierhersteller jedoch aufgrund steigender Roh-, Hilfsstoff- und Betriebskosten größer. Verschärft wird die Kostensituation u. a. auch durch wirtschaftliche Instabilitäten, den Druck des asiatischen Marktes sowie die enorm in die Höhe gegangenen Energiekosten. Diesem Trend entgegenzuwirken, war eines der Teilziele des Vorhabens. So sollten die chemischen Vernetzer so gewählt werden, dass u. a. Trocknungsenergie durch Anheben des Feststoffgehaltes eingespart werden kann. Außerdem wurden andere Vernetzungstechnologien auf ihr Eignung untersucht, um auch in diesen Fällen Potenziale für die Industrie zu erschließen. Diese wichtigen Teilziele konnten positiv umgesetzt werden.

Die guten Forschungsergebnisse bieten außerdem ausreichend Potenzial, durch Weiterentwicklungen, Applikationen mit innovativen Eigenschaften aufzubauen. Gerade kleine flexible Unternehmen können durch interdisziplinäre Entwicklungen weitere neue Produkte für Bereiche wie die Textilbranche oder auch die Kunststoffverarbeitende Industrie realisieren und sich damit auch im europäischen oder internationalen Markt etablieren. Gerade kleine flexible Unternehmen aus diesen Branchen können sich durch interdisziplinäre Entwicklungen weiter am Markt etablieren.

Ansprechpartner für weitere Informationen:

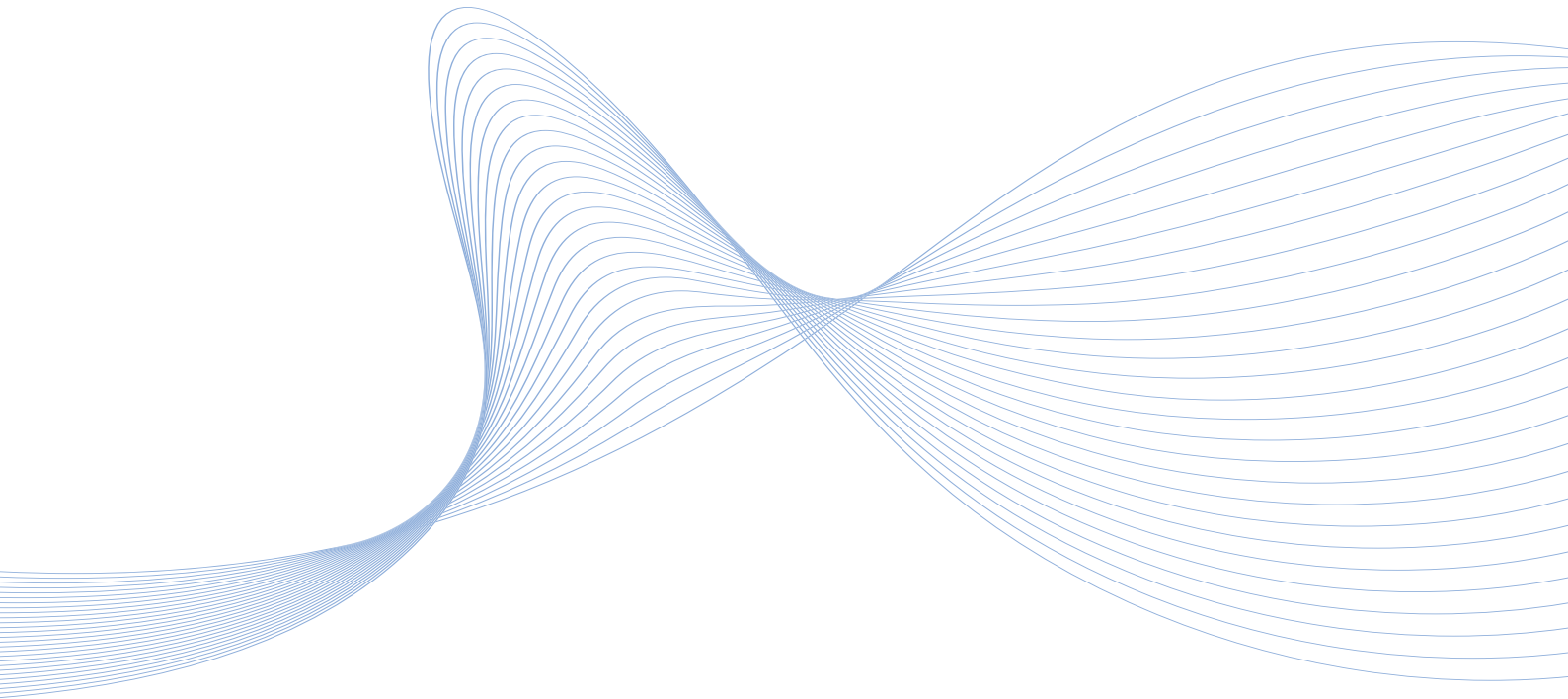
Dipl.-Ing. P. Behnsen
Tel. 03529 / 551-685
petra.behnsen@ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung PTS
Pirnaer Straße 37
01809 Heidenau
Tel. 03529 / 551-60
Fax 03529 / 551-899

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

Literaturverzeichnis

- 1 Amtsblatt der Europäischen Union, Richtlinie 2008/58/EG der Kommission (2008).
- 2 "Abrasion and antifog-resistant optical element", US 4064308 (1977).
- 3 K. Bolewski, B. Rychly
Über die Struktur und Bindung von Polyvinylalkohol und Borsäure
Kolloidzeitschrift und Zeitschrift für Polymer, Band 228, Heft 1-2, 1968
- 4 R. Smolinski
Thermoanalytische und Infrarotspektroskopische Untersuchungen am System Polyvinylal-
kohol / Borsäure, Dissertation Universität Dortmund, 2003
- 5 Wu, C.B.; Kuo, S. M.; Chang, S. J.; Wang, Y. J.; Liu, J. H.
Preparation and Characterization of a Penicillin Electrode Based on Crosslinked PVA
Membrane
J. Chin. Inst. Chem. Engrs., Vol 28, No.6, 1997
- 6 Krahl, F.; Arndt, F.-K.; Adv. Polym. Sci. 2010, 234, 95–128
- 7 Rosiak, J. M.; Ulanski, P.; Pajewski, L. A.; Yoshii, F.; Makuuchi, K.; Radiat. Phys. Chem. 1995,
46, 161-168
- 8 Pacansky, J.; Schneider, S.; J. Phys. Chem. 1990, 94, 3166-3179
- 9 von Sonntag, C.; Radiation Phys. Chem. 2003, 67, 353-359



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