

Schlußbericht

Entwicklung umweltgerechter Farben und Verfahren für den Verpackungstiefdruck

Teilvorhaben 2

**Wissenschaftlich – technische Grundlagen sowie Verfahrens- und
Komponentenentwicklung für den lösemittelfreien Verpackungstiefdruck**

Förderkennzeichen
01RK9909/9

Laufzeit

01.09. 1999 – 31.08. 2002

Ausführende Stelle

Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. (IOM)

Autoren

Reiner Mehnert, Andrea Prager-Duschke, Siegbert Rummel

Projektleiter

Prof. Dr. Reiner Mehnert

1. Aufgabenstellung und Ziele des Projektes - Kurzfassung

Gesamtziel des bearbeiteten Projektes war es, für den Verpackungstiefdruck

- neuartige lösemittelfreie Druckfarben zu formulieren sowie
- prototypische technische Komponenten für das UV-Tiefdruck-Verfahren zu entwickeln.

Damit sollte durch Vermeidung der bisher im Verpackungstiefdruck entstehenden VOC - Emissionen ein Beitrag zum produktionsintegrierten Umweltschutz geleistet werden.

Gleichzeitig sollte versucht werden, mit dem neuen Verfahren auch eine wirtschaftliche Alternative zum jetzigen Stand der Technik zu bieten.

Mit der Bearbeitung des Teilprojektes „Wissenschaftlich – technische Grundlagen sowie Verfahrens- und Komponentenentwicklung für den lösemittelfreien Verpackungstiefdruck“ verpflichtete sich das Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. (IOM) unter Nutzung seiner Erfahrungen bei der Entwicklung und analytischen Charakterisierung von Druckfarben, der UV-Härtung und Druckverfahrenstechnik

- einen Beitrag zur Entwicklung des Druckverfahrens zu leisten und
- den Partner Druckfarbenfabrik Flint-Schmidt GmbH bei der Entwicklung lösemittelfreier Druckfarben durch kinetische Untersuchungen und analytische Arbeiten zu unterstützen.

Zu Beginn der Projektarbeiten wurde durch umfangreiche Patent - und Literaturrecherchen (Informationsquellen: STN-Netzwerk, Deutsches Patentamt München, FIZ Karlsruhe, FIZ Chemie, FIZ Technik, Chemical Abstracts Columbus, RadTech Conference Proceedings 1984 bis 1998) nachgewiesen, dass Verpackungstiefdruck mit lösemittelfreien UV-Druckfarben (abgekürzt: UV-Tiefdruck) als weltweit neue Technologie betrachtet werden muss.

Um den UV-Tiefdruck in Zukunft industriell nutzen zu können, sind folgende Grundvoraussetzungen zu erfüllen:

Es sollten nicht nur extrem niedrigviskose Druckfarben mit hohem Pigmentanteil entwickelt werden, sondern auch Komponenten der Tiefdruckmaschine speziell an diese Farben angepasst werden. Hierbei handelt es sich vor allem um neuartige technische Komponenten wie Tiefdruckwalzen, Kammer- und Walzraket, Farbförderpumpen und Ventile, die u.a. eine ausreichende Befüllung und Entleerung der Nöpfchen der Tiefdruckwalze ermöglichen. Außerdem ist eine hocheffiziente UV-Trocknung bereitzustellen, die auch bei Bahngeschwindigkeiten bis 150 m/min eine optimale Vernetzung der Druckfarben ermöglicht, ohne dass ein unerwünschter Wärmeeintrag in die meist temperaturempfindlichen Bedruckstoffe erfolgt.

Als wesentliche Voraussetzung für die Aufnahme der Arbeiten zur Entwicklung von UV-Tiefdruckfarben erwiesen sich Ergebnisse von Untersuchungen der BASF und des IOM, die bestätigten, dass extrem niedrigviskose Vinylether als Reaktivverdünner für acrylatbasierende Druckfarben eingesetzt werden können / 1,2 /. Es wurde nachgewiesen, dass die Vinylgruppen durch UV-Bestrahlung umgesetzt und in die vernetzte Matrix eingebunden werden. Im Laufe der Projektarbeiten wurden diese Ergebnisse bestätigt. Sie sind die Grundlage für eine spätere Patentanmeldung der Druckfarbenfabrik Gebr. Schmidt GmbH „ Tiefdruckverfahren mit radikalisch härtenden Druckfarben“ vom 19.10.2001, Aktenzeichen 101 51 661.4.

Außerdem wurden ab 1998 von mehreren Rohstoffherstellern niedrigviskose Acrylat-Oligomere und Reaktivverdünner angeboten, die wenig oder nicht hautreizend sind und

damit erweiterte Möglichkeiten zur Formulierung von Xi-kennzeichnungsfreien UV-härtenden Druckfarben bieten.

Das IOM hatte bereits vor Beginn der Projektarbeiten durch die erfolgreiche Einführung der Excimer-UV-Trocknung in den Rollenoffset-Druck / 3,4 / und durch Entwicklungen im Flexodruck / 5 / seine Kompetenz als Partner der Druck- und Druckfarben-Industrie nachgewiesen. IOM- eigene Schutzrechte zur Inertisierung von UV-Trocknern / 6,7 / werden für Komponenten der UV-Excimer-Trockner verwendet, die an der neu entwickelten experimentellen UV-Tiefdruckmaschine eingesetzt wurden.

Planung und Ablauf des Projektes wurden durch Gliederung in folgende Arbeitsaufgaben bestimmt:

1. Kinetische Untersuchungen zur photoinitierten Radikalbildung in Photoiniatorsystemen und pigmentierten Bindemittelsystemen, die für den Verpackungstiefdruck verwendet werden sollen, vorzugsweise mittels zeitauflösender Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (t-FT-IR) ggf. auch durch Laserphotolyse (LP) und Elektronen-Spin-Resonanz (ESR).
Rheologie der Druckfarben, Analytik von Rohstoffen für Druckfarben.
2. Untersuchungen zur möglichen Anwendung eines Konzepts der Haftvermittlung zwischen Druckfarbe und Substrat (z.B. Polypropylen, Polyester) durch bifunktionale Additive. Andruck- und Härtingsversuche im Labor.
3. Entwicklung prototypischer technischer Komponenten für das Druckverfahren "lösemittelfreier Verpackungstiefdruck" wie Kammerrakel, Walzrakel und für die UV-Trocknung (mit und ohne Stickstoffinertisierung).
Aufbau einer experimentellen Zweifarben-UV-Tiefdruckmaschine.
Druckversuche im Technikum.
4. Erarbeitung analytischer Methoden zur sicheren Messung der Restmigration UV-gehärteter Tiefdruckfarben im ppm-Bereich und Optimierung der Druckfarbe bezüglich geringster Restmigration.
Weiterentwicklung der Ionen-Mobilitäts-Spektroskopie zur schnellen Bestimmung des Aushärtgrades der UV-Tiefdruckfarben.
5. Präsentation der Ergebnisse des Projektes in Form von Seminaren und Druckvorführungen an der Experimental- UV-Tiefdruckmaschine des IOM mit dem Ziel des Technologietransfers.

Die unter Pkt.1 aufgeführten Untersuchungen trugen wesentlich dazu bei, die Reaktivität der entwickelten lösemittelfreien Druckfarben zu optimieren und die erforderliche Rheologie zu erreichen, d.h. konstante niedrige Viskosität bei Scherkräften, wie sie im Auftragswerk der Druckmaschine herrschen.

Von besonderer Bedeutung für die Entwicklung von niedrigviskosen UV-Druckfarben war der Nachweis, dass bei UV-Bestrahlung von Acrylat/Vinylether –Bindemittelsystemen neben der Acrylat-Doppelbindung auch die Vinyl-Doppelbindung umgesetzt wird. Damit war bewiesen, dass Vinylether als Reaktivverdünner für acrylatbasierende Druckfarben geeignet sind. Dieser für die Lösung der Arbeitsaufgabe entscheidende experimentelle Befund konnte durch die unter Pkt. 4 durchgeführten Migrationsuntersuchungen bestätigt werden. Hierdurch wurde nachgewiesen, dass als Reaktionsprodukte von Vinylethern zwar Spuren von Acetaldehyd auftreten, diese jedoch in den ausgehärteten Farbe toleriert werden können.

Für die entwickelten UV-Tiefdruckfarben liegt inzwischen ein Prüfzertifikat vor, dass die physiologische Unbedenklichkeit der lösemittelfreien UV-Tiefdruckfarbe für den Verpackungsdruck im indirekten Lebensmittelkontakt bestätigt / 8 / .

Zur Messung des Vernetzungsgrades der Druckfarbe wurde von der Fa. Druckfarbenfabrik Gebr. Schmidt GmbH gemeinsam mit dem IOM und der Fa. Bruker Saxonica GmbH ein Messgerät auf Basis der Ionen-Mobilitäts-Spektroskopie (IMS) entwickelt / 9 /.

Mit diesem Gerät lassen sich Spuren von flüchtigen Produkten (z.B. Photoinitiator-Spaltprodukte) in der Luft über der bedruckten Bahn nachweisen. Diese Methode ist zwar sehr empfindlich, erlaubt jedoch nur indirekte Aussagen über den Vernetzungsgrad (Doppelbindungs-Umsatz) der Druckfarbe.

Im Laufe der Projektarbeiten zum Pkt. 4 wurde ein NIR-Gerät der Fa. LLA Berlin getestet, dass für die Messung der NIR-Bande der Acrylat-Doppelbindung bei 1630 nm optimiert werden konnte. Da in einem eingeschränkten Wellenlängenbereich von 1500 – 2000 nm ein Spektrum in 56 μ s aufgenommen werden kann, wurden erste Maschinenversuche zur Messung des Acrylatumsatzes bei laufender Bahn mit diesem Gerät durchgeführt. Durch Anpassung des Messkopfes und den Einsatz spezieller Software gelang es inzwischen, den Verlauf der UV-Härtung direkt über die Messung des Acrylatumsatzes zu verfolgen / 10 /. Die Entwicklungsarbeiten zur Optimierung des NIR-Messgerätes werden in einem Folgeprojekt weitergeführt, das das Ziel verfolgt, ein speziell ausgerüstetes NIR-Gerät für die Kontrolle des Vernetzungsgrades an Druck- und Beschichtungsmaschinen bereitzustellen.

Für den Verpackungsdruck werden Polymerfolien wie Polyethylen, Polypropylen, Polyester und Polyamid als Bedruckstoffe verwendet. Diese Substrate weisen eine niedrige Oberflächenenergie auf und sind chemisch inert. Oft sind die Oberflächen der Folien auch durch Verarbeitungshilfsmittel verunreinigt.

Die Haftung von Druckfarben auf diesen Substraten ist deshalb oft unzureichend. Maßnahmen zur Herstellung von Haftung zwischen Substrat und Druckfarben sind deshalb im industriellen Prozess unerlässlich. Meist wird eine Koronaentladung verwendet, die an Luft brennt und auf der Polymeroberfläche sauerstoffhaltige Gruppen erzeugt. Der polare Anteil der Oberflächenenergie des Bedruckstoffes erhöht sich durch diese Behandlung, die Farbe benetzt die Oberfläche besser und Haftung wird nicht nur durch mechanische Verankerung sondern auch durch schwache (z.B. polare oder van der Waals) Wechselwirkung zwischen Farbschicht und Substrat erreicht.

In vielen Fällen ist diese einfache Behandlung nicht ausreichend, um mit relativ stark schrumpfenden UV-Druckfarben Haftung auf Polymerfolien zu erzielen.

Schlechte Haftung von UV-Druckfarben auf Polymerfolien ist ein prinzipielles Problem, das gelöst werden muss, wenn sich der UV-Tiefdruck als universelles industrielles Verfahren etablieren soll.

Lösungswege wurden deshalb unter Pkt.2 untersucht.

Zunächst wurde versucht, Haftvermittlung zwischen Druckfarbe und Substrat durch kovalente Anbindung von Acrylaten über Organosilane an Oberflächen-OH-Gruppen von Kunststoffen wie Polypropylen, Polyester oder Polyamid zu erzielen.

Die Anbindung von Acrylaten an Organosilane ist dann möglich, wenn letztere eine Aminogruppe haben. In einer sogenannten Michael-Addition reagiert die Amino-Funktionalität mit der Acrylat-Doppelbindung. OH-Gruppen, die sich bereits auf der Polymeroberfläche befinden oder z.B. durch Korona-Behandlung erzeugt werden können, reagieren unter Methanolabspaltung mit der Methoxy-Silan-Funktionalität.

Es konnte zwar nachgewiesen werden, dass sich mit diesem Prinzip Haftvermittlung erzielen ließ, das in der Druckfarbe entstehende Methanol war jedoch für Verpackungsdrucke nicht zu tolerieren.

Als gangbarer Weg erwies sich der Einsatz von Urethanacrylaten, die noch Rest-CNO-Gruppen enthalten. Haftung wird durch Kondensation der NCO-Gruppen mit OH-Gruppen an der Polymeroberfläche erreicht / 11,12 /.

Diese „dual-cure“ Urethanacrylate sind nun als einvernetzbar „Haftvermittler“ wichtige Bestandteile der entwickelten UV-Tiefdruckfarben.

Neu entwickelte Druckfarben können in universeller Weise nur am fertigen Druck geprüft werden.

Zur Herstellung des Druckes ist eine Druckmaschine erforderlich, die ein gewünschtes Druckbild auf den Bedruckstoff möglichst genau überträgt, mindestens zwei Farben simultan drucken kann und technische Einrichtungen zur Zwischen- und Endtrocknung besitzt.

Die Entwicklung einer experimentellen UV-Zweifarbigen Tiefdruckmaschine war eine sehr anspruchsvolle Arbeitsaufgabe dieses Projektes (siehe Pkt.3). Eine Lösung war nur möglich, weil auf eine moderne Labor-Beschichtungsanlage des IOM zurückgegriffen werden konnte, die bereits mit einem elektronisch geregelten Fünf-Walzen-Auftragswerk ausgerüstet war. Hier konnte eine Konfiguration aufgebaut werden, die aus zwei synchronisierten Druckwerken bestand. Die Druckwerke wurden mit speziellen Tiefdruckwalzen, neu entwickelten Kammerrakeln und Farbpumpen sowie den entsprechenden Gummi- Gegendruckwalzen ausgerüstet.

Als Zwischen- bzw. Endtrockner wurden ebenfalls neu entwickelte UV-Excimer Trockner hoher Leistung eingesetzt.

Auf dieser experimentellen UV-Tiefdruckmaschine wurden UV-Tiefdruckfarben auf Polymerfolien passergenau verdruckt. Bis zu Druckgeschwindigkeiten von 120 m/min entsprach das Druckbild den Grundanforderungen. Die UV-Härtung arbeitete selbst bei diesen Bahngeschwindigkeiten einwandfrei.

Inzwischen wird die experimentelle UV-Tiefdruckmaschine für Kundenversuche und zum Test von UV-Tiefdruckfarben des Projektpartners Druckfarbenfabrik Flint- Schmidt GmbH genutzt.

Über den Stand der UV-Tiefdruck-Technologie wird auf der Tagung der europäischen Anwender der Strahlenhärtung RadTech Europe 2003 in Berlin im Rahmen eines Workshop Graphic Arts berichtet.

2. Ergebnisse: ausführliche Darstellung

2.1 Entwicklung von UV-Tiefdruck-Farben

2.1.1 Probleme mit lösemittelfreien Tiefdruckfarben

Der Tiefdruck zählt zu den weit verbreiteten Standard-Druckverfahren. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in der hohen Druckqualität und -geschwindigkeit bei großen Druckaufträgen, so dass es vorrangig für den Verpackungs- und Illustrationsdruck eingesetzt wird. Während für andere Druckverfahren wie Flexo- oder Offsetdruck mittlerweile umweltfreundliche, lösemittelfreie Farben zur Verfügung stehen und zunehmend zur Anwendung kommen, existiert diese Möglichkeit für den Tiefdruck noch nicht. Eine Ursache dafür ist, dass Tiefdruckfarben eine extrem niedrige Viskosität besitzen müssen. Bisher ist diese Forderung ausschließlich durch den Einsatz von (nicht reaktiven) Lösemitteln erfüllbar. Die typischen Komponenten einer niedrigviskosen, lösemittelfreien und radikalisch härtenden Druckfarbe sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Komponente	Gewichtsanteile(%)
<i>Pigmentpaste</i> bestehend aus Acrylat-Oligomer, Pigment, Photoinitiatorsystem und Additiven	40 –60
<i>Reaktivverdünner</i> (Auflackkomponenten) bestehend aus Acrylat-Monomeren und/oder niedrigviskosen acrylierten Harzen	60-40

Tabelle 1: Aufbau einer niedrigviskosen, lösemittelfreien und radikalisch härtenden Druckfarbe

Die in Tabelle 1 angegebene Basisformulierung ist z. B. zur Herstellung von lösemittelfreien Flexodruckfarben geeignet. Hier sind Viskositäten von 500 – 1000 mPa s ausreichend. Allerdings schränkt diese Forderung die Acrylatauswahl bereits beträchtlich ein. Noch wesentlich schärfer sind die Anforderungen an die Acrylatkomponenten von Tiefdruckfarben. Hier sollte die Viskosität der Tiefdruckfarbe < 150 mPa s sein. Selbst die inzwischen weite Palette von verfügbaren Acrylat-Oligomeren und Monomeren eröffnet gegenwärtig keine realistischen Möglichkeiten zur Formulierung von lösemittelfreien, UV-härtenden Tiefdruckfarben.

2.1.2 Lösungsansatz: Auflacken mit Vinylethern

Der Einsatz von Vinylethern als Reaktivverdünner bietet jedoch einen vielversprechenden Ansatzpunkt zur Entwicklung lösemittelfreier Tiefdruckfarben . Vinylether sind in der Lage, die Viskosität von Formulierungen signifikant zu reduzieren. Außerdem wird die Copolymerisation von Vinylethern und Acrylaten beschrieben, die zu einem höheren Umsatz der Acrylate und zur Einbindung der Vinylether in das Polymer führt .

2.1.3 Senkung der Viskosität durch Zugabe von Vinylethern

Als Ausgangsformulierung wurde eine typische lösemittelfreie Flexodruckfarbe bestehend aus Pigmentpaste-blau- und Auflackkomponenten gewählt. 90 Gew.% dieser Mischung wurden jeweils mit 10 Gew.% Vinylether verdünnt. Alle für diese Untersuchung verwendeten Vinylether sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Vinylether***Experimentelle Tiefdruckfarbe:
90 % Ausgangsformulierung, 10%
Vinylether**

DVE-3	Triethylenglycoldivinylether	TDF 1
HBVE	Hydroxybutylvinylether	TDF 2
CHDVE	Cyclohexandimethanoldivinylether	TDF 3
DVE-2	Diethylenglycoldivinylether	TDF 4
EGDVE	Ethylenglycoldivinylether	TDF 5
MVE-2	Diethylenglycolmonovinylether	TDF 6
NBVE	n-Butylvinylether	TDF 7
BDDVE	Butandioldivinylether	TDF 8
DVE-4	Tetraethylenglycoldivinylether	TDF 9
ODVE	Octadecylvinylether	TDF 10

Tabelle 2 Als Reaktivverdünner eingesetzte Vinylether

* alle hier verwendeten Vinylether wurden freundlicherweise von der BASF AG zur Verfügung gestellt und ohne weitere Reinigung verwendet

Die Viskositäten der experimentellen Tiefdruckfarben TDF 1 – 10 wurden bei 25, 30, 35 und 40°C mit einem Viskosimeter RC 20 (Fa. Rheotec) bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 1 dargestellt. Deutlich erkennbar ist die Verringerung der Viskosität nach Zusatz von Vinylethern. Mit DVE-2 werden bei 25°C bereits 150 mPa s erreicht .

Die Mischungen mit NBVE und BDDVE können trotz ihrer niedrigen Viskosität wegen ihres Geruchs und besonderer Vorsichtsmaßnahmen beim Umgang mit diesen Substanzen nicht empfohlen werden. Für weitere Untersuchungen wurden deshalb die Vinylether DVE-2, DVE-3 und HBVE ausgewählt, die immer noch eine deutliche Viskositätsverringern bewirken, aber nicht kennzeichnungspflichtig sind bzw. einen Draize-Index < 2 haben.

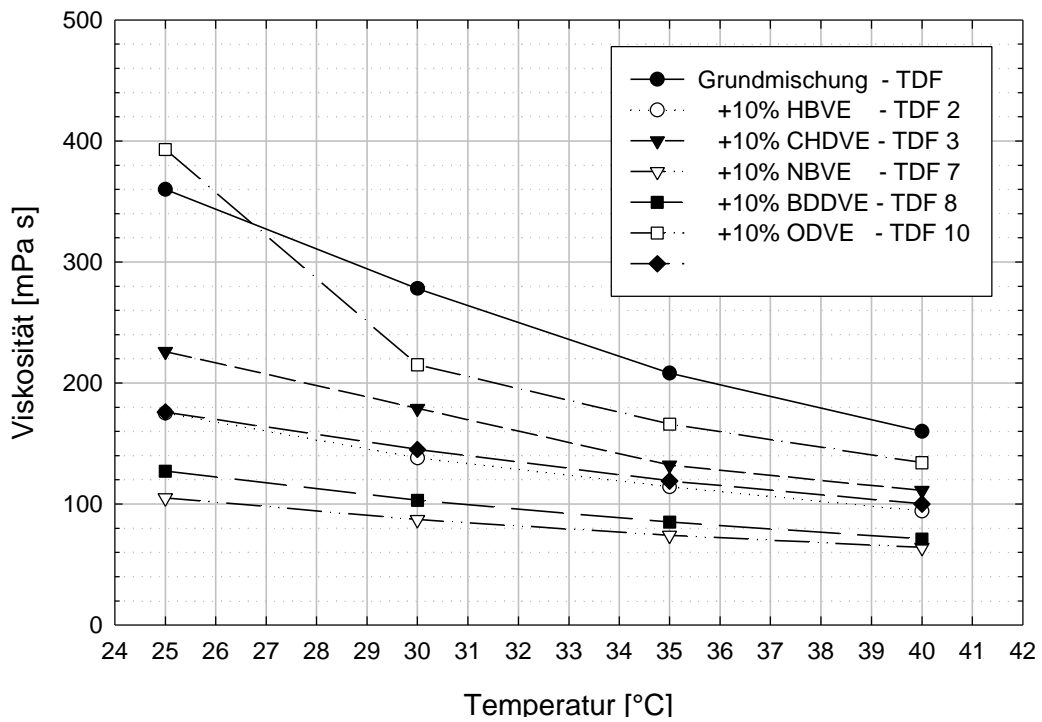
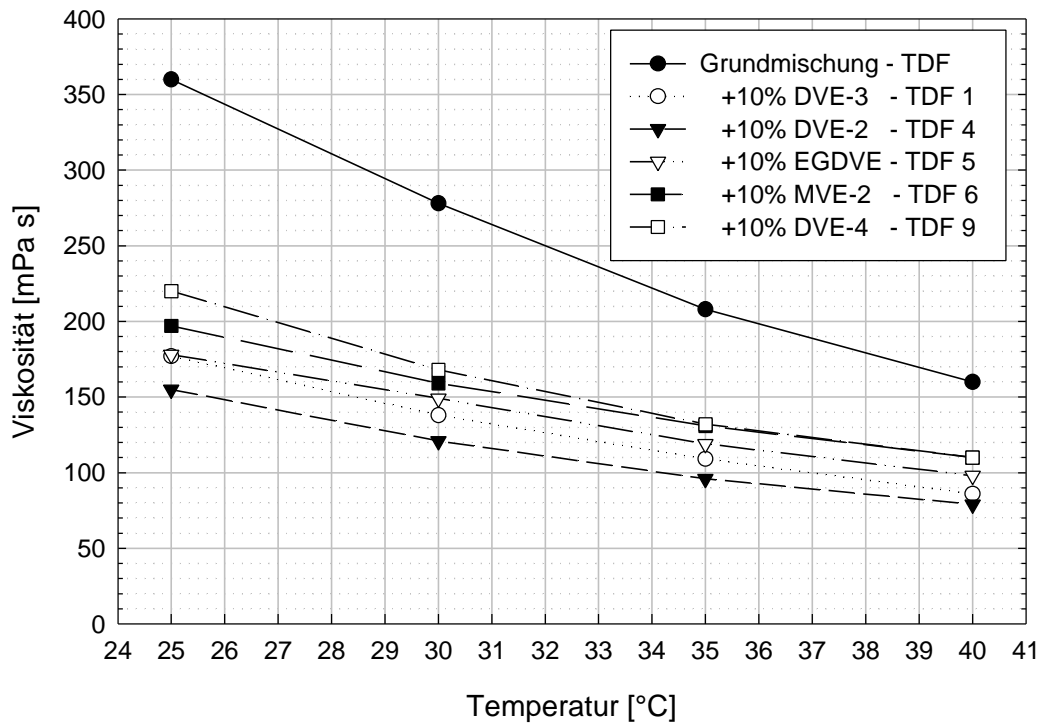


Abbildung 1 Viskosität der Druckfarbenmischungen in Abhängigkeit von der Temperatur

2.1.4 Einfluss der Vinylether auf Reaktivität und Umsatz

Reaktivität und Umsatz UV-härtender Druckfarben lassen sich unter definierten Bestrahlungsbedingungen durch Echtzeit-Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie untersuchen.

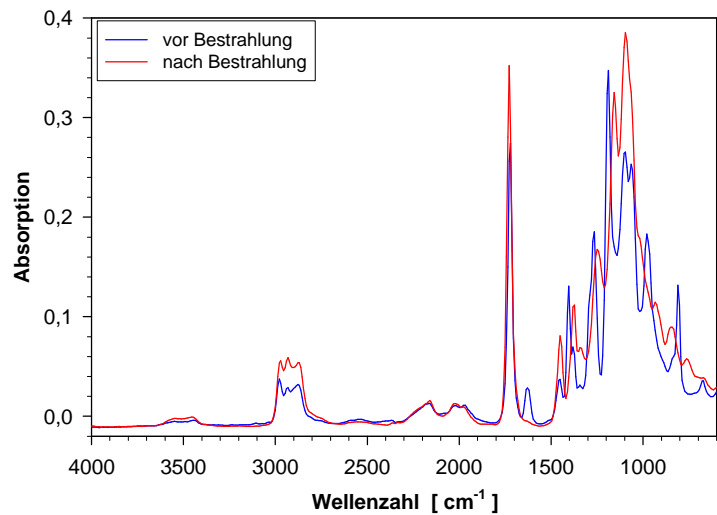
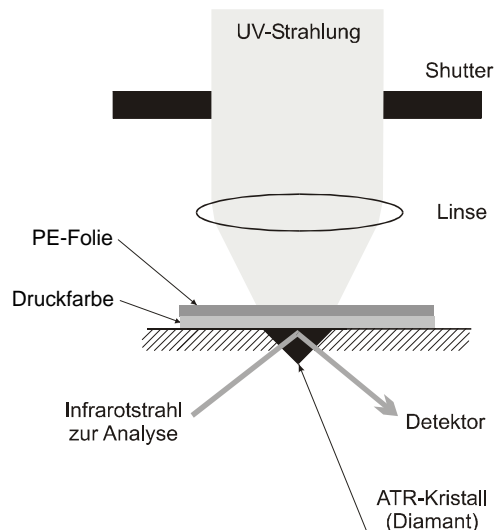


Abbildung 2a Schema der Apparatur, die für die Bestimmung von Reaktivität und Umsatz von Druckfarben verwendet wurde

Abbildung 2b Typische Infrarot-Spektren von Acrylaten, aufgenommen vor und nach UV-Bestrahlung

In Abbildung 2a ist das Schema einer Apparatur (Echtzeit-Fourier-Transform-IR-Spektroskopie) dargestellt, mit der der Umsatz von Druckfarben während und nach der UV-Bestrahlung als Funktion der Zeit direkt gemessen werden kann / 13 /.

Als Probe wurde eine PE-Folie verwendet, auf der die Druckfarbe mit einem Probedruckgerät aufgetragen wurde. Die Druckfarbe wurde gegen einen Diamantkristall gedrückt, der zu einer speziellen Nachweis-Einheit (ATR = Attenuated Total Reflection) des Spektrometers gehört.

Unter den angegebenen experimentellen Bedingungen dringt der IR-Analysierstrahl in die Druckfarbe ein und wird dort selektiv absorbiert. Gut nachweisbar sind z. B. Banden von Acrylat-Doppelbindungen bei 810 bzw. 1630 cm^{-1} (siehe Abbildung 2b). Ein besonderes Merkmal dieser Apparatur ist die Möglichkeit, maximal 95 Infrarot-Spektren pro Sekunde aufzuzeichnen. Damit wird eine Zeitauflösung von 11 ms erreicht mit der z. B. die zeitliche Änderung der Konzentration von Acrylat-Doppelbindungen in Abhängigkeit von den Bestrahlungsbedingungen untersucht werden kann.

Reaktivität und Umsatz der experimentellen Tiefdruckfarben wurden unter folgenden Bedingungen gemessen:

- Auftrag der Druckfarbe auf PE-Folie mit einem Andruckgerät, eingestellte Farbdichte 1.6,
- Bestrahlung mit polychromatischem Licht einer Hg-Lampe, Bestrahlungsstärke 90 mW/cm^2 ,
- Bestrahlungsdauer 50 ms, Start der Bestrahlung nach 1 s, Gesamtmesszeit 10 s,
- Auswertung der Bande bei 810 cm^{-1} -Abbau der Acrylat-Doppelbindungen- im IR-Spektrum.

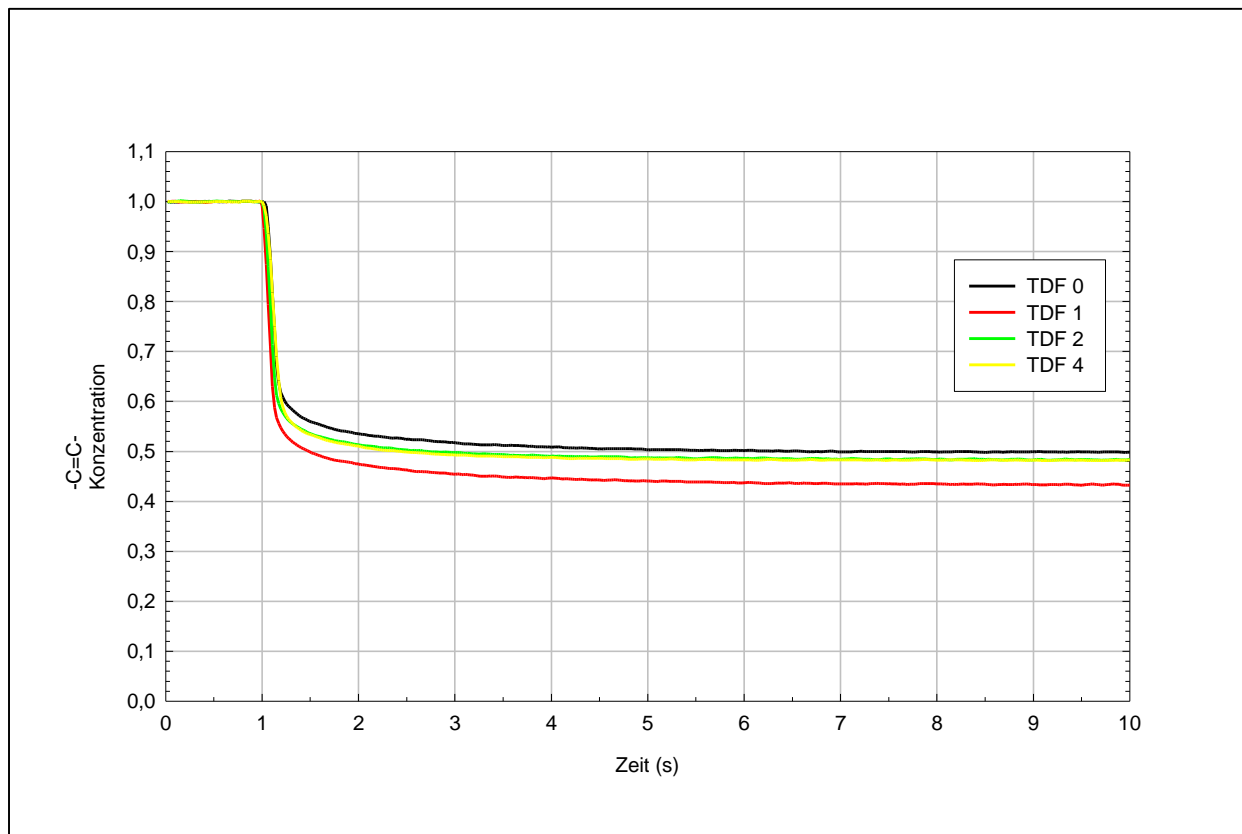


Abbildung 3 Umsatz-Zeit-Kurven für lösemittelfreie Tiefdruckfarben aufgenommen mit Echtzeit-FT-IR-Spektroskopie, Bestrahlungsstärke 90 mW cm^{-2} , Bestrahlungsdauer 50 ms. TDF 0 = Grundmischung, TDF 1 = + 10% DVE-3, TDF 2 = +10% HBVE, TDF 4 = +10% DVE-2

Abbildung 3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Polymerisation der Druckfarben bezogen auf den Rest-Doppelbindungsgehalt bei 810 cm^{-1} . Die Bestrahlungsbedingungen, besonders die Lampenleistung, entsprechen hier nicht denen in der Praxis, es wurde aber bewusst eine Reduzierung auf ca.10% der möglichen Leistung vorgenommen, um Unterschiede in Reaktivität und Umsatz einzelner Mischungen besser herausarbeiten zu können.

Die Reaktivität der Druckfarben wird durch die Vinylether nicht signifikant beeinflusst.

Den niedrigsten Rest-Doppelbindungs-Gehalt, also den höchsten Umsatz, erzielt man beim Einsatz von DVE-3 (TDF1). HBVE und DVE-2 beeinflussen diese Größe kaum (TDF2 und TDF4).

Der relativ hohe Rest-Gehalt an nicht umgesetzten Doppelbindungen ist eine Folge der verminderten Lampenleistung und der kurzen Pulszeit.

Bei voller Lampenleistung (ca. 900 mW cm^{-2}) und einer Bestrahlungszeit von 50 ms erhält man für TDF 0 einen Rest-Doppelbindungs-Gehalt von 30.5 %.

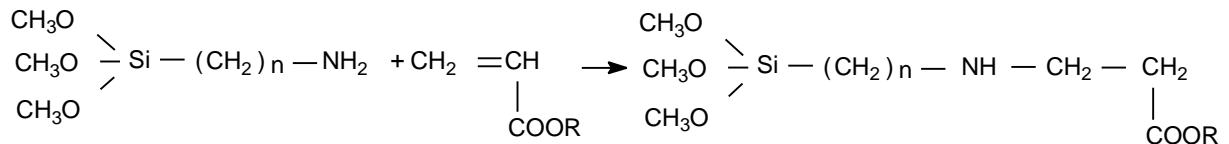
2.1.5 Schlussfolgerung

Vinylether können in Druckfarben als Auflack-Komponenten mit Anteilen bis zu 10 Gew.% vorteilhaft eingesetzt werden. Die so modifizierten Druckfarben erreichen Viskositäten von 150 mPa s bei ungeänderter Reaktivität und bei gleichem bzw. etwas verbessertem Doppelbindungs-Umsatz.

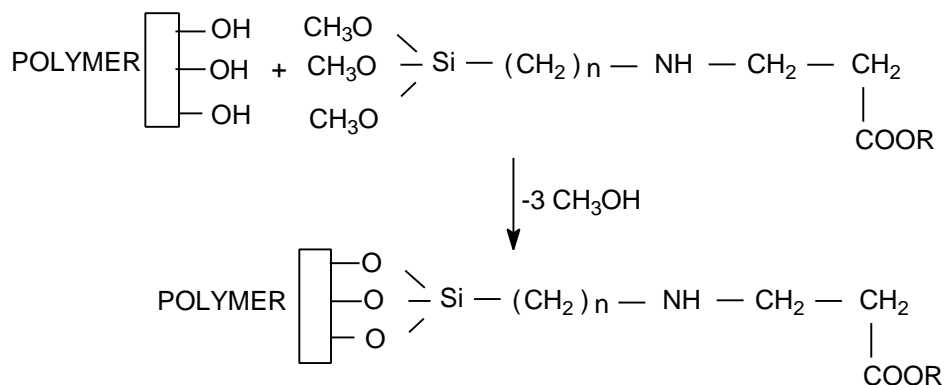
2.2 Haftvermittlung zwischen UV-Tiefdruckfarbe und Polymerfolien

Ziel der Untersuchungen war es, Haftvermittlung zwischen Druckfarbe und Substrat durch kovalente Anbindung von Acrylaten über Organosilane an Oberflächen-OH-Gruppen von Kunststoffen wie Polypropylen, Polyester oder Polyamid zu erzielen.

Die Anbindung von Acrylaten an Organosilane ist dann möglich, wenn letztere eine Aminogruppe haben. In einer sogenannten Michael-Addition reagiert die Aminofunktionalität mit der Acrylat-Doppelbindung:



OH-Gruppen, die sich bereits auf der Polymeroberfläche befinden, bzw. z.B. durch Korona-Behandlung erzeugt werden können, reagieren unter Methanolabspaltung mit der Methoxy-Silan-Funktionalität.

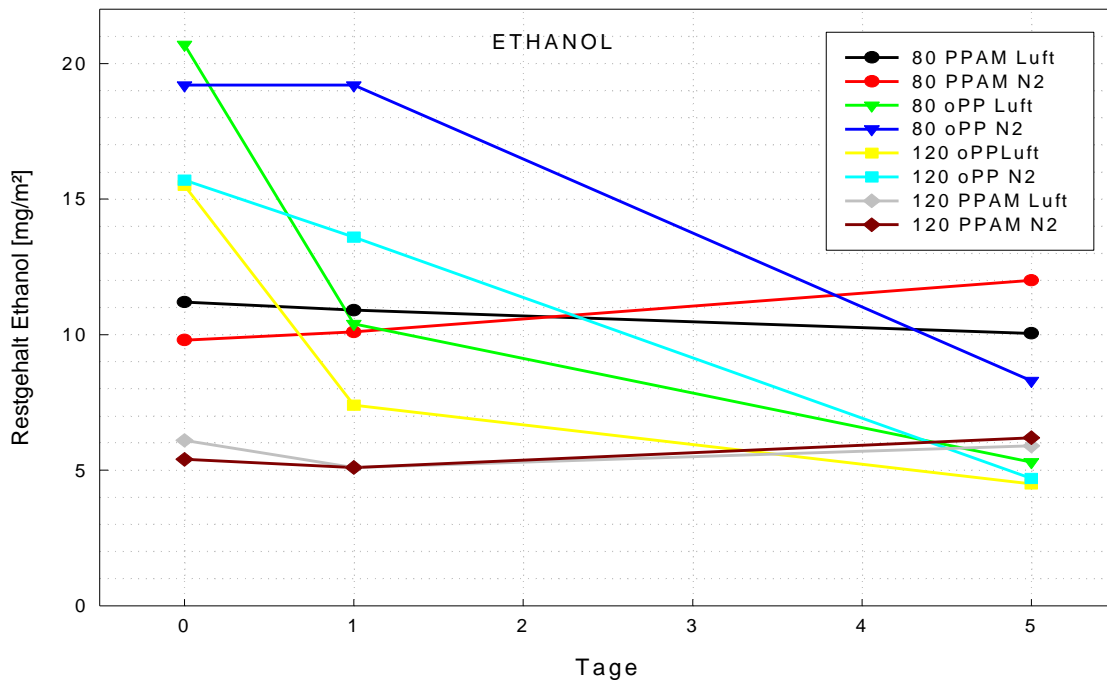


In Gegenwart von geringen Mengen an Wasser ist aber auch eine Hydrolyse des Silans möglich. Auch das hydrolysierte Silan kann unter Wasserabspaltung mit OH-Gruppen der Polymeroberfläche reagieren.

Fällen bereits nach einem Tag Haftung auf. Ohne Haftvermittler stellt sich dieser Effekt nicht ein (Tabelle 1)

Tabelle 1 Druckversuche an der Flexodruckmaschine SOLOFLEX ,
weiße Druckfarbe W-1290-10-8, Geschwindigkeit 100 m/min

Raster- walze	Substrat	N ₂ / Luft	Haftver- mittler	Haftung				Bemerkung
				sofort	01.02.01	02.02.01	05.02.01	
80er	PPAM	Luft	2.5% VPS 0.5% IMEO 0.5% DAMO	60 %	100 %	100 %	100 %	Geruch
80er	PPAM	N ₂		80 %	100 %	100 %	100 %	kein Geruch
80er	oPP	Luft		keine	60 %	60 %	95 %	Geruch
80er	oPP	N ₂		keine	95 %	95 %	100 %	kein Geruch
120er	oPP	Luft		keine	100 %	100 %	100 %	Geruch
120er	oPP	N ₂		keine	100 %	100 %	100 %	kein Geruch
120er	PPAM	Luft		keine	100 %	100 %	100 %	Geruch
120er	PPAM	N ₂		50%	100 %	100 %	100 %	kein Geruch



Druckfarbe W-1290-10-8-0.5M2 gedruckt an der Soloflex-Maschine
2 Lampen je 120 W/cm - 100 m/min

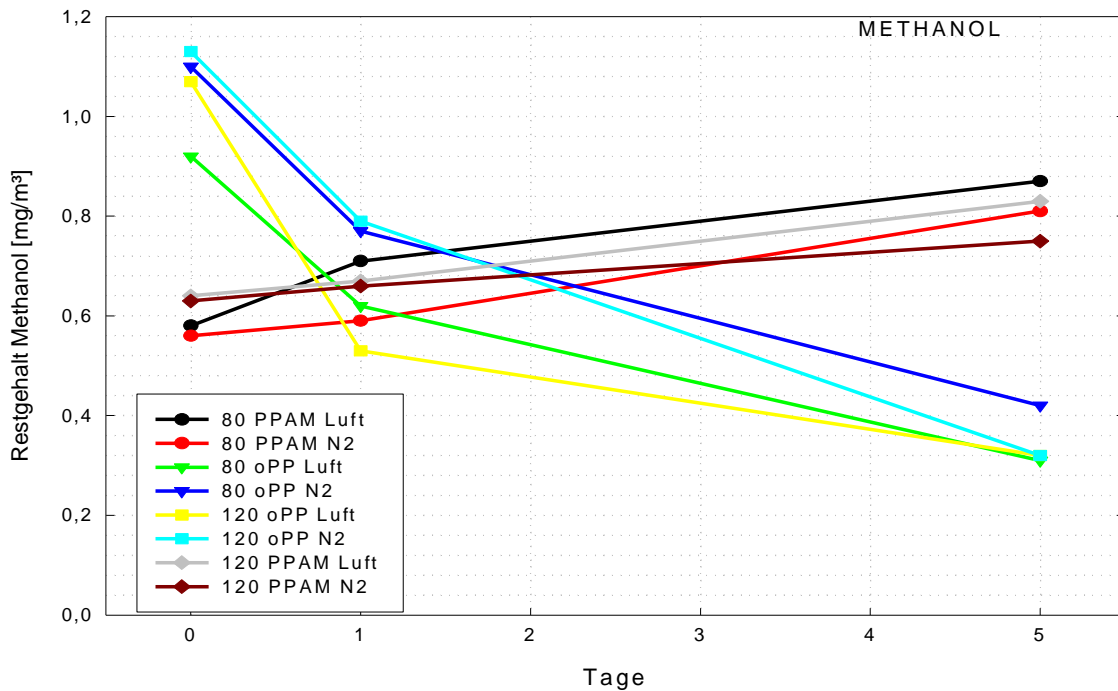


Abbildung 4 Ethanol- bzw. Methanolgehalte (mg m^{-2}) gemessen in Drucken, die auf den Substraten PPAM (Polypropylenverbund) und OPP (orientiertes Polypropylen) mittels Haftvermittler hergestellt wurden.

Eine Neuentwicklung auf dem Gebiet der Strahlhärtung sind Urethanacrylate mit freien NCO – Gruppen . Diese dual cure – Acrylate härten nach einem zweistufigen Prozess: erst durch die Vernetzung mittels UV-Bestrahlung und danach durch die (langsame) Kondensation von Isocyanatgruppen mit OH-Gruppen der Substratoberfläche.

Gearbeitet wurde mit Roskydal UA VP LS 2337 (Bayer) in Konzentrationen von 16 %, 8% und 5% .Die Einbringung des isocyanathaltigen Urethanacrylatharzes in die Rezeptur der UV-Tiefdruckfarbe hatte keinen messbaren Einfluß auf die Verarbeitbarkeit. Bei Auftragsgewichten von 2 – 4 g/m² ließ sich die Farbe problemlos härten und bereits nach 1Tag konnte ein Haftung mittels Tesa – Test nachgewiesen werden (siehe Tabelle 2)

Tabelle 2 Haftvermittlung durch dual cure -Acrylate

Substrat	Haftvermittler Roskydal	Auftragsgew.	Haftung- sofort	Haftung- 1 Tag
oPP	16 %	3,70 g/m ²	keine	100 %
oPP	16 %	2,45 g/m ²	keine	98 %
oPP	16 %	1,80 g/m ²	keine	100 %
oPP	8 %	3,32 g/m ²	keine	100%
oPP	8 %	2,85 g/m ²	keine	95 %
oPP	5 %	3,91 g/m ²	keine	100%
oPP	5 %	2,59 g/m ²	keine	100%

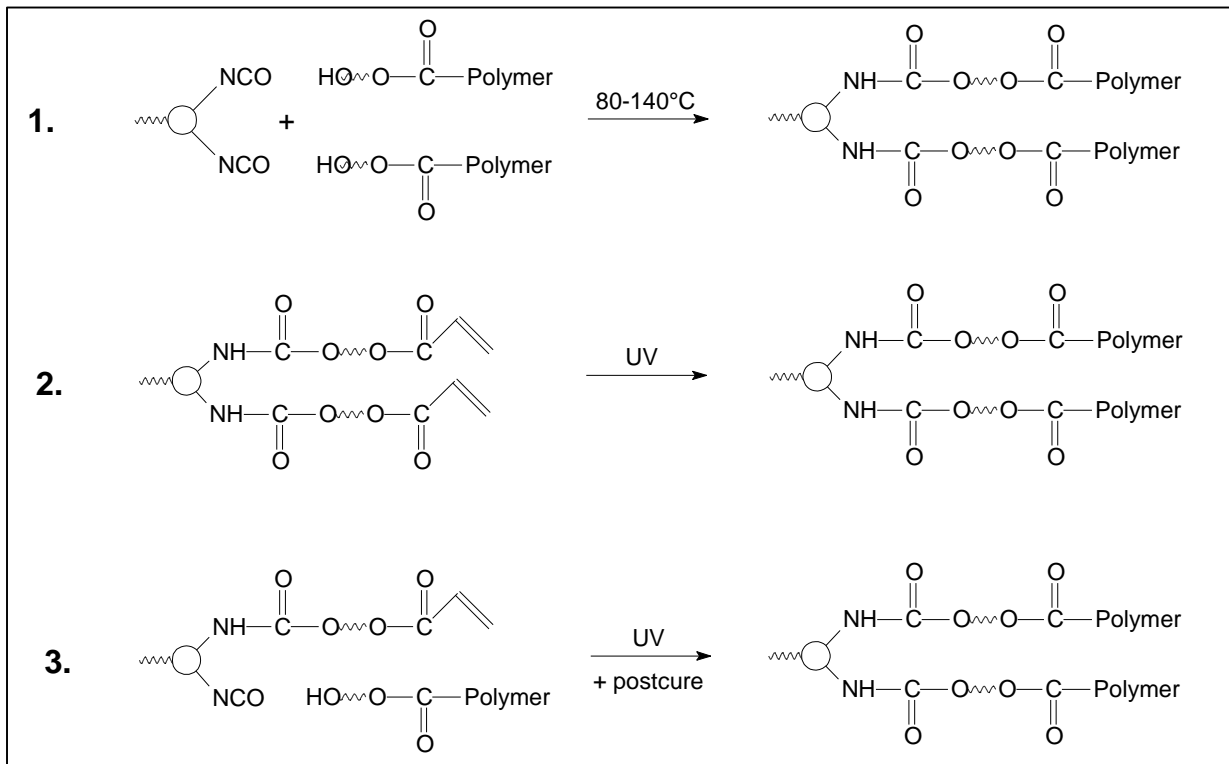


Abbildung 5 Polyaddition von 2k-Polyurethan-Systemen durch NCO/OH Kondensation (1), UV-Vernetzung von Urethanacrylaten (2) und Kombination von UV-Vernetzung und NCO/OH Kondensation (dual-cure) (3).

2.3 Schlußfolgerung

Haftvermittlung zwischen UV-Tiefdruckfarben und polymeren Substraten wie Polyolefinen, Polyester und Polyamid kann durch Zugabe von Aminosilanen zu den Druckfarben erreicht werden. Hier kann allerdings der entstehende Alkohol zu Problemen führen.

Wenn Haftung nicht sofort nach der Bedruckung erforderlich ist, kann mit dual cure – Acrylaten nach ca. einem Tag Haftung erzielt werden.

3. Entwicklung prototypischer technischer Komponenten für das Druckverfahren - Aufbau einer experimentellen Zweifarben-UV-Tiefdruckmaschine

3.1 Rasterwalze/Tiefdruckwalze

3.1.1 Rasterwalze und Druck

Die Rasterung der Tiefdruckwalze bestimmt Farbmenge und Farbverteilung auf dem Bedruckstoff. Für neu zu entwickelnde Druckfarben ist deshalb die Rasterwalze so anzupassen, dass die gewünschten Farbdichten und Farbverteilungen eingestellt werden können. Für die Vorbereitung der Druckversuche wurde eine Rasterwalze mit folgenden technischen Parametern verwendet:

Maße: Durchmesser 180 mm, Länge 500 mm, Gravurbreite 380 mm

Rasterung: vier Bereiche mit 100, 120, 140 und 165 Linien/cm, 11 abgestufte Flächendeckungen von licht bis Vollton

Die Nöpfchen haben die Form umgekehrter Pyramiden. Die Grundfläche ist ca. 80x80 µm bei 100 Linien/cm Vollton und 40x40 µm bei 165 Linien Vollton (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3 Raster und Nöpfchentiefen der experimentellen Rasterwalze

Raster (Linien/cm)	Nöpfchen Vollton (µm)	Nöpfchen Mittelton (µm)	Nöpfchen licht (µm)
100	26	16	6
120	22	14	6
140	18	12	6
165	16	10	6

Einen Vergleich der Rasterung der Tiefdruckwalze mit einen damit erzeugtem Druckbild zeigt Abbildung 6. Deutlich zu sehen ist die Vergrößerung des Druckpunktes in Bahnrichtung.

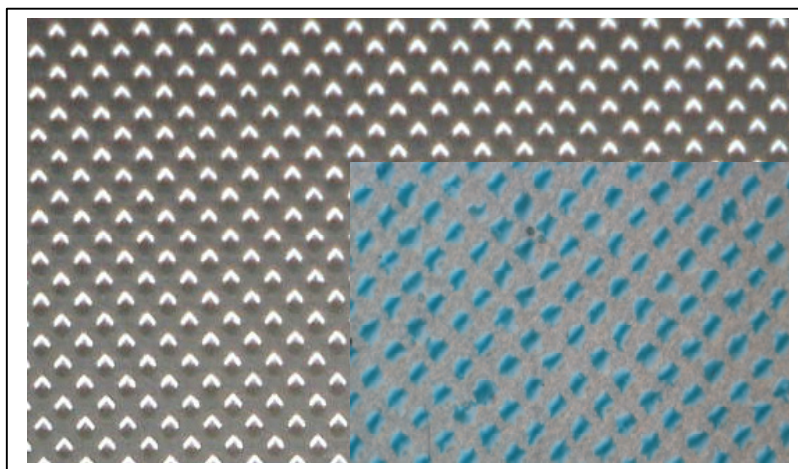


Abbildung 6 Rasterung der Tiefdruckwalze und damit erzeugtes Druckbild

3.1.2 Schlußfolgerung

Mit dieser experimentellen Rasterwalze konnten im Vollton auf dem Bedruckstoff Polyethylen Farbdichten für Cyan von 1,5 bis 2,1 erreicht werden. Damit ist nachgewiesen, dass mit den neu entwickelten Tiefdruckfarben bei Standardfarbdichten auch feine Raster bis 165 Linien/cm verwendet werden können.

3.2 Kammerrakel und Farbförderung

Die Rheologie der UV-Tiefdruckfarben (Abbildung 7) macht eine Zwangsbefüllung der Nöpfchen der Rasterwalze unerlässlich. Erreicht wird die Zwangsbefüllung durch ein auf der Tiefdruckwalze gedichtetes geschlossenes Rakel. Das Rakel besteht aus einer Farbkammer und zwei Stahlrakel, die die Kammer sowohl abdichten als auch die überschüssige Farbe von der Tiefdruckwalze entfernen. Für die Farbförderung erwiesen sich Membranpumpen als optimal. Trotz der pulsierenden Farbförderung wird das Druckbild vom Fördervorgang nicht beeinflusst. Die Funktion des Kammerrakels kann letztendlich durch das Druckbild geprüft werden. Gut dispergierte Druckfarbe hinterlässt bei einwandfreier Funktion des Kammerrakels keinerlei „Rakelstreifen“ auf dem Druck.

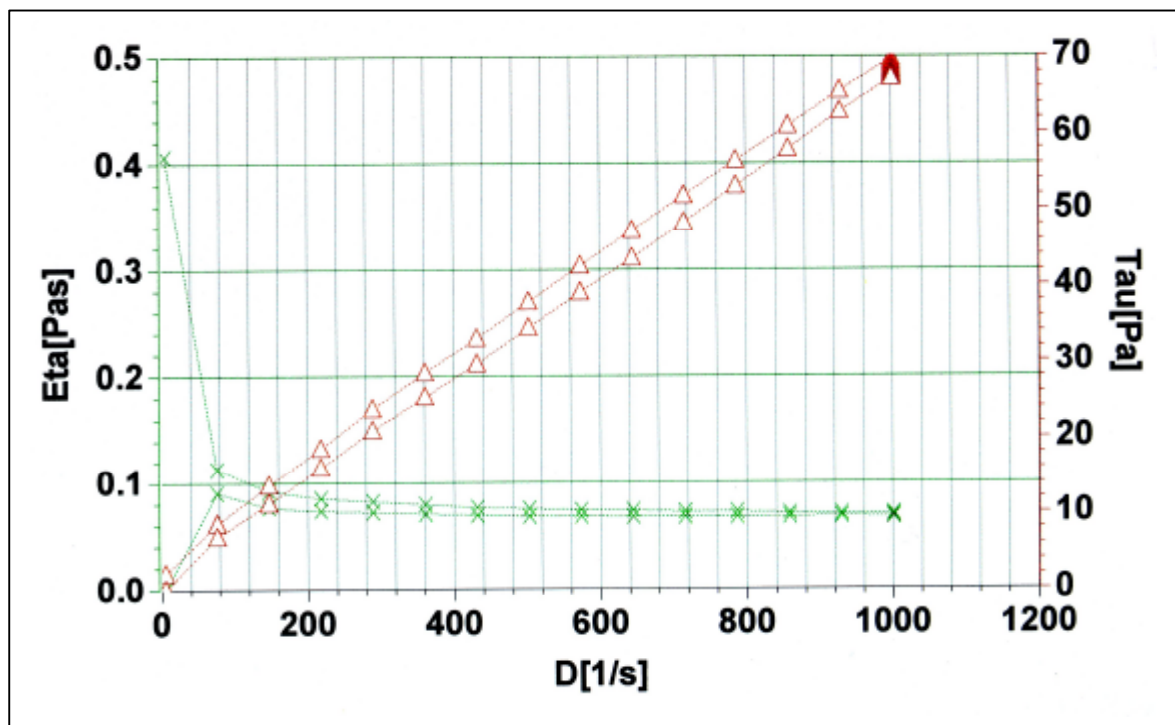


Abbildung 7 Rheologie einer UV-Tiefdruckfarbe

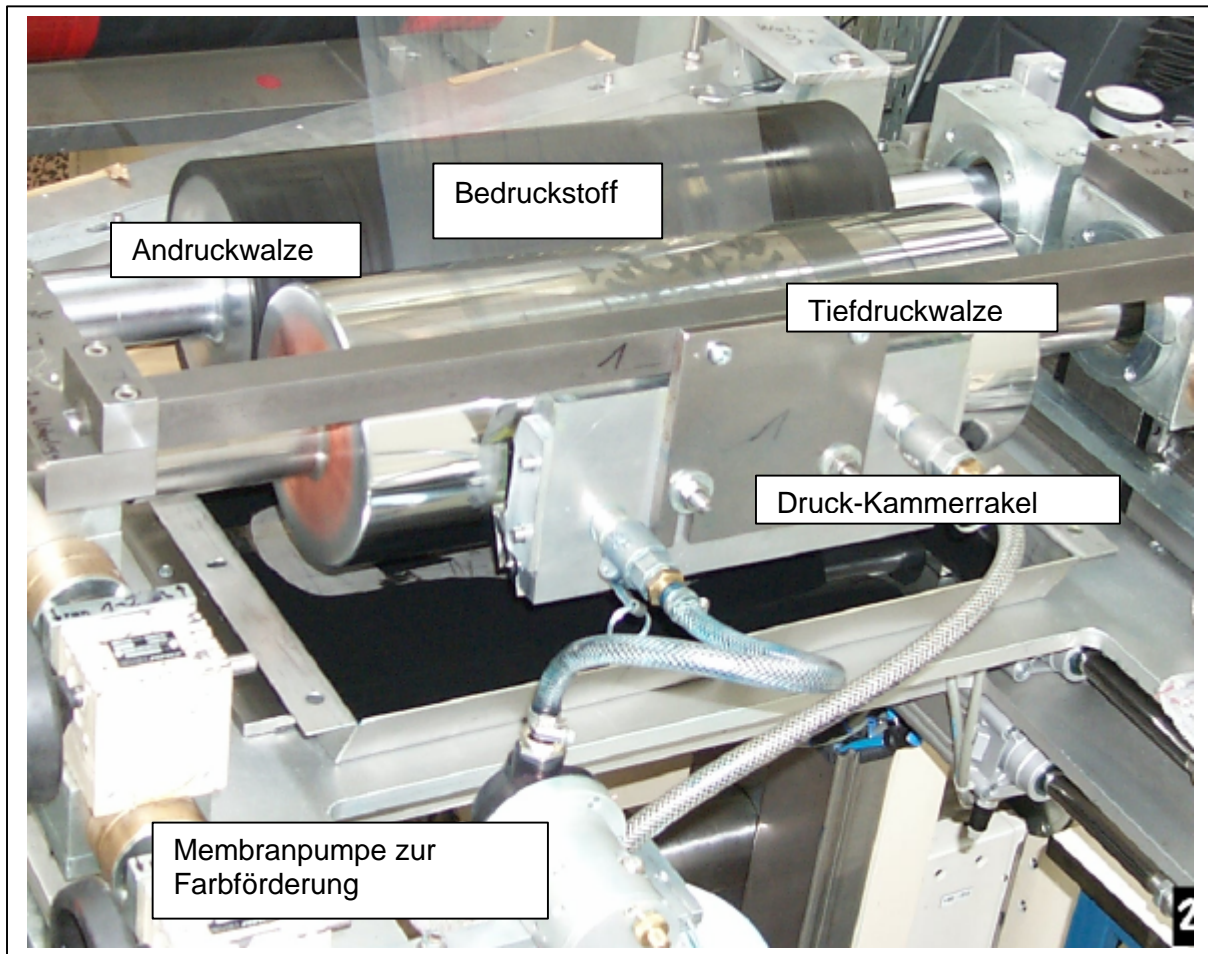


Abbildung 8 Experimentelles Tiefdruckwerk bestehend aus Membranpumpe zur Farbförderung, Druck-Kammerrakel, Tiefdruckwalze und Andruckwalze (Presseur)

3.3 Tiefdruckwalze und Druckbild

Die experimentellen Tiefdruckwalzen wurden mit 165 Linien pro cm graviert. Näpfchenform und Tiefe entsprachen den in Tabelle 3 zusammengefassten Werten. Abbildung 9 zeigt ein auf Polyethylen erzeugtes Druckbild. Ausgewählt wurde eine Testdruckform, die Farbkeile mit 2 – 100% Farbdeckung, Passermarken zur genauen Synchronisation der einzelnen Farben und strahlenförmige Muster zur Beurteilung von Verzerrungen enthält.

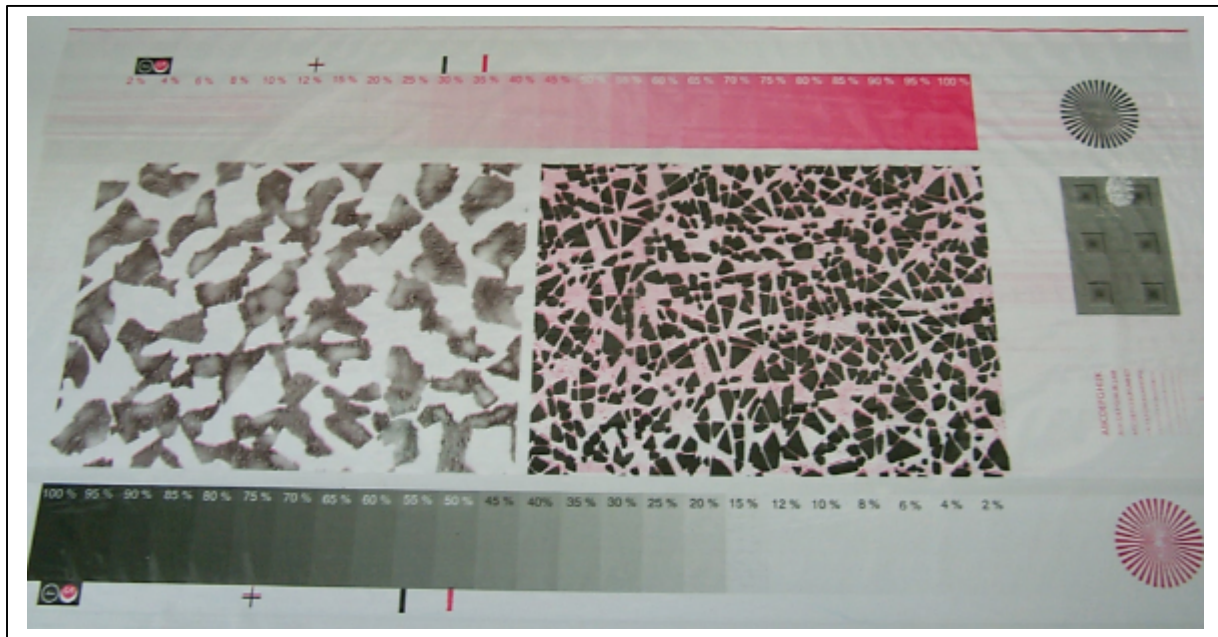


Abbildung 9 Druckbild auf Polyethylen, das mit einer Testdruckform erzeugt wurde

3.4 Excimer-UV-Trockner

Für Zwischen- und Endtrocknung der UV-Tiefdruckfarben wurde ein Excimer-UV-Trockner aufgebaut, der mit zwei 308nm Excimer-Strahlern der Fa. Heraeus ausgerüstet war. Im Gegensatz zu UV-Trocknern, die mit Mitteldruck-Quecksilber-Lampen ausgerüstet sind, verursachen Excimer-Trockner keinen Wärmeeintrag in das Substrat, erzeugen kein Ozon, bewirken keine Substratschädigung und können sehr einfach gesteuert werden. Die UV-Leistung der Excimerstrahler ist jedoch etwas geringer als die von Mitteldruck-Quecksilber-Lampen. Trotzdem werden Excimer-UV-Trockner in z.B., zur Trocknung von Druckfarben in schnellaufenden Rollenoffset-Druckmaschinen eingesetzt / 3 /.

Zur Zwischen- und Endtrocknung von UV-Tiefdruckfarben wurde ein 308 nm Excimer-Doppellampen-System entwickelt. Die elektrische Leistung der Lampen betrug 80 W/cm. In der Bestrahlungsebene wurde damit eine Beleuchtungsstärke von 290 mW/cm² erreicht. Diese Beleuchtungsstärke war ausreichend, um in einer mit dem Inertgas Stickstoff gespülten Kammer alle UV-Tiefdruckfarben auch bei 200% Farbdeckung (schwarz und magenta) bis zu Bahngeschwindigkeiten von 120 m/min einwandfrei zu härten. Die Qualität der Härtung wurde durch Messung der Migration flüchtiger Substanzen der Druckfarbe bestätigt. Abbildung 10 zeigt den Prototyp eines Excimer-UV-Trockners mit zwei 308 nm Excimerstrahlern, Inertgaskammer und Sauerstoffsensoren zur Bestimmung der Sauerstoff-Restkonzentration im Inertgas Stickstoff.

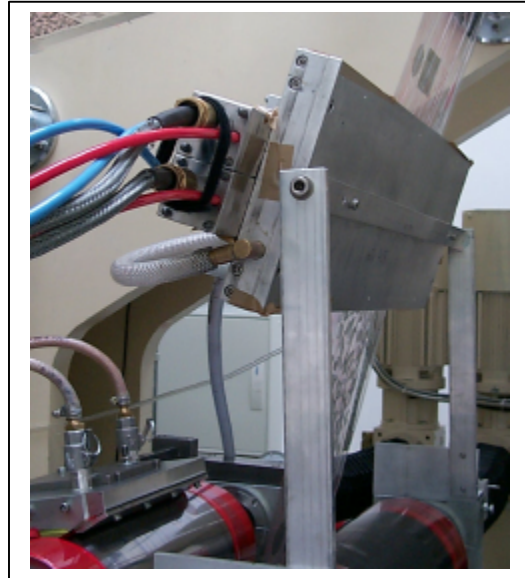
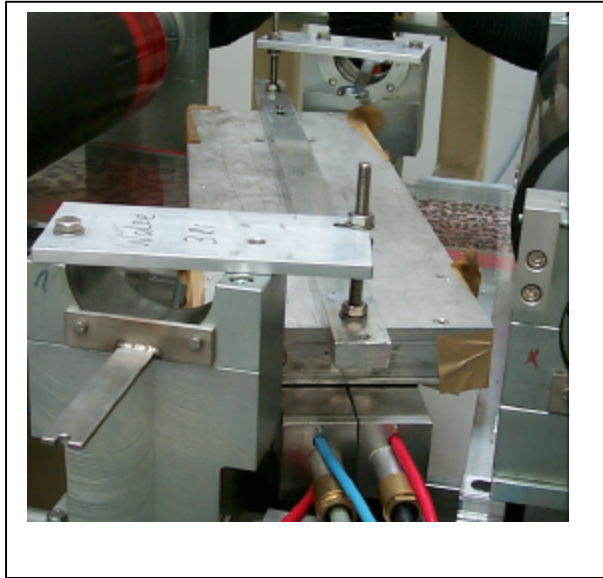


Abbildung 10 Excimer-UV-Trockner zur Zwischen- und Endtrocknung von UV-Tiefdruckfarben

3.5 Die experimentelle Zweifarben-UV-Tiefdruckmaschine

Basis dieser Maschine ist der IOM verfügbare Labcoater 2 mit einem elektronisch geregelten und synchronisierbaren Fünf-Walzen-Auftragswerk. Da die Walzen sowohl für Rechts- als auch für Linkslauf ausgelegt sind, konnten daraus die Antriebe für zwei passergenau synchronisierte Tiefdruckwerke zusammengestellt werden. Ein sehr kompakter Excimer-UV-Trockner wurde zwischen die Druckwerke positioniert. Ein entsprechender Endtrockner befindet sich in Bahnrichtung oberhalb des zweiten Druckwerks. Abbildung 11 zeigt die Hauptkomponenten der experimentelle Zweifarben-UV-Tiefdruckmaschine.

Die wesentlichen Parameter der experimentelle Zweifarben-UV-Tiefdruckmaschine können wie folgt zusammengefasst werden:

Zahl der Druckwerke:	2
Druckbreite:	250 mm, max 500 mm
Druckgeschwindigkeit:	max. 120 m/min
Bedruckstoffe:	Polyethylen bis 40 μm , Polypropylen bis 25 μm , Polyester bis 12 μm u.a. Kunststoff-Folien, Papier bis 180 g/m^2
Vorbehandlung:	Korona
Lackierung:	mit Rasterwalze möglich

3.6 Schlußfolgerung

Eine experimentelle Tiefdruckmaschinen kann mit den entwickelten Komponenten jederzeit am Labcoater 2 des IOM konfiguriert werden.

Diese Maschine steht für weitere Untersuchungen, für Kundenversuche und zum Technologietransfer zur Verfügung

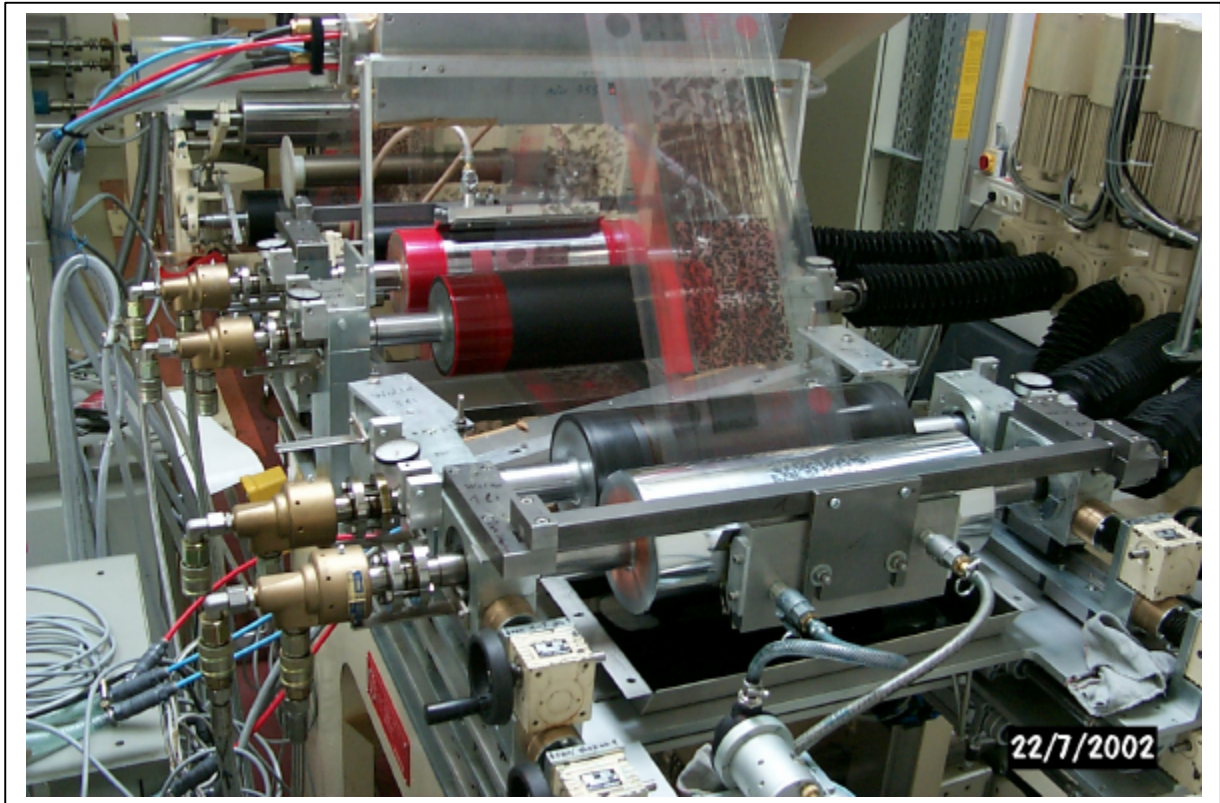


Abbildung 11 Aufbau der experimentelle Zweifarben-UV-Tiefdruckmaschin

4. Bestimmung des Aushärtegrades der UV-Tiefdruckfarben

Im nahen Infrarot-Bereich (NIR) können Overtone-Schwingungen von Acrylat-Doppelbindungen bei 1626 nm gemessen werden. Eine Verringerung der Acrylatkonzentration in der detektierten Schicht, die z.B. durch UV-Vernetzung eintritt, kann selbst bei Spektrenakkumulation mit einer Zeitauflösung von weniger als 1 ms verfolgt werden.

Abbildung 12 zeigt das Messprinzip der Bestimmung des Acryaltaumsatzes.

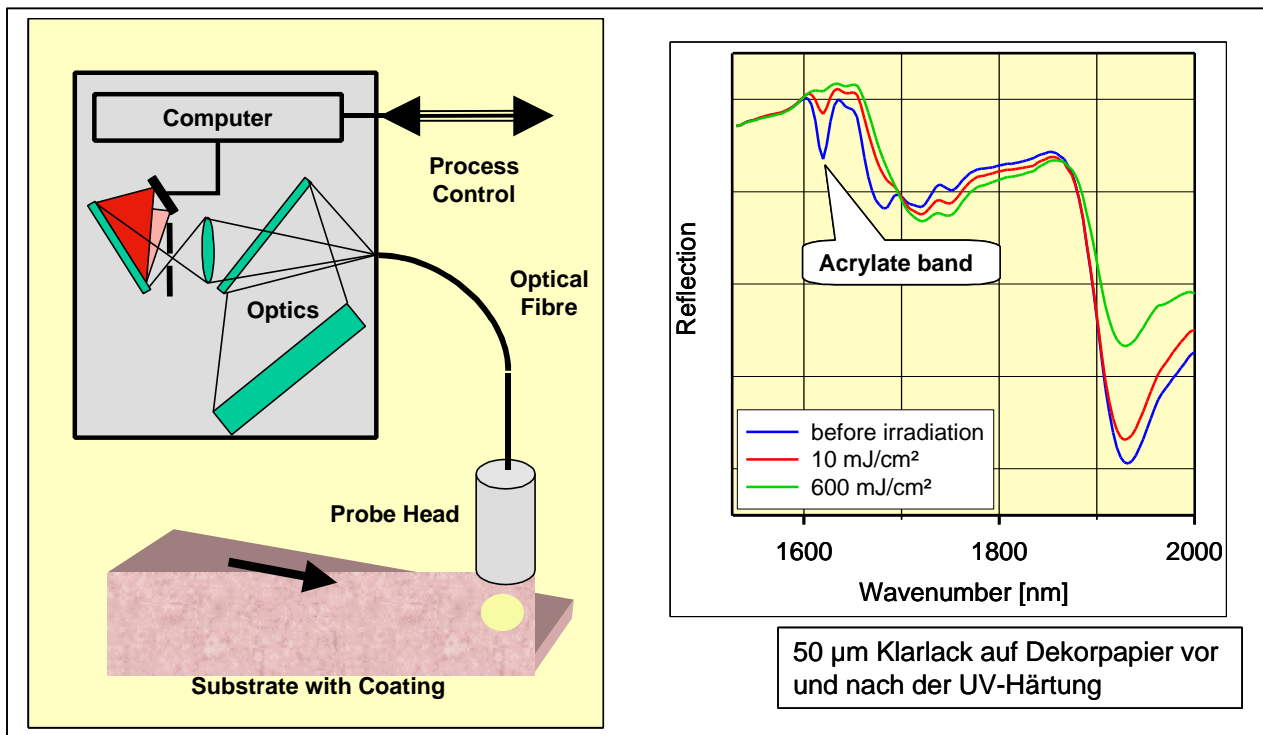


Abbildung 12 Bestimmung des Acrylatumsatzes mittels NIR

Der NIR-Messkopf wird oberhalb der Probe positioniert. Die entsprechende Bande wird in Reflexion gemessen. Da die Messzeit für ein Spektrum im Bereich von 1500 – 2000 nm nur 56 µs beträgt, kann diese Methode zur on-line Messung des Acrylatumsatzes an Beschichtungsmaschinen eingesetzt werden.

Erste Versuche zur on-line Bestimmung des Vernetzungsgrades wurden mit UV-Klarlack an einer Labor-Beschichtungsanlage durchgeführt. Abbildung 13 zeigt die dazu verwendete Apparatur.

Die Entwicklungsarbeiten zur on-line Bestimmung des Vernetzungsgrades von acrylatbasierenden Druckfarben und Beschichtungen werden in einem von der AiF geförderten Projekt fortgesetzt.

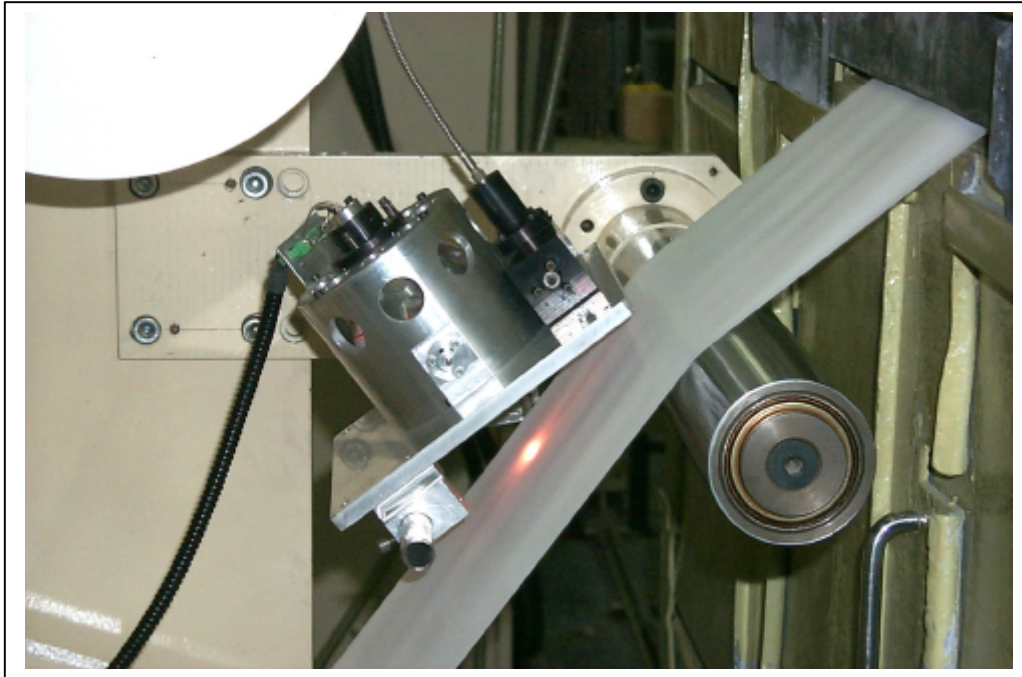


Abbildung 13 NIR-Meßkopf an der Beschichtungsmaschine Labcoater

5. Zusammenfassung

Vinylether können als Reaktivverdünner für UV-härtbare, lösemittelfreie Druckfarben verwendet werden. In einer photoinitierten radikalischen Vernetzungsreaktion werden sowohl die Vinyl- als auch die Acrylat-Doppelbindungen umgesetzt. Vinylether und Acrylate sind als radikalisch polymerisierende bzw. vernetzende Comonomere einsetzbar. Damit wurden reaktive, niedrigviskose Druckfarben formuliert, die nach entsprechender UV-Härtung kaum migrationsfähige Substanzen enthalten und deshalb für den Verpackungstiefdruck geeignet sind.

Der Projektpartner Druckfarbenfabrik Flint-Schmidt hat auf diese Druckfarben ein Zertifikat erhalten, dass ihre Eignung für den Lebensmittel-Verpackungstiefdruck bestätigt.

Für druck- und verfahrenstechnische Untersuchungen an den neu entwickelten Druckfarben wurde eine experimentelle Zweifarben-Tiefdruckmaschine aufgebaut. Die Rasterung der Tiefdruckwalze sowie Farbförderung und Kammerrakel wurden an die Rheologie der Druckfarben angepasst.

Zur Zwischen- und Endhärtung der Druckfarben wurden UV-Trockner entwickelt, die mit jeweils zwei 308 nm Excimerstrahlern hoher Leistung und einer Inertgaskammer ausgerüstet sind. Auf der experimentellen Tiefdruckmaschine können Tiefdruckfarben bis zu Bahngeschwindigkeiten von 120 m/min verdruckt und gehärtet werden.

Die experimentelle UV-Tiefdruckmaschine steht am IOM für weitere Anwendungen zur Verfügung. Sie kann als Prototyp einer neuen Generation von Tiefdruckmaschinen für lösemittelfreie, UV-härtende Farben betrachtet werden.

Literatur

- / 1 / R.Schwalm, H.Binder, D. Funhoff, M.Lokai, W. Schrof, S.Weiguny: *Vinyl Ethers in UV Curing: Copolymers with Acrylates and Unsaturated Polyesters*, RadTech Europe 1999, Conference Proceedings, S. 103
- / 2 / A. Prager-Duschke, R. Mehnert: *UV-härtende, lösemittelfreie Tiefdruckfarben*, Farbe und Lack 108.Jahrgang, 2/2002, S. 22
- / 3 / W.Arnold, U.Decker, A. Duschke, R. Mehnert: *Monochromatische UV-Kaltstrahler für die Trocknung im Rollenoffset-Druckprozeß*, Deutscher Drucker 10/1996 W2
- / 4 / R. Mehnert: *Excimer UV Curing in Printing*, RadTech Europe 1999, Conference Proceedings, S. 303
- / 5 / P. Klenert: *Einsatz moderner UV-Strahlersysteme und Elektronenstrahlrockner im Flexodruck*, DFTA Tagung Bad Soden 1996, Konferenzband
- / 6 / Gebrauchsmuster: *Einrichtung zur Abdichtung von Inertisierungsanlagen*
P. Klenert 30.10.1998 Akz 198 50 028.9
- / 7 / Gebrauchsmuster: *Methode zur Prozessoptimierung einer Inertgasversorgung*
P. Klenert 30.10.1998 Akz 19850 027.0
- / 8 / Unbedenklichkeitserklärung 17931 U 2 vom 25.11. 2002, ISEGA Aschaffenburg: *UV-Tiefdruckfarbe, Experimentalsystem 10 UVT 1602/2*
- / 9 / DE 4417366 A1: *Verfahren zum qualitätskontrollierten Veredeln einer Oberfläche mit einer strahlenhärtenden Oberflächenveredlung*, Anmeldetag: 18.6. 1994
- / 10 / T. Scherzer, R. Mehnert, H. Lucht: *On-line Monitoring of the Degree of Cure by NIR Spectroscopy*, Proceedings RadTech Asia, 1993
- / 11 / J. Weikart, W. Fischer: *Ways to Increase Adhesion on Wood*, RadTech Europe 2001, Conference Proceedings, S. 253
- / 12 / *Roskydal UA – ein Schlüsselprodukt für die kommende Dual Cure Technologie*, www.bayer-ls.de
- / 13 / T. Scherzer, U. Decker: *Real-Time FTIR-ATR Spectroscopy to Study the Kinetics of Ultrafast P hotopolymerization Reactions Induced by Monochromatic Light*, Vibr. Spectroscopy 19 (1999) S. 385