

## Titel

# Einsatz nanoskaliger Pigmente in Form von Hybridpigmenten zur Steuerung der Sorptionseigenschaften gestrichener, grafischer Papiere

Dr. B. Schmidt-Brücken, Dr. D. Weinzierl, S. Hottmann, D. Fiedler

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Abstract</b> .....	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens</b> .....	<b>6</b>
<b>5</b>	<b>Material und Methoden</b> .....	<b>7</b>
5.1	Material .....	7
5.2	Methoden .....	8
<b>6</b>	<b>Herstellung und Charakterisierung der Hybridpigmente</b> .....	<b>9</b>
<b>7</b>	<b>Anwendung der Hybridpigmente in Streichfarben</b> .....	<b>11</b>
7.1	Herstellung und Anwendung der Streichfarben .....	11
7.2	Analyse der gestrichenen Papiere.....	11
<b>8</b>	<b>Einfluss hybridpigmenthaltiger Striche auf die Sorptionseigenschaften von Offset-Papieren</b> .....	<b>14</b>
8.1	Wegschlagverhalten .....	14
8.2	Simulation des Sorptionsverhaltens gestrichener Papiere mittels PoreCor™ .....	18
<b>9</b>	<b>Innovationspotentiale und Applikationsmöglichkeiten</b> .....	<b>21</b>
<b>10</b>	<b>Schlussfolgerungen und Ausblick</b> .....	<b>23</b>

## 1 Zusammenfassung

---

<b>Thema</b>	Einsatz nanoskaliger Pigmente in Form von Hybridpigmenten zur Steuerung der Sorptionseigenschaften gestrichener, grafischer Papiere
<b>Ziel des Projektes</b>	Die Zielstellung des Projekts der PTS Heidenau beinhaltete die Erarbeitung von Konzepten zur Verbesserung der Bedruckbarkeit gestrichener grafischer Papiere unter Verwendung nanoskaliger Pigmente. Diese wurden gängigen Streichfarbenrezepturen in Form von Hybridpigmenten zugesetzt, um Veränderungen in der Porosität des Strichs zu erzeugen. Durch genaue Kenntnis der damit ausgelösten Veränderungen kann eine Steuerung der Sorptionsvorgänge während des Druckvorgangs erreicht werden. Letztlich werden damit die Sorptionseigenschaften als qualitätsrelevanter Faktor für die Bedruckbarkeit der Papiere direkt beeinflusst.
<b>Ergebnisse</b>	<p>Es gelang, anorganische Hybridpigmente aus je einem konventionellen Streichpigment und einem nanoskaligen Pigment durch Heterokoagulation darzustellen. Tendenziell besser verlief die Darstellung wenn das Verhältnis konventionelles zu nanoskaliges Pigment größer als 1:1 gewählt wird. Bei Kaolinen als konventionellem Pigment wurde die Fixierung der Nanopigmente auf der Fläche erzielt, während die Kanten unbelegt blieben.</p> <p>Die Anwendung der hergestellten Hybridpigmente wurde in Streichfarben für Offset- und Tiefdruck-Papiere vorgenommen, in deren Rezepturen konventionelle Streich-Kaoline in Anteilen durch Hybridpigment ausgetauscht wurden.</p> <p>Es ließ sich experimentell nachweisen, dass durch Verwendung von Hybridpigmenten in Streichfarben eine signifikante Veränderung der Sorptionseigenschaften der gestrichenen Papiere resultiert. Es wird ein rascheres Wegschlagen einer Modellflüssigkeit in den Papierstrich beobachtet. Eine auf Basis der Messdaten aus der Quecksilberporosimetrie berechnete Simulation des Sorptionsverhaltens bestätigt die Aussagen der Sorptionsexperimente.</p>
<b>Schlussfolgerung</b>	Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass sich das Sorptionsverhalten gestrichener, grafischer Papiere durch die Anwendung von Nanopigmenten in Form von Hybridpigmenten in den Streichfarben deutlich beeinflussen lässt. Es deutet sich aus diesen Arbeiten an, dass diese technologische Neuerung für Papiere aus dem Offset- und Tiefdruckbereich noch viel unausgeschöpftes Potential beinhaltet.

---

---

**Danksagung**

Die Ergebnisse wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens VF090009 gewonnen, das im Programm zur "Förderung von industrieller Vorlaufforschung in benachteiligten Regionen" mit finanziellen Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über den Projektträger EuroNorm GmbH aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert wurde. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

---

**2 Abstract****Theme**

The use of nanoscale pigments in the form of hybrid pigments to control the sorption properties of coated graphic paper.

---

**Project objective**

The aim of the PTS Heidenau research project was to develop and supply printability enhancement strategies for coated graphic papers using nanoscale pigments in the form of hybrid pigments (nanoparticles fixed on conventional coating pigments). They were used in coating colours to change the porosity of the paper coatings. Detailed knowledge about the changes due to the hybrid pigments results in the possibility to control sorption behaviour of the paper coatings during the printing process. As the sorption properties will be affected, this will directly enhance the printability of the coated paper.

---

**Results**

Inorganic hybrid pigments, which are composed of a nanoscale pigment fixed on a standard coating pigment, were successfully synthesised by hetero coagulation. The synthesis was successful with a ratio of standard and nanoscale pigment bigger than 1. When using kaolin as the standard coating pigment the nanoscale pigments were fixed on its plane and not on the edges due to its charge distribution.

The hybrid pigments were used in coating colours for offset and gravure printing paper. Certain parts of the standard coating kaolin were replaced by the hybrid pigments.

Experiments confirm significant changes in the sorption behaviour of the coated paper for the application of hybrid pigments in coating colours. A faster setting of a model liquid in the coating is observed. A simulation for the intrusion of liquids is done on the base of experimental data from the mercury porosimetry. A good match of the simulated sorption behaviour with the experiments is found.

---

**Conclusion**

As shown clearly by the results, the use of nanoscale pigments in form of hybrid pigments (which were added to standard coating colours) have a considerable influence on the sorption characteristics of coated graphic paper. The reported work indicates the unemployed potential for this new technological strategy in offset and gravure printing.

---

**Acknowledgement**

The research project VF 090009 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:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

### 3 Einleitung

---

#### **Ausgangssituation**

Für die deutsche Papierindustrie stellen grafische Papiere ein sehr wichtiges Marktsegment dar. Im ersten Halbjahr 2011 wurden insgesamt 11,5 Millionen Tonnen Papier- und Kartonsorten produziert. Davon entfielen allein rund 43 % auf Produkte aus dem genannten Marktsegment [1]. Dieser Wert liegt deutlich höher als der weltweite Durchschnitt von ca. 35 % [2]. Von den grafischen Papieren wird mittlerweile fast die Hälfte (42 %) gestrichen [3].

Um einen signifikanten Qualitätsvorsprung gegenüber den Importwaren sicherzustellen, bemüht sich die deutsche Papierindustrie in hohem Maße darum, dieses wichtige Marktsegment fortwährend zu verbessern und weiterzuentwickeln. Bedingt durch ihre einzigartigen Eigenschaften, sollten nanoskalige Pigmente in besonderer Weise geeignet sein, diesen Qualitätsvorsprung weiterhin zu gewährleisten. Da insbesondere die Verwendung nanoskaliger Pigmente im Strich sehr gute Effekte verspricht, werden ausschließlich gestrichene Papiere betrachtet.

---

#### **Stricheigenschaften und Druckqualität**

Die erzielbare Druckqualität gestrichener grafischer Papieren wird hauptsächlich von ihren optischen, topografischen und sorptiven Eigenschaften bestimmt.

Die Qualität eines Druckprodukts hängt zwar entscheidend von den optischen Eigenschaften Glanz, Weißgrad und Opazität ab, sie üben aber keinen direkten Einfluss auf den Druckvorgang aus. Demzufolge können sie keinen aktiven Beitrag zu Qualitätsverbesserungen während des Druckprozesses leisten.

Im Gegensatz dazu können die topographischen Eigenschaften, im Wesentlichen charakterisiert durch die Rauheit oder Glätte eines Strichs, einen sehr direkten Einfluss beim Druckprozess ausüben. Bei Papieroberflächen mit höherer Glätte lassen sich generell höhere Auflösungen und bessere Randschärfen erzielen [4]. Zusätzlich spielt – neben der Oberflächenspannung – auch die Mikrostruktur der Oberfläche eine Rolle für das Benetzungsverhalten mit flüssigen Druckfarben [5].

Die wesentliche Schlüsseleigenschaft für die Verbesserung der Bedruckbarkeit gestrichener grafischer Papiere stellt das Sorptionsverhalten des Strichs dar, das einen sehr großen direkten Einfluss auf das Druckergebnis hat [6]. So beeinflussen sie direkt die Farbannahme, die optische Farbdichte und den Druckglanz [7]. Ebenso spielen sie eine Rolle im Hinblick auf die Trocknung, die Scheuerfestigkeit sowie das Rupfen [8].

In der Praxis unterscheiden sich die Druckfarben für definierte Verfahren in vergleichsweise geringem Ausmaß in ihren physikalischen Eigenschaften. Das erleichtert ein Abschätzen ihres Einflusses auf das Druckergebnis und damit auch eine Verbesserung der Druckergebnisse allein durch die Optimierung der zu bedruckenden Papiere zu bewerkstelligen.

---

## 4 Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens

---

### Ziele

Die Zielsetzung des Projekts ist es, Konzepte zur Verbesserung der Bedruckbarkeit gestrichener grafischer Papiere bereit zu stellen. Dies erfolgte unter Verwendung nanoskaliger Pigmente in Form von Hybridpigmenten. Die Hybridpigmente wurden in variierenden Anteilen gängigen Streichfarbenrezepturen anstelle eines konventionellen Streichpigments zugesetzt, um Veränderungen in der Porosität des Strichs zu erzeugen. Die genaue Kenntnis der dadurch in den Porenstrukturen des Strichs hervorgerufenen Veränderungen ermöglicht eine Steuerung der Sorptionsvorgänge flüssiger Druckfarbenbestandteile während des Druckvorgangs.

Die nachfolgend genannten Teilschritte beschreiben die wesentlichen Arbeitsinhalte des Vorhabens:

- Charakterisierung der chemischen und physikalischen Eigenschaften nanoskaliger Pigmente,
- Entwicklung von Hybridpigmenten, bestehend aus nanoskaligen Pigmenten und konventionellen Streichpigmenten,
- Prüfung chemischer und physikalischer Eigenschaften der Hybridpigmente im Hinblick auf den Einsatz in Streichfarben,
- Entwicklung von stabilen Streichfarbenformulierungen mit variierenden Anteilen an Hybridpigmenten,
- Charakterisierung der Veränderungen im Sorptionsverhalten von Papierstrichen in Abhängigkeit der Art und Menge an eingesetzten Hybridpigmenten.

Die erfolgreiche Bearbeitung der einzelnen Schritte stellt die Basis für eine erfolgreiche Übertragung auf nachfolgende praktische Anwendungen dar.

---

### Randbedingungen

Bei den zu entwickelnden Konzepten zur Verbesserung der Bedruckbarkeit gestrichener grafischer Papiere können nicht alle Druckverfahren mit ihren Varianten berücksichtigt werden. Der Schwerpunkt wird für das Projekt auf Offsetdruck und Tiefdruck gelegt, die die wichtigsten klassischen Druckverfahren darstellen. Der Fotoinkjet-Druck als etabliertes neues Druckverfahren wird nicht berücksichtigt, da in diesem Bereich der Einsatz nanoskaliger Pigmente bereits relativ weit entwickelt ist und ein entsprechend geringeres Potential für Innovationen und Optimierungen bietet.

---

## 5 Material und Methoden

### 5.1 Material

**Nanopigmente** In der nachfolgenden Tabelle sind die für die Arbeiten ausgewählten Nanopigmente aufgeführt. Die dokumentierten Eigenschaften sind Angaben des jeweiligen Herstellers.

Im Bereich der Inkjet-Papiere ist der Einsatz nanoskaliger Kieselsäuren und Aluminiumverbindungen (Oxid und Böhmit) inzwischen etabliert, so dass für diese Pigmenttypen bereits eine größere Zahl kommerziell vertriebener Rohstoffe verfügbar ist.

	Pigmenttyp	Feststoff / Slurry (FG)	d50 [nm]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
<b>N01</b>	Aluminiumoxid	Feststoff	13 (für Primärteilchen)	100±15
<b>N02</b>	Gefälltes Calciumcarbonat (PCC)	Feststoff	500	40
<b>N03</b>	Gefälltes Calciumcarbonat (PCC)	Feststoff	k.A.	k.A.
<b>N04</b>	Kieselsäure	Slurry (40%)	k.A.	250
<b>N05</b>	Kieselsäure	Slurry (40-42%)	140	k.A.
<b>N06</b>	Kieselsäure mit Aluminiumoxid	Feststoff	15 (für Primärteilchen)	170
<b>N07</b>	Titandioxid	Slurry (71,5%)	k.A.	k.A.
<b>N08</b>	Titandioxid	Slurry (70%)	k.A.	k.A.
<b>N09</b>	Böhmit	Feststoff	k.A.	190
<b>N10</b>	Böhmit	Feststoff	k.A.	120
<b>N11</b>	Aluminiumoxid	Slurry (29-31%)	140	k.A.

### **Streichfarbenbestandteile**

In der Tabelle sind alle Rohstoffe aufgeführt, die in den Rezepturen für die Offset- bzw. Tiefdruck-Streichfarben eingesetzt wurden. Die Zahlenangaben stehen für die Anteile des jeweiligen Rohstoffs in der Rezeptur. Die Brookfield-Viskosität (bei 100 rpm) der Streichfarben wurde durch Zugabe eines Verdickers auf 1000–1200 mPas eingestellt.

Bezeichnung	Rohstofftyp	Beschreibung
CC	Pigment	Calciumcarbonat, gemahlen (GCC) oder gefällt (PCC)
K	Pigment	Kaolin
T	Pigment	Talkum
H	Hybridpigment	Nanopigment, fixiert auf Pigment
B1	Binder	Anion. Copolymerdispersion auf Basis von n-Butylacrylat, Acrylnitril und Styrol
B2	Binder	Anion. Copolymerdispersion auf Basis von n-Butylacrylat und Vinylacetat
PVOH	Co-Binder	Polyvinylalkohol, vollverseift
V	Verdicker	Anion. Polymerdispersion auf Acrylatbasis, niedrigviskos und alkalilöslich
OBA	Optischer Aufheller	Anionisches Stilben-Derivat, hexa-sulfoniert

### Substrate

Es wurden ein Offset- und ein Tiefdruck-Rohpapier mit den nachfolgend aufgeführten Eigenschaften eingesetzt:

Substrat	Flächengewicht [g/m <sup>2</sup> ]	Dicke [µm]	Dichte [g/m <sup>3</sup> ]	Spezif. Volumen [cm <sup>3</sup> /g]	Rauhigkeit (Bendtsen) [ml/min]	Wasseraufnahme (Cobb) [g/m <sup>2</sup> ]
Offset-Rohpapier	81,5	106	0,77	1,30	268	32,4 (60s)
Tiefdruck-Rohpapier	43,8	57	0,77	1,30	130	52,2 (30s)

## 5.2 Methoden

### Pigment- / Streichfarbencharakterisierung

Eigenschaft	Methode
Feststoffgehalt	DIN ISO 787 Teil 2 (08.83)
pH-Wert	DIN ISO 787 Teil 9 (04.95)
low-shear Viskosität	Brookfield bei 20, 50 und 100 rpm nach DIN ISO 2555 (89)
high-shear Viskosität	Rotationsviskosimeter nach DIN 53019
Wasserrückhaltevermögen	nach S.D. Warren
Zetapotential	Laserbeugung bzw. Akustospektrometrie
Teilchengrößenverteilung	Laserbeugung
Teilchenform	REM: System JSM-6510 (Fa. JEOL GmbH) mit thermischer Kathode, Sekundärelektronen-Modus



**Papier-  
charakterisierung**

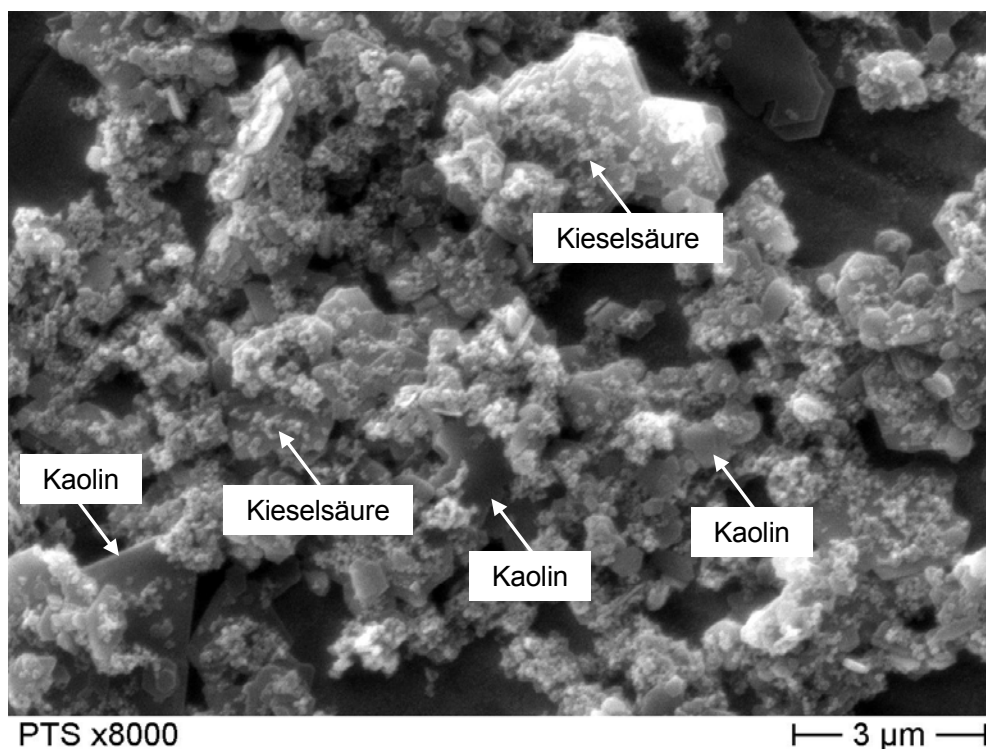
Eigenschaft	Methode
Flächenbezogene Masse	DIN EN ISO 536
Dicke	DIN EN ISO 534 2005-5
Spezifisches Volumen	DIN EN ISO 534 2005-5
Rauhigkeit	nach Bendtsen, DIN 53 108
Porosität	Quecksilberporosimeter (Fa. Quantachrome GmbH)
Opt. Eigenschaften	Opazität: DIN 53 146 Glanz: DIN 67 530 Weißgrad: DIN 53 145-1 und 2
Topografie	AFM: non contact Modus, System: Nanite S200 mit Probenstisch ATS A100 (Fa. Nanosurf AG), Sensortyp: PPP-NCLR-10 (Fa. Nanosensors)  REM: System JSM-6510 (Fa. JEOL GmbH) mit thermischer Kathode, Sekundär- und Rückstreuelektronen-Modus

**6 Herstellung und Charakterisierung der Hybridpigmente****Herstellung der  
Hybridpigmente**

Sowohl von den Nano- wie auch von den konventionellen Streichpigmenten wurden Dispersionen mit 20% Feststoffgehalt hergestellt. Dies geschah überwiegend durch Verdünnen der vom Hersteller gelieferten Slurries. Wurden die Pigmente als Feststoff eingesetzt, wurden diese mit entsprechendem Feststoffgehalt dispergiert. Gegebenenfalls wurde eine Justierung des pH-Wertes vorgenommen. Unter Rühren mit einem Flügelrührer wurde jeweils die Dispersion des Nanopigments in die Dispersion des konventionellen Streichpigments eingerührt und anschließend für weitere 15 Minuten gerührt. Die Mengenverhältnisse von Streichpigment zu Nanopigment betragen dabei 3:1, 2:1 und 1:1. Bei den Mengenverhältnissen 3:1 und 2:1 resultierten Dispersionen, die für eine Weiterverarbeitung einsetzbar waren.

**Charakterisierung der Hybridpigmente**

Von den resultierenden Hybridpigment-Dispersionen wurden der Feststoffgehalt und der pH-Wert kontrolliert. Die Zetapotentiale der unverdünnten Hybridpigment-Dispersionen wurden mittels Akustospektrometrie gemessen. In verdünnter Dispersion wurde auch die pH-Abhängigkeit des Zetapotentials im für den Einsatz in den Streichfarben relevanten Bereich untersucht. Die ermittelten Werte wurden mit zur Entscheidung heran gezogen, welche der Hybridpigmente sich für die weiteren Arbeiten besonders eignen. Die Analysen der Partikelgrößenverteilung der verdünnten Dispersionen ergaben keine eindeutigen Nachweise für eine signifikante Vergrößerung der Partikel des konventionellen Streichpigments durch die daran fixierten Nanopartikel. Die Bestimmung der Viskositäten bei steigenden Scherraten (von 100 bis 40.000 s<sup>-1</sup>) zeigte für die Hybridpigmentdispersionen, dass sie keine für die Verarbeitung störende Scherverdickung zeigen. Um Aussagen über die entstandenen Hybridpigmentpartikel machen zu können, wurden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop angefertigt. Im nachfolgenden Bild besteht das Hybridpigment aus einem konventionellen Streichkaolin für den Einsatz im Offset-Bereich und darauf fixierten Nanopartikeln aus Kieselsäure.



Deutlich zu erkennen sind die plättchenförmigen Kaolin-Partikel, auf denen die Nanopartikel der Kieselsäure als Primärteilchen oder kleine Agglomerate haften. Aufgrund der Ladungsverteilung zwischen Flächen und Kanten der Kaolin-Partikel, haften die Kieselsäure-Partikel auf den Flächen und nicht auf den Kanten des Kaolins.

## 7 Anwendung der Hybridpigmente in Streichfarben

### 7.1 Herstellung und Anwendung der Streichfarben

---

**Herstellung der Streichfarben** Es wurden bewährte Rezepturen für eine Offset- und eine Tiefdruck-Streichfarbe als Ausgangspunkt ausgewählt (siehe Kapitel 8.1). In der Offset-Streichfarbe besteht die Gesamtheit der eingesetzten Pigmente zu 80 Teilen aus Calciumcarbonat und zu 20 Teilen aus Kaolin. Die Tiefdruck-Streichfarbe enthält 30 Teile Calciumcarbonat, 50 Teile Kaolin und 20 Teile Talkum. Von beiden Rezepturen wurden Abmischungen hergestellt, bei denen 25%, 50% und 75% des konventionellen Kaolins durch ein Hybridpigment ersetzt wurden. Die Anteile der eingesetzten Additive wurden konstant gehalten. Nur die verwendete Menge Verdicker wurde variiert um die Brookfield-Viskosität für 100 rpm gezielt einzustellen.

---

**Analyse der Streichfarben** Es wurden folgende Werte und Eigenschaften der Streichfarben analysiert: Feststoffgehalt, pH-Wert, Brookfield- und high-shear-Viskosität, Wasserrückhaltevermögen und Partikelgrößenverteilung.

Die Untersuchungen der Viskosität bei steigenden Scherraten (von 100 bis  $40.000 \text{ s}^{-1}$ ) zeigten, dass auch die Streichfarbenrezepturen wie schon die Dispersionen der Hybridpigmente kein scherverdickendes Verhalten aufweisen. Also können die Hybridpigmente problemlos in den Streichfarben verwendet werden.

Nachteilig erscheint, dass die Hybridpigment-Dispersionen durch ihren geringen Feststoffgehalt von nur 20% mit steigenden Anteilen den Feststoffgehalt der Streichfarben deutlich erniedrigen. Bei den oben genannten Abmischungen sinkt der Feststoffgehalt der Offset-Streichfarbe von ursprünglich rund 66% auf etwa 52% ab, wenn dreiviertel des konventionellen Streichkaolins durch Hybridpigment ersetzt werden. Noch gravierender ist dieser Effekt bei den Abmischungen der Tiefdruck-Streichfarbe, bei der ein höherer Anteil Kaolin in der Grundrezeptur verwendet wird als in der Offset-Streichfarbe. So reduziert sich hier der Feststoffgehalt von rund 55% für die Standardstreichfarbe auf nur noch etwa 36%, wenn dreiviertel des Kaolins durch Hybridpigment ersetzt werden. Für eine industrielle Anwendung ist dieser Umstand ungünstig, weil für die Strichtrocknung durch niedrige Feststoffgehalte mehr Energie benötigt wird und somit höhere Kosten anfallen. Hier besteht für die Zukunft weiterer Entwicklungsbedarf, um diesen Nachteil zu beseitigen.

---

**Streichversuche** Die Streichfarben wurden mit einem motorisierten Rollraker auf Einzelbögen aufgetragen. Als Auftragsgewicht wurden für die Offsetpapiere  $12 \text{ g/m}^2$  und für die Tiefdruckpapiere  $10 \text{ g/m}^2$  festgelegt. Die gestrichenen Papierbögen wurden sofort nach dem Farbauftrag in einem Trockenschrank für 90 Sekunden bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknet.

---

### 7.2 Analyse der gestrichenen Papiere

---

**Analysen** Von den gestrichenen Papieren wurden flächenbezogene Masse, spezifisches

---

---

Volumen, Rauigkeit, Glanz, Opazität, Weißgrad, Porosität, Wasseraufnahme mit statischer Methode und Oberflächentopografie durch AFM- und REM-Aufnahmen sowie Querschnitte durch REM-Aufnahmen untersucht.

Für die gestrichenen Offset-Papiere wird eine Erhöhung der Rauigkeit durch Beimischung der Hybridpigmente beobachtet. Zurückzuführen ist dies unter anderem auf eine veränderte Packung der Partikel im Strich. Es wurde keine Korrelation zur Menge der Hybridpigmente festgestellt. Für die Wasseraufnahme (statische Methode nach Cobb) variieren die Messwerte nur gering und es war keine Abhängigkeit von der Menge Hybridpigment in der Streichfarbe nachzuweisen. Die gemessenen Glanzwerte sind für alle Striche, die Hybridpigmente enthalten, geringer als für den Offset-Strich ohne Hybridpigment. Der geringste Glanzwert wurde für die Strichrezeptur mit 10 Teilen Hybridpigment (von 100 Teilen Gesamtpigment) ermittelt. Die Werte für Weißgrad und Opazität zeigten keine Abhängigkeiten vom Anteil Hybridpigment in der Streichfarbe.

Für die Untersuchung der Tiefdruck-Papiere musste nach der Trocknung eine Glättung durchgeführt werden, da sie bei der Trocknung der gestrichenen Einzelblätter im Trockenschrank teilweise sehr wellig wurden. Eine der Ursachen ist im geringen Feststoffgehalt der Streichfarben bei hohen Anteilen Hybridpigment zu vermuten. Um die Papierbögen zu glätten, wurden sie über Nacht klimatisiert und anschließend kalandriert. Die Bögen wurden dazu auf Trägerpapier aufgeklebt und bei einer Walzentemperatur von 70°C, einem Druck von 110 bar und mit einer Geschwindigkeit von 5 m/min durch das Glättwerk gezogen. Bei den Analysen der Tiefdruck-Papiere wurde eine größere Streuung der Messwerte beobachtet als bei den Offset-Papieren. Im Gegensatz zu den gestrichenen Offset-Papieren wurde für die Tiefdruckpapiere mit Hybridpigment in den Strichen eine geringere Rauigkeit festgestellt als für die Strichrezeptur ohne Hybridpigment. Eine Abhängigkeit von der Menge der enthaltenen Hybridpigmente wurde hierbei aber ebenso wenig festgestellt, wie für die Wasseraufnahme. Deren Werte sind etwas geringer, als für die Strichrezeptur ohne Hybridpigment. Bei den Glanzwerten wurde der jeweilige Maximalwert für 12,5 Teile Hybridpigment (von 100 Teilen Gesamtpigment) gemessen, er liegt jeweils höher als für das Tiefdruck-Papier, dessen Strich kein Hybridpigment enthält. Das gleiche Verhalten wird für die Werte von Weißgrad und Opazität festgestellt. Die Werte des Weißgrads variieren um weniger als 2,5 Punkte, die der Opazität um weniger als 1,0 Punkte.

---

---

**Quecksilberporosimetrie**

Für die Analyse der Porosität der Papierstriche wird das Diagramm des Rohpapiers mit dem des jeweiligen gestrichenen Papiers verglichen. Für die Errechnung der Porositäten, Porenvolumina und mittleren Porenradien müssen außerdem die Dicke und die Flächenmasse des Rohpapiers sowie die Dicke und das Flächengewicht des Strichs bekannt sein.

Bei den untersuchten Offset-Papieren sind die Unterschiede zwischen dem Rohpapier und den gestrichenen Papieren so eindeutig, dass eine sichere Zuordnung der Signale zum Rohpapier und Papierstrich in den Diagrammen möglich ist. Die erhaltenen Porositäten variierten zwischen 5,7% und 11,3% und zeigen keine Abhängigkeit von der Menge der im Strich enthaltenen Hybridpigmente. Auch für die Porenvolumina (zwischen 0,4 und 0,6 ml/m<sup>2</sup>) und mittleren Porendurchmesser (zwischen 0,15 und 0,16 µm) der verschiedenen Rezepturen wurden keine Abhängigkeiten von der Menge enthaltener Hybridpigmente festgestellt. Die mittels Quecksilberporosimetrie ermittelten Werte der jeweiligen Striche sind Basisdaten für die Simulation des Sorptionsverhaltens (Kapitel 8.2).

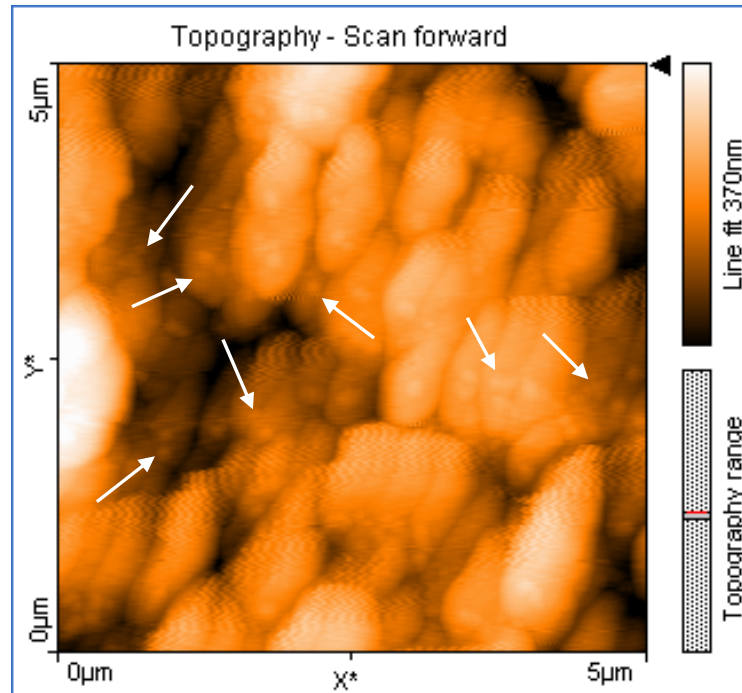
Für die analysierten Tiefdruck-Papiere wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen ungestrichenem Rohpapier und den gestrichenen Papieren ermittelt, so dass keine sichere Zuordnung der Signale in den Diagrammen getroffen werden konnte. In der Forschungseinrichtung wird daran gearbeitet, die Auswertungsmethodik weiter zu verbessern, damit zukünftig bereits bei Diagrammen mit nur geringen Unterschieden eine sichere und belastbare Auswertung der Messungen erfolgen kann.

---

**AFM**

Durch Topografie-Aufnahmen der gestrichenen Papiere mit dem AFM im non contact Modus, konnten Hybridpigmente im erzeugten Papierstrich nachgewiesen werden. Da mit dem AFM nur die Oberfläche abgebildet werden kann, ist es dafür notwendig, dass eine Stelle lokalisierbar ist, an der Hybridpigmente an der Oberfläche des Papierstrichs vorhanden sind.

In der unten abgebildeten Aufnahme mit 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  Seitenlänge lassen sich die Nanopigmente (Pfeile) deutlich auf den Oberflächen konventioneller Streichpigmente erkennen.



## 8 Einfluss hybridpigmenthaltiger Striche auf die Sorptionseigenschaften von Offset-Papieren

### 8.1 Wegschlagverhalten

#### Sorptionsexperimente mit High-Speed-Kamera

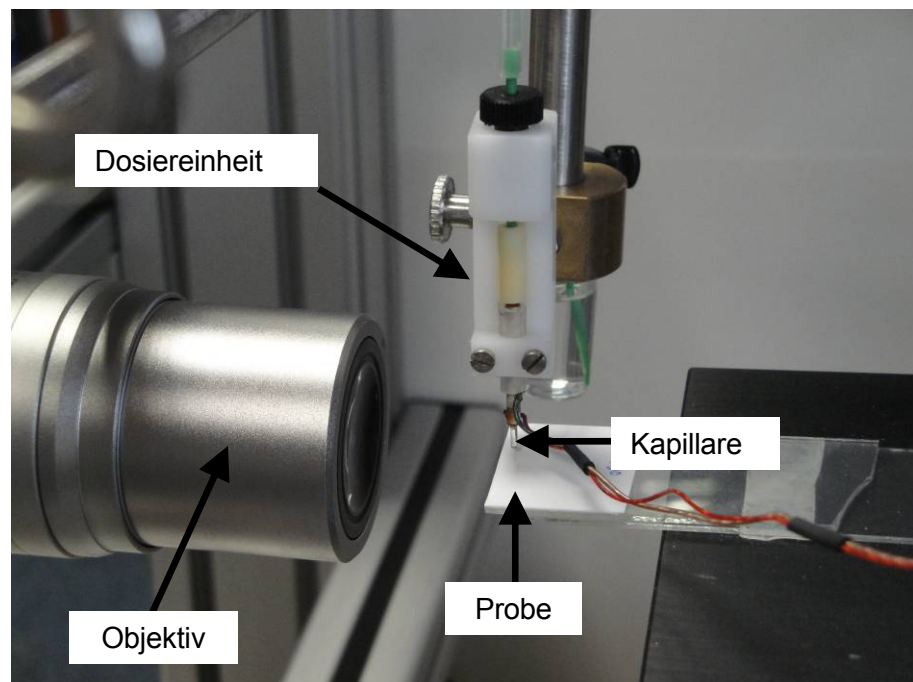
Um die Sorptionseigenschaften von Proben in hoher zeitlicher Auflösung verfolgen zu können, wurde im Forschungsinstitut ein geeigneter Versuchsstand entwickelt. Die entscheidenden Bauteile sind dabei eine High-Speed-Kamera, die in der Lage ist bis zu 24.000 Frames/s aufzuzeichnen und an Objektive mit ausreichender Vergrößerung angebunden werden kann. Außerdem entscheidend ist eine piezoelektrisch gesteuerte Dosiereinheit mit der einzelne Tropfen auf die Probe aufgebracht werden können. Dabei sind verschiedene Glaskapillaren einsetzbar, die Tropfen mit sehr kleinen Flüssigkeitsvolumina (Picoliter) erzeugen.

**Apparativer  
Aufbau der  
Experimente****– Überblick**

Die nachfolgende Abbildung zeigt den im Forschungsinstitut entwickelten Versuchsstand. Im Zentrum sind der bewegliche Probenstisch, die Dosiereinheit und das Objektiv zur Beobachtung angeordnet.

**– Detailansicht**

Die Detail-Aufnahme zeigt die geometrische Anordnung von Probenstisch mit Probe, Dosiereinheit über der Probe und links im Bild das Objektiv zur Beobachtung der Sorption des Tropfens.



## Vorgehen und Ergebnisse

Mit der piezoelektrisch gesteuerten Dosiereinheit wurde ein einzelner Tropfen von ca. 100 Picoliter Volumen auf die Probe getropft, die auf einem Objektträger fixiert wurde. Mit einem vergrößernden Objektiv (Vergrößerung: 500-fach) wird das Wegschlagen (d.h. die Sorption) des Tropfens in den Papierstrich mit einer High-Speed-Kamera (500 Frames pro Sekunde) aufgezeichnet und anschließend ausgewertet.

Als Modellflüssigkeit wurde eine Mischung aus 68% VE-Wasser, je 10% Diethylenglycol, Glycerol und Diethylenglycolmonobutylether, sowie je 1% Triethanolamin und Surfynol 465 verwendet. Diese Modellflüssigkeit bildet sehr gut die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Wischwassers aus dem Offset-Druck ab.

Die Tabelle gibt die Rezepturen verwendeter Streichfarben wider, von denen die Ergebnisse der Experimente nachfolgend vorgestellt werden (angegeben sind die Teile der Rohstoffe, die in den Rezepturen enthalten sind):

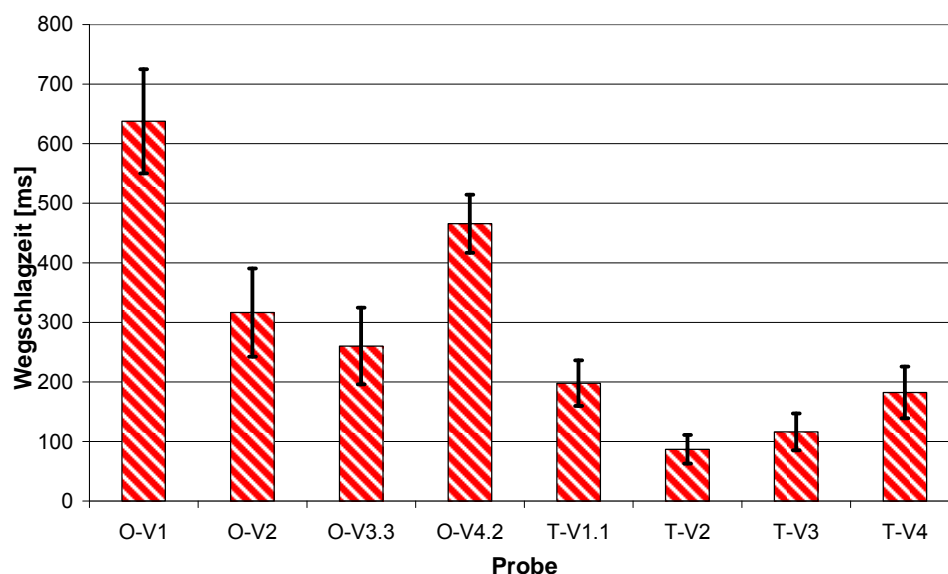
Bezeichnung	Offset-Rezepturen				Tiefdruck-Rezepturen			
	O-V1	O-V2	O-V3.3	O-V4.2	T-V1.1	T-V2	T-V3	T-V4
CC1	80	80	80	80				
CC4					30	30	30	30
K1	20	15	10	5				
K2					50	37,5	25	12,5
T1					20	20	20	20
H-01		5	10	15				
H-05						12,5	25	37,5
B1	12	12	12	12				
B2					8	8	8	8
PVOH	1,5	1,5	1,5	1,5				
V	0,17	0,3	0,9	0,9	0,9	0,3	0,9	1,0
OBA	0,5	0,5	0,5	0,5				

Das Wegschlagen des Wischwasser-Tropfens in den Papierstrich wurde mit der High-Speed-Kamera optisch verfolgt und anschließend der zeitliche Verlauf ausgewertet. Es wurde die Dauer ermittelt, bis der Tropfen vollständig im Strich verschwunden war. Die Ergebnisse sind im nachfolgenden Diagramm dargestellt.



## Ergebnisse

### – Fortsetzung



Offensichtlich ist, dass die Wegschlagzeit des Tropfens nicht mit steigender Menge an verwendetem Hybridpigment stetig abnimmt. Es scheint eher eine geringe Menge an Hybridpigment nötig, um die Wegschlagzeit auf ein Minimum zu verkürzen. Eine weitere wichtige Erkenntnis aus den Versuchen ist, dass die Beeinflussung der Wegschlagzeit von Offset- und Tiefdruckpapieren unterschiedlich verläuft. So scheinen die kürzesten Wegschlagzeiten für die Tiefdruckpapiere weniger Anteile Hybridpigment zu benötigen als bei den Offsetpapieren.

Für beide Papiersorten zeigt sich, dass bereits 5-12,5 Teile Hybridpigment (bezogen auf die Gesamtmenge Pigmente) ausreichen, um die Sorption des Tropfens gegenüber einem konventionellen Strich ohne eingesetzte Hybridpigmente deutlich zu beschleunigen.

## 8.2 Simulation des Sorptionsverhaltens gestrichener Papiere mittels PoreCor™

---

### Vorgehen

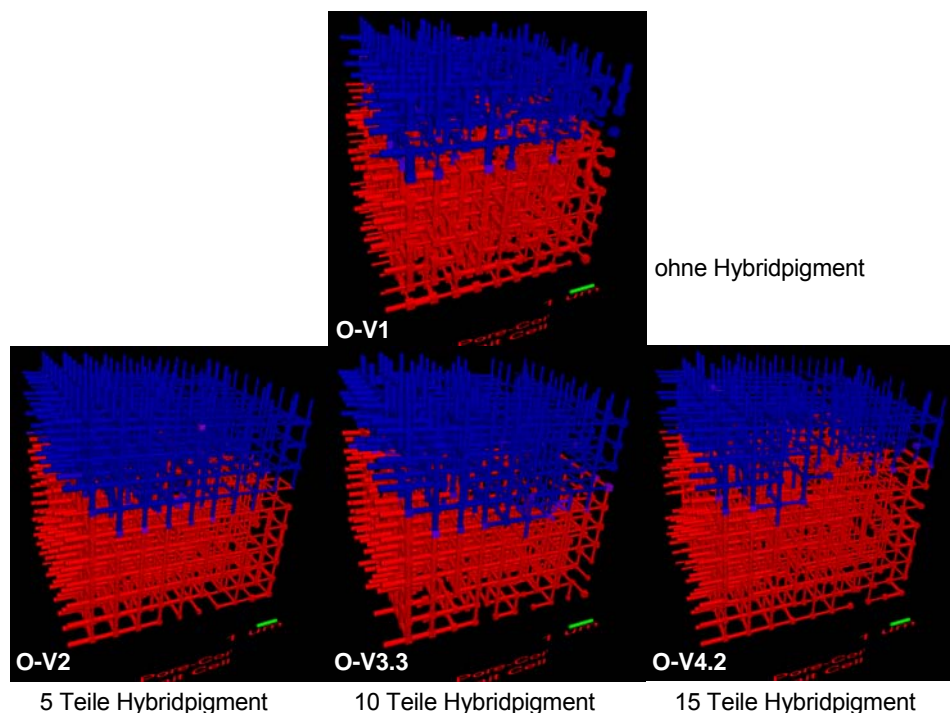
Die Basis für die Simulationen liefern die experimentellen Daten der Quecksilberporosimetrie. Daraus wird mit dem Programm PoreCor™ eine Einheitszelle errechnet, die die Porenstruktur der Messdaten widerspiegelt. In der dann folgenden Simulation wird errechnet, wie in einer vorgegebenen Zeit eine Flüssigkeit in die Poren eindringt. Als Resultat erhält man den Füllgrad des Porensystems (in Prozent) in Korrelation zum Abstand des Beobachtungspunkts zur Oberfläche der Einheitszelle. Bei gleicher Zeit und gleichem Abstand zwischen Beobachtungspunkt und Oberfläche der Einheitszelle bedeutet ein höherer prozentualer Füllgrad also ein schnelleres Wegschlagen der Modellflüssigkeit. Die Simulationen wurden für die gleichen Offset-Striche durchgeführt, die bereits in den Sorptionsexperimenten (Kapitel 8.1) analysiert wurden. Es wurden Hexadekan (stellvertretend für den niedrigviskosen Anteil von Mineralöl) und die in den Sorptionsexperimenten mit der High-Speed-Kamera verwendete Mischung (sehr ähnliche physikalisch-chemische Eigenschaften wie das Wischwasser im Offset-Druck) als Modellflüssigkeiten verwendet. Als Zeit wurde die Dauer von 20µs ausgewählt.

---

### Ergebnisse aus der Simulation

Als Ergebnis der Simulation, erhält man die errechnete Einheitszelle, die bildlich das Porensystem darstellt, und die farblich gekennzeichnet den resultierenden Füllstand anzeigt (rot = leere Poren, blau = gefüllte Poren, violett = teilweise gefüllte Poren).

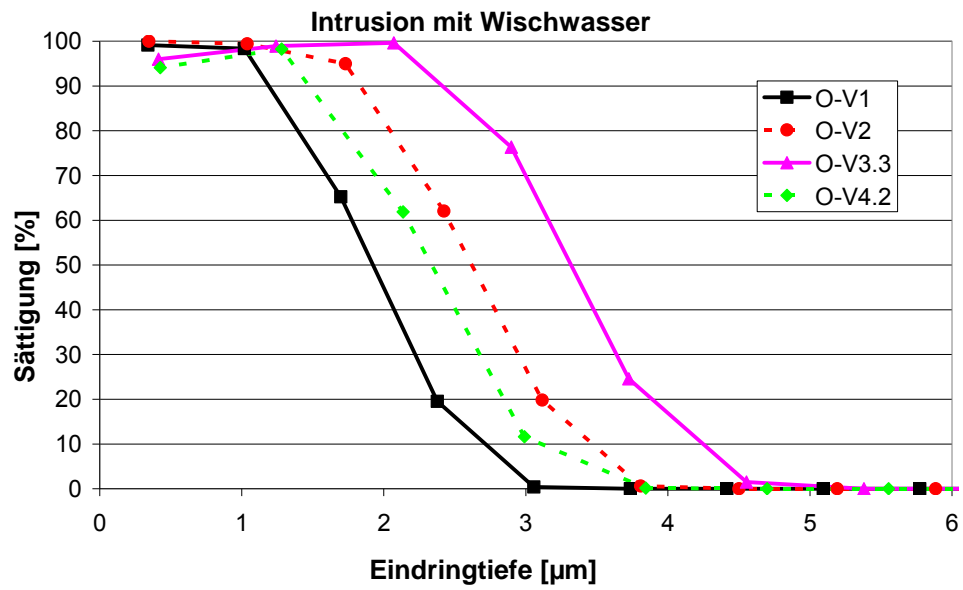
Für die Simulation mit dem Wischwasser ergeben sich folgende Einheitszellen:



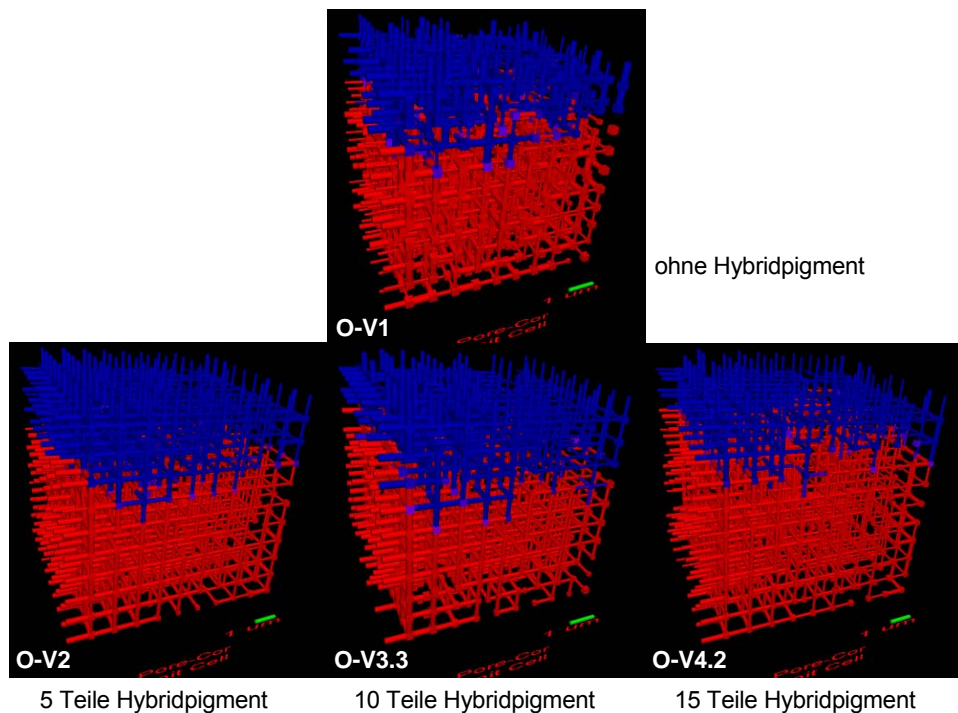
In der Simulation ist das Porensystem mit 10 Teilen Hybridpigment (O-V3.3) am weitesten gefüllt, bestätigt damit die kürzeste beobachtete Wegschlagzeit im durchgeführten Sorptionsexperiment mit der High-Speed-Kamera. Der Füllstand des Porensystems mit 5 Teilen Hybridpigment (O-V2) ist etwas geringer, was eine etwas längere Wegschlagzeit bedeutet. Die Porensysteme ganz ohne (O-V1) und mit 15 Teilen Hybridpigment (O-V4.2) zeigen die geringsten Füllstände und bestätigen die experimentell gefundenen „längeren“ Wegschlagzeiten. Das Resultat stimmt damit vollständig mit den experimentellen Befunden aus den Sorptionsexperimenten überein.

Das nachfolgende Diagramm verdeutlicht das Ergebnis der Simulation noch besser. Darin ist die Sättigung (Füllstand) des Porensystems in Prozent gegen die Eindringtiefe der Flüssigkeit aufgetragen. Da für alle Kurven dieselbe Zeit zugrunde liegt, bedeutet eine größere Eindringtiefe bei identischer prozentualer Sättigung, dass die Flüssigkeitsfront schneller im Strich voran schreitet, was letztlich eine kürzere Wegschlagzeit der Flüssigkeit bedeutet.

Ergebnisse aus der Simulation  
– Fortsetzung



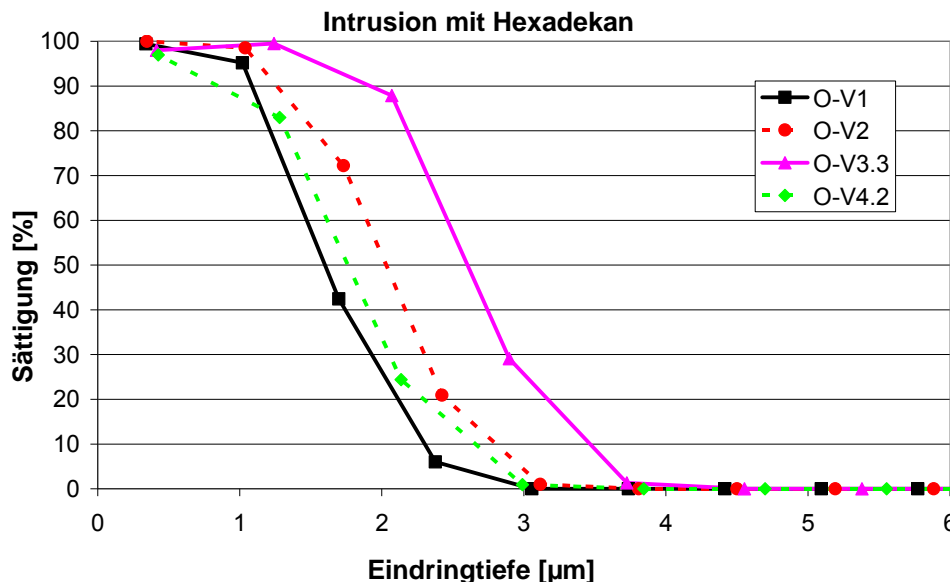
Ein sehr ähnliches Resultat ergibt sich für die Simulation mit Hexadekan als Flüssigkeit. Die nächste Abbildung zeigt die errechneten Einheitszellen mit ihrem jeweiligen Füllstand:



**Ergebnisse aus der Simulation**

– Fortsetzung

Die Abfolge der Füllstände (O-V3.3 > O-V2 > O-V4.2 ≈ O-V1) ist dieselbe, wie in der Simulation mit dem Wischwasser. Die Unterschiede sind aber nicht ganz so ausgeprägt. Das nachfolgende Diagramm, in dem die Sättigung in Abhängigkeit von der Eindringtiefe aufgetragen ist, verdeutlicht dieses Ergebnis anschaulich.



Für Hexadekan zeigt sich wie für das Wischwasser, dass die Porenstruktur der Rezeptur O-V3.3 die größten Eindringtiefen aufweist, gefolgt von der Rezeptur O-V2, während die nahe beieinander liegenden Werte für die Rezepturen O-V1 und O-V4.2 am geringsten sind. Dies lässt den Rückschluss zu, dass die Wegschlagzeit für Hexadekan bei den untersuchten Papieren für O-V3.3 am geringsten ist, gefolgt von O-V2. Für die Papiere O-V4.2 und O-V1 wird sie die größten Werte annehmen.

Die zwischen dem Wischwasser und Hexadekan beobachteten Unterschiede in den Simulationsergebnissen, sind auf die Unterschiede ihrer Eigenschaften (Oberflächenspannung, Polarität, Dichte, Viskosität) zurückzuführen.

Für die gestrichenen Tiefdruck-Papiere konnte die Simulation nicht durchgeführt werden. Wie bereits in Kapitel 7.2 dargelegt war für diese Papiere bei der Auswertung der Quecksilberporosimetriedaten keine gesicherte Zuordnung der Signale zum Rohpapier und Papierstrich möglich. Dadurch fehlten Basisdaten, die für die Simulation benötigt werden.

**9 Innovationspotentiale und Applikationsmöglichkeiten**

**Innovation – Nanopartikel im Bereich grafischer Papiere**

Bislang beschränkt sich der Einsatz von Nanopartikeln zum Zweck einer verbesserten Bedruckbarkeit hauptsächlich auf hochwertige Inkjet-Papiere. Ihre Nutzung zur Optimierung von Papieren für andere Druckverfahren wurde bisher deutlich weniger voran getrieben, so dass in diesen Sektoren noch viel ungenutztes Potential existiert. Zahlreiche Arbeiten lassen die Möglichkeit zur präzisen Steuerung der Absorption flüssiger Druckfarbenbestandteile vermuten. Die

---

Verwendung nanoskaliger Pigmente zur Erzeugung von Papierstrichen ermöglicht die Beeinflussung der Sorptionseigenschaften und kann somit als Instrument zur Steuerung der Penetration flüssiger Druckfarbenbestandteile in den Papierstrich genutzt werden. Daraus resultierend lassen sich unmittelbar Verbesserungsvorschläge für die Bedruckbarkeit gestrichener grafischer Papiere ableiten. Ein weiteres Vorhaben, bei dem nanoskalige Pigmente den Streichfarben beigemischt werden, wurde in der Forschungsstelle bereits erfolgreich abgeschlossen [9].

---

**Innovation –  
Streichpigmente  
mit strukturierter  
Oberfläche durch  
Heterokoagulation**

Erstmals wurden nanoskalige Pigmente auf den Oberflächen konventioneller Streichpigmente verankert und in Form der daraus resultierenden anorganischen Hybridpigmente den Streichfarben zugesetzt. Durch eine feste Verankerung auf den konventionellen Streichpigmenten lassen sich die Nano-Pigmente sehr effizient einsetzen, weil in den gebildeten Hybridpigmenten ihre starke Tendenz zur Bildung von Aggregaten und Agglomeraten wirkungsvoll unterdrückt wird. Dadurch bleiben auch die vorteilhaften Eigenschaften der Nanopartikel besser nutzbar. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass sich mit dieser Methode auch chemisch verschiedene Pigmente miteinander zu Hybridpigmenten vereinen lassen. So können Systeme entwickelt werden, die ganz individuelle Eigenschaften aufweisen.

---

**Anwendungspotential –  
allgemein**

Beschichtungen, die nanoporöse Strukturen aufweisen, sind sowohl für die Optimierung bestehender als auch die Entwicklung neuer Produkte von hoher Bedeutung. Dies gilt nicht nur für den Bereich Papier sondern auch für die Textil-, Kunststoff- und Metallbranche. So können die gewonnenen Erkenntnisse auch zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten in Gebieten außerhalb der Papierindustrie besser erschließen helfen, in denen nanoporöse Strukturen von Bedeutung sind. So können die Ergebnisse wertvolles Grundlagenwissen für Filter-, Katalysator- oder Adsorbermaterialien liefern.

---

**Anwendungspotential –  
Nanopigmente in  
Form von  
Hybridpigmenten**

Die Resultate des Projektes zeigen, dass die unter Verwendung von Hybridpigmenten erzeugten Beschichtungen aufgrund ihrer nanoporösen Strukturmerkmalen eine Steuerung/Optimierung der Bedruckbarkeit ermöglichen. Dieses Wissen lässt sich auch bei anderen, mit pigmenthaltigen Beschichtungen versehenen Substraten nutzen, um Qualitätsverbesserungen beim Bedrucken mit Farben auf Wasser- oder Lösemittelbasis zu erzielen.

Die neuartige Anwendung von Nanopigmenten in Form der Hybridpigmente eröffnet zusätzliche Applikationsmöglichkeiten auch für die Papier erzeugende Industrie. Durch die Fixierung auf größere Trägerpartikel wird das Retentionsverhalten der Nanopartikel deutlich verändert. Damit ist der Einsatz von Nanopigmenten in Form von Hybridpigmenten als Füllstoff problemlos möglich. Folglich ist die Entwicklung von Rohpapieren mit veränderten und neuartigen Eigenschaften denkbar, die aus ihrer veränderten Porosität resultieren.

---

---

**Anwendungspotential – Modellierung**

Wie die vorgestellten Ergebnisse der PoreCor™-Modellierung zum Sorptionsverhalten zeigen, stimmen die im Forschungsinstitut entwickelten Modellansätze für die Simulation gut mit den experimentellen Ergebnissen der Experimente zum Wegschlagverhalten überein. Mit ihrer Hilfe ist es also möglich, die Wirkung der in Hybridpigmenten eingesetzten Nanopigmente auf die Porosität von Pigmentstrichen und damit letztlich auf die Bedruckbarkeit abzuschätzen. Auf diese Weise lassen sich Wirkung und Kosten industrieller Produktentwicklungen bereits im Vorfeld gut abschätzen.

---

## 10 Schlussfolgerungen und Ausblick

---

**Fazit**

Durch den Einsatz von Hybridpigmenten in Papierstreichfarben resultieren gestrichene grafische Papiere mit einer veränderten Porosität des Strichs. Wie experimentell ermittelt und durch Simulation untermauert, resultiert daraus ein beeinflussbares Sorptionsverhalten der Papiere. Für die Verarbeiter beschichteter Produkte (Druckereien, Papierverarbeiter, Verpackungshersteller) führt dies durch besser bedruckbare und verarbeitbare Substrate zu einer Steigerung der Qualität, weniger Reklamationen, höherer Produktivität und somit letztlich zu höherer Wettbewerbsfähigkeit. Mit der Modellierung des Sorptionsverhaltens steht ein nützliches Instrument zur Verfügung, das bereits im Vorfeld von Produktentwicklungen gute Abschätzungen erlaubt.

---

**Ausblick**

Wie sich aus den dargestellten Ergebnissen andeutet, birgt der technologisch neue Ansatz der Verwendung von Hybridpigmenten viel Potential. Um die vielversprechenden Ergebnisse für einen erfolgreichen und breit gefächerten Einsatz nutzbar zu machen, gibt es weiteren Forschungsbedarf. Für Partner aus der Industrie bestehen vielfältige Möglichkeiten, sich an den Weiterentwicklungen zu beteiligen, eigene Produkte zu entwickeln und dadurch ihr Know How und ihre Wettbewerbsfähigkeit weiter auszubauen.

---

**Ansprechpartner für weitere Informationen:**

Dipl.-Ing. (FH) Dirk Fiedler  
Tel. 03529 / 551-669  
[Dirk.Fiedler@ptspaper.de](mailto:Dirk.Fiedler@ptspaper.de)

Dr. Burkhard Schmidt-Brücken  
Tel. 03529 / 551-682  
[Burkhard.Schmidt-Brücken@ptspaper.de](mailto:Burkhard.Schmidt-Brücken@ptspaper.de)

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

e-Mail: [info@ptspaper.de](mailto:info@ptspaper.de)  
[www.ptspaper.de](http://www.ptspaper.de)





**Literaturverzeichnis**

- 1 N. N.  
[http://www.vdp-online.de/pdf/06\\_2011Kurzinfor\\_Allgemein.pdf](http://www.vdp-online.de/pdf/06_2011Kurzinfor_Allgemein.pdf)
- 2 N.N.  
<http://www.vdp-online.de/pdf/Kompassdeutsch.pdf>
- 3 N.N.  
Papier 2011, Ein Leistungsbericht, VDP.
- 4 U. Begemann  
Ausgewählte Aspekte der Be- und Verdruckbarkeit aus der Sicht des Papiermaschinen-Lieferanten.  
ipw 2005-T37, S. 36-44 (2005) Nr. 3.
- 5 Meiron, T.S., Marmur, A., and Saguy, I. Sam  
Contact angle measurement on rough surfaces.  
J. Coll. and Int. Sci. 274, 637-644 (2004).
- 6 J. Aspler  
Ink-Water-Paper Interactions in Printing: An Updated Review.  
9<sup>th</sup> Tappi Advanced Coated Fundamentals Symposium, Vortrag Nr. 9, Turku, Finnland (2006).
- 7 G. Ström  
Interaction between Offset Ink and coated paper – a review of the present understanding.  
Vortrag 13th Fundamental Research Symposium, Cambridge, September 2005.
- 8 C. J. Ridgeway, P. A. C. Gane  
Ink-Coating Adhesion: The Importance of Pore Size and Pigment Surface Chemistry.  
Journal of Dispersion Science and Technology, S. 469-480, Vol. 25, (2004) Nr. 4.
- 9 B. Schmidt-Brücken, S. Hottmann, D. Fiedler  
Entwicklung von Strategien zur Verbesserung der Bedruckbarkeit gestrichener Papiere durch Steuerung der Sorptionseigenschaften mittels nanoskaliger Pigmente.  
PTS-Forschungsbericht (2009).