

Fogra Forschungsgesellschaft Druck e.V.
Abteilung Umweltschutz / Chemie, München

**Entwicklung eines Verfahrens zur Optimierung der Abstimmung von
Strahlerleistung und Empfindlichkeit von UV-härtenden Druckfarben**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 24602-21/2 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dr. Wolfgang Rauh & Dipl.-Ing. Judit Schnepf
Fogra Institut
&
Dr. Carl Epple
Epple Druckfarben AG

Dezember 2008

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis.....	1
2	Abbildungsverzeichnis.....	2
3	Tabellenverzeichnis.....	4
4	Zusammenfassung.....	5
5	Einleitung.....	6
6	Konstruktion und Bau einer Belichtungseinheit zur Erstellung definiert bestrahlter Druckproben.....	7
7	Anfertigung und Untersuchung von unterschiedlich bestrahlten Probedrucken ..	8
7.1	Absorptionsmessungen mittels Infrarotspektroskopie	11
7.2	Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC).....	16
7.3	Messungen mit einem von der Fogra entwickelten, einfach zu bedienenden Kontrollgerät zur Härtungsbestimmung	21
7.3.1	Härtungskontrolle mit Fogra/USHIO-Härtungsprüfgerät.....	21
7.3.2	Resultate mit Fogra/USHIO-Härtungsprüfgerät und Vergleich.....	21
7.4	Bewertung von flüssigchromatographischen und infrarot-spektroskopischen Analysen zur Aufstellung einer Empfindlichkeitsskala für UV-Druckfarben	24
8	Bestimmung der Lichtempfindlichkeit mit der Photokalorimetrie (DSC).....	27
8.1	Unterschiede in der Lichtempfindlichkeit kommerziell verfügbarer Druckfarben.....	31
8.2	Vorschlag einer Klassifizierung der Druckfarben anhand der kalorimetrisch ermittelten spezifischen Reaktionsenthalpien	34
9	Vergleich der Resultate der kalorimetrisch ermittelten spezifischen Reaktionsenthalpien mit den aus den infrarotspektroskopischen und flüssigchromatographischen Untersuchungen ermittelten Reaktivitäten	38
10	Literaturverzeichnis.....	40

2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prüfbau Probedruckgerät mit UV-Trockner (Sensitometer).....	8
Abbildung 2: Schwärzungskurve eines Schwarzweiß-Negativfilms [33].....	9
Abbildung 3: Infrarotspektrum einer angedruckten Praxisfarbe, vergrößert gezeigt ist die Bande der C=C Doppelbindung.....	13
Abbildung 4: Verlauf der C=O Bindung (links) sowie die Abnahme der Intensität der C=C Doppelbindung bei 810 cm^{-1} (rechts) in Abhängigkeit von der auf das Druckprodukt einwirkenden Strahlungsmenge (Praxisfarbe: Cyan).....	13
Abbildung 5: Schwankungsbreite der mit der Infrarotspektroskopie gemessenen Abnahme der Intensität der C=C Doppelbindung (Praxisfarbe: Magenta).....	14
Abbildung 6: Vergleich des Infrarotspektrums einer ungehärteten Druckfarbenschicht (blau) mit den Spektren unterschiedlich gehärteter Schichten.....	15
Abbildung 7: Veränderung der Absorption der C=C Doppelbindungen bei 810 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Lagerung nach dem Druckvorgang (Musterfarbe: Magenta (schnellhärtend)).....	16
Abbildung 8: Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC).....	17
Abbildung 9: Hochleistungs-Flüssigchromatogramm einer typischen UV-Druckfarbe sowie beispielhafte UV-Spektren für Monomere und Photoinitiatoren.....	18
Abbildung 10: Hochleistungs-Flüssigchromatogramm von unterschiedlich belichteten Druckproben mit UV-Druckfarben.....	19
Abbildung 11: Schwankungsbreite der mit der Hochleistungs-Flüssigchromatographie gemessenen Abnahme der Peakflächen (Praxisfarbe: Magenta).....	19
Abbildung 12: Gemittelte HPLC-Messwerte und Fehlerbetrachtung errechnet aus verschiedenen Monomer- und Photoinitiatorpeaks.....	20
Abbildung 13: Prinzip des Fogra/USHIO-Härtungskontrollgerätes.....	21
Abbildung 14: Test der unterschiedlichen Lichtempfindlichkeit von Druckfarben innerhalb des Farbsatzes von einem Anbieter mit einem Fogra/USHIO-Härtungsprüfgerät.....	22
Abbildung 15: Reaktion unterschiedlicher Magenta Druckfarben beim Test mit dem Fogra/USHIO-Härtungsprüfgerät in Abhängigkeit der zugeführten UV-Dosis... ..	22
Abbildung 16: Messung der optischen Dichte der Andruckstreifen der Messungen mit dem Fogra/USHIO-Härtungsprüfgerät.....	23
Abbildung 17: Chromatographische und infrarotspektroskopische Detektion des Härtungsverlaufes von Magenta-Druckfarben; <i>links</i> : chromatographische Auswertung des Härtungsverlaufes, <i>rechts</i> : infrarotspektroskopische Auswertung des Härtungsverlaufes.....	23

Abbildung 18: Resultate der flüssigchromatographischen Messungen zum Aushärteverhalten bei sechs Farbsätzen bezogen auf den Restmonomergehalt.	24
Abbildung 19: Resultate der infrarotspektroskopischen Messungen zum Aushärteverhalten bei sechs Farbsätzen.	25
Abbildung 20: Messaufbau Photo-DSC [43].	27
Abbildung 21: Gerätekonfiguration der für die Messungen benutzten DSC Anlage. <i>links</i> : DSC Gerät Typ 823 e der Firma Mettler; <i>rechts</i> : Probenraum und Lichtleiter-halterung für Photo-DSC.	28
Abbildung 22: Blick in den Probenraum des DSC-Gerätes.	28
Abbildung 23: Typische Messkurve einer DSC-Messung.	29
Abbildung 24: Photokalorimetrische Ergebnisse von sechs UV-Druckfarbensätzen.	31
Abbildung 25: Spezifische Reaktionsenthalpien von sechs Farbserien zur Bewertung der Unterschiede innerhalb der jeweiligen Farbserien.	32
Abbildung 26: Spezifische Reaktionsenthalpien von sechs Farbserien zur Bewertung der Unterschiede innerhalb eines Farbtones zwischen verschiedenen Anbietern.	33
Abbildung 27: Abweichungen der DSC-Messungen bei Nachbelichtungen voll ausgehärteter, gleicher Druckproben.	35
Abbildung 28: Schwankungen der Reaktionsenthalpien bei identisch hergestellten, unbelichteten Druckfarbenproben.	36
Abbildung 29: Abweichung der DSC- Messungen vom Mittelwert identischer Druckfarbenproben.	37
Abbildung 30: Unterschiede in der Bewertung der Lichtempfindlichkeit von Druckfarben in Abhängigkeit vom Analysenverfahren (* berechnete Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten).	39

3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: In der Literatur beschriebene Wellenzahlen zur Untersuchung des Aushärtungsgrades mit Infrarotspektroskopie.	11
Tabelle 2: In der Literatur beschriebene Probenpräparationen.....	12
Tabelle 3: Vorschlag zur Klassifizierung der Lichtempfindlichkeit anhand ihrer spezifischen Reaktionsenthalpie.	34

4 Zusammenfassung

Die auf dem Markt befindlichen UV-Druckfarben zeigen deutliche Unterschiede in der Lichtempfindlichkeit. Eine Normierung dieser Lichtempfindlichkeit kann zur verbesserten Steuerung des Härtungsvorganges und damit zu deutlichen Energieeinsparungen führen. In der vorliegenden Untersuchung war deshalb geplant, eine Maßzahl für diese Lichtempfindlichkeit analog zur photographischen Empfindlichkeit von Filmmaterialien für die Photographie zu definieren. Im Verlauf der Untersuchungen zeigten sich eine Reihe von unerwarteten Effekten, die das Definieren dieser Maßzahl massiv erschwerten:

1. Die als Untersuchungsverfahren zur Härtungskontrolle vorgesehene ATR-Infrarotspektroskopie (IR) ergab keine Korrelation zu anderen analytischen Verfahren zur Härtungskontrolle.
2. Das als Alternative zur Infrarotspektroskopie vorgesehene Untersuchungsverfahren, die Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) hatte eine im Vergleich deutlich schlechtere Reproduzierbarkeit und zeigte die Differenzen in der Reaktionsgeschwindigkeit, welche die Maßzahl für die der Lichtempfindlichkeit zugrundeliegende Größe ist, mit geringerer Differenzierung an als die anderen Untersuchungsverfahren.
3. Nachdem die beiden ursprünglich geplanten Verfahren zur Festlegung einer Maßzahl für die Lichtempfindlichkeit (IR und HPLC) sich als ungeeignet herauskristallisiert hatten, wurde die Untersuchung mit der Differential Scanning Calorimetrie (DSC) um eine neue Untersuchungsmethode erweitert. Die DSC erscheint prinzipiell geeignet zu sein, das zur Verfügung stehende Messgerät hatte allerdings für eine Standardisierung mit einer Einbeziehung von verschiedenen, räumlich getrennten Labors zu viele unkalkulierbare Einflussgrößen.
4. Gedruckte Farbschichten verändern sich überraschend stark in Abhängigkeit von der Lagerungszeit. Eine Recherche ergab, dass ähnliche Beobachtungen auch bei der Untersuchung von UV-Lacken in einem anderen Institut gemacht worden sind.

Bei der Photographie kann man durch das Festlegen einer definierten Schwärzung der entwickelten photographischen Schicht auf eine weitgehend stabile Verfahrensgröße für die Detektion unterschiedlicher Belichtungsstufen in einem Sensitometer zurückgreifen. Diese Verfahrensgröße konnte für die UV-Härtung von Druckfarben überraschenderweise weder durch die Anwendung der ATR-Infrarotspektroskopie noch mittels der Hochleistungs-Flüssigchromatographie in vergleichbarer Prozesssicherheit gefunden werden. Die als Alternativmethode untersuchte Differential Scanning Calorimetrie (DSC) könnte dazu geeignet sein. Bevor dieses Verfahren bzw. deren Messwerte für die Praxis empfohlen werden können, sind noch eine Reihe von Optimierungen bzw. zusätzlichen Untersuchungen notwendig, die weit über den geplanten Projektumfang hinausgehen:

1. Es ist zu klären, welche Vorgänge bei der Probenlagerung auftreten, um exakte Vorgaben für eine Standardisierung machen zu können.
2. Die Probenvorbereitung für die DSC ist in Abhängigkeit von den Lagerungseffekten zu optimieren.
3. Der Einfluss der unterschiedlichen Anzahl reaktiver Gruppen in den Monomeren bzw. Präpolymeren der Druckfarben auf die kalorischen Messwerte ist zu untersuchen.
4. Die Konstruktion des Kalorimeters ist zu optimieren. Voruntersuchungen zeigen, dass wahrscheinlich ein auf dem Markt befindliches Grundgerät (Fa. Netzsch) durch geringe Modifikationen angepasst werden kann.

5 Einleitung

Die UV-Härtung von Druckfarben und -lacken benötigt große Energiemengen. Eine 4-Farben Bogenoffsetmaschine mit Lackwerk und einer mittleren Druckbreite von ca. 1 m verbraucht beispielsweise 48 kW [1]. Enthalten die Maschinen zehn oder mehr Druckwerke oder haben sie eine größere Druckbreite, so erhöht sich dieser Energiebedarf entsprechend. Ziel des vorliegenden Projektes ist es, diesen Energieverbrauch durch eine Anpassung der Strahlerleistung auf die verwendeten Druckfarben zu verringern. Auf diesem Weg ist es möglich, die in der Praxis häufig zu beobachtenden Überbelichtungen zu vermeiden und somit mit weniger Energie zum gleichen (oder sogar besseren) Trocknungsergebnis zu kommen.

Prinzipielle Grundlagen können der photographischen Sensitometrie entnommen werden. Auch in der Photographie war es bei einem bestimmten Entwicklungsstadium unerlässlich, über eine exakte Maßzahl Aussagen zur Lichtempfindlichkeit der jeweiligen photographischen Emulsion machen zu können. Nur durch die Einführung dieser sog. DIN oder ASA Maßzahl (vgl. DIN 4512) war es möglich, die Steuerung der Blende beliebiger Photoapparate zu kalibrieren. Diese Kalibrierung hilft dem Bediener mit einfachen Mitteln, Unter- oder Überbelichtung zu vermeiden. Auch die Entwicklung farbphotographischer Filme wäre ohne die sensitometrische Abstimmung der einzelnen Schichten untereinander völlig unmöglich gewesen.

Überträgt man die Erfahrungen aus der Photographie auf die UV-Härtung in der Drucktechnik, so ist es auch hier notwendig, in einem ersten Schritt die Empfindlichkeit der Druckfarben zu normieren, um in einem Folgeschritt eine definierte Steuerung der auf das Druckprodukt auftreffenden Strahlung zu machen. Durch diese Steuerung ist es möglich, die Druckfarbe nur mit der zu ihrer Trocknung wirklich notwendigen UV-Lichtmenge zu bestrahlen und somit sowohl Energie zu sparen als auch unerwünschte Schädigungen des Papierstriches durch die hohe Intensität des UV-Lichts zu vermeiden. Die Photographie hat allerdings gegenüber der Strahlungshärtung einen entscheidenden Vorteil. Als Maß für die auf die Schicht einwirkende Lichtmenge kann man die nach einem definierten Entwicklungs- und Fixierschritt entstandene Schwärzung bzw. bei Farbemulsionen die entstandene Farbdichte der Schicht verwenden. Diese eindeutige Kenngröße gibt es bei der Charakterisierung des Härtingsgrades von UV-vernetzenden Druckfarben bzw. -lacken nicht. Für die Kontrolle dieser Schichten sind bisher nahezu alle bekannten chemisch/physikalischen Analysenmethoden getestet worden:

- Infrarotspektroskopie mit verschiedenen Probenpräparationstechniken(FTIR) [2, 3, 4, 5, 6]
- NIR-Spektroskopie [7, 8]
- Raman-Spektroskopie [9, 10]
- Rasterkraftmikroskopie [11, 12]
- Ionen-Mobilitätsspektrometrie [13]
- Dielektrizitätsspektroskopie [14, 15, 16, 17]
- Messungen mit kalorimetrischen Verfahren [18, 19]
- Messungen zur Ultraschallausbreitung [20]
- Pulsradiolyse [21]
- Messungen zur Erfassung rheologischer [22, 23] bzw. mechanischer [24, 25, 26, 27] Veränderungen in Abhängigkeit von der einwirkenden UV-Strahlung

- Messungen der Penetration radioaktiv markierter Flüssigkeiten [28, 29]
- die Hochleistungsflüssig-Chromatographie (HPLC) [5, 30]
- die Gelpermeationschromatographie (GPC) [31]
- die Headspace-Gaschromatographie [32]

Die am häufigsten benutzten Verfahren sind die ATR-Infrarotspektroskopie zur Bestimmung des Umsetzungsgrades der C=C Doppelbindungen und die Hochleistungs-Flüssigchromatographie als Methode zur Charakterisierung des Restmonomergehaltes. Das ursprüngliche Konzept für die Klassifizierung der Empfindlichkeit der UV-Druckfarben und -lacke beruhte somit auf der Anwendung dieser beiden Methoden zur Klassifizierung der Empfindlichkeit nach einem vorangegangenen exakt definierten Belichtungsschritt. Im Verlauf der Untersuchungen zeigte sich jedoch, dass dieses ursprüngliche Konzept nicht zu einer universell anwendbaren Methodik führt. Die Überarbeitung der geplanten Vorgehensweise führte zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie nach einer definierten Belichtung als Maßeinheit zur Empfindlichkeitscharakterisierung.

6 Konstruktion und Bau einer Belichtungseinheit zur Erstellung definiert bestrahlter Druckproben

Eine Charakterisierung und Klassifizierung des Härungsverhaltens von UV-Druckfarben muss sich auf Schichtdicken beziehen, wie sie im Regelfall in der Praxis benutzt werden. Für die Anfertigung von Probedruckern wird in den Druckfarbenfabriken üblicherweise ein Probedruckgerät der Fa. Prüfbau verwendet. Es bietet sich daher an, die Druckproben zur Empfindlichkeitsklassifizierung ebenfalls mit diesem Probedruckgerät zu erstellen (siehe Anhang 1). Für die UV-Härtung der Drucke gibt es zwar ein Zusatzgerät der Fa. Prüfbau, doch ist die Bestrahlungsdosis dieses Trockners deutlich geringer als in Praxismaschinen. Dies erfordert sehr lange Verweilzeiten im Trockner und führt dadurch zu einer im Vergleich zu Praxismaschinen völlig veränderten Härtung. Aus diesem Grund war es im ersten Schritt der Untersuchung notwendig, einen an die Probedruckgeräte der Fa. Prüfbau angepassten UV-Trockner (Sensitometer) zu bauen. Dieses Trocknungsaggregat musste folgende Anforderungen erfüllen:

1. Trocknung der Probedrucke mit hoher Geschwindigkeit unmittelbar nach dem Druckvorgang.
2. hohe Reproduzierbarkeit bei den Einstellungen der Transportgeschwindigkeiten zur Erzeugung von Probedruckern mit definiert eingestellten Belichtungsstufen.
3. Einbau von Sensoren zur Erfassung des Spektrums des eingestrahlt Lichts, zur Messung der Transportgeschwindigkeit des Probedruckstreifens und der Oberflächentemperatur des Probedruckes nach dem Härtungsschritt.



Abbildung 1: Prüfbau Probedruckgerät mit UV-Trockner (Sensitometer).

Das von der Fa. USHIO nach unseren Vorgaben gebaute Gerät erfüllte prinzipiell die Anforderungen, führte jedoch im Dauerbetrieb zu einer Reihe von Problemen. Die zu lösenden Schwierigkeiten waren:

1. Das Transportsystem führte in Folge der Wärmebelastungen der Bauteile zu klemmenden Probedruckstreifen. Es musste zur Lösung der Probleme komplett umkonstruiert werden.
2. Die Reproduzierbarkeit der Motorsteuerung war im benutzten Geschwindigkeitsbereich nicht ausreichend. Die Lösung brachte der Einbau eines neuen Motors mit angeschlossenen Getriebe.
3. Die Shuttersteuerung der Lampe im Trockner musste an die jeweilige Transportgeschwindigkeit angepasst werden.

Alle aufgetretenen Schwierigkeiten konnten gelöst werden, jedoch führten die Nachbesserungen zu unerwarteten Zeitverzögerungen beim Projektablauf. Diese Verzögerungen sind die Ursache für den verspäteten Abschluss der Untersuchungen.

7 Anfertigung und Untersuchung von unterschiedlich bestrahlten Probedrucken

Die ursprüngliche, dem Projekt zugrundeliegende Idee war es, in Analogie zur fotografischen Sensitometrie definierte Probedrucke mit den zu klassifizierenden Druckfarben herzustellen und von diesen Probedrucken mittels Infrarotspektroskopie und Flüssigchromatographie den Härtegrad zu bestimmen.

In der Fotografie erzeugt man zur Empfindlichkeitsklassifizierung sensitometrische Graukeile. Beleuchtungsstärke, Entwickler, Entwicklungsart und die zulässigen Grenzen für die Belichtungszeit sind in der DIN 4512 exakt definiert. Trägt man die gemessenen Dichtewerte der einzelnen Graustufen in Abhängigkeit von den auf die entsprechenden Feldern einwirkenden Lichtmengen grafisch auf, erhält man eine sog. Schwärzungskurve.

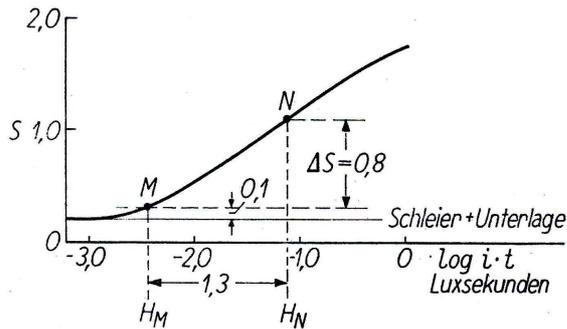


Abbildung 2: Schwärzungskurve eines Schwarzweiß-Negativfilms [33]

In der Schwärzungskurve sind dann verschiedene Punkte definiert. Für die Festlegung der Empfindlichkeit maßgebend ist der Punkt M (Dichte = 0,8 über Schleier). Aus dem Abszissenwert H_M des Punktes M berechnet man die Maßzahl für die Empfindlichkeit nach folgender Formel:

$$\text{Empfindlichkeitszahl} = 10 \cdot \log \left(\frac{1,0}{H_M} \right)$$

Im obigen Beispiel beträgt der $\log H_M = -2,45$ und die Empfindlichkeit des Films damit laut DIN 4512 aufgerundet 25 DIN [33].

Im Fall der UV-Härtung war geplant, analog vorzugehen. An Stelle der Schwärzung des Films sollte der Härtegrad der Farbe bzw. des Lackes aufgetragen werden. Die Veränderung des Härtegrades in Relation zur eingestrahelten Lichtmenge könnte dann als Maßeinheit für die Empfindlichkeit der entsprechenden Druckfarbe dienen. Um zu der hohen Reproduzierbarkeit kommen zu können, die ein solches Verfahren zur Empfindlichkeitsklassifizierung erfordert, sind eine Reihe von Voraussetzungen zu erfüllen:

1. Die Schichtdicke der zu prüfenden Farbproben muss vergleichbar und mit hoher Reproduzierbarkeit erzeugbar sein.
2. Die Lichtquelle ist zu definieren.
3. Die Lichtmenge muss mit hoher Reproduzierbarkeit auf die zu prüfenden Proben übertragen und überwacht werden können.
4. Es muss ein Verfahren definiert werden, welches die Veränderungen des Härtegrades der Druckfarben sicher anzeigt und das an Stelle der fotografischen Schwärzung benutzt werden kann.

Zur Erzeugung von Druckproben mit bekannten Schichtdicken existiert mit dem Probedruckgerät System Prüfbau ein in der Branche weit verbreitetes Gerät. Zur Standardisierung kann dieses Gerät benutzt werden, es ist lediglich notwendig, die benutzten Geräteeinstellungen (Farbdichte, Verreibzeit, Pressung etc.) für das Verfahren zu optimieren und exakt zu beschreiben. Mit dem im Verlauf des Projektes von der Fa. USHIO gebauten UV-Trockner ist es möglich, die mit dem Prüfbau-Probedruckgerät erzeugten Druckproben inline zu trocknen. Mit einer elektrischen Anschlussleistung von ca. 120 W/cm ist der Trockner das Gerät mit der höchsten Leistung auf dem Markt.

Als Lichtquelle zur Belichtung der Druckproben wurde eine Quecksilber-Mitteldrucklampe verwendet. Auf diese Art und Weise fand das gleiche Spektrum wie bei den in den Praxismaschinen benutzten Strahlern Anwendung.

In dem UV-Trockner ist ein Messgerät der Fa. Ocean Optics zur Kontrolle der UV-Strahlung integriert. Die mit diesem Gerät erhaltenen Spektren erlauben eine Überwachung und Kalibrierung des Gerätes.

Für die Messung des Härtingsgrades der Druckfarben waren ursprünglich zwei Analyseverfahren vorgesehen. Mit der Infrarotspektroskopie und der Flüssigchromatographie sollten unabhängig voneinander zwei Kenngrößen ermittelt werden, die Veränderungen der Durchhärtung der Druckfarben anzeigen und die analog zu den unterschiedlichen Schwärzungsstufen in der Photographie (s. Abbildung 2) für die Empfindlichkeitsklassifizierung verwendet werden können.

7.1 Absorptionsmessungen mittels Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie wird sehr häufig in der Praxis benutzt, um den Härtegrad von UV-härtenden Druckfarben bzw. -lacken zu charakterisieren. Die dazu benutzten Messanordnungen bzw. die für die Bewertung benutzten Wellenzahlen unterscheiden sich jedoch beträchtlich.

Eine Detektion von Vernetzungsreaktionen mittels infrarotspektroskopischen Analysen wird in der Fachliteratur oft zitiert. Allerdings werden in diesen Veröffentlichungen sehr häufig unterschiedliche Versuchsbedingungen gewählt. Das betrifft die Wellenzahlen, bei denen die Analyse erfolgt, sowie die Art und Weise der Probenpräparation. Folgende Wellenzahlen sind für die infrarotspektroskopischen Untersuchungen zur Härtekontrolle von unterschiedlichen UV-härtbaren Mono- bzw. Polymeren bislang empfohlen worden:

Wellenzahl (cm ⁻¹)	verwendetes Monomer	Schwingung	Literaturstelle
750	Epoxid		3
790	Epoxid		3
810	Acrylate in einer Tiefdruckfarbe		34
810	Polyesteracrylat	Alken CH-Streckschwingung im Acrylharz	35
810	Acrylate	CH=CH ₂ Doppelbindung	4
815	Epoxide		36
815	Acrylate (nicht spezifiziert)		37
984	Polyesteracrylat	Vinylgruppe [CH ₂ =CH-]	35
1100	Ethergruppe bildet sich bei der Reaktion von Epoxiden		3
1190			4
1408	Polyesteracrylat	[CH ₂ =CH]	35
1410	Acrylate		36
1410			4
1410	Polyurethanacrylat	CH ₂ =CH	38
1628	Vinylether		39
1630	Acrylate		3
1630	Polyester/Styrol		36
1630			4
1635	Polyesteracrylat	Acrylgruppe [C=C]	34
1640	Acrylsäureester	C=C	6

Tabelle 1: In der Literatur beschriebene Wellenzahlen zur Untersuchung des Aushärtungsgrades mit Infrarotspektroskopie.

Besondere Beobachtungen:

1. Die Absorption der C=O Bindung verschiebt sich im Verlauf der Vernetzungsreaktion von 1720 cm^{-1} hin zu 1745 cm^{-1} , die aromatische C=C Bande bleibt unverändert. [6]
2. Benzophenon bildet sog. LAT (light absorbing transient)-Moleküle, die zwischen 300 und 400 nm absorbieren und somit die Tiefenhärtung negativ beeinflussen. [37]
3. Banden verschwinden während der Reaktion nicht vollständig. Durch Erwärmung konnte erreicht werden, dass das restliche Monomer abreagiert und damit die Banden vollständig verschwinden. [3]
4. Die Messung erfolgt bei vier Wellenzahlen (810 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} und 1630 cm^{-1}) und Berechnung einer relativen Doppelbindungskonzentration aus der Absorptionsverminderung. [4]

Auch für die Probenpräparation verwendeten die Autoren der einzelnen Fachartikel unterschiedliche Verfahren.

Art der Probenpräparation	Literaturstelle
Lack auf KBr Fenster	35
Sandwich zwischen zwei 12 μm dicken Polypropylenfilmen	40
Real Time Infrared Spectroscopy (Präparation nicht beschrieben)	36
10 μm Beschichtung auf einer elektropolierten Kupferplatte	6
60 μm dicke Lackschichten, die z.T. noch abgeschliffen wurden um die Tiefenhärtung zu beobachten	37
Echtzeit IR-Spektroskopie (RTIR)	3
Auftrag der Druckfarbe auf PE-Folie mit einem Andruckgerät und Aufnahme der Spektren mit einer ATR Einheit (Kontakt der Farbe mit dem Kristallkopf-Bestrahlung durch die PE-Folie)	34
Erhöhung des Doppelbindungsumsatzes durch Erwärmung	4
RTIR mit 20 μm Film zwischen zwei Polyethylenfilmen	41
RTIR mit 5 μm Filmschichtdicke in einer speziellen Zelle mit BaF_2 - Fenstern	38

Tabelle 2: In der Literatur beschriebene Probenpräparationen.

Die universellste Reaktion ergibt die Messung der Abnahme des Signals der C=C Doppelbindung bei 810 cm^{-1} bei Benutzung einer Diamant-ATR-Einheit (siehe Anhang 2). Leider hat die C=C Doppelbindung nur ein sehr geringes Dipolmoment, was zu verhältnismäßig kleinen Banden im Infrarotspektrum führt (Abbildung 3).

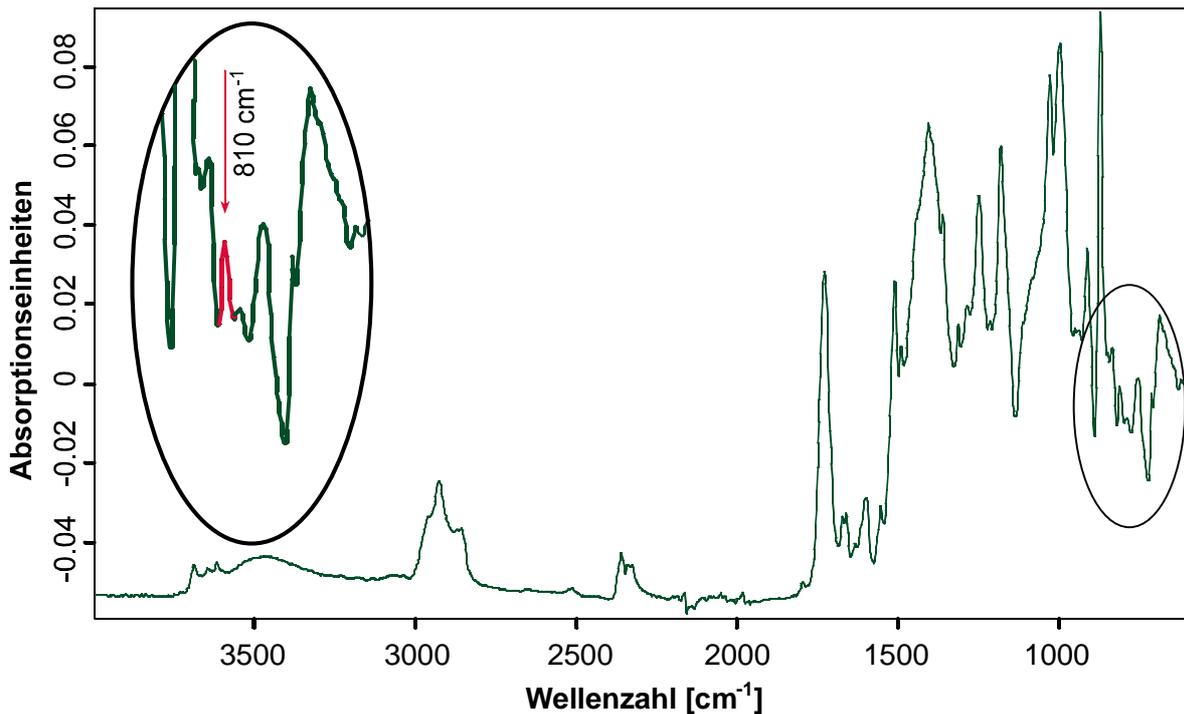


Abbildung 3: Infrarotspektrum einer angedruckten Praxisfarbe, vergrößert gezeigt ist die Bande der C=C Doppelbindung.

Die Messergebnisse bei unterschiedlichen Härtegraden führen somit nur zu geringen Veränderungen in der Peakhöhe (Abbildung 4, rechte Seite). Daraus würden entsprechend hohe Fehler bei der Auswertung und der darauf aufbauenden Berechnung der Reaktionskinetik folgen. Zur Minimierung dieser Fehler wird üblicherweise eine interne Kalibrierung mit einer Referenzbande empfohlen. Für die durchgeführten Untersuchungen wurde dazu die Bande der C=O Schwingung bei 1720 cm^{-1} (Abbildung 4, linke Seite) verwendet.

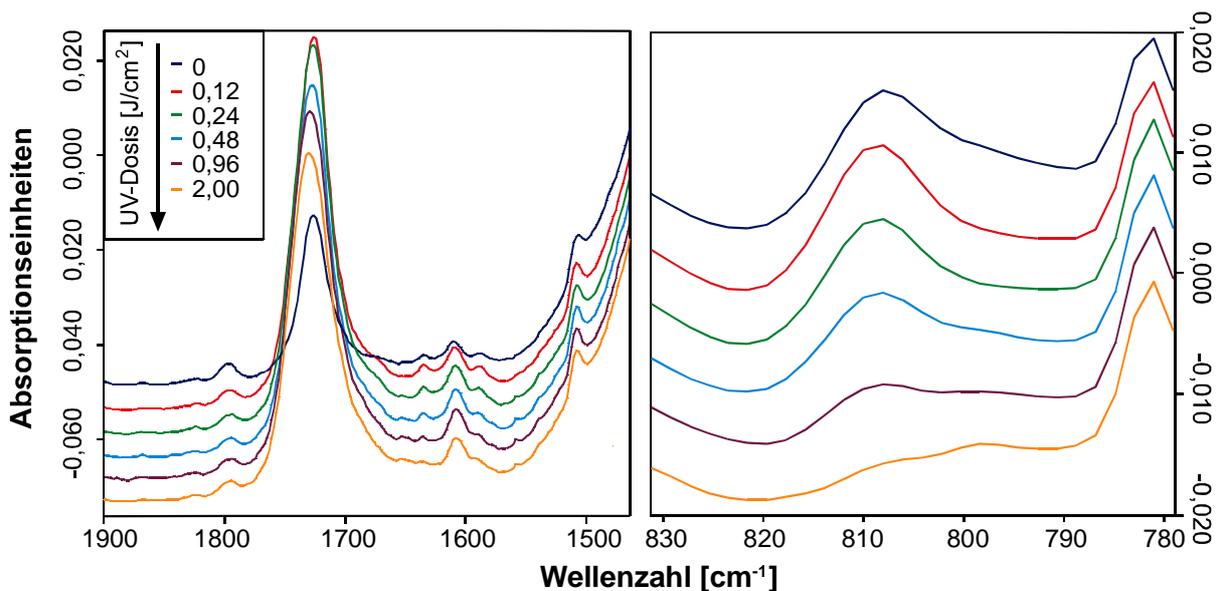


Abbildung 4: Verlauf der C=O Bindung (links) sowie die Abnahme der Intensität der C=C Doppelbindung bei 810 cm^{-1} (rechts) in Abhängigkeit von der auf das Druckprodukt einwirkenden Strahlungsmenge (Praxisfarbe: Cyan).

Um eine Messmethode als Referenz verwenden zu können, ist es notwendig, den methodisch bedingten Fehler bzw. die Standardabweichung des Messverfahrens zu kennen. Dazu wurden je ein gehärteter und ein ungehärteter Andruckstreifen in 80 Segmente {20 Zeilen (A-T) und 4 Spalten (1-4)} unterteilt. In jeder Zeile wurde ein Segment auf dem gehärteten und ungehärteten Andruckstreifen jeweils etwa in der Mitte eines Segments infrarotspektroskopisch untersucht und die Intensität der C=C Doppelbindungsbande bei 810 cm^{-1} berechnet. Damit lagen je 20 Messergebnisse pro Andruckstreifen vor. Die maximale Schwankungsbreite innerhalb dieser Messreihe lag unabhängig vom Härungsgrad bei $\pm 3\%$ und war damit überraschend gering. Die Standardabweichung betrug $1,7\%$.

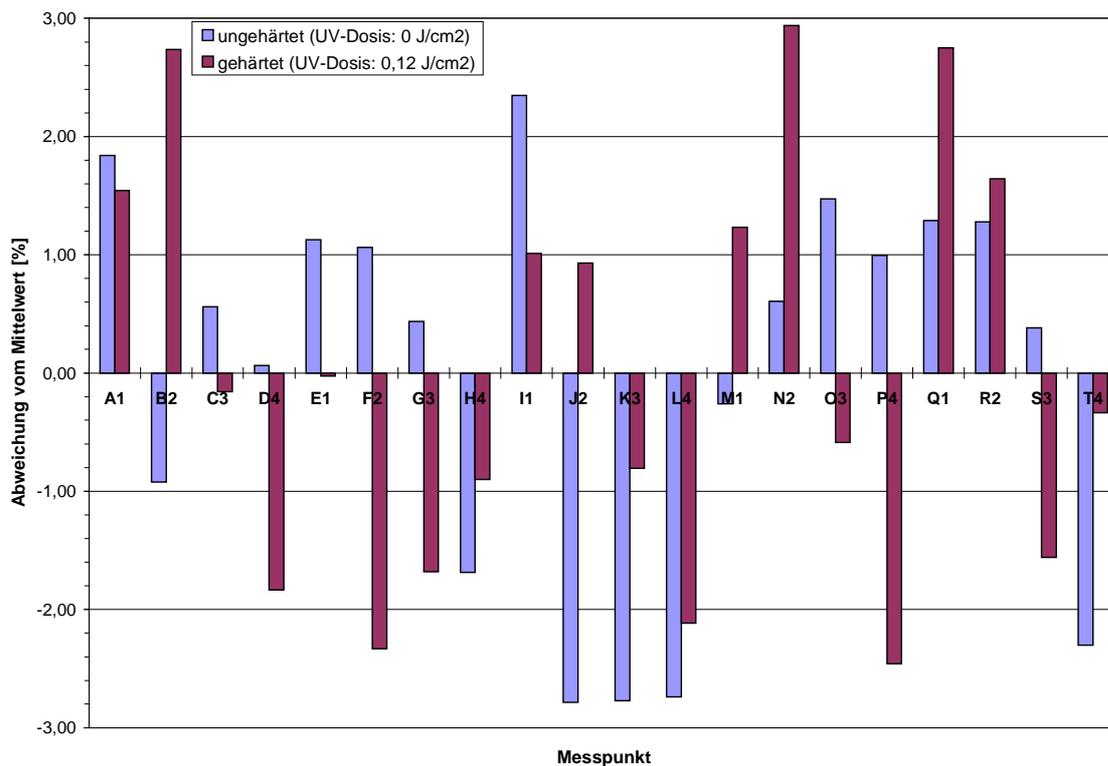


Abbildung 5: Schwankungsbreite der mit der Infrarotspektroskopie gemessenen Abnahme der Intensität der C=C Doppelbindung (Praxisfarbe: Magenta).

Eine quantitative Messung mittels infrarotspektroskopischer Analysen ist trotz dieser verhältnismäßig kleinen Abweichungen kritisch und dementsprechend intensiv untersucht worden, z.B. in [42]. Besonders problematisch ist bei dem vorliegenden Verfahren die unzureichende Kalibriermöglichkeit mit dem Infrarotspektrum der ungehärteten Druckfarbe, da sich dieses Spektrum von denen der gehärteten Druckfarben unterscheidet.

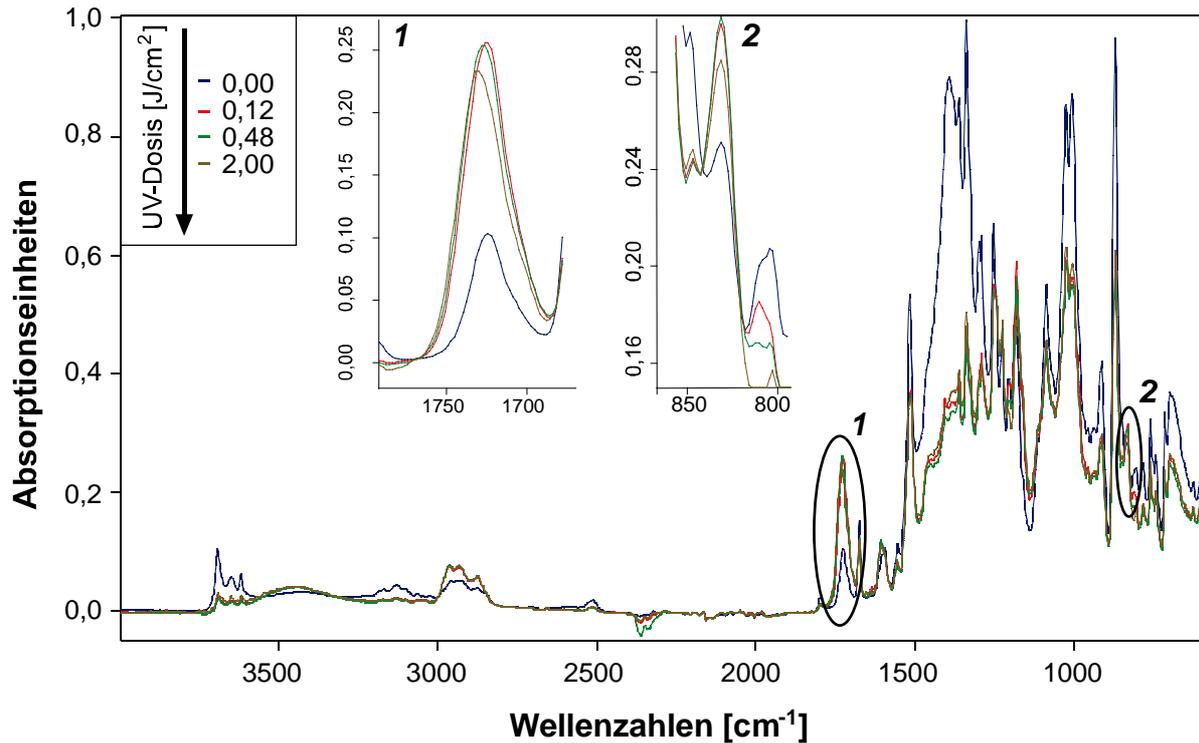


Abbildung 6: Vergleich des Infrarotspektrums einer ungehärteten Druckfarbschicht (blau) mit den Spektren unterschiedlich gehärteter Schichten.

Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten der ungehärteten Druckfarbschicht findet sich bei Betrachtung der Grundlagen der ATR (attenuated total reflection) Technik. Eine der Variablen, die bei einem Vergleich von ATR-Spektren unbedingt konstant gehalten werden sollten, ist der Anpressdruck der Probe. Dieser Druck ist selbstverständlich bei einer auf einer Papieroberfläche befindlichen noch weitgehend flüssigen Farbschicht ganz anders als bei einem bereits oberflächlich teilweise gehärteten Druckfarbenfilm. Das Eindringverhalten des Infrarotstrahls ist bei der ungehärteten Probe somit verändert, was sich im Infrarotspektrum als Verschiebung der Grundlinie zeigt.

Auch die Verweilzeit der bedruckten Proben verändert selbst bei einer Dunkellagerung das Resultat der Messungen, wie in Abbildung 7 gezeigt ist.

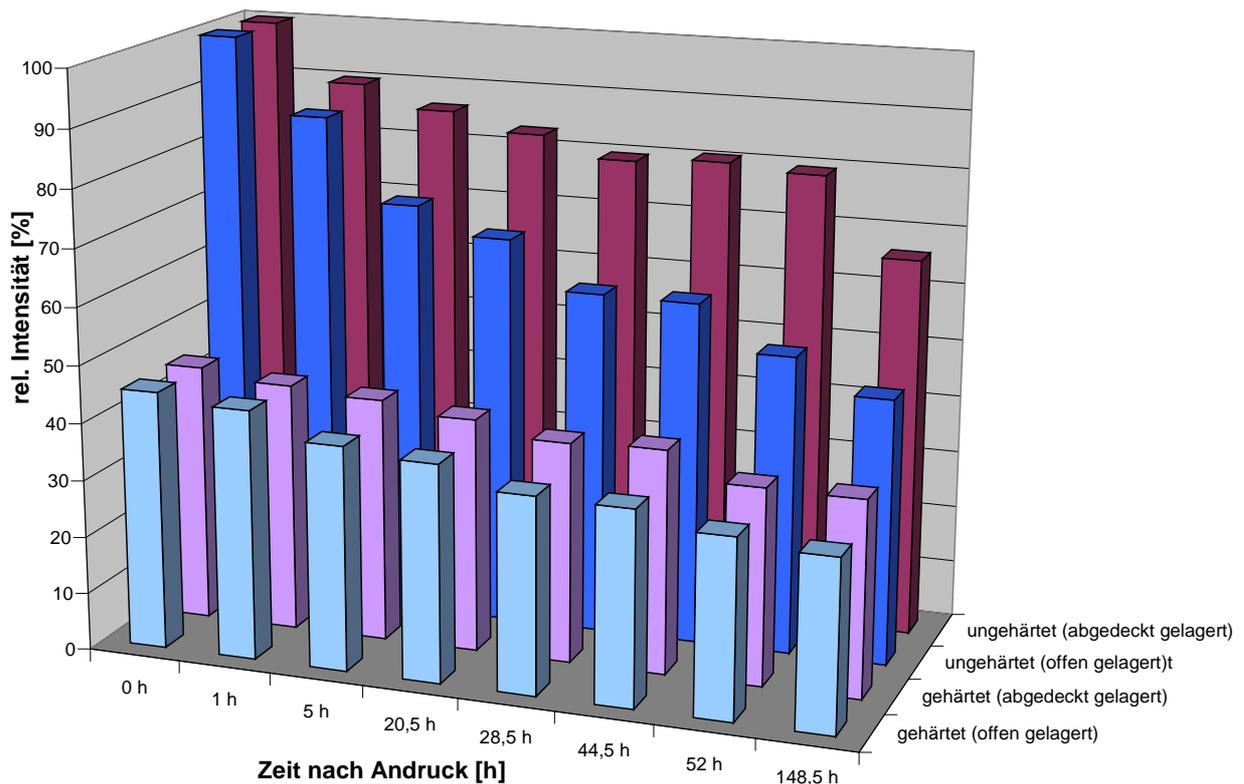


Abbildung 7: Veränderung der Absorption der C=C Doppelbindungen bei 810 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Lagerung nach dem Druckvorgang (Musterfarbe: Magenta (schnellhärtend)).

Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass bereits das Tageslicht, welches bei dem Andruck auf die Druckfarbe einfällt, einen Photoinitiator aktiviert. Es beginnt eine Aushärtung, die auch bei Dunkellagerung (Abdeckung) langsam weiter verläuft. Diese Theorie könnte erklären, warum die Aushärtung unter Tageslicht etwas schneller verläuft.

Werden die Proben unmittelbar nach dem Druck mit UV-Licht bestrahlt, so erfolgt nach dem Aushärtungsschritt eine kurze Nachhärtephase. Anschließend sind die Schichten weitgehend stabil.

7.2 Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC)

Der Begriff Chromatographie beschreibt eine Anzahl physikalisch-chemischer Untersuchungsverfahren, bei denen Stoffgemische untersucht werden, indem man sie in ihre einzelnen Bestandteile auftrennt. Als Entdecker der Chromatographie gilt der russische Botaniker Mikhail Tswett, dem es 1903 gelang, Pflanzenfarbstoffe mit verschiedenen Adsorbentien zu trennen. Aus dessen Ergebnissen lässt sich auch der Name **Chromatographie** (aus dem griechischen *chroma* für Farbe und *graphein* für schreiben, zeichnen) ableiten. Man kann mit der Chromatographie das Vorhandensein von chemischen Substanzen nachweisen und ihre Konzentration bestimmen. Für die Trennung benutzt man die unterschiedliche Verteilung der Stoffe in zwei nicht mischbaren Phasen. Die mobile Phase (Flüssigkeit oder Gas) bewegt

sich an der stationären Phase (Feststoff oder Flüssigkeit) vorbei und nimmt die Stoffe dabei unterschiedlich schnell mit.

Deutlich effektiver erfolgt die Trennung bei Verfahren, bei denen sich die stationäre Phase in einer Säule befindet und von der mobilen Phase durchströmt wird. Besteht die mobile Phase aus einer Flüssigkeit, so bezeichnet man das chromatographische Verfahren als Flüssigchromatographie (LC). Wird die Flüssigkeit unter hohem Druck durch die stationäre Phase bewegt, so bezeichnet man das Verfahren als Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) (Abbildung 8). Für den chromatographischen Trennvorgang sind zwei Faktoren wichtig:

1. Bindungsstärke der Stoffe an die stationäre Phase

Wird ein Stoff stärker gebunden, hält ihn das länger auf, er wandert langsamer. Wird er kaum gebunden, wandert er schneller.

2. Bindungsstärke der Stoffe in der mobilen Phase

Ist ein Stoff in der mobilen Phase schlecht löslich, dann "will ihn ja die mobile Phase gar nicht haben" und er wird sich leichter an die stationäre Phase binden. Dadurch wird der Stoff dann langsamer wandern. Ein in der mobilen Phase gut löslicher Stoff wird schneller wandern.

In den meisten Fällen ist die unterschiedliche Bindung der Stoffe an die stationäre Phase der wichtigere Faktor für die Auftrennung. Durch eine Variation von stationärer und mobiler Phase können die Analysebedingungen optimiert werden.

Nach der Auftrennung des Gemisches ist es noch notwendig, den Trenneffekt sichtbar zu machen. Dafür befindet sich in einem Chromatographen am Ende der Trennsäule ein Detektor, der kontinuierlich die Signalintensität misst. Die Messwerte stellt man als Kurve dar und erhält dadurch das Chromatogramm.

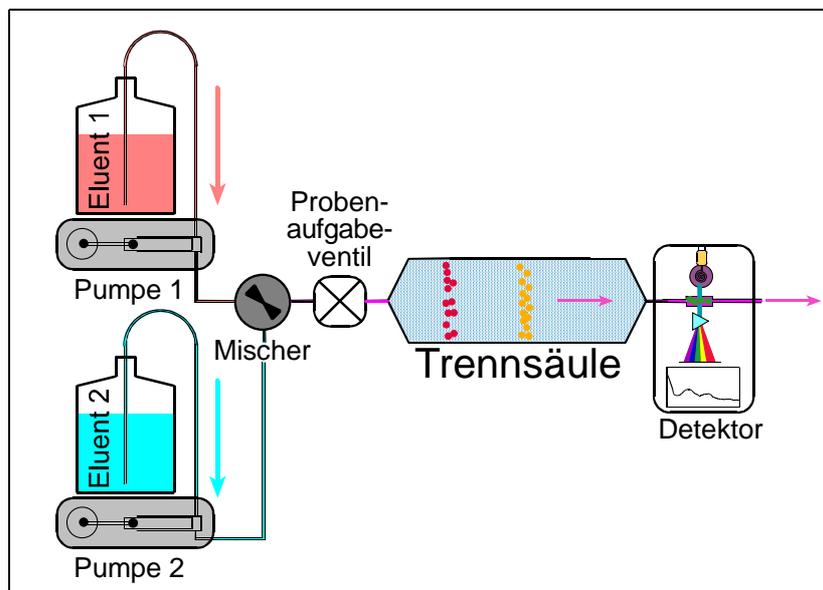


Abbildung 8: Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC).

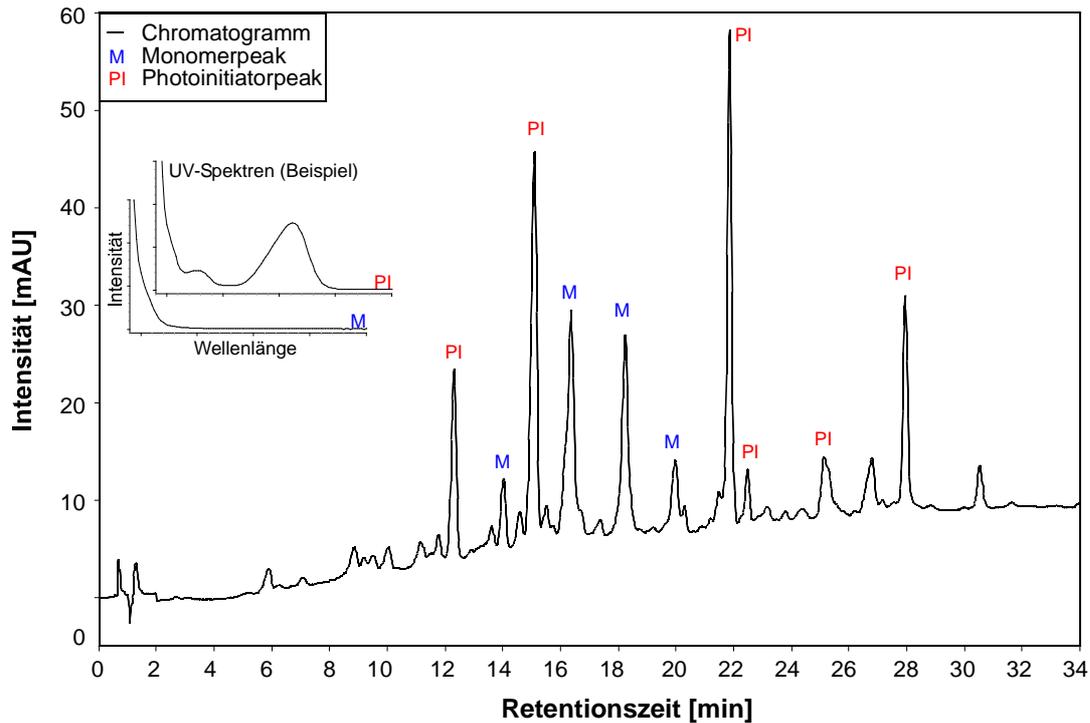


Abbildung 9: Hochleistungs-Flüssigchromatogramm einer typischen UV-Druckfarbe sowie beispielhafte UV-Spektren für Monomere und Photoinitiatoren.

Die einzelnen Erhebungen in den Chromatogrammen nennt man Peaks. Jeder Peak steht für eine chemisch unterschiedliche Substanz des Gemisches. Seine Größe steht im Zusammenhang zu der Menge der Substanz, die sich in der zu analysierenden Probe befindet (Abbildung 9).

Die Detektion der Substanzen, welche die chromatographische Trennsäule zeitlich nacheinander verlassen, ist mit verschiedenen Techniken möglich. Der am häufigsten verwendete Detektor ist ein UV/VIS-Spektrometer bzw. UV/VIS-Diodenarray. Andere Detektoren sind Brechungsindex-, Lichtstreu- oder elektrochemische Detektoren.

Wendet man die in Anhang 3 beschriebene Untersuchungsmethode auf UV-Druckfarbschichten an, die mit unterschiedlichen Lichtmengen bestrahlt worden sind, so verändert sich das Chromatogramm in Abhängigkeit von der Lichtmenge (Abbildung 10).

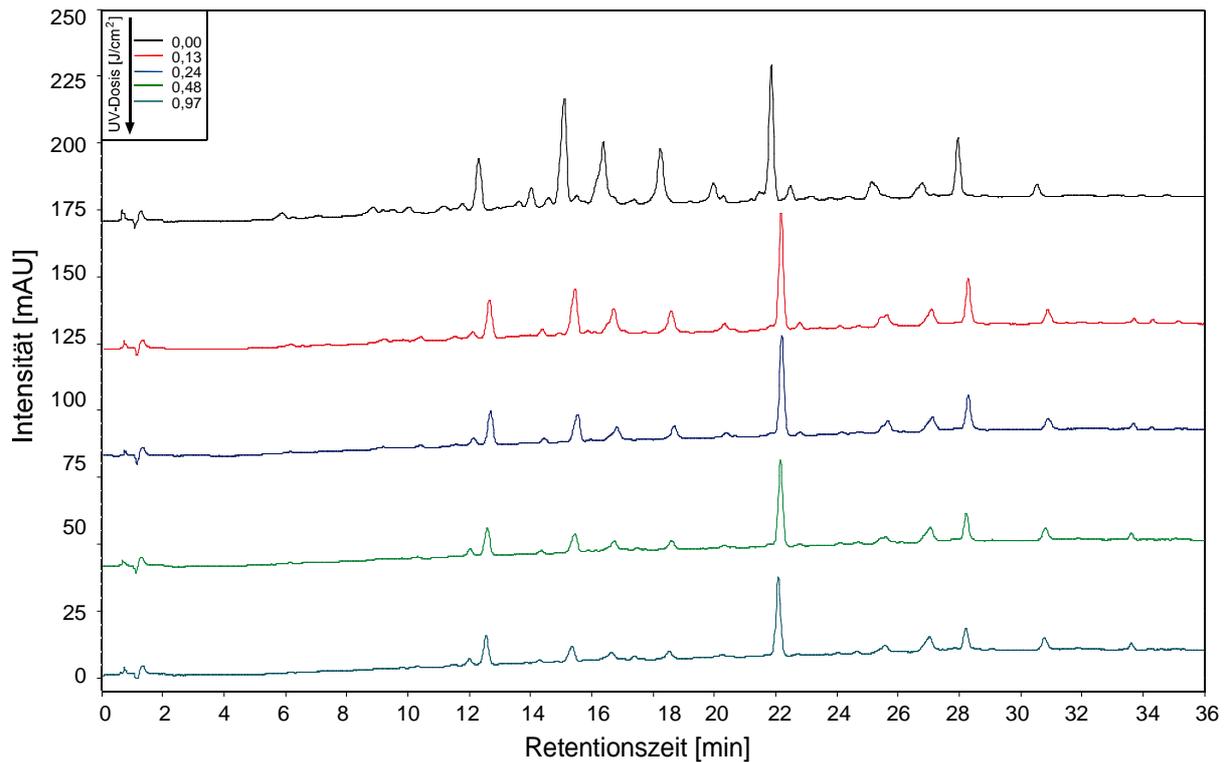


Abbildung 10: Hochleistungs-Flüssigchromatogramm von unterschiedlich belichteten Druckproben mit UV-Druckfarben.

Die Reproduzierbarkeit dieses Verfahrens wurde mit 10 identisch hergestellten Proben getestet.

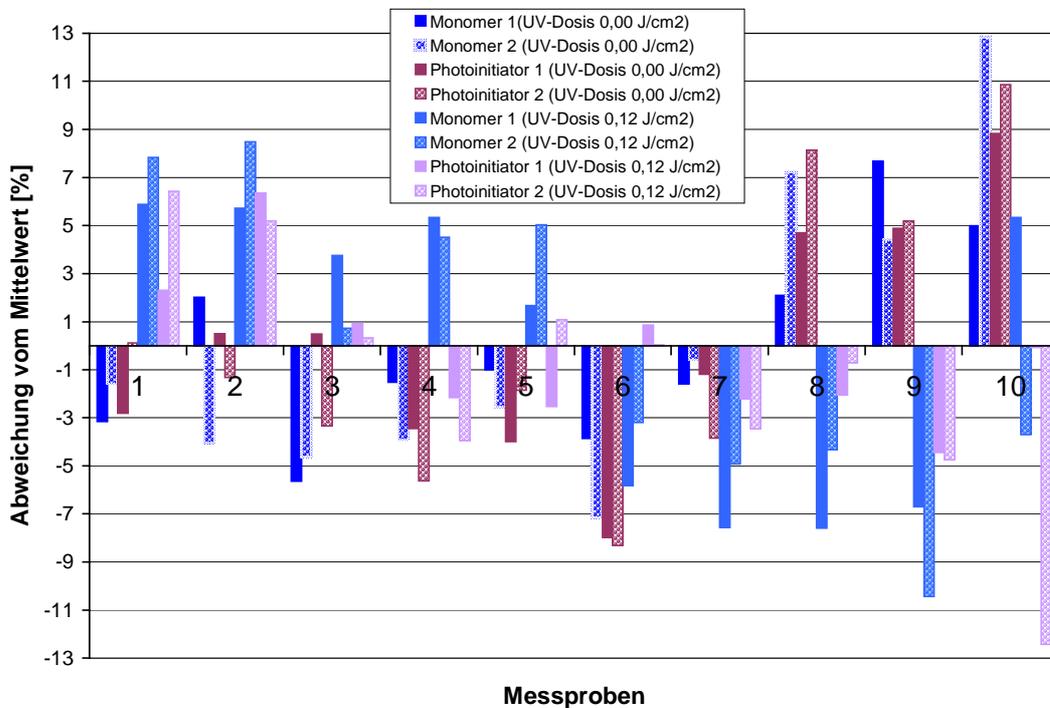


Abbildung 11: Schwankungsbreite der mit der Hochleistungs-Flüssigchromatographie gemessenen Abnahme der Peakflächen (Praxisfarbe: Magenta).

In Abbildung 11 sind die Abweichungen vom Mittelwert für die zehn gemessenen Proben aufgetragen. Für jede Probe wurden die Flächen mehrerer Peaks (zwei Monomerpeaks, zwei Photoiniatorpeaks) ausgewertet und die einzelnen Abweichungen dargestellt. Die Fehlerbetrachtung der HPLC- Messungen zeigt eine maximale Abweichung sowohl für Monomere als auch für Photoiniatoren von 13 %. In Abbildung 12 sind die gemittelten Messwerte mit den Fehlern zusammengestellt. Hierzu wurden jeweils die ungehärteten Flächen auf 100 % gesetzt. Die Standardabweichung aller Messungen wurde zu 5 % berechnet. Damit liegt der Fehler deutlich höher als bei den IR- Messungen.

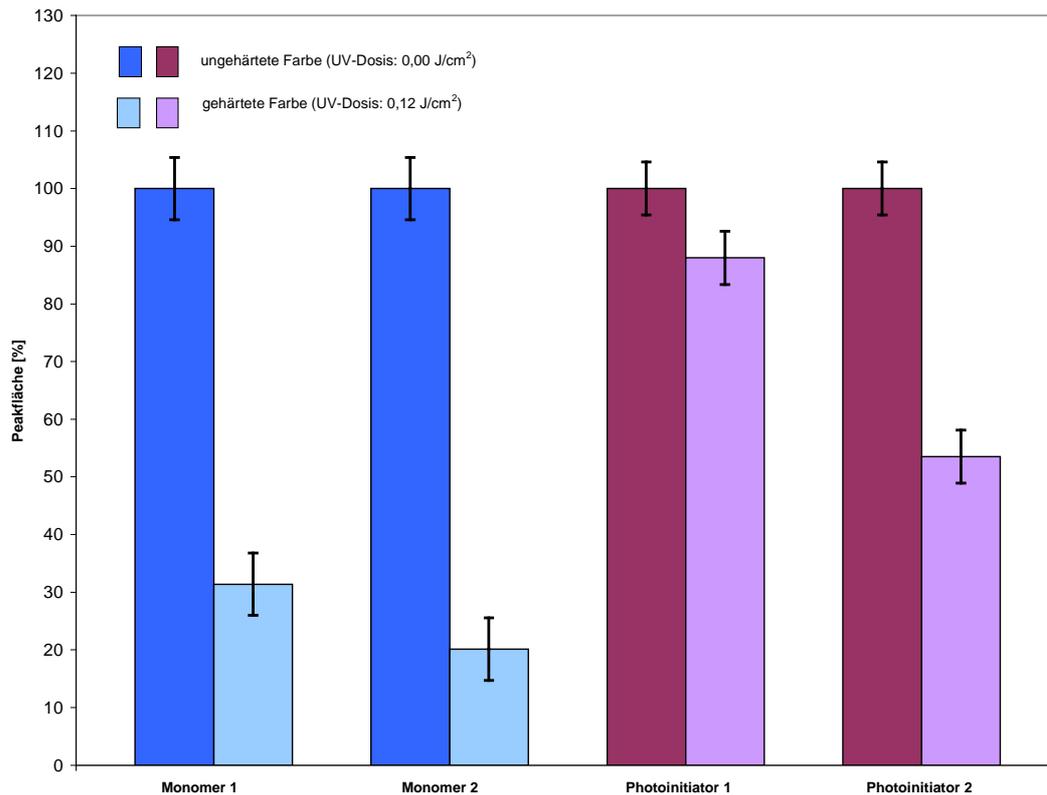


Abbildung 12: Gemittelte HPLC-Messwerte und Fehlerbetrachtung errechnet aus verschiedenen Monomer- und Photoiniatorpeaks.

Fazit:

Die zu berücksichtigende Standardabweichung der flüssigchromatographischen Messungen ist mit 5 % deutlich größer als bei der Infrarotspektroskopie, die lediglich 1,7 % betrug.

7.3 Messungen mit einem von der Fogra entwickelten, einfach zu bedienenden Kontrollgerät zur Härtingsbestimmung

7.3.1 Härtingskontrolle mit Fogra/USHIO-Härtungsprüfgerät

Die Härtingskontrolle mit dem Fogra/USHIO-Härtungsprüfgerät ist als Schnelltest für eine Prüfung direkt an der Druckmaschine konzipiert. Bei diesem Verfahren werden Druckproben mit einem Kontermaterial in Kontakt gebracht und unter Druckbelastung bei erhöhter Temperatur und definierter Zeit zusammengepresst. Sind noch nicht ausgehärtete Monomerreste in der Druckfarbe, so werden sie bei dem Test auf das Konterpapier übertragen und können dort nach dem Testabschluss optisch detektiert werden.

Die folgende Abbildung 13 zeigt schematisch den Versuchsaufbau. Die Probe (Prüfmaterial) wird zusammen mit dem Kontermaterial auf der festen Backe positioniert. Die bewegliche Backe wird mittels Anpressvorrichtung einige Sekunden lang auf das Konterpapier gepresst. Beide Backen werden temperiert, der Anpressdruck und die Anpresszeit werden automatisiert gesteuert.

Nach Beendigung des Prüfvorganges wird das Kontermaterial abgelöst. Die Beurteilung des Härtingszustandes erfolgt durch den Grad der Verfärbung des Konterpapiers.

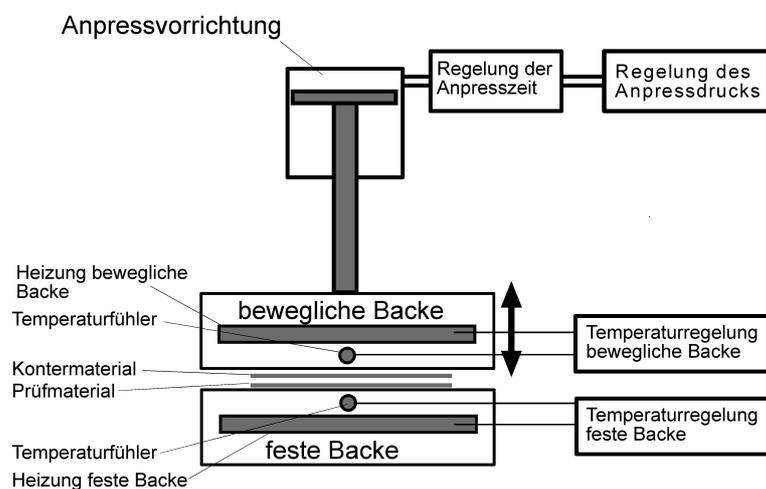


Abbildung 13: Prinzip des Fogra/USHIO-Härtungskontrollgerätes.

7.3.2 Resultate mit Fogra/USHIO-Härtungsprüfgerät und Vergleich

Das Fogra/USHIO-Härtungsprüfgerät zeigt Unterschiede in der Lichtempfindlichkeit innerhalb eines Farbsatzes an. Ein Beispiel für eine Härtingskontrolle eines Farbsatzes ist in Abbildung 14 dargestellt. Bei einer UV-Lichtmenge von $0,48 \text{ J/cm}^2$ sind drei Farben, Magenta, Cyan und Gelb, schon gut ausgehärtet. Die Farbe

Schwarz hinterlässt hingegen bei einer UV-Dosis von 0,48 J/cm² noch immer Farbe auf dem Konterpapier.

UV-Dosis [J/cm ²]	Schwarz	Cyan	Magenta	Gelb
0,00				
0,12				
0,24				
0,48				
0,97				

Abbildung 14: Test der unterschiedlichen Lichtempfindlichkeit von Druckfarben innerhalb des Farbsatzes von einem Anbieter mit einem Fogra/USHIO-Härtungsprüfgerät.

In der Abbildung 15 sieht man die Resultate von vier Magenta-Druckfarben, die mit dem Härungsprüfgerät getestet wurden. In diese Messreihe sieht man deutliche Unterschiede in der Verfärbung des Konterpapiers. Am meisten ausgehärtet ist Magenta 2. Diese Probe ist nach 0,12 J/cm² UV-Dosis schon ziemlich ausgehärtet. Magenta 1 lässt am meisten Farbdrucke auch nach ca. 0,97 J/cm² Lichtmenge, so ist es am wenigsten ausgehärtet.

UV-Dosis [J/cm ²]	Magenta 1	Magenta 2	Magenta 3	Magenta 4
0,00				
0,12				
0,24				
0,48				
0,97				

Abbildung 15: Reaktion unterschiedlicher Magenta Druckfarben beim Test mit dem Fogra/USHIO-Härtungsprüfgerät in Abhängigkeit der zugeführten UV-Dosis.

Werden die Daten wie in Anhang 4 beschrieben durch optische Dichtemessung ausgewertet, ergibt sich das in Abbildung 16 gezeigte Ergebnis.

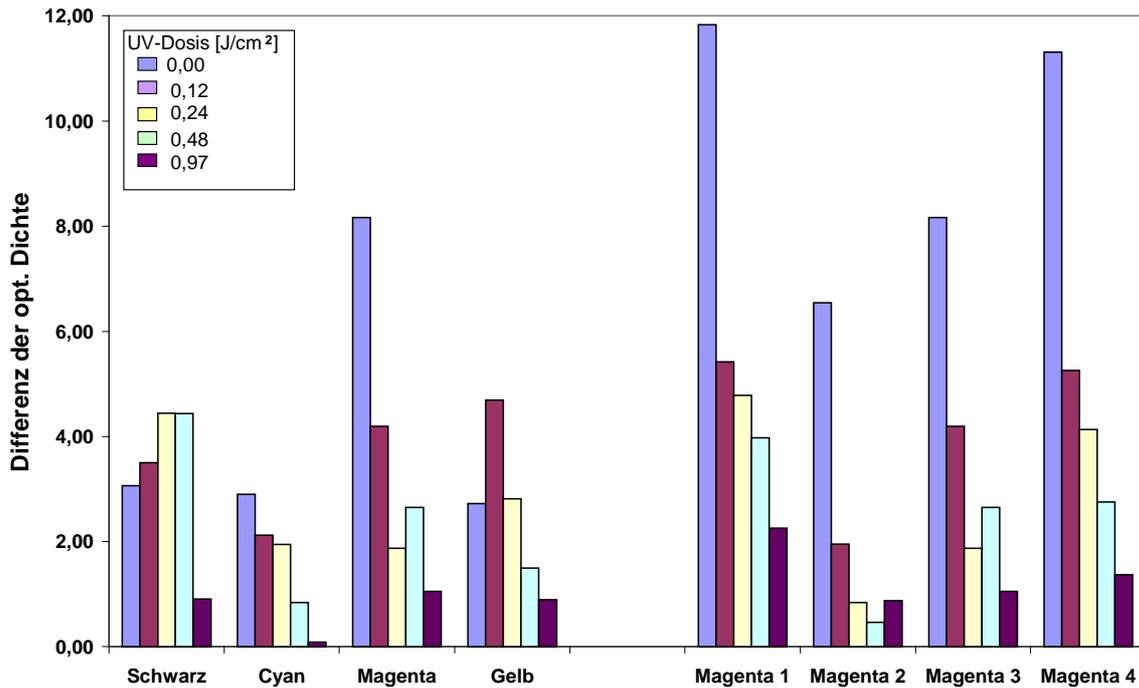


Abbildung 16: Messung der optischen Dichte der Andruckstreifen der Messungen mit dem Fogra/USHIO-Härtungsprüfgerät.

Vergleicht man nun die chromatographischen und infrarotspektroskopischen Ergebnisse mit den Resultaten des Fogra/USHIO-Härtungsprüfgerätes, so sind weder Parallelen zur Flüssigchromatographie noch zur Infrarotspektroskopie erkennbar. Beim Fogra/USHIO-Härtungsprüfgerät ist Farbe 1 am unempfindlichsten und Farbe 2 am reaktivsten. Die geringe Reaktivität von Farbe 1 zeigt weder die Infrarotspektroskopie noch die Flüssigchromatographie.

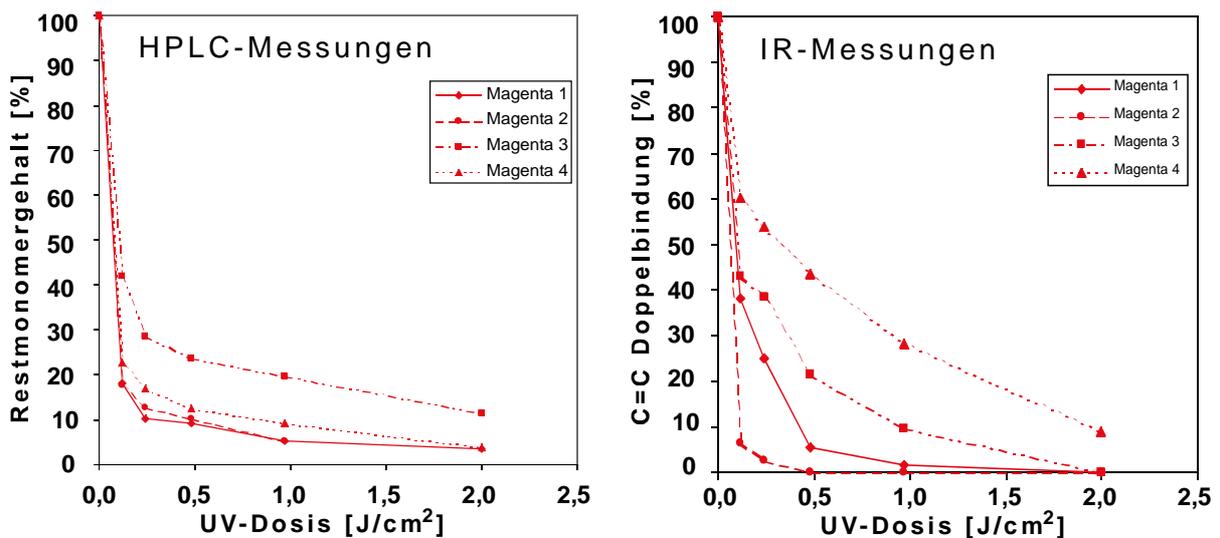


Abbildung 17: Chromatographische und infrarotspektroskopische Detektion des Härtingsverlaufes von Magenta-Druckfarben; *links*: chromatographische Auswertung des Härtingsverlaufes, *rechts*: infrarotspektroskopische Auswertung des Härtingsverlaufes.

7.4 Bewertung von flüssigchromatographischen und infrarotspektroskopischen Analysen zur Aufstellung einer Empfindlichkeitsskala für UV-Druckfarben

Für den methodischen Vergleich der beiden beschriebenen Verfahren zur Detektion des Aushärteverhaltens erfolgte die Untersuchung von sechs Farbsätzen mit beiden Techniken.

Die chromatographische Untersuchung der sechs Farbsätze mittels HPLC führte zu folgenden Härtingsverläufen:

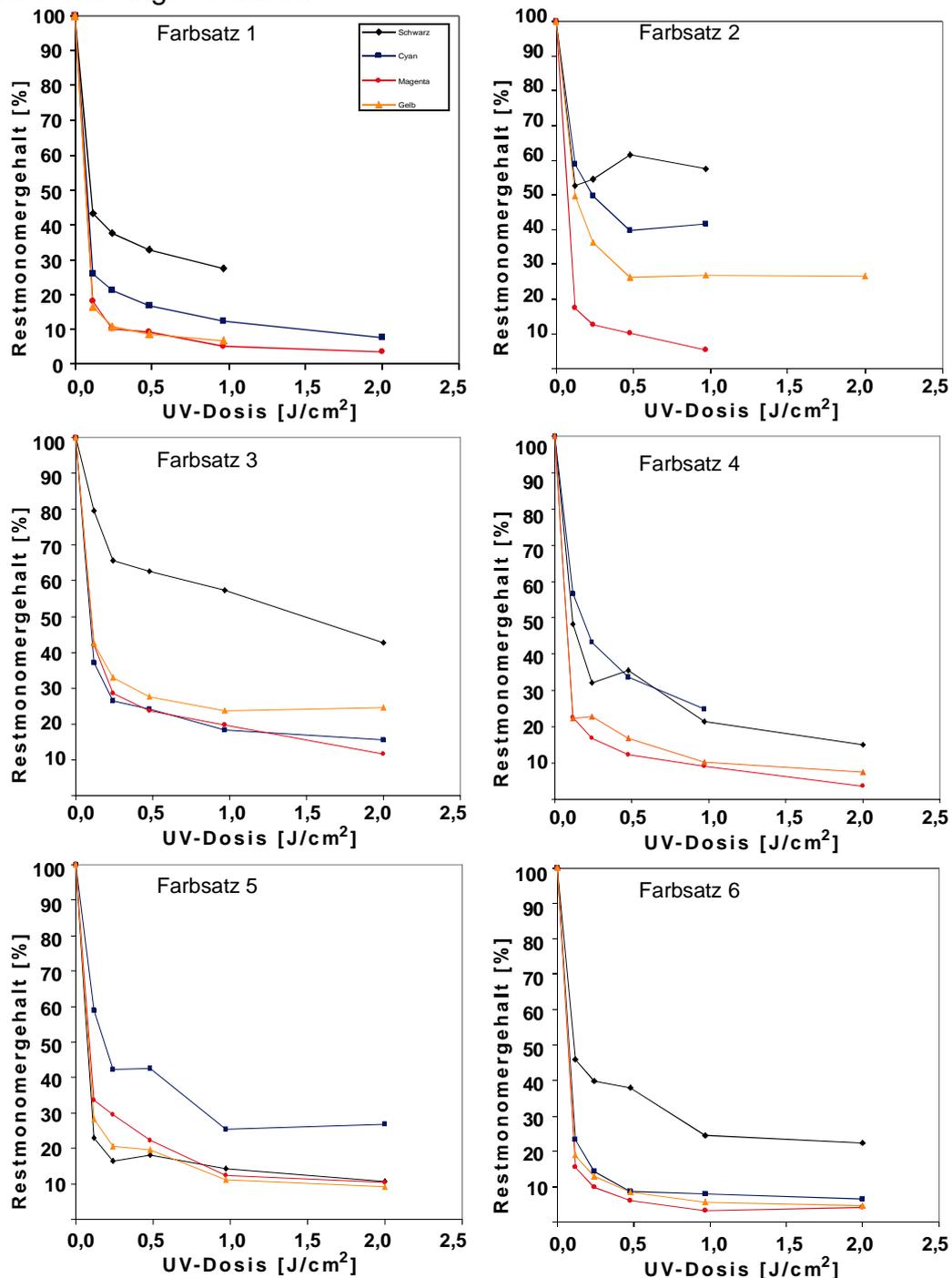


Abbildung 18: Resultate der flüssigchromatographischen Messungen zum Aushärteverhalten bei sechs Farbsätzen bezogen auf den Restmonomergehalt.

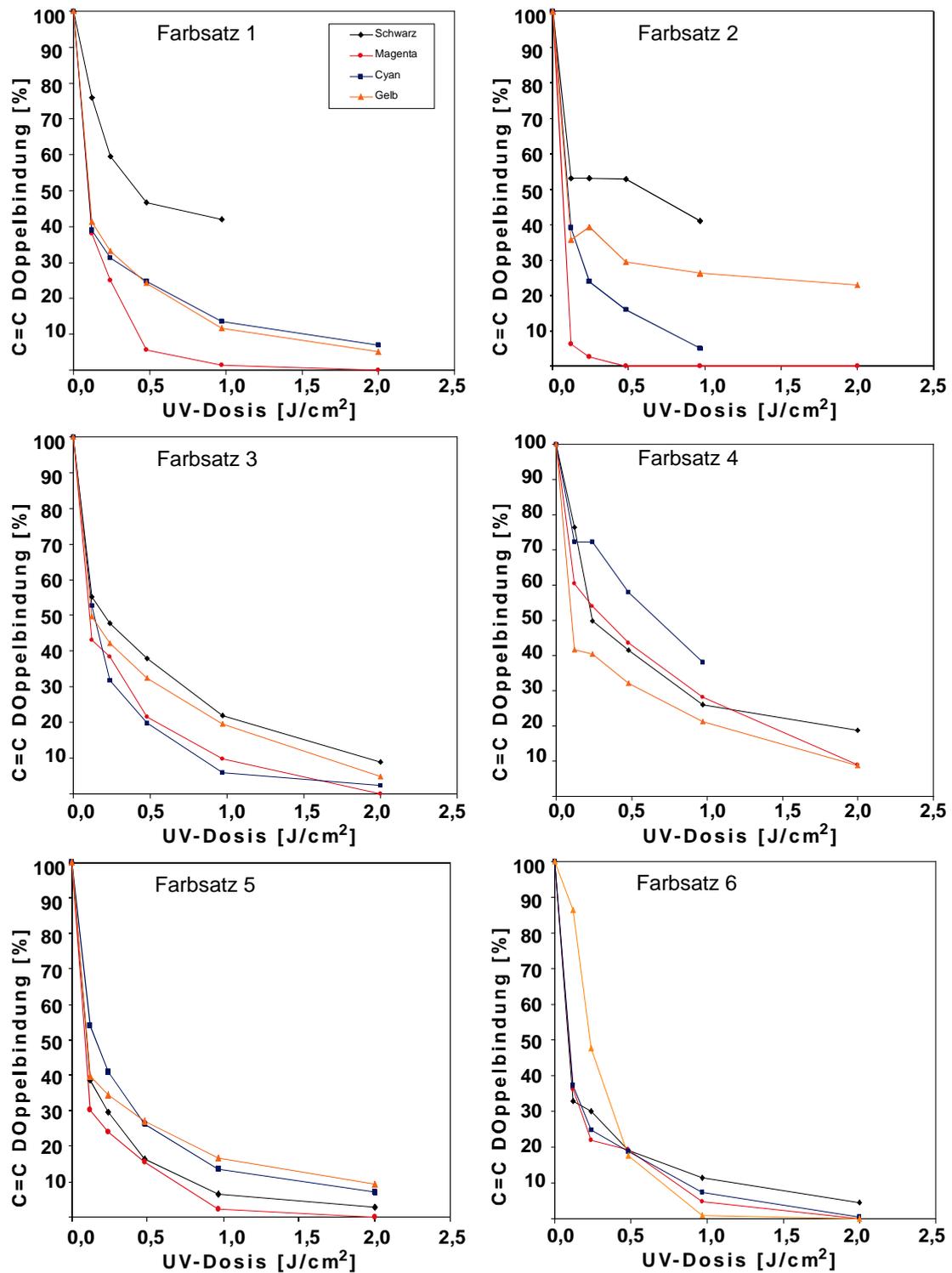


Abbildung 19: Resultate der infrarotspektroskopischen Messungen zum Aushärteverhalten bei sechs Farbsätzen.

Vergleicht man die Resultate, die mit beiden Untersuchungstechniken erhalten wurden, so sind die folgenden Schlussfolgerungen zu ziehen:

1. Druckfarben eines Anbieters haben keine oder bestenfalls nur eine geringfügige aufeinander abgestimmte Empfindlichkeit.
2. Die Empfindlichkeit der schwarzen Druckfarben ist häufig deutlich niedriger als die der Buntfarben.
3. Die Farben mit der höchsten Empfindlichkeit sind im Regelfall die Magenta-Druckfarben.
4. Die Auswertungen zum Verlauf der Durchhärtung mittels der Infrarotspektroskopie zeigen (erwartungsgemäß gemäß Kap. 4.1) häufig einen höheren Härungsgrad bzw. höhere Härungsgeschwindigkeit als die flüssigchromatographischen Ergebnisse.
5. Beide Untersuchungsverfahren führen in vielen Fällen zu ähnlichen Resultaten.
6. Beide Untersuchungsverfahren führen in Einzelfällen zu völlig unterschiedlichen Resultaten. Beispiele dafür sind die Farbe Schwarz in den Farbsätzen 3 und 6, die Farbe Cyan in Farbsätzen 2 und 6, und die Farbe Magenta in Farbsatz 4.
7. Ein Vergleich der spektroskopischen und chromatographischen Untersuchungsergebnisse mit Resultaten eines neu entwickelten Härungsmessgerätes auf Basis eines Wärmeblocktestes führte zu keiner Übereinstimmung.

Fazit:

Das dem Projekt ursprünglich zugrunde liegende Konzept, mittels einer infrarotspektroskopischen Messung Aussagen zum Härungsverlauf von UV-Farben zu gewinnen und diese Daten dann in Relation zu den eingestrahlenen Lichtmengen als Maßeinheit für eine Empfindlichkeitsmaßzahl zu verwenden, erwies sich als nicht umsetzbar. Ein wesentlicher Grund dafür ist die Tatsache, dass sich die Daten nicht mit der als unabhängige Referenzmessung vorgesehenen Flüssigchromatographie (HPLC) reproduzieren lassen und dass vor allem die mit der HPLC gewonnenen Daten in einigen Fällen einen langsameren Verlauf der Härung anzeigen. Damit erscheint die erforderliche Prozesssicherheit nicht gegeben.

8 Bestimmung der Lichtempfindlichkeit mit der Photokalorimetrie (DSC)

Es gibt verschiedene Formen von Energie, wie z.B. mechanische Energie, Wärmeenergie, elektrische Energie oder auch die Energie chemischer Bindungen. Die verschiedenen Energieformen können ineinander umgewandelt werden (insbes.: Hauptsätze der Thermodynamik). Eine chemische Reaktion führt im Regelfall zu einer Freisetzung von Energie in Form einer Wärmeentwicklung. Während einer kalorimetrischen Messung, entweder isotherm oder mit konstanter Heizrate, wird mit Thermoelementen die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz erfasst. Aus dieser Differenz wird die Wärmestromänderung ermittelt. Sobald das Probenmaterial eine Enthalpieänderung vollzieht, beispielweise durch Erreichen der Glasumwandlungs-, Rekristallisations-, Schmelz- oder Zersetzungstemperatur, weicht der Wärmestrom des Probenriegels signifikant von der Basislinie ab. Dies führt, je nach Energieauf- bzw. abnahme, zur Ausbildung eines Knicks oder Peaks im differentiellen Wärmestrom. Über die Ermittlung der Peakfläche erhält man die Energie, die durch Kristallisieren, Vernetzen oder Schmelzen freigesetzt bzw. benötigt wurde. Bei der Photokalorimetrie wird die chemische Reaktion durch Bestrahlung mit einer definierten Lichtmenge gestartet und die Intensität der Wärmefreisetzung als Maßeinheit für die Reaktivität des zu untersuchenden Systems betrachtet. Abbildung 20 zeigt schematisch den Messaufbau.

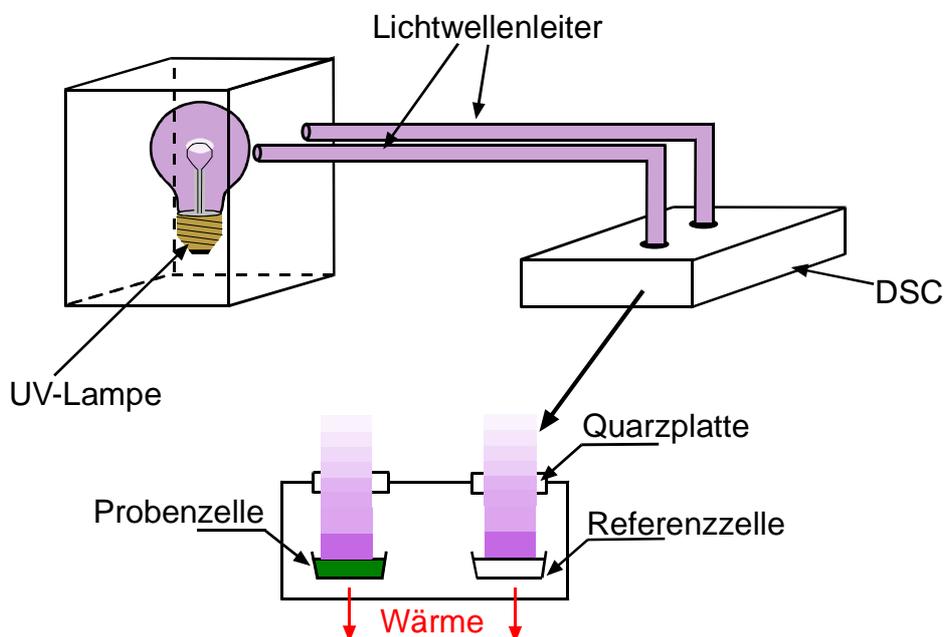


Abbildung 20: Messaufbau Photo-DSC [43].

In der Messzelle befinden sich sowohl der Probenriegel als auch der Referenzriegel innerhalb eines Ofens. Die Tiegel bestehen aus Aluminium. Der Referenzriegel ist üblicherweise leer.

Die Messungen wurden mit einem Gerät der Fa. METTLER Toledo DSC Typ 823e durchgeführt (Abbildung 21), das mit einem Zusatz für die Bestrahlung der Probe mit UV-Licht ausgerüstet ist.



Abbildung 21: Gerätekonfiguration der für die Messungen benutzten DSC Anlage. *links*: DSC Gerät Typ 823 e der Firma Mettler; *rechts*: Probenraum und Lichtleiterhalterung für Photo-DSC.

Die üblicherweise benutzten Probenziegel sind für die Vermessung von UV-Druckfarben nicht geeignet. Die erreichbare minimale Schichtdicke und die fehlende Gleichmäßigkeit in der Probenverteilung führen zu Schwankungen der Messwerte, die größer sind als das eigentlich zu messende Signal. Aus diesem Grund musste eine neue Probenpräparationstechnik entwickelt werden. Die Beschreibung dieses im Projekt optimierten Verfahrens findet sich in Anhang 5 zu diesem Bericht. Einen optischen Eindruck über die Verhältnisse im Probenraum vermittelt Abbildung 19.



Abbildung 22: Blick in den Probenraum des DSC-Gerätes.

Als Lichtquelle für die Photoeinheit wurde ein Quecksilber-Mitteldruckstrahler benutzt. Die Emission dieser Lichtquelle hat das gleiche Spektrum wie die UV-Lampen in den Druckmaschinen. Damit ist es möglich, die Ergebnisse dieser Messmethode auf die Praxisverhältnisse zu übertragen.

Eine mit diesem Verfahren gewonnene Messkurve hat typischerweise den in Abbildung 23 gezeigten Verlauf.

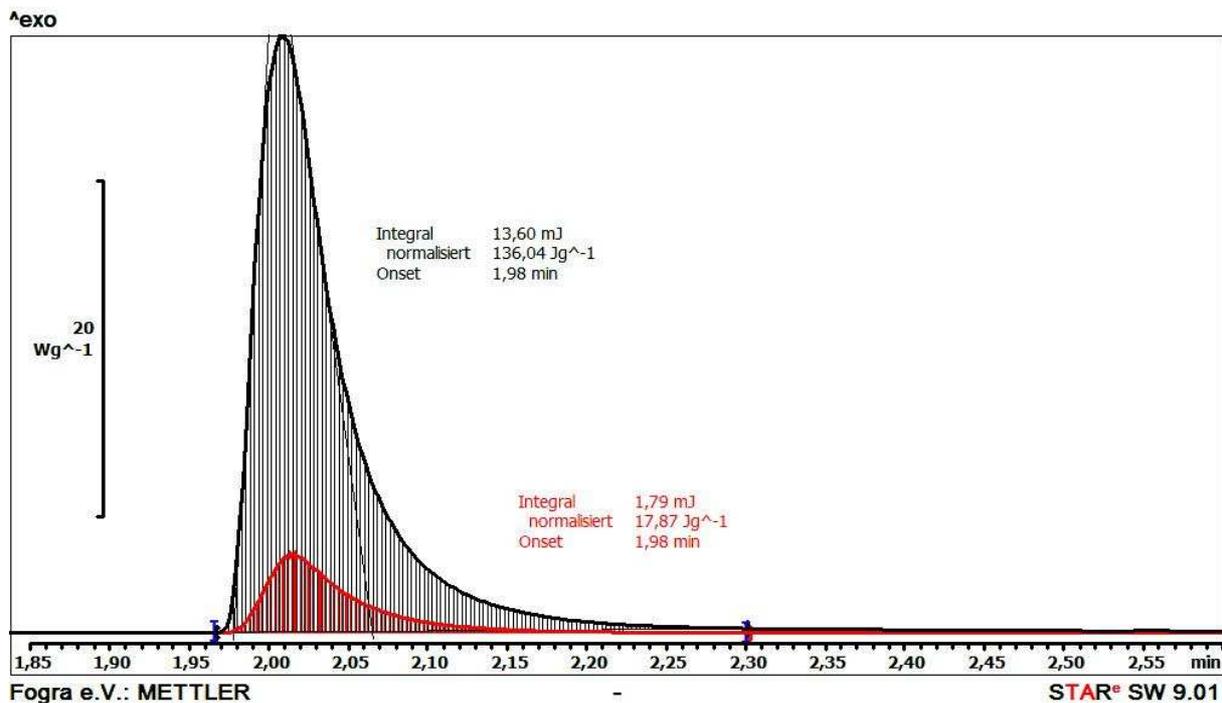


Abbildung 23: Typische Messkurve einer DSC-Messung.

Bei einem Vergleich der Messwerte unterschiedlicher Farben untereinander müssen folgende Aspekte berücksichtigt werden:

1. Die ausgehärtete Druckfarbe kann sich bei Bestrahlung mit UV-Licht erwärmen.
2. Die als Referenz benutzten unbedruckten Aluminiumplättchen können sich bei Bestrahlung mit UV-Licht erwärmen.

Um diese Einflussfaktoren berücksichtigen zu können, erfolgte eine Kalibrierung:

Zu 1: Zur Ermittlung des Einflusses der Erwärmung der ausgehärteten Farben durch die UV-Bestrahlung wurde der Wärmestrom von vollständig ausgehärteten (Bestrahlungszeit 5 Minuten) Druckproben unter Verwendung unbedruckter Al-Plättchen als Referenz ermittelt. Die Messungen erfolgten als zehnfache Bestimmung. Aus dem gemessenen Werten wurde ein Mittelwert ausgerechnet und als Standardwert für die Wärmeaufnahme der Farbe bezeichnet.

Zu 2: Zur Ermittlung des Einflusses der Erwärmung der als Referenz benutzten Al-Plättchen durch die UV-Bestrahlung wurden der Wärmestrom unbedruckter Al-Plättchen sowohl im Mess- als auch im Referenzkanal ebenfalls zehnfach gemessen.

Die mit diesem Verfahren ermittelten Kalibrierwerte liegen, wie in der Abbildung 23 als rote Kurve zu sehen, ebenfalls als Kurven vor. Ihre Werte können somit vom resultierenden Wärmestromverlauf der Praxisproben vor deren Integration abgezogen werden. Die Fläche unter der DSC-Messkurve entspricht der freigesetzten Reaktionsenergie. Zur Auswertung der Wärmestromkurven wird die Fläche unter der DSC-Kurve nach Abzug der Kalibrierwerte als Maß für die freigesetzte Wärme angesehen. Da jeder einzelne molekulare Vernetzungsvorgang die gleiche Energiemenge freisetzt, ist die nach der Kalibrierung resultierende Reaktionswärme direkt proportional zu der Anzahl der geknüpften

Vernetzungspunkte. Je höher der gemessene Wärmestrom also ist, desto höher ist die Vernetzungsrage.

Die Integration der Fläche in den kalorischen Messkurven führt nach folgendem Ansatz zur Reaktionsenthalpie:

Die Wärmevariation auf der Probenseite ist durch den Wärmestrom vom Ofen zur Probe und der thermischen Aktivität der Probe gegeben.

$$C_S * \frac{dT_S}{dt} = \dot{Q}_{FS} + \dot{Q}_{process} \quad (\text{Gleichung 1})$$

Der Wärmestrom der Referenz berechnet sich wie folgt:

$$\dot{Q}_{FR} = C_R * \frac{dT_R}{dt} = C_R * \beta \quad (\text{Gleichung 2})$$

Die Differenz zwischen den Wärmeströmen ergibt sich aus:

$$\Delta \dot{Q} = \frac{(T_F - T_S)}{R_{th}} - \frac{(T_F - T_R)}{R_{th}} = -\frac{\Delta T}{R_{th}} = \dot{Q}_{FS} - \dot{Q}_{FR} \quad (\text{Gleichung 3})$$

$$\dot{Q}_{process} = \frac{\Delta T}{R_{th}} + (C_S - C_R) * \beta + C_S * \frac{d\Delta T}{dt} \quad (\text{Gleichung 4})$$

$C_{S,R}$: Wärmekapazität der Probe bzw. der Referenz [JK^{-1}]

$\dot{Q}_{FS,FR}$: Wärmestrom zwischen Ofen und Probe bzw. Ofen und Referenz [Js^{-1}]

$\dot{Q}_{process}$: Prozesswärmeleistung [Js^{-1}]

R_{th} : Thermischer Widerstand zwischen Ofen und Probe bzw. Ofen und Referenz [J^{-1}sK]

β : Heizrate [Ks^{-1}]

$T_{F,S,R}$: Temperatur des Ofens, der Probe und der Referenz [K]

Die so ermittelte Reaktionsenthalpie muss, um sie vergleichbar zu machen, auf eine gleiche Probemenge (in unserem Fall 0,1 mg) bezogen werden.

$$\Delta H = \frac{\dot{Q}_{process}}{m_{Probe}} = \frac{\dot{Q}_{Gesamt} - \dot{Q}_{Strahlungserwärmung}}{m_{Probe}} \quad (\text{Gleichung 5})$$

\dot{Q}_{Gesamt} : Gesamte freigesetzte Energie bei der Bestrahlung [Js^{-1}]

$\dot{Q}_{Strahlungserwärmung}$: Gemessene Erwärmung allein aus der Bestrahlung [Js^{-1}]

Mit den auf diese Art und Weise ermittelten Zahlenwerten für die Reaktionsenthalpie der Vernetzungsreaktion bei Bestrahlung mit einer definierten Lichtmenge ist eine stoffspezifische Maßzahl für die Lichtempfindlichkeit gegeben.

8.1 Unterschiede in der Lichtempfindlichkeit kommerziell verfügbarer Druckfarben

Die Erfahrungen aus der Praxis und die Druckversuche im Labor zeigen, dass die für den UV-Druck eingesetzten UV-Druckfarben eine deutlich unterschiedliche Lichtempfindlichkeit besitzen und damit unterschiedliche Strahlungsdosen benötigen, um vollständig durchgehärtet zu werden. Diese Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten und damit Lichtempfindlichkeiten korrelieren mit den Resultaten der kalorischen Messungen.

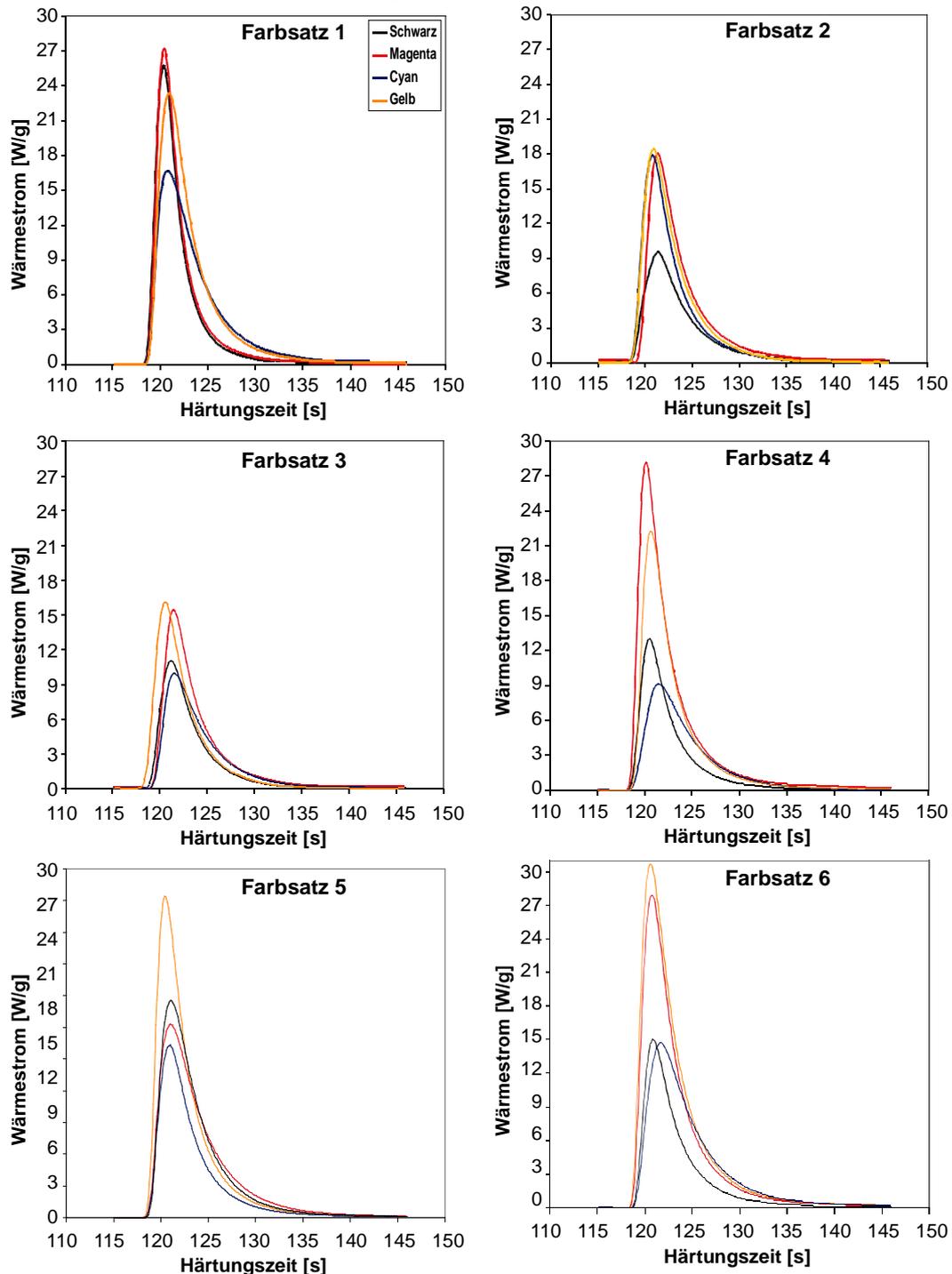


Abbildung 24: Photokalorimetrische Ergebnisse von sechs UV-Druckfarbensätzen.

Die in Abbildung 24 dargestellten freigesetzten Wärmemengen von sechs Farbserien verschiedener Hersteller zeigen deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Farben. Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass sich die einzelnen Farbsätze sowohl in Bezug auf den maximalen Wärmestrom als auch in Bezug auf die freigesetzte Wärmemenge (das Integral der Messkurve) deutlich unterscheiden. Beim Farbsatz 3 handelt es sich beispielsweise um eine Druckfarbserie mit sehr niedriger Reaktivität, während die Serien 1 und 5 eine deutlich größere Fläche unter der Wärmestromkurve haben und somit über eine höhere Lichtempfindlichkeit verfügen. Ein Vergleich der Kurvenverläufe kann somit zur Bewertung der Effektivität verschiedener Photoinitiatoren oder der Reaktivität von Monomeren wertvolle Hinweise liefern, als praxistaugliche Maßeinheit für die Lichtempfindlichkeit benötigt man jedoch einen klar definierten Zahlenwert. Diesen Zahlenwert erhält man, wenn man die Fläche unter den Kurven, wie bereits beschrieben, integriert und aus diesen Daten die spezifische Reaktionsenthalpie berechnet. Die spezifische Reaktionsenthalpie ist unter der Voraussetzung gleicher thermischer Reaktionen eine Maßzahl für die Anzahl der Vernetzungsvorgänge. Damit kann man sie auch als Maß für die Lichtempfindlichkeit der UV-Druckfarben benutzen. Vergleicht man die aus den Wärmestromkurven berechneten spezifischen Reaktionsenthalpien der untersuchten UV-Druckfarben, so erhält man Zahlenwerte, die sich sehr gut für einen Vergleich eignen.

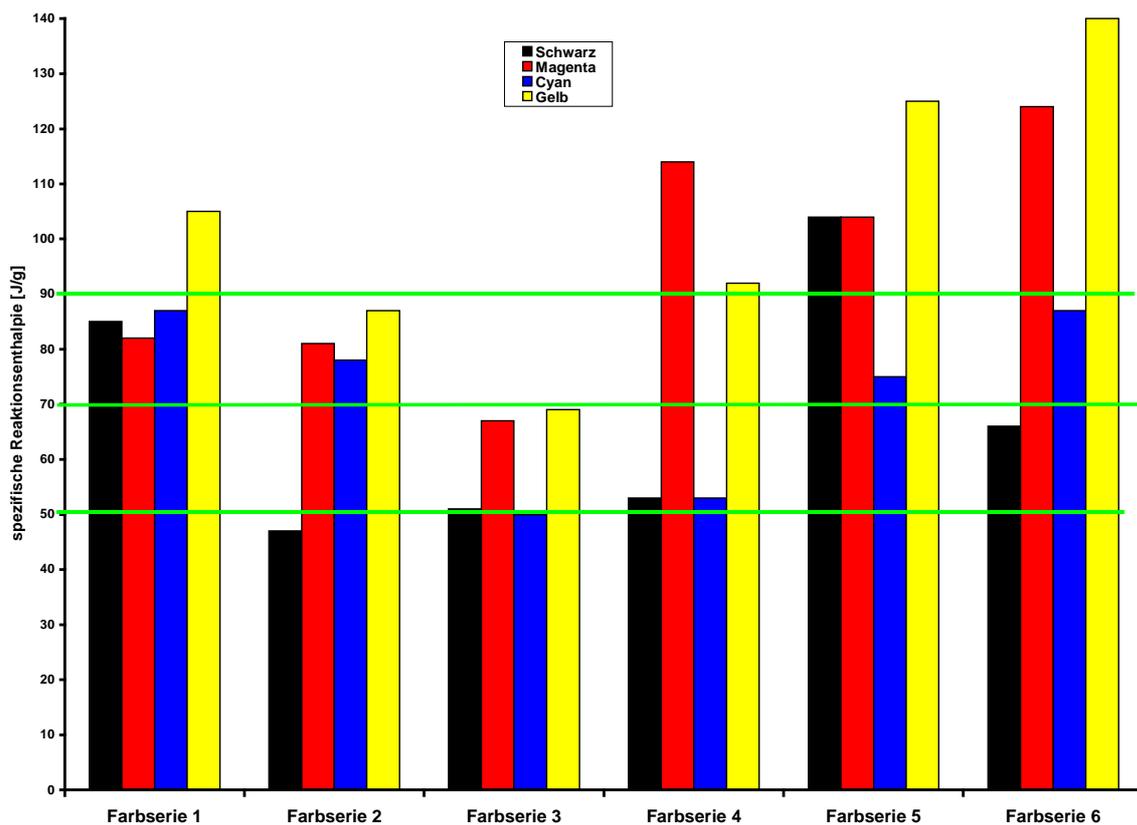


Abbildung 25: Spezifische Reaktionsenthalpien von sechs Farbserien zur Bewertung der Unterschiede innerhalb der jeweiligen Farbserien.

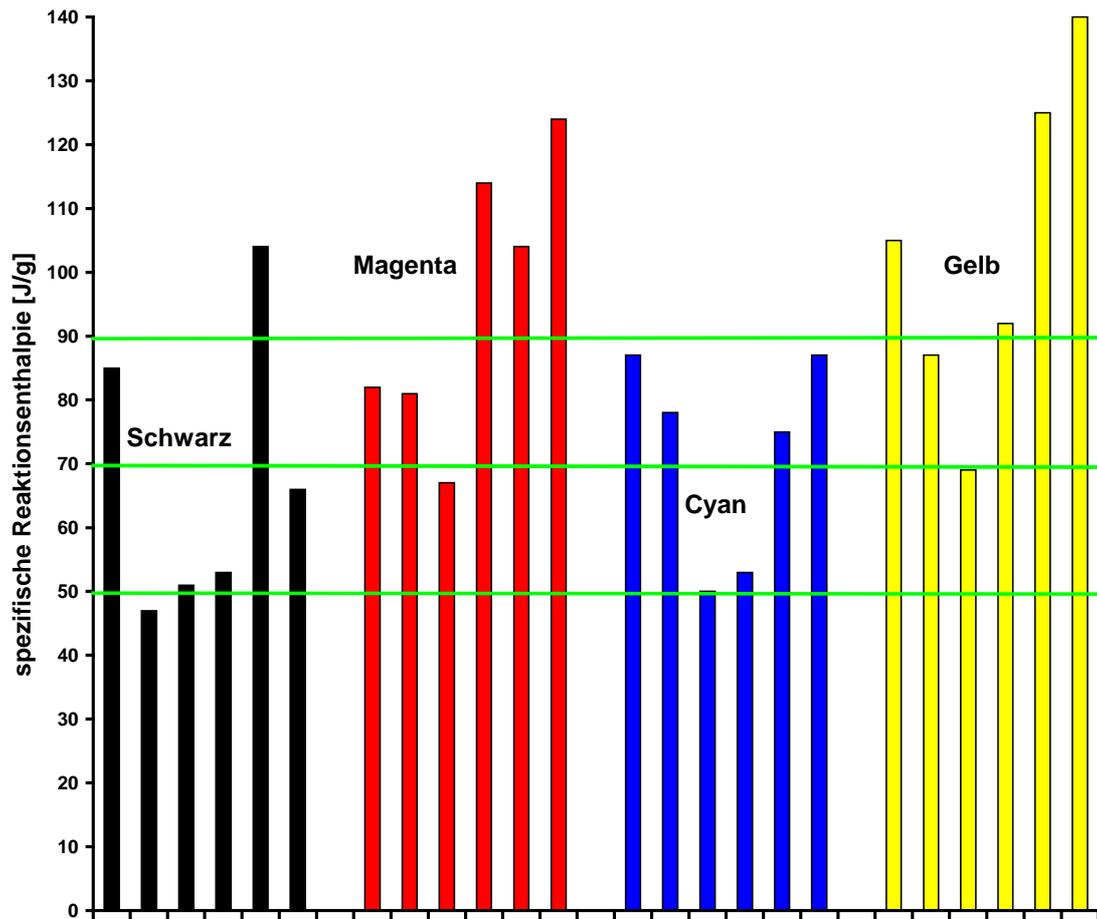


Abbildung 26: Spezifische Reaktionsenthalpien von sechs Farbserien zur Bewertung der Unterschiede innerhalb eines Farbtones zwischen verschiedenen Anbietern.

Die gemessenen Reaktionsenthalpien lassen folgende Trends erkennen:

1. Die spezifische Reaktionsenthalpie von UV-Druckfarben beträgt ca. 70 J/g.
2. Die gemessenen spezifischen Reaktionsenthalpien liegen im Bereich zwischen 45 und 140 J/g.
3. Die auf dem Markt befindlichen Druckfarben unterscheiden sich sehr deutlich in Ihrer Lichtempfindlichkeit.
4. Die Lichtempfindlichkeit von Farben innerhalb einer Farbserie eines Herstellers ist nicht gleich. Diese Differenz kann fast eine Verdopplung der Lichtempfindlichkeit ergeben.
5. Die Lichtempfindlichkeit von Druckfarben eines Farbtones verschiedener Hersteller ist sehr unterschiedlich. Diese Differenz kann ebenfalls fast eine Verdopplung der Lichtempfindlichkeit ergeben.
6. Die Farbtöne Magenta und Gelb haben im Regelfall eine deutlich höhere Lichtempfindlichkeit.
7. Die Farbtöne Cyan und Schwarz reagieren im Regelfall langsamer.

8.2 Vorschlag einer Klassifizierung der Druckfarben anhand der kalorimetrisch ermittelten spezifischen Reaktionsenthalpien

Die Messwerte für die spezifischen Reaktionsenthalpien schwanken zwischen 45 J/g und 140 J/g. Um Druckfarben hinsichtlich ihre Lichtempfindlichkeit zu kategorisieren, schlagen wir folgende Einteilung vor:

Klassifizierung	spezifische Reaktionsenthalpie [J/g]
Klasse 1: Hochreaktiv	> 90
Klasse 2: Sehr Reaktiv	Von 70 bis 90
Klasse 3: Reaktiv	Von 50 bis 70
Klasse 4: Wenig Reaktiv	< 50

Tabelle 3: Vorschlag zur Klassifizierung der Lichtempfindlichkeit anhand ihrer spezifischen Reaktionsenthalpie.

Die vorgeschlagenen Grenzen sind bereits in die Abbildung 26 eingezeichnet. Sie könnten vergleichsweise einfach in verschiedenen Labors ermittelt werden. Eine Voraussetzung dazu ist ein sehr hoher Grad an Standardisierung, da bei den Messungen eine ganze Reihe von Parametern zu beachten sind. Im Einzelnen gibt es folgende Fehlerquellen:

1. Ungleichmäßiger Andruck
Da die Probenplättchen auf der im Probedruckgerät bedruckten Aluminiumfolie etwas erhöht stehen, ist nicht automatisch gewährleistet, dass beim Andruck auf allen Plättchen die gleiche Farbmenge aufgetragen wurde.
2. Unvollständige Aushärtung
Bei der für die Versuche verwendeten Gerätekonfiguration ist nicht gewährleistet, dass die ganze Probenoberfläche vollständig ausgehärtet wird. Es verbleibt ein ungehärteter Rand. Für zukünftige Optimierungen sollte eine Gerätekonfiguration verwendet werden, die eine gleichmäßige Belichtung der gesamten Probenoberfläche gewährleistet.
3. Abweichung in der Belichtungszeit
Die Belichtungszeit der Bestrahlungseinheit ist durch eine entsprechende Schaltung mit dem Kalorimeter zu synchronisieren.
4. Unpräzise Einstellung der Lichtleiter-Empfänger in dem verwendeten Belichtungsgerät
5. Die gegenwärtig verwendete Strahlungsquelle ist nicht fest mit dem Lichtleiter gekoppelt. Schwankungen im Abstand bzw. Einstrahlwinkel verändern die Lichtmenge und führen somit zu größeren Messwertschwankungen.
6. Einstellung des Lichtleiterausgangs im DSC Gerät
Der Lichtleiterausgang muss senkrecht und immer mit einem definierten Abstand über Messstellen und Quarzglasdeckel positioniert werden.

Dies ist bei der gegenwärtig getesteten Gerätekombination nur schwer möglich.

7. Verunreinigte Probenrückseite

Da die Proben auf dem Probedruckstreifen mit doppelseitigem Klebeband befestigt werden müssen, können sich auf den Rückseiten der Proben Reste vom Klebestreifen befinden. Diese Verunreinigung beeinflusst auf Grund der schlechteren Wärmeübertragung die Messergebnisse.

8. Planlage der Proben im DSC

Es ist darauf zu achten dass die präparierten Proben sich auf völlig planliegenden Plättchen befinden. Eine schlechte Planlage beeinflusst den Wärmeübergang und damit die Messwerte.

9. Verweilzeit der bedruckten Proben bis zur Messung im DSC

Nach dem Bedrucken finden auch bei einer Dunkellagerung Veränderungen in den Druckfarben statt. Der Reaktionsmechanismus ist noch nicht geklärt. Es sollte jedoch darauf geachtet werden, dass die Vermessung der Proben mit einem Kalorimeter immer mit einer gleichen Zeitverschiebung zum Druckprozess stattfindet.

Die aufgelisteten Fehlerquellen sind unabhängig voneinander und können sich aufsummieren.

Zur Abschätzung der durch die erwähnten Fehlerquellen bedingten Schwankungen sind zwei Messreihen durchgeführt worden:

Geräteschwankung durch externe Wärmeübertragung

20 voll ausgehärtete Druckproben (Belichtung 5 Minuten mit Quecksilber-Mitteldrucklampe) wurden im Photo-DSC Gerät erneut belichtet. Bei diesen Proben sind sicher keine reaktiven Restmonomeren mehr in der Druckfarbschicht, auch die Menge der unbelichteten Photoinitiatoren dürfte minimal sein. Als Referenz diente ein unbeschichtetes Aluminiumplättchen.

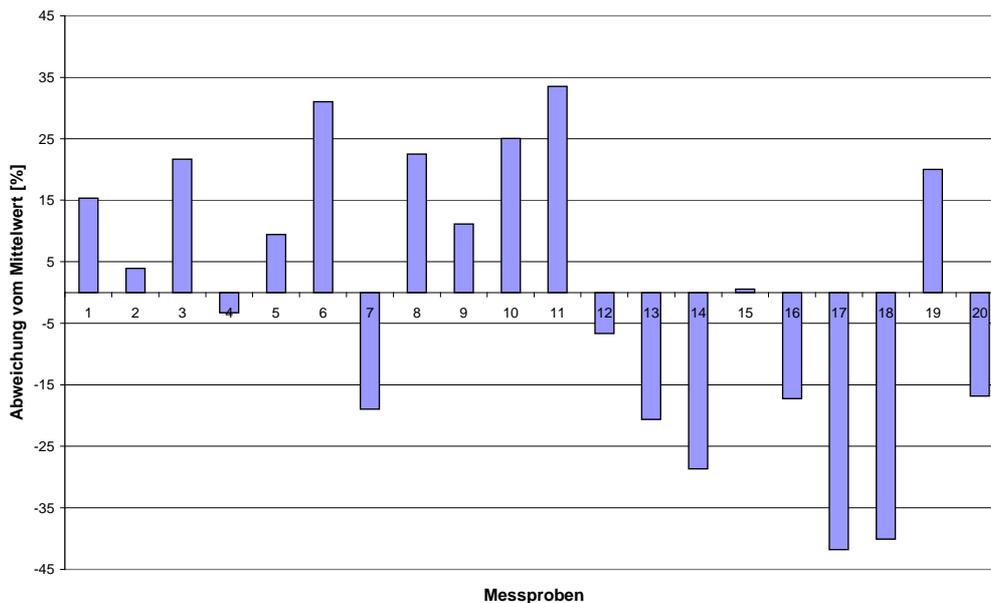


Abbildung 27: Abweichungen der DSC-Messungen bei Nachbelichtungen voll ausgehärteter, gleicher Druckproben.

Die maximalen Abweichungen der Messwerte bei der Verfolgung der Wärmebilanz voll ausgehärteter Druckproben nach Bestrahlung mit identischen Lichtmengen sind überraschend hoch und betragen 40 %. Die relative Standardabweichung beträgt 23 %.

Schwankung der Messwerte innerhalb identisch hergestellter, unbelichteter Druckproben

Zehn identisch hergestellte, unbelichtete Druckproben ergaben unter sonst gleichen Rahmenbedingungen die in Abbildung 28 dargestellten Schwankungen ihrer Reaktionsenthalpien.

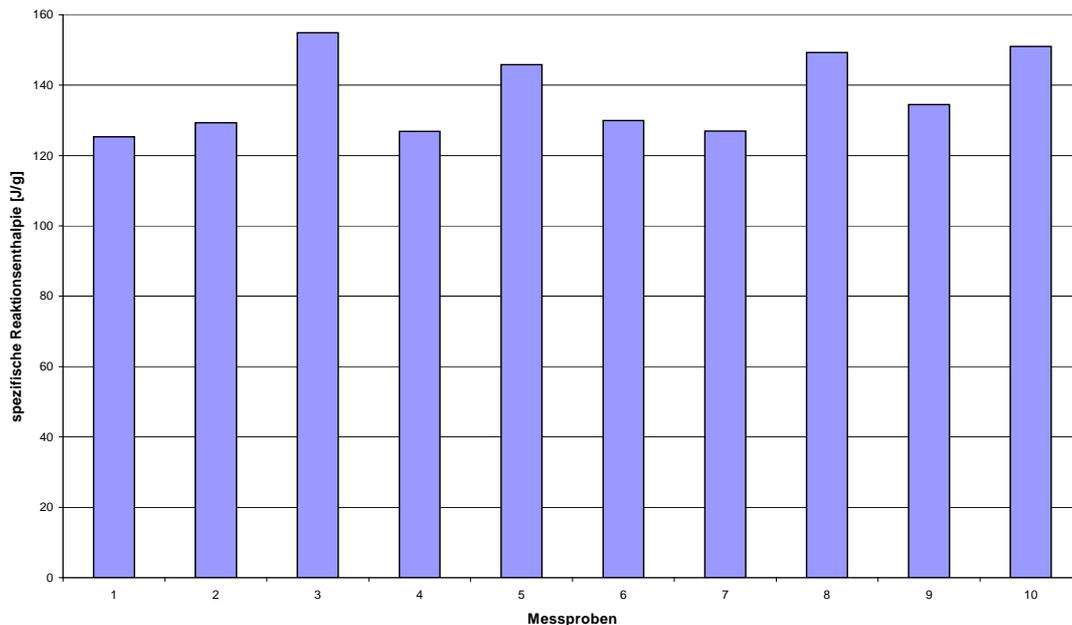


Abbildung 28: Schwankungen der Reaktionsenthalpien bei identisch hergestellten, unbelichteten Druckfarbenproben.

Die bei den Messungen realer, vollständig reaktiver Druckfarben entstehenden kalorimetrischen Werte sind deutlich größer, als dies bei den weitgehend ausreagierten Proben der Messreihe 1 der Fall ist. Aus diesem Grund sind die bei diesen Messungen auftretenden Schwankungen relativ betrachtet kleiner als bei den ausreagierten Proben. Betrachtet man die Mittelwerte der gemessenen Schwankungen, so sieht man, dass positive und negative Abweichungen in vergleichbarer Intensität und Häufigkeit auftreten (Abbildung 29).

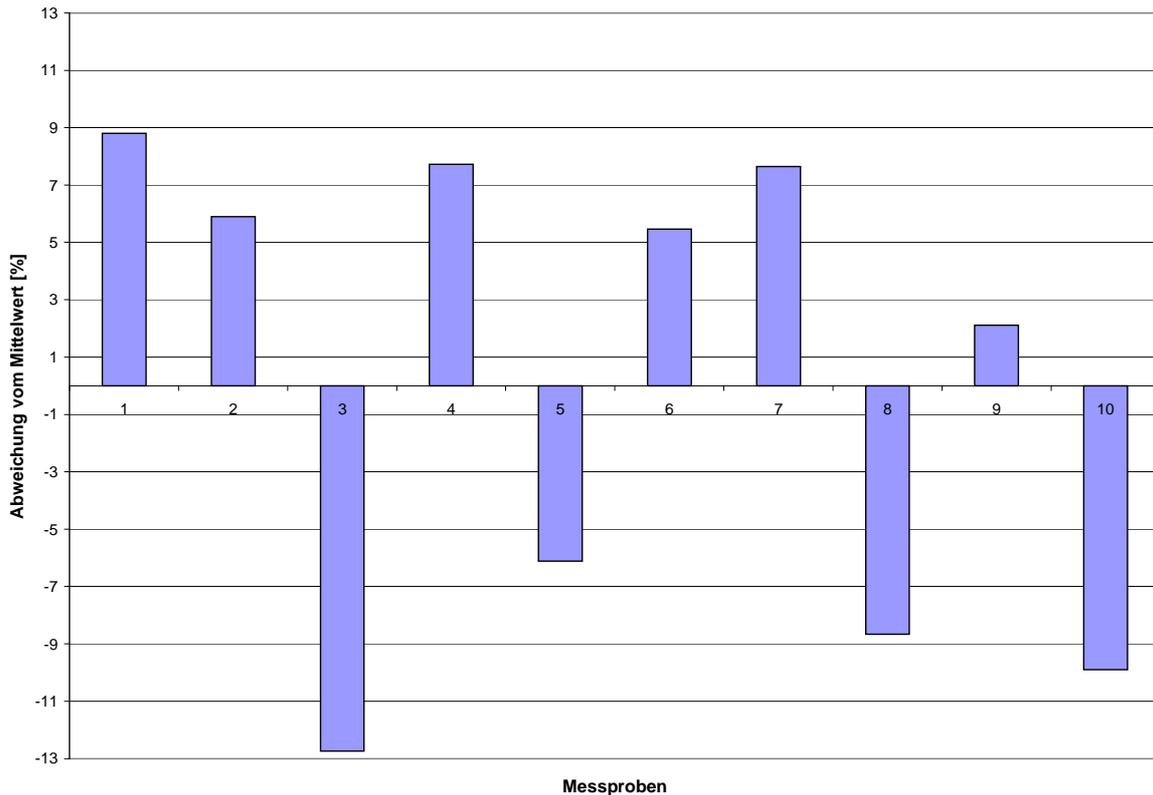


Abbildung 29: Abweichung der DSC- Messungen vom Mittelwert identischer Druckfarbenproben.

Die maximalen Abweichungen der Messwerte bei der Verfolgung der Aushärtung nach Bestrahlung mit identischen Lichtmengen betragen 13 %, die relative Standardabweichung ergibt sich zu 8 %.

Die Messwerte schwanken somit um 8 %. Die Blindwerte schwanken um 8 % (Abbildung 28). Beide Schwankungen können kumulieren. Damit ergibt sich für die Messung der spezifischen Reaktionsenthalpien eine relative Standardabweichung von 16 %.

Fazit:

Bei der Differential Scanning Calorimetrie können große Differenzen in den Messwerten auftreten. Ein Teil dieser Fehler kann durch eine optimierte Gerätekonfiguration vermieden oder verkleinert werden. Um mit der vorhandenen Geräteanordnung zu verwendbaren Resultaten kommen zu können, erfolgte die Ermittlung jedes einzelnen Messwertes als zehnfache Bestimmung.

9 Vergleich der Resultate der kalorimetrisch ermittelten spezifischen Reaktionsenthalpien mit den aus den infrarotspektroskopischen und flüssigchromatographischen Untersuchungen ermittelten Reaktivitäten

Unterschiede in der Lichtempfindlichkeit der Vernetzungsreaktion von UV-härtenden Druckfarben konnten mit verschiedenen Analysenverfahren detektiert werden. Die Verwendung eines Analysenverfahrens als Referenz für eine Standardprüfung stellt sehr hohe Anforderungen in Bezug auf Standardisierung und Reproduzierbarkeit. Auch die Kalibrierbarkeit ist eine unerlässliche Voraussetzung. Für diese Kalibrierung sind entweder definiert hergestellte Testmaterialien oder Resultate mit anderen Untersuchungstechniken bei identischen Proben verwendbar. Die definierte Herstellung von Testmaterialien in den einzelnen Labors sollte sich weitgehend standardisieren lassen, eine zentrale Herstellung der Proben mit anschließendem Versand ist auf Grund der unzureichenden Lagerungsbeständigkeit der Drucke nicht möglich. Eine Überprüfungsmöglichkeit von Testproben mit einem zweiten Labortest würde die Genauigkeit der Bestimmung der Härtungskinetik stark verbessern. Aus diesem Grund erfolgte ein Vergleich der Resultate zum Härtungsverhalten zwischen den drei benutzten analytischen Verfahren (IR, HPLC, DSC).

Bei der IR-Spektroskopie und der Flüssigchromatographie ist es möglich, unter bestimmten Annahmen (s. Anhang 6) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für den Härtungsvorgang zu berechnen. Bei den kalorischen Messungen liegt nur die Reaktionsenthalpie bei einer konstanten Lichtmenge vor. Aus den Rohdaten der kalorischen Messungen ist es nur unter verschiedenen z.T. sehr spekulativen Annahmen möglich, eine Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion zu berechnen. Hier war die Unsicherheit zu groß, deshalb wurde an dieser Stelle auf die Berechnung verzichtet und als Vergleichsgröße die Reaktionsenthalpie benutzt.

Die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten und die Reaktionsenthalpie führen zu Unterschieden in der Lichtempfindlichkeit, die jeweils zu unterschiedlichen Bewertungen führt. In der folgenden Grafik sind diese Bewertungen vergleichend dargestellt, wobei die nach dem jeweiligen Verfahren am empfindlichsten reagierende Druckfarbe mit der Note 1 und die am langsamsten reagierende Druckfarbe mit der Note 4 bewertet worden ist.

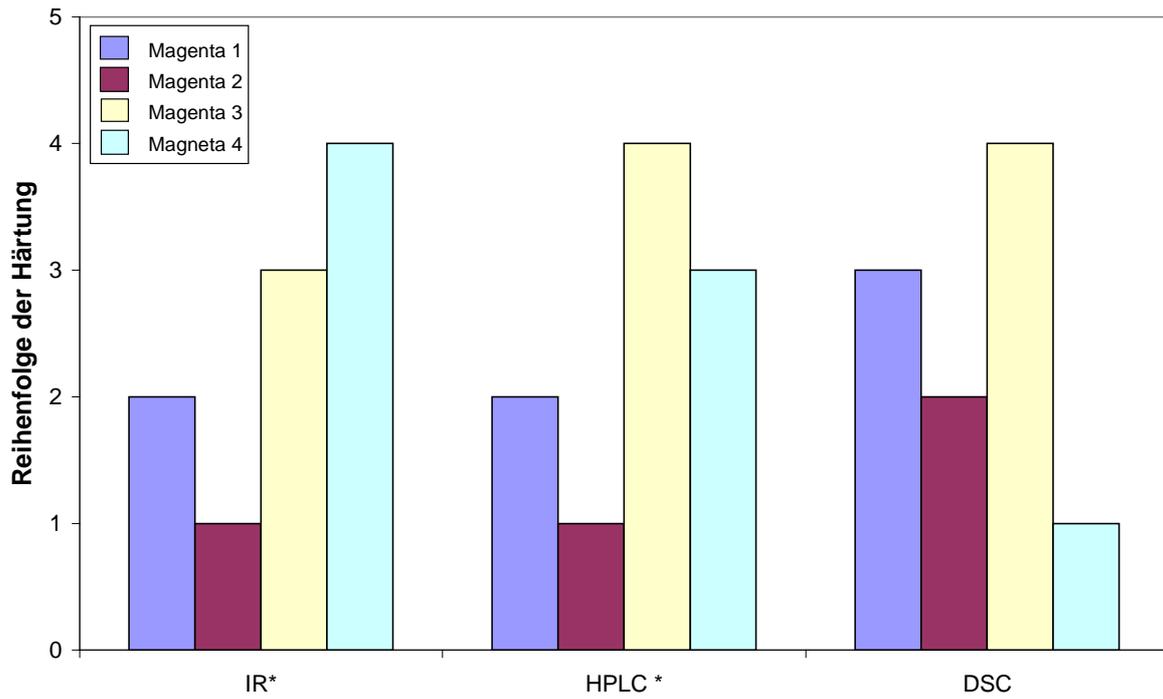


Abbildung 30: Unterschiede in der Bewertung der Lichtempfindlichkeit von Druckfarben in Abhängigkeit vom Analysenverfahren (* berechnete Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten).

10 Literaturverzeichnis

- 1 FÄLSCH, S.: *Energieverbrauch von UV Druckmaschinen*, UV Anwenderforum, 29./30.08.08.
- 2 BASSL, A.: *Aufnahme der IR-Spektren von Lackfilmen mittels Reflexionstechnik*, Plaste & Kautschuk, Seiten 102-103, 35 1988.
- 3 HARTWIG, A., BUCHBACH, S.: *Von außen betrachtet – Mit RTIR den Einfluss der Atmosphärenbestandteile auf Härungsverlauf messen*, Farbe & Lack, Seiten 31-34, 108 2002.
- 4 MEHNERT, R.: *Degree of cure – measurement and process control*, RadTech Europe 2001, Exhibition & Conference for Radiation Curing, Basel, 2001, Conference Proceedings, Vincentz, Hannover, 2001, S. 167-172.
- 5 KUEN, T., CREMER, R.: *Untersuchung von Vernetzungs- und Haftstörungen bei UV-Lackierungen in der Papier- und Kartonveredelung*, München, FOGRA, 1993 (4.051) – Forschungsbericht.
- 6 KOCH, F.: *Measurement of the UV-curing of photopolymers by FTIR Spectroscopy*, Application note FTIR 31, Fa. Bruker.
- 7 SCHERZER, T., MEHNERT, R., LUCHT, H.: *On-line Monitoring of the acrylate conversion in UV-photopolymerization by near-infrared reflection spectroscopy*, Macromol. Symp., Seiten 151-162, 205 2004.
- 8 N. N.: *Umsatzkontrolle bei der UV-Härtung von Acrylaten mit dem NIR-Spektrometer*, KUSTA 4004, Gerätebeschreibung der Fa. LLA Instruments GmbH.
- 9 SCHROF, W., HÄUSSLING, L.: *Tiefenauflösung der Trocknungsvorgänge in Lackfilmen – Präzise Messungen mittels konfokaler Ramanspektroskopie, demonstriert am Beispiel der UV-Strahlenhärtung*, Farbe & Lack, Seiten 22-27, 103 1997.
- 10 BINDER, H., BLUM, R., KÖNIGER, R., PAULUS, W., SCHROF, W., SCHWALM, R.: *Strahlungshärtung als Alternative zur thermischen Härtung*, Farbe und Lack, Seiten 38-46, 105 1999.
- 11 BASSEMIR, R.W., COSTELLO, G., PARRIS, J.: *The use of atomic force microscopy in graphic arts problem solving*, International Printing and Graphic Arts Conference October 17-20, 1994, Halifax, Tagungsbericht, Seiten 159-181, TAPPI Press, Atlanta 1994.
- 12 MEJIRITSKI, A., GRINEVITCH, O.: *Atomic force microscopy investigation of the photocurable coatings*, Konferenz Bericht, Radtech 2000, Baltimore, Seiten 299-313.

- 13 SENG, H.P.: *Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie – Eine Kontrollmethode für die UV-Härtung; eine Methode für den Anwender*, Der Fadenzähler, Seiten 31-38, 46 1997.
- 14 KNAPPE, S.: *Vernetzung verfolgen – Optimierte Lackhärtung durch dielektrische und kinetische Analyse*, Farbe & Lack, Seiten 18-22, 109 2003.
- 15 KRANBUEHL, D., DOMANSKI, A.: *In situ monitoring of coating polymerization, cure and aging using frequency dependent dielectric monitoring*, CoatingsTech Seiten 48-55, 2004.
- 16 HUSSAIN, A., PFLUGBEIL, C., WINKELMAIR, D.: *Hochempfindliche Charakterisierung von Polymeren*, Adhäsion Seiten 22-26, 1987.
- 17 TADA, S., TAKASHI, Y., SERIZAWA, I., ADACHI, N.: *Direct evaluation method of UV curing process on the basis of conductivity change of UV ink.*, TAGA Proceedings, Seiten 963-977, 1995.
- 18 N. N.: *Aushärten von Pulverlacken mit UV-Licht*, Veröffentlichung der Fa. Mettler-Toledo zum Einsatz des UV-DSC 822, UserCom 1/2004.
- 19 KAPLANOVA, M., CERNY, J.: *Photoacoustic and photocalorimetric study of UV-curable inks and varnishes*, IARIGAI's 22nd International Research Conference, Munich, 1993.
- 20 ALIG, I., TADJBACH, S., WENZEL, M., LELLINGER, D., OEHLER, H.: *Auf Hertz und Nieren – Ultraschallverfahren zur Verfolgung von Trocknung und Verfestigung von Lacken und Klebstoffen*, Farbe & Lack, Seiten 4-7, 109 2003.
- 21 SCHMIDT, J.: *Analytische Charakterisierung des ESH-Vorganges*, Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung Leipzig Vortragsmanuskript im Seminar „Neue lösemittelfreie, strahlungshärtende Systeme beim Drucken, Lackieren und Kleben, Haus der Technik, Esslingen, 19.-20.11.1990.
- 22 WATANABE, K., OTSUBO, Y.: *An oscillating plate rheometer for measurements of UV-cure rate*, Graphic Arts Japan, Seiten 18-22, 1985.
- 23 DE OS 42 39 377 *Verfahren und Anordnung zur gleichzeitigen Bestimmung der Viskosität und Reaktivität eines UV-härtenden Lackes.*
- 24 SCHLESING, W., OSTERHOLD, M., HUSTERT, H., FLOSBACH, C.: *Charakterisierung von Vernetzungsvorgängen mit der dynamisch-mechanischen Analyse*, Farbe und Lack, Seiten 277-280, 101 1995.
- 25 MEICHSNER, G., BURK, T., FEIL, S., STENGLE M.: *Informationen aus der Tiefe Untersuchung der Durchhärtung UV-gehärteter Lacke*, Farbe und Lack Seiten 69-73, 108 2004.

- 26 EMLLER, R., SWABODA, C., SIRCH, H.J.: *Praxistauglichkeit von Lackierungen überprüfen – Untersuchungen einer Prüfmethode zum Nachweis des Aushärtegrades von strahlenhärtenden Lacksystemen auf Holz*, HK, Holz- und Kunststoffverarbeiter, Seiten 32-36, 38 2003.
- 27 NEUMANN, W.: *Abhängigkeit der Vernetzung von UV-Lacken*, Coating, Seiten 58-62, 2001.
- 28 INK Cure™ Analyser, Fa. UV Prozess Supply Inc., 2004.
- 29 MILLOW, S., HOLZHAUSEN, U.: *Radiometrische Prüfung der Vernetzung von Lackschichten*, Berichtsband DFO, Band 29 (1996), Deutsche Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung (DFO), Düsseldorf, Seiten 101-108, 1996.
- 30 SENG, H.P.: *Strahlenhärtende Druckfarben und Lacke*, Coating, Seiten 199-205, 2000.
- 31 FÜRST, W., HEUSINGER, H.: *Untersuchungen zur strahlenchemischen Polymerisation und Vernetzung verschiedener multifunktionaler Acrylate*, Angewandte Makromolekulare Chemie Seiten 131-163, 143 1986.
- 32 NITZL, K.: *Bestimmung der nicht umgesetzten Acrylate mittels Kapillargaschromatographie*, 12./13. Münchner Klebstoffseminar, 1987/88.
- 33 PELC, H., ELVERS, B., HAWKIN, S., HARRER, R., PIKART-MÜLLER, M. (Hrg.): *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 3. Auflage, Bd. 13 Seite 688.
- 34 PRAGER-DUSCHKE, A. und MEHNERT, R.: *UV-härtende, lösemittelfreie Tiefdruckfarben*, Farbe und Lack, Seiten 22-24, 108 2002.
- 35 KIM, D. S. und SEO, W. H.: *Ultraviolet-Curing Behavior and Mechanical Properties of a Polyester Acrylate Resin*, Journal of Applied Polymer Science, Seiten 3921-3928, 92 2004.
- 36 DECKER, C.: *Linked by light – Advances in the UV-curing of organic Coatings*, European Coating Journal, Seiten 28-32, 2005.
- 37 PIETSCHMANN, N., SCHROETER, J., KRAATZ, U. und HEERING, W.: *Mit UV-Härtung zu besseren Metallacken*, Farbe und Lack, Seiten 140-146, 111 2005.
- 38 STUDER, K., DECKER, C., BECK, E. und SCHWALM, R.: *Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting, Part I*, Progress in Organic Coatings, Seiten 92-100, 48 2003.
- 39 CHRISTMAS, B.K.: *Practical Polymer Chemistry for the UV/EB Professional*, Präsentation Radtech uv.eb Conference, Los Angeles, 2007.

- 40 JÖNSSON, S, und BAO, R.: *Direct comparissons between high and low UV Intensity Irradiation on Acrylate Double Bond Conversion*, Radtech Tagung 2003.
- 41 TIMPE, H.-J., ULRICH, S., DECKER, C. und FOUASSIER, J-P.: *Photoinitiated polymerization of acrylates and methacrylates with decahydroacridine-1,8-dione/OniumS alt initiator systems*, *Macromolecules*, Seiten 4560-4566, 26 1993.
- 42 YOZGATLI, H.P.: *Unsicherheitsbilanz in der quantitativen FT-IR-Spektroskopie*, Dissertation, Berlin, 2002.
- 43 WILLIAMS, F.: *The effect of UV powder functionality on the network formation*, RadTech Tagung 2007.

Anhang 1

Anfertigung der Probedruckstreifen

Mit einem Probedruckgerät [Prüfbau] konnten aus den zur Verfügung gestellten Farben Probedruckstreifen hergestellt werden. Dabei kam für die DSC Messungen eine weiche Folie mit aufgeklebten Aluminium-Plättchen und für IR-Spektroskopie und Flüssigchromatographie ein BVS, 115 g/m² glänzend gestrichener Druckpapiertyp zum Einsatz. Die Farbmenge auf dem Probedruckstreifen betrug ca. 2 g/m² (DSC) bzw. 1,8 g/m² (IR, HPLC).

Die Verreibzeit der Farben von der Verreiberwalze auf die Übertragungswalze beträgt 60 Sekunden. Der Andruck wurde mit einer Geschwindigkeit von 1 m/s gefahren. Die fertig hergestellten Probedruckstreifen wurden anschließend in verschiedenen Stufen mit einem Standard Quecksilber-Mitteldruckstrahler in einer an das Probedruckgerät angeschlossenen UV-Trocknungsanlage [Strahlerleistung 120 W/cm] mit je 6 Trocknungsschritten gehärtet. Die Berechnung der UV-Dosis, mit der die Härtung erfolgte, wurde nach den beiden Formeln errechnet:

$$\text{Härtungszeit [s]} = \frac{\text{Länge des Shutterfensters [cm]}}{\text{Transportgeschwindigkeit [cm / s]}}$$

Dabei betrug die Länge des Shutterfensters 12 cm, die Transportgeschwindigkeit konnte variiert werden.

$$\text{UV Dosis [J / cm}^2\text{]} = \text{gemessene Strahlerleistung [W / cm}^2\text{]} \times \text{Härtungszeit [s]}$$

Dabei betrug die gemessene Strahlungsleistung 1,0 ± 0,1 W/cm².

Transportgeschwindigkeit in der Trocknungsanlage [cm/s]	Härtungszeit (ca.) [s]	berechnete UV-Dosis [J/cm ²]
100	0,12	0,12
50	0,24	0,24
25	0,48	0,48
12,4	0,97	0,97
6	2	2,00

Die zur Härtung eingesetzte UV-Dosis entspricht Praxisverhältnissen. Alle verkürzten Zeiten dienen der Simulation unvollständiger Härtung. In der oberen Tabelle sind die geschätzten Strahlungsintensitäten zu den entsprechenden Härtungsstufen aufgeführt.

Anhang 2

Auswertung der Infrarotspektren

Die Messung der Probedruckstreifen mit dem Infrarotspektrometer (Tensor 37 Standard System, Bruker Optik GmbH) konnte ohne weitere Probenvorbereitung durchgeführt werden. Es wurde darauf geachtet, dass die Andrucke nur möglichst kurze Zeit dem Kunstlicht ausgesetzt wurden. Die Vermessung erfolgte mit einer ATR-Einheit der Art Golden Gate (Bruker Optik GmbH) sowie der Software Opus 6.0 (Bruker Optik GmbH).

Nachdem die Spektren aufgezeichnet wurden, wurden sie zunächst normiert. Dies erfolgte durch eine Vektornormierungsfunktion der Software. Bei der Vektornormierung wird zunächst der mittlere Intensitätswert des Spektrums im ausgewählten Frequenzbereich berechnet. Der mittlere Wert wird dann vom Spektrum abgezogen, so dass die Mitte des Spektrums auf Null heruntergezogen wird. Danach wird die Summe der Quadrate aller Intensitätswerte berechnet und anschließend das Spektrum durch die Wurzel dieser Summe dividiert.

Anschließend wurden die Integralgrenzen für die beiden Peaks bei ca. 810 cm^{-1} (C=C Doppelbindung) und bei ca. 1720 cm^{-1} (C=O Bindung) gesetzt. Die C=O Bindung diente, wie oben beschrieben, als Bezug in Form einer internen Normierung. Diese Normierung erfolgte nach folgender Formel:

$$\text{Normierter Wert} = \frac{\text{Integral}(C = C)}{\text{Integral}(C = O)} \times \text{Mittelwert Integral}(C = O)$$

Bezogen wurden die Messwerte der gehärteten Proben auf die jeweils ungehärtete Probe der Farbe. Dieser normierte Wert wurde auf 100% gesetzt. Die Abnahme der normierten Werte wurde als Maß der Aushärtung der Farben gewertet.

Anhang 3

HPLC- Probenvorbereitung, Messung und Auswertung

Die Bestimmung des Härungsgrades von UV-Drucken mit der HPLC basiert auf einer Messung des Gehaltes an unvernetzten Restmonomeren in den nicht oder nur unvollständig gehärteten Druckproben. Dazu werden aus den Druckproben zwei Proben mit einer Fläche von 6,25 cm² (2,5x2,5 cm) entnommen, im Ultraschallbad bei 20°C, 24 min lang mit 5 ml Acetonitril extrahiert und anschließend filtriert. Die Farbkonzentrationen in den Extrakten lag damit bei ca. 0,225 g/l.

Die Aufnahme der Chromatogramme [HPLC] erfolgte mit einer bei früheren Untersuchungen entwickelten und optimierten Fogra- Standardmethode:

Injektion:	10 µl Probe [2,25 µg Farbe/Probe]
Trennsäule:	LiChrospher 100 RP-18 [5µm] inklusive Vorsäule
Eluent:	30 % Acetonitril / 70 % Wasser 0,5 min Linearer Gradient auf 100 % Acetonitril / 0 % Wasser in 35 min 100 % Acetonitril / 0 % Wasser 2 min 100 % Acetonitril / 30 % Wasser bis 37,5 min
Detektor:	UV-Detektion mit Dioden-Array-Detektor in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 600 nm Auswertung bei 210 nm
Gerätesystem:	Beckman System Gold in der Konfiguration: Gradientenpumpe 125, Detektor 168, Autoinjektor 508

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt nach folgendem Prinzip:

Die Fläche unter den Peaks, welche durch die Acrylatgruppe des unvernetzten Monomers entstehen, ist proportional zur noch vorhandene Menge an Monomer bzw. Photoinitiator. Für jede Farbe wurde eine unbestrahlte und damit nicht ausgehärtete Probe als 100 % - Monomerwert gemessen. Die Messungen der verschiedenen ausgehärteten Proben wurden jeweils auf diesen 100 % Wert bezogen. Somit bekommt man die prozentualen Messwerte für das nicht ausgehärtete Monomer. Die Differenz zu 100 % entspricht dem Aushärtegrad in Prozent.

Anhang 5

Probenvorbereitung für DSC Messung

Aus einem 0,5 mm starken Al-Blech wurden Streifen geschnitten. Die Al-Streifen wurden beidseitig mit Aceton entfettet und anschließend mit einer Ätzmischung die Oberfläche angeraut. 400 ml Ätzmischung besteht aus 260 ml 85 %-iger H_3PO_4 , 20 ml 10%-iger CH_3COOH , 4 ml 65%-iger HNO_3 und 116 ml destilliertem Wasser. Das Ätzen wurde bei 35 °C, 2 Minuten lang unter Rühren durchgeführt. Nach dem gründlichen Reinigen und Trocknen der geätzte Al-Streifen wurden mit Hilfe einer Stanze Al-Plättchen (Durchmesser 8 mm) ausgestanzt. Diese Scheiben dienen als Probehälter für die DSC Messung.

Auf einer weichen Folie wurden mittig 5 Plättchen mit genügend Abstand zueinander durch doppelseitiges Klebeband aufgeklebt. Die Oberflächen wurden nochmals mit Aceton gereinigt und anschließend am Probedruckgerät angedruckt. Die auf die Folie aufgetragene Farbmenge lag bei 2 g/m^2 . Hieraus berechnet sich eine Farbmenge auf dem Plättchen von $0,1 \text{ mg}$ bei 50 mm^2 Fläche. Die Schritte der Probenvorbereitung sind unten dargestellt.



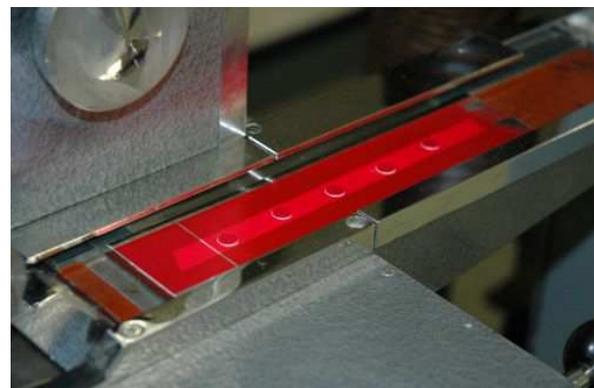
Schritt 1: Ätzen von Aluminium-Streifen



Schritt 2: Aluminium-Plättchen stanzen



Schritt 3: Probedruckstreifen vorbereiten



Schritt 4: Andrucken

Die Unterseiten aller Aluminium-Plättchen wurden vor den Messungen mit Aceton gründlich von Kleberückständen befreit

Anhang 6

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei IR- und HPLC-Messungen

Um die mit verschiedenen Methoden gemessenen Härtungsgeschwindigkeiten vergleichbar zu machen, wurden für die Messungen von vier Magentafarben die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Um diese berechnen zu können, mussten zunächst zwei Vereinfachungen des Problems vorgenommen werden:

1. Da es sich bei den beobachteten Reaktionen um eine Polymerisation handelt, ergeben sich vier Reaktionen und damit 4 Geschwindigkeitskonstanten:
Bildung der Radikale R aus dem Photoinitiator PI ($PI \rightarrow R^\bullet + R^\bullet$)
Reaktion von Radikalen mit Monomeren M ($R^\bullet + M \rightarrow RM^\bullet$),
Reaktion von Monomerradikal M^\bullet mit Monomeren (Kettenverlängerung, $M^\bullet + M \rightarrow RM_{n+1}^\bullet$) und
Reaktion von zwei Radikalen (Reaktionsabbruch, z.B.: $RM_n^\bullet + RM_n^\bullet \rightarrow RM_{2n}R$)
Zur Vereinfachung wurde nur eine Reaktion von zwei Monomeren zu einem Polymer betrachtet ($M + M \rightarrow M_2$). Dies entspricht einer Reaktion 2. Ordnung.
2. Bei den Farben handelt es sich um Mehrkomponentensysteme mit unterschiedlichen Photoinitiatoren und Monomeren. Es wurde angenommen, dass sowohl die Monomere wie auch die Photoinitiatoren identisches chemisches Verhalten zeigen.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt über das Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung:

$$\frac{dc_M}{dt} = k \cdot c_M^2$$

mit c_M der Konzentration des Monomers, t der Bestrahlungsdauer und k der Geschwindigkeitskonstanten.

Durch Einführung der Größe x als Differenz der Konzentration zum Zeitpunkt 0 (c_0) und zum Zeitpunkt t ergibt sich

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (c_0 - x)^2$$

Durch Auflösen nach k erhält man

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{c_0 \cdot (c_0 - x)}$$

Wird $x/(c_0-x)$ gegen die Belichtungszeit t graphisch aufgetragen, erhält man eine Gerade mit der Steigung kc_0 . Daraus lässt sich die Geschwindigkeitskonstante berechnen.

Für t wurde die jeweilige Strahlungsdauer zur Härtung eingesetzt. Da über die Konzentrationen der Monomere in den Farben keine Angaben bekannt waren, wurden statt der Konzentrationen folgende Größen verwendet:

Bei der Auswertung der Daten aus der HPLC wurde für die Konzentrationen die Summe der Integrale der Monomerpeaks im ungehärteten Zustand (c_0) und bei den jeweiligen Härtungsstufen eingesetzt.

Bei der IR-Spektroskopie erfolgte die Berechnung der Konstanten durch das Ersetzen der Konzentrationen durch die normierten Integrale der C=C Doppelbindung, die sich wie oben beschrieben errechneten.