

**UFG GmbH, Köln**

**“Entwicklung von lösemittelfreien Ersatzstoffen für die Erzeugung von  
Abziehbildern zur Dekoration für die Keramikindustrie”**

**Abschlussbericht:**

**Gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt**

**Az.: 21561 - 21/0**

Verfasser: Walter Gill,

Köln, den 13.08.2007

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>21561</b>	Referat	<b>21/0</b>	Fördersumme	<b>111.000,00 €</b>
<b>Antragstitel</b>	Entwicklung von lösemittelfreien Ersatzstoffen für die Erzeugung von Abziehbildern zur Dekoration für die Keramikindustrie				
<b>Stichworte</b>	Produktentwicklung, Vermeidung von Treibhausgasen, Dekoration, Keramik				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
<b>33 Monate</b>	<b>09.06.2004</b>	<b>31.03.2007</b>	<b>keine</b>		
Zwischenberichte:	alle 6 Monate Kurzbericht				
<b>Bewilligungsempfänger</b>	<b>UFG GmbH</b> Overbeckstr 2 - 4 50823 Köln	Tel	<b>0221/7150860</b>	Fax	<b>0221/7150870</b>
		Projektleitung Herr Gill			
		Bearbeiter Herr Gill			
<b>Kooperationspartner</b>	FGK, Forschungsinstitut Glas und Keramik Höhr-Grenzhausen				

### **Zielsetzung und Anlass des Vorhabens**

Das Ziel des Entwicklungsvorhabens ist die Entwicklung eines Transferverfahrens für keramische Bilder, bestehend aus Folie und Druckverfahren, das auf Basis wässriger Systeme auf den Einsatz von organischen Lösemitteln verzichtet. Anlass ist der hohe Verbrauch von organischen Lösemitteln bei der Herstellung von Dekoren für die Keramikindustrie.

### **Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden**

Die folgenden Arbeitsschritte wurden durchgeführt:

- Ermittlung geeigneter Rezepturen
- Untersuchungen zu mechanischen Eigenschaften
- Untersuchungen zum Siebdruck
- Untersuchungen zum Verhalten mit keramischen Farben
- Zeitbeständigkeit der Folien
- Probebrände mit Musterdekoren

Das Vorhaben endete mit der erfolgreichen Definition einer Rezeptur für die Transferfolien, die in Probebränden ihre Eignung für die Dekoration nachweisen konnte. Weiterentwicklungen werden noch für das Siebdruckverfahren und die industrielle Anwendung durchgeführt werden.

## ***Ergebnisse und Diskussion***

Im Rahmen des Vorhabens konnte eine Rezeptur entwickelt werden, die ohne die bisher verwendeten klimaschädlichen Lösemittel auskommt und ohne Änderung der bisher angewendeten Dekorationsverfahren Dekorergebnisse in vergleichbarer Qualität erzielt. Die Langzeitstabilität sowohl des flüssigen Folienlackes als auch der damit gedruckten Dekorbilder konnte nachgewiesen werden.

Die verwendeten Grundstoffe sind wasserlösliche Folienbildner auf Acrylatbasis, wie sie unter anderem auch in Wasserlacken Verwendung finden. Die Kosten des neuen Dekorationsverfahrens werden die des bisherigen Verfahrens nicht überschreiten. Einsparungen werden durch Verzicht auf die Lösemittel und auf Grund des Wegfalls der bisher erforderlichen Abluftreinigungsverfahren zu erwarten sein.

Detailverbesserungen sollen noch für das Druckverfahren und die weitere industrielle Verarbeitung, z.B. Transferierbarkeit der Dekore, Schichtdicken und ähnliche Fragen erfolgen. Eine Erprobung konnte bisher nur im kleinen Maßstab mit manuell erzeugten Dekorbildern erfolgen.

## ***Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation***

Es sind Veröffentlichungen in den einschlägigen Fachzeitschriften vorgesehen. Zusätzlich wird das Verfahren den betroffenen Folienherstellern, Druckereien und Keramikherstellern vorgestellt.

## ***Fazit***

Mit der erfolgreichen Entwicklung des Dekorationsverfahrens konnte der Weg für eine zukünftige Produktion dekorierte Keramik ohne die bisherige Belastung der Atmosphäre mit Treibhausgasen bereitet werden. Das Verfahren soll nach Beendigung der noch notwendigen Feinabstimmungen in der Industrie eingeführt werden. Erste Kontakte zu den einschlägigen Firmen zeigten eine große Bereitschaft für eine zukünftige Umstellung.

## Inhalt:

1. Verzeichnis von Bildern und Tabellen
2. Zusammenfassung
3. Einleitung
4. Hauptteil
  - 4.1 Voruntersuchungen
  - 4.2 Ermittlung geeigneter Rezepturen
  - 4.3 Untersuchungen zum Siebdruck
  - 4.4 Zeitbeständigkeit der Folien
  - 4.5 Probebrände mit Musterdekoren
5. Fazit

## 1. Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Bild 1: Folienmuster 1 für den Probebrand	Seite 9
Bild 2: Folienmuster 2 für den Probebrand	Seite 10
Bild 3: Versuchsaufbau zum Siebdruck	Seite 11
Bild 4: Probekörper und Brennergebnis	Seite 12
Bild 5: Auf Glas übertragenes Dekor	Seite 12
Bild 6: Erfolgreiches Dekor	Seite 13

## 2. Zusammenfassung

Im Rahmen des Vorhabens wurden zunächst 24 wasserlösliche Folienbildner ausgewählt und beschafft. Die Stoffe sind handelsüblich und bestehen aus Akrylaten, Vinylacetaten und Polyurethanen, wie sie auch zur Herstellung von Wasserlacken verwendet werden. Die Grundstoffe wurden zunächst auf ihre Folienbildung untersucht und anschließend auf Glasplatten gebrannt, um feststellen zu können, ob und welche Rückstände beim Brennen entstehen, die das Dekorbild beeinträchtigen würden.

Nach dieser Versuchsphase wurden 7 Materialien ausgewählt, die weiteren Versuchen unterzogen wurden. Dabei wurden systematische Mischungen hergestellt, und erneut auf ihre Folieneigenschaften und Brennergebnisse untersucht. Nach Abschluss dieser Vorversuche erfolgten dann Versuche mit keramischen Dekoren. Die Dekore wurden uns freundlicherweise zum Teil von Villeroy & Boch zur Verfügung gestellt.

Parallel zu den Versuchen wurde in weiteren Recherchen und Gesprächen bei den Herstellern der Dispersionen versucht, Hinweise zur Verbesserung der ersten Proberezepte zu erhalten um die Eigenschaften der erzeugten Folien zu verbessern.

Ein großer Teil der Versuche bezog sich auf die Verfahren des Auftrags der Lacke auf die Dekore. Hierzu wurden im Labormaßstab sowohl Versuche mit verschiedenen Sieben zum Siebdruckverhalten durchgeführt, als auch Spritzversuche mit einer Airbrush-Spritzpistole und mechanisches Auftragen mit Rakeln. Die am Ende der Versuche als bisher optimal ermittelte Rezeptur kann sowohl im Siebdruck, als auch mit Spritzverfahren aufgebracht werden.

Bei diesen Versuchen war zusätzlich die Wechselwirkung des Folienbildners mit den handelsüblichen für den Dekordruck verwendeten Papieren zu untersuchen. Zu hohe Wasseranteile in der Rezeptur führen zu Verwellungen des Papiers und verhindern einen fehlerfreien Transfer des Dekors.

Von allen Rezepturen wurden Muster aufbewahrt und gelagert, um deren Langzeitstabilität zu überprüfen. Bei einigen Proben kam es dabei zu vorzeitiger Polymerisierung oder Trennung in Einzelbestandteile, die nicht reversibel war.

Die Versuche endeten mit dem Übertrag von Probedekoren sowohl auf Glas als auch auf Keramik und mit deren Probebränden. Die letztendlich als bisher optimal ermittelte Rezeptur zeigte hierbei sehr gute Verarbeitbarkeit bei mit dem Stand der Technik vergleichbaren Brennergebnissen. Auch die Langzeitstabilität ist gegeben.

Weitere Optimierungen müssen noch für die Siebdruckeigenschaften und die Einhaltung der industriellen Standards erfolgen. Hierzu ist die eine Weiterentwicklung geplant.

Die Entwicklung erfolgte in Zusammenarbeit mit dem FGK, Forschungsinstitut Glas und Keramik, in Höhr-Grenzhausen.

### 3. Einleitung

Für die Dekoration von keramischen Produkten wie Geschirr, Fliesen etc. verwenden die Hersteller im industriellen Bereich Abziehbilder, mit deren Hilfe das Dekor aus keramischen Farben auf die Oberfläche des Produktes transferiert und anschließend gebrannt wird. Basis hierfür ist eine organische Folie, auf die das Dekor aus keramischen Farben im Siebdruckverfahren gedruckt wird. Beim Brand verdampft die Folie und das Dekor verbindet sich mit der Glasur.

In der Vergangenheit wurden die Dekore vielfach beim Keramikhersteller selbst erzeugt, mittlerweile werden sie aber überwiegend in Druckereien extern hergestellt. Einer der Gründe hierfür ist der hohe Verbrauch an organischen Lösemitteln, die für den Druck benötigt werden und die damit verbundenen Umweltprobleme.

Bisher werden die entstehenden Dämpfe beim Druck abgesaugt und sekundär entsorgt, es ist jedoch nicht vermeidbar, dass ein großer Teil der Lösemittel dennoch die Umwelt belastet. Zusätzlich sind die Maßnahmen zur Absaugung aufwändig, Energie verbrauchend und kostenintensiv.

Das Ziel des Entwicklungsvorhabens war daher die Entwicklung eines Transfervorgangs für keramische Bilder, bestehend aus Folie und Druckverfahren, das auf Basis wässriger Systeme auf den Einsatz von organischen Lösemitteln verzichtet.

Grundlage der Lösung ist die Formulierung einer Rezeptur für Folien, die auf wässrigen Systemen beruht. Ausgegangen wurde hierbei von Acrylaten, Polyurethanen und Vinylacetaten, die bereits in Voruntersuchungen als Folienbildner verwendet wurden. Es wurden aber auch andere Stoffe in die Untersuchungen mit einbezogen. Zu lösen waren insbesondere Probleme die die Siebdruckfähigkeit der Mischungen, die Verträglichkeit mit keramischen Farben und das Verhalten beim Brand betreffen.

Im Rahmen der Entwicklung wurden die folgenden Arbeitsschritte bearbeitet:

- Ermittlung geeigneter Rezepturen
- Untersuchungen zu mechanischen Eigenschaften
- Untersuchungen zum Siebdruck
- Untersuchungen zum Verhalten mit keramischen Farben
- Zeitbeständigkeit der Folien
- Probebrände mit Musterdekoren

## 4. Hauptteil

### 4.1 Voruntersuchungen

Die Voruntersuchungen betrafen zunächst die am Markt zur Verfügung stehenden wasserlöslichen Folienbildner.

Die Voraussetzungen zur Durchführung der hier beschriebenen Versuche lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Herstellung von Folienproben, die bei der Fertigung von Naßschiebebildern (Abziehbilder/ Decals) die Folie auf Lösemittelbasis ablösen könnten.
- Auswahl geeigneter Rohstoffe
- Bereitstellung von Rohstoffproben zur Ausprobe in der Siebdruckerei

Muster konventionell hergestellter Schiebebilder lagen vor, ebenso ein Muster des Schiebebildes mit der Folie aus den Vorversuchen; ein Brennmuster der Vorversuche konnte begutachtet werden. Muster von unbedruckten, vorbeschichteten Trägerpapieren aus Altbeständen lagen ebenfalls vor. Die Versuchsberichte zu den Vorversuchen wurden ausgewertet. Die konkreten Arbeitstechniken der Siebdruckerei und der Herstellung von Dekorkeramiken sollten im weiteren von geeigneten Druckereien untersucht werden.

Aus diesen Vorkenntnissen wurden die folgenden Eigenschaften einer geeigneten Folie hergeleitet:

- 1 - flexibel aber dimensionsstabil, jedoch klebfreie, "harte" Oberfläche
- 2 - hinreichend wasserbeständig
- 3 - rückstandsfrei pyrolysierbar bzw. verbrennbar
- 4 - siebdruckfähig
- 5 - lösemittelfreie, mind. aber lösemittelarme Rohstoffbasis

Die Punkte 1, 2 und 5 konnten eine vorläufige Beurteilung durch den Autor erfahren, die Punkte 3 und 4 entzogen sich einer sinnvollen Bewertung. Handhabungsprobleme in den verschiedenen industriellen Produktionsstufen, soweit sie mit den Folieneigenschaften zusammenhängen, mussten bei einer Bewertung außen vor bleiben.

Als potentielle Rohstoffquellen dienten Hersteller von wässrigen Dispersionen für die Lack-, Klebstoff-, Bindemittel- oder Mörtelindustrie. Aus dem unüberschaubaren Angebot musste eine sinnvolle Auswahl getroffen werden.

Auswahlkriterien - Lieferanten:

- a) Lieferanten, die schon bei den Vorversuchen geliefert hatten,
- b) Recherchen im Internet
- c) Vorkenntnisse aus Recherchen und Qualifikation der an den Untersuchungen beteiligten Personen

#### Auswahlkriterien - Rohstoffe:

Grundsätzliche Kriterien sind im Abschnitt "Voraussetzungen" beschrieben. Um diesen Voraussetzungen gerecht zu werden, wurden die Produktbeschreibungen der Anbieter von Dispersionen herangezogen. Diese Beschreibungen sind größtenteils recht vage und selbst dort wenig konkret, wo eindeutige Beschreibungen möglich wären z.B. Wasserbeständigkeit nach DIN 68 503 bzw. EN 204 (Klassifizierung für Verleimungen im Holzbau) - hier wären die Klassen B3/B4 bei DIN bzw. D3/D4 bei EN grundsätzlich erwägenswert.

Konkrete Aussagen, die zur Auswahl mit herangezogen wurden:

- harte Oberfläche
- flexibler Film
- klebfreier, "blockfester" Film
- Filmbildungstemperatur ( $>0^{\circ}$  ;  $<50^{\circ}$  C)
- Lösemittelanteile

Neben Acrylaten wurden Vinylacetate und Urethane berücksichtigt, letztere hauptsächlich wegen der hohen Flexibilität. Auch spielte der Gesichtspunkt einer Verschnittbildung zur Erreichung von Folieneigenschaften eine Rolle, also wurde auch eine als "spröde" beschriebene Komponente berücksichtigt.

Nicht immer waren die frei verfügbaren Informationen aktuell, so dass die Lieferanten-Vertreter im Gespräch Vorschläge zur Rohstoffauswahl machten.

Die ursprüngliche Absicht auch strahlenhärtbare (UV-Strahlung) Rohstoffe einzusetzen, wurde nach Sichtung des zugänglichen Angebots verworfen. Die experimentellen Voraussetzungen stellten sich als kritisch dar. Grundsätzlich sind strahlenhärtbare Kunststoffe eine interessante Gattung, weil lösemittelfrei, bzw. -arm und hohe Verarbeitungs-, d.h. Produktionsgeschwindigkeiten erreichbar sind.

#### Folienherstellung:

Die folgenden Techniken fanden Einsatz:

- a) Bindemittelauftrag durch Pinsel
- b) Bindemittelträger:
  - 1) Glasplatte
  - 2) Kunstdruckpapier
  - 3) PE--beschichteter Karton, silikonbeschichtet ("Adhäsivpapier")
  - 4) Basispapier Schiebebilder
- c) Trocknung: in der Regel bei Raumtemperatur, gelegentlich im Trockenschrank bei ca.  $50^{\circ}$ C

Beurteilung: subjektiv, orientiert an in "Voraussetzungen" und "Rohstoffauswahl" genannten Kriterien. Generell: Probleme bei den erzielten Schichtdicken – entweder zu dick, zu dünn (nicht handhabbar!) oder (meist) zu ungleichmäßig.

#### Kommentar

Der Pinselauftrag war, wie schon bei der vorangegangenen Versuchsserie, zwar leicht und preiswert realisierbar, zeitigte jedoch -viskositätsabhängig- sehr unterschiedliche Schicht-dicken. Trotzdem wurde von Siebdruck-Handversuchen abgesehen, dito von Rakelaufträgen .

Zur Gewinnung von Folienmustern erwies sich die Glasplatte als wenig nützlich. Auf der Basis von Erfahrungen mit "Coilcoating" von dünnen Papierbahnen mit Selbstklebeausrüstung (Etikettenherstellung) wurde die Beschichtung von "Adhäsivkarton" bevorzugt; der Karton wurde vor jedem Versuch durch Silikonspray reaktiviert.

Die Beschichtung von Kunstdruckpapier diente nur der schnellen Beurteilung der Flexibilität. Die Beschichtung des Basispapiers wurde in einigen Fällen durchgeführt, lieferte jedoch in diesem Stadium keine verwertbaren Aussagen.

Im Anfangsstadium standen zunächst nur 8 verschiedene Rohstoffe zur Verfügung, die Rohstoffbasis wurde jedoch nach und nach auf 24 Ausgangsstoffe erweitert. Am Ende der Voruntersuchungen stand eine Auswahl von Stoffen und Mischungen zur Verfügung die für die weitere Entwicklung der Rezepturen ausgewählt wurden.

Die folgenden Bilder zeigen Beispiele von Folien, die mit Pinseln für Probebrände auf Fliesen aufgebracht wurden. Nach dem Brand erfolgte eine Beurteilung der Rückstände zur Feststellung der weiteren Eignung des Grundstoffes bzw, der Rezeptur.

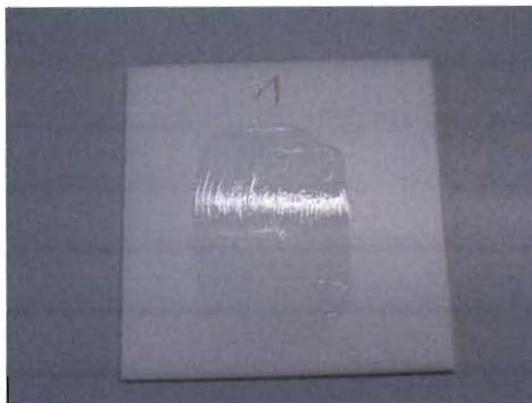


Bild 1: Folienmuster 1 für den Probebrand

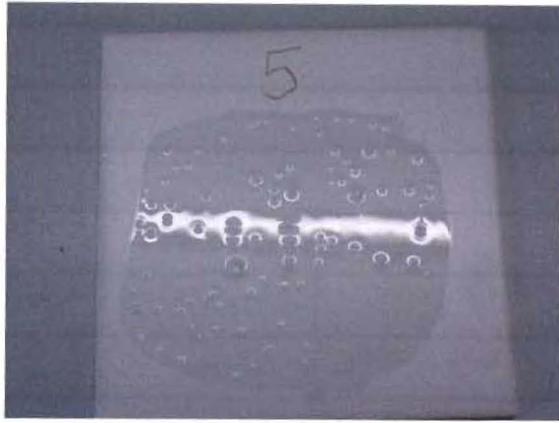


Bild 2: Folienmuster 2 für den Probebrand

Es ist bereits hier deutlich ein Teil der im Rahmen der Entwicklung zu bewältigenden Aufgaben zu erkennen. Probe 2 bildet schon beim Auftrag mit dem Pinsel deutliche Blasen, die sich bei einem Auftrag im Siebdruck als hinderlich und Qualität mindernd erweisen.

Die Aufgabe der Rezepturenentwicklung musste diese Eigenschaften berücksichtigen.

#### 4.2 Ermittlung geeigneter Rezepturen

Für die Definition geeigneter Rezepturen waren folgende Folieneigenschaften herzustellen:

- Eignung für den Siebdruck
- Variabilität der Viskosität
- Verträglichkeit mit keramischen Farben
- Verträglichkeit mit den verwendeten Papieren
- Übertragbarkeit der Dekore
- Rückstandsfreie Verbrennung
- Langzeitstabilität

Die Herstellung der Rezepturen erfolgte auf Basis der Ergebnisse der Vorversuche und wurde begleitet von jeweiligen Versuchen, die unterschiedliche Verfahren des Folienauftrages, Trocknung der Dekore, Transfer auf Keramik oder Glas und Probebrände betrafen.

Zu den jeweiligen Grundstoffen und deren Mischungen wurden Zusätze gegeben, die das Siebdruckverhalten und die Viskosität des Materials sowohl in der Vorbereitung zum Druck, als auch für die erzeugte Folie verbessern sollten.

Es wurden 4 verschiedene Rezepturen ermittelt, P0, P12, P13 und P20

Die weiteren Versuchen unterzogen wurden.

### 4.3 Untersuchungen zum Siebdruck

Für die Ermittlung der Siebdruckeigenschaften standen verschiedene Siebe mit unterschiedlichen Maschenzahlen zur Verfügung. Als Hauptproblem für den Siebdruck stellte sich der Absprung des Siebes heraus. Leider waren die Versuchsbedingungen mit den Laborsieben nicht ideal, so dass hier weitere Optimierungen bei einem Drucker von Dekoren erfolgen müssen.

Es ließen sich dennoch Proben herstellen, die in den Bränden gute Ergebnisse aufwiesen. Die guten Brennergebnisse wurden auch nicht durch nicht vollständig unter unseren Bedingungen vermeidbare Blasenbildung beeinträchtigt.

Die folgenden Bilder zeigen Ergebnisse dieser Untersuchungen:



Bild 3: Versuchsaufbau zum Siebdruck

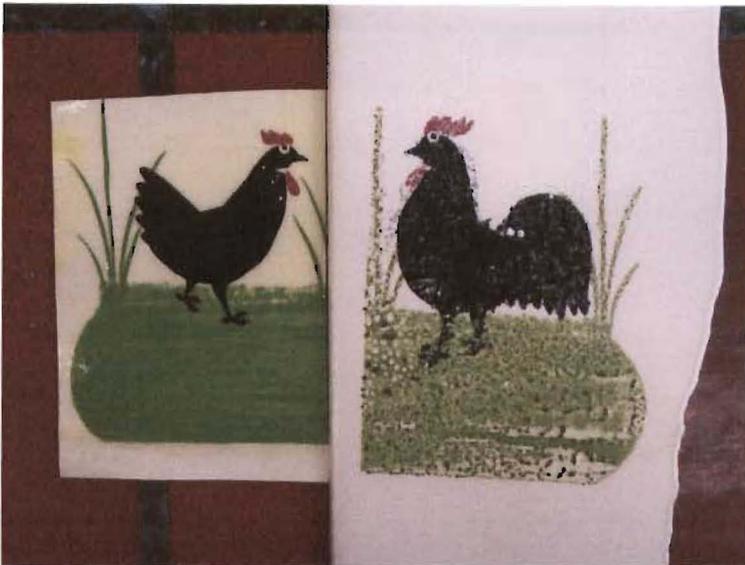


Bild 4: Probekind und Brennergebnis

Das Bild 4 zeigt, wie eine Folie mit guten Ergebnissen beim Auftrag auf das keramische Bild dann beim Brand Reaktionen mit den keramischen Farben hervorruft und ein ungenügendes Brennergebnis erzeugt.



Bild 5: Auf Glas übertragenes Dekor

Bild 5 zeigt, welche Fehler bei der Übertragung der Dekore auf das zu Brennende Produkt auftreten können.



Bild 6: Erfolgreiches Dekor

Bild 6 zeigt ein erfolgreich übertragenes Dekor nach dem Brand auf einer Fliese. Im oberen Bereich ist noch eine leichte Schattenkante erkennbar, die bei den weiteren Versuchen ebenfalls beseitigt werden konnte.

#### 4.4 Zeitbeständigkeit der Folien

Die Langzeitbeständigkeit der Folien ist eine Grundvoraussetzung für deren Einsetzbarkeit. Das betrifft sowohl das Ausgangsmaterial vor dem Druck, als auch die hergestellten Dekore. Die Herstellung der Dekore erfolgt immer in größeren Chargen, die dann im Laufe der Zeit nach und nach verbraucht werden. Dabei dürfen die Folien nicht verspröden oder dauerhaft mit dem Papier verkleben, da sonst das Dekor unbrauchbar wird.

Die von uns als besonders geeignet ermittelte Folie P12 hat mittlerweile ca. 8 Monate ohne störende Alterungserscheinungen erreicht. Das betrifft sowohl das flüssige Material für den Drucker, als auch die als Muster hergestellten Dekore. Sie ließen sich nach diesem Zeitraum immer noch problemlos übertragen und Brennen.

#### 4.5 Probebrände mit Musterdekoren

Probebrände mit Musterdekoren wurden während der vorangegangenen Entwicklungsschritte in der Regel parallel zum erreichten Teilschritt durchgeführt. Die Probebrände erfolgten im Laborofen des FGK, die verwendete Ofenkurve entsprach den aus der Industrie bekannten Verläufen.

Zu den Probebränden gehört die Übertragung des Dekors auf eine geeignete Basis, zum Beispiel Glasplatte oder Fliese. Bei der Übertragung wird das auf das Transferpapier gedruckte Dekor ins Wasser gelegt um die Dextrinschicht des Papiers anzulösen und das Dekor verschieben zu können. Es wird dann auf das zu dekorierende Produkt verschoben. Dazu muss die Folie zum Einen fest genug sein, um nicht zu reißen, zum anderen aber auch elastisch genug, um sich der Form des zu dekorierenden Teils anpassen zu können. Bei der Übertragung dürfen keine Luftblasen oder Wassertropfen eingeschlossen werden.

Das ganze Verfahren muss in einer ausreichenden Verarbeitungszeit durchgeführt werden können, die anschließende Trocknung des Dekors auf dem Produkt muss für die weitere Verarbeitung schnell genug sein.

All diese Versuche wurden im Labormaßstab mit der Probe P12 erfolgreich durchgeführt. Die Probebrände zeigten durchweg zufrieden stellende Ergebnisse.

#### 5. Fazit

Im Entwicklungsvorhaben konnte eine Basis geschaffen werden, die die Möglichkeit eröffnet zukünftig bei der Dekoration von Keramik und Glas mit einzubrennenden Dekoren auf die Verwendung organischer Lösemittel zu verzichten. Hiermit kann ein deutlicher Beitrag zum Klimaschutz geleistet werden.

Das erzielte Ergebnis wird bei der späteren industriellen Umsetzung nicht zu einer Verteuerung des Verfahrens führen, da die verwendeten Materialien bereits starke Verbreitung in Wasserlacken gefunden haben und daher preiswert zu erhalten sind. Eine genaue Vergleichskalkulation muss nach Abschluss eines Versuches im industriellen Maßstab erfolgen. Einsparungen werden auf jeden Fall durch den Wegfall der Lösemittel und die nicht mehr erforderlichen Maßnahmen zur Abluftreinigung erzielt werden.

Die Entwicklung soll mit dem Ziel der industriellen Umsetzung und den dazu erforderlichen Teiloptimierungen fortgeführt werden.