

Trocknungsmechanismen für Druckfarben

Inhalt

	Seite
<u>Vorbemerkungen</u>	2
1. <u>Verdunsten</u>	3
2. <u>Wegschlagen</u>	7
3. <u>oxidative Verfilmung</u>	12
4. <u>Ausfällung hochmolekularer Säuren</u>	15
5. <u>Interdiffusion von Makromolekülen</u>	16
6. <u>Strahlenhärtung</u>	18
7. <u>chemische Vernetzung = 2 K - Systeme</u>	20
8. <u>wärmeinduzierte Polymerisation</u>	21
9. <u>Erstarren einer Schmelze</u>	21
10. <u>„Trocknungsmechanismen“ bei Digitaldruckverfahren</u>	22

Vorbemerkungen

Wer sich nach dem Baden abtrocknet, entfernt Wasser, also eine Flüssigkeit, von seiner Oberfläche, indem er es mit einem porösen Hilfsmittel, dem Handtuch, absaugt. In der Geschirrspülmaschine und der Autowaschanlage wird mit heißer Luft das Wasser verdunstet und weggeblasen. Nachher ist der ehemals nasse Gegenstand trocken. So verstehen wir den Begriff „Trocknung“ in der Umgangssprache.

Die Technik und auch die Naturwissenschaften verwenden häufig gängige Ausdrücke aus der Umgangssprache, geben ihnen jedoch eine besondere oder gar andere Bedeutung. Dann wird aus einem Ausdruck ein Fachausdruck, ein Terminus Technicus.

Im Falle des Begriffes „Trocknung“ verstehen z. B. Chemiker im organischen Labor „trocken“ = wasserfrei. So werden auch Flüssigkeiten, z. B. Ether, als „trockener Ether“ bezeichnet, wenn sie kein Wasser enthalten. Dass also eine Flüssigkeit „trocken“ sein kann, gilt nur in der entsprechenden Anwendung; umgangssprachlich macht der Ausdruck keinen Sinn.

Für unsere Welt der Druckfarben müssen wir deshalb tolerieren, dass der Ausdruck „Trocknung“ zwar auf echte Trocknungsvorgänge angewendet wird, wenn z. B. Wasser aus einem Dispersionslack verdunstet. Aber in den meisten Fällen verstehen wir das Verwandeln eines mehr oder weniger flüssigen zu einem mehr oder weniger festen Druckfarbfilm. Hierzu kann Wasser verdunstet werden, auch irgendwelche Lösemittel, oder flüssige Komponenten reagieren miteinander unter Bildung eines festen Reaktionsproduktes. In der Druckfarbenchemie werden hier die Ausdrücke „Verfilmung“ oder „Härtung“ verwendet. In der Druckpraxis und von den Maschinenbauern ist meistens jedoch das Wort „Trocknung“ üblich, und wir müssen es in diesem Zusammenhang also als ein Terminus Technicus sehen. So werden Sie häufig „oxidative Trocknung“ oder „UV - Trocknung“ hören und lesen, z. B. im Handbuch der Printmedien, das unzweifelhaft nicht zu den Werken gehört, die mit der Ausdrucksweise nachlässig umgehen.

In diesem Skript sind neun Mechanismen dargestellt, die zur Verfestigung von Drucken eingesetzt werden. Nur die ersten zwei sind Trocknungsarten im umgangssprachlichen Sinne.

Einige sind in Druckfarben als Einzelmechanismen zu finden. Die meisten werden zusammen mit anderen nur als Teilmechanismen eingesetzt, weil selten der vollständige Anspruch an die Verfestigung von einem Mechanismus alleine getragen wird. Bei einem Druckobjekt entscheiden Auflagenhöhe, geforderte Qualität der Drucke und Bedruckstoff weitgehend die Wahl des Druckverfahrens. Häufig bestimmt aber die Verwendung und die geforderten Widerstandsfähigkeiten der Druckprodukte die Wahl der Trocknungsart. Oft lassen sich auch mit einem gewählten Druckverfahren, z. B. Bogenoffset, je nach Druckobjekt unterschiedliche Trocknungsmechanismen (z. B. oxidative Verfilmung oder Strahlenhärtung) wählen.

1. Verdunsten flüssiger Bestandteile

Wenn eine Flüssigkeit verdunsten soll, wird ein wirksames Verhältnis von Flüchtigkeit bzw. Dampfdruck zur Trocknungstemperatur erforderlich. Hierzu setzt man klassische Lösemittel der organischen Chemie ein, die bei Raum- oder leicht erhöhter Temperatur genügend flüchtig sind. Zu diesen gehören Toluol, Alkohole (Ethanol, Isopropanol), Ester (Ethylacetat), Ketone (Aceton) oder Kohlenwasserstoffe (Benzine mit z. B. C₆ - Ketten). Man kann auch Wasser verwenden, muss dann aber stärker heizen und durch Heißluft unterstützen (Bogentemperaturen 30 - 40 °C). Oder aber man wählt noch höher siedende Kohlenwasserstoffe (Mineralöle mit z. B. C₁₂ - Ketten, Siedebereiche ab 190 °C). Diese müssen dann aber durch deutlich höhere Temperaturen (Bahntemperatur ca. 120 °C) aus dem Druckfarbfilm ausgetrieben werden.

Verdunsten bei Raum- oder leicht erhöhter Temperatur

Organische Lösemittel haben viele Eigenschaften, die für den technischen Gebrauch überaus günstig sind. Eine sehr flüchtige, gut lösende Flüssigkeit wird den Farbfilm **schnell** und **fast restlos** verlassen und dafür einen **ganz trockenen** und **sehr festen** Farbfilm hinterlassen. Mit entsprechenden Kondensations- oder Absorptionsanlagen lassen sich diese Lösemittel hinter dem Trockner auffangen und nach Aufbereitung wieder in neuen Druckfarben einsetzen. Es lassen sich also sowohl die Emissionsproblematik als auch kostspielige Materialverluste niedrig halten. Der hohe apparative Aufwand macht dies allerdings nur bei großen Verarbeitungsmengen wirtschaftlich, z. B. im Illustrationstiefdruck.



Bild 1, Die Verdunstung von Flüssigkeiten läuft deutlich unterhalb der Siedetemperatur.

Die Flüchtigkeit der Lösemittel hat auch Nachteile: Sie sind brennbar und leicht entzündlich. Folglich verlangt der Umgang mit Lösemittel - haltigen Druckfarben besondere Sicherheitsvorkehrungen. Viele gute Lösemittel sind außerdem gesundheitlich problematisch, z. B. Benzol, das Krebs erregen kann. Diese müssen ausgeschlossen werden.

Es gäbe auch unbrennbare Lösemittel, z. B. halogenierte Kohlenwasserstoffe. Mit ihnen würde man das Problem der Entzündlichkeit lösen. Leider haben sie aber hohe gesundheitliche Risiken und sind

Ozonkiller. Aus diesem Grunde sind sie nicht einsetzbar. In der Technik wird also das Risiko der Entflammbarkeit bewusst in Kauf genommen, weil es professionell handhabbar und beherrschbar ist. Und die gesundheitlichen und umweltrelevanten Aspekte bestimmen, wie weit eine Substanz in Druckfarben Verwendung finden kann.

Die Betriebssicherheitsverordnung (BetrSichV) teilt aktuell die Lösemittel für ihre Verwendung als Arbeitsstoffe (hier Farbkomponenten oder Reinigungsmittel) nach Brennbarkeitsstufen ein und verlangte entsprechend abgestufte Kennzeichnungen. Bis September 2002 galt die „Verordnung für brennbare Flüssigkeiten“, VbF, die in der Praxis noch lange sehr bekannt bleiben wird. Sie unterteilte je nach Flammpunkt in drei Klassen:

- „leichtentzündlich“ bei VbF - Klasse A I, Flammpunkt unter 21°C,
- „entzündlich“ bei VbF - Klasse A II, Flammpunkt von 21 bis 55°C, und
- „brennbar“ bei VbF - Klasse A III, Flammpunkt von 55 bis 100°C..

Als zusätzliche Information und Hilfe darf auch nach dem 1. Januar 2003 die alte Klasse angegeben werden, z. B. Ex VbF AIII.

Die BetrSichV unterteilt nur noch nach den Gefahrenmerkmalen aus § 3a Abs.1 Nr. 3 - 5 des Chemikaliengesetzes und verlangt nun diese Kennzeichnung:

Flammpunkt	R-Satz	Gefahrensymbol	Gefahrenmerkmal
< 0 °C	R 12	F+ 	hochentzündlich
0 -< 21 °C	R 11	F+ 	leichtentzündlich
21 -< 55 °C	R 10	-----	entzündlich
> 55 °C	kennzeichnungsfrei	-----	-----

Hinweise zu Arbeits-, Produkt- und Umweltschutz finden sich u. a. in folgenden Quellen:

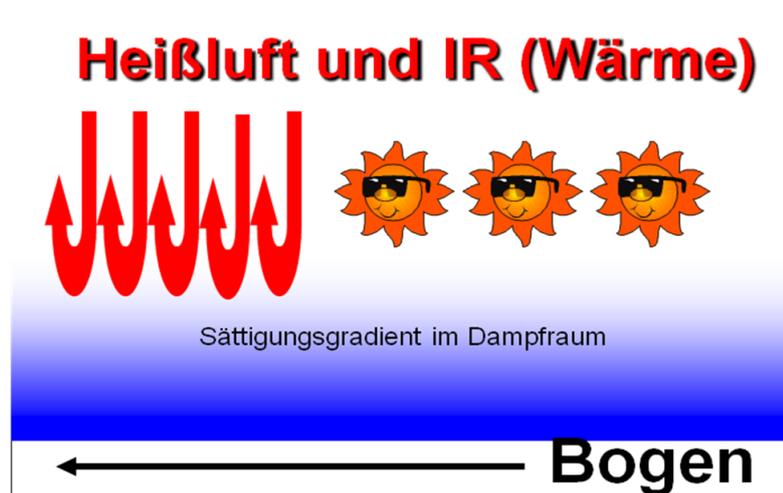
- BGZ Report 2/2001.pdf (Praxisleitfaden Gefahrstoffe) der HVBG (Hauptverband der Berufsgenossenschaften),
- <http://de.wikipedia.org/wiki/Bundes-Immissionsschutzverordnung>,
- Toluol.pdf (Fakten und Daten vom Verband der Druckfarbenindustrie)
- www.baua.de (Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitssicherheit)
- www.bma.de/download/gesetze/arbeitsschutz (Bundesamt für Materialprüfung)

Ein weiteres beachtenswertes Risiko ist der Eigengeruch vieler Lösemittel. Sie verdunsten aus dem Druckfarbfilm zwar weitgehend, aber nicht restlos. Deshalb kann beim Druck von Verpackungen der Rest von einigen ppm Lösemittel für das Füllgut qualitätsrelevant (Lebensmittelverpackungen) werden.

Die verdunstende Trocknung lösemittelhaltiger Farben wird typischerweise als alleiniger Mechanismus im Illustrationstiefdruck, im Verpackungstiefdruck, im Tampondruck, im Flexodruck und im Siebdruck eingesetzt.

Verdunsten bei erhöhter Temperatur

Noch ein besonderes Lösungsmittel hat große Bedeutung in Druckfarben, das Wasser. Es löst zwar ganz andere Dinge als die organischen Lösemittel, weil es sehr polar ist. Wenn man aber geeignete Bindemittel findet, hat man ein System ohne die Gefahr der Entflammbarkeit und ohne gesundheitliche und umweltrelevante Gefahren bei der Emission in die Atmosphäre. Sein Nachteil ist eine ungewöhnlich hohe Verdampfungswärme (vergl. auch „Anomalie des Wassers“) und der schon etwas höhere Siedepunkt von 100 °C. Das bedeutet, dass warme Luft nicht mehr genügt, wenn man in technisch verwertbarer Zeit das Wasser aus dem Druckfilm austreiben will. Man muss den Druck aufheizen, hier meist mit Infrarot - Strahlern. Und um die Trocknung zu beschleunigen, transportiert man den entstehenden Wasserdampf mit erhitzter Luft ab - wie wenn man einen Kaffee durch Pusten kühlt. Warme Luft nimmt begierig Feuchte in sich auf. Die Kombination IR und Heißluft ist besonders wirksam, weil IR zwar gut Wärme in besonders die dunkel bedruckten Partien bringt, was Heißluft bei der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Luft nie könnte. Die ausgetriebene Feuchte staut sich aber nun nicht über dem Druck und behindert den weiteren Austritt von Wasserdampf, sondern die Heißluft



macht den Weg frei. Auf diese Weise geht die Verdunstung des Wassers schnell und gründlich genug, sodass der Druck nach der Maschine praktisch klebfrei ist. Das hat den Siegeszug der Lackierwerke im Bogenoffset gebracht. Und auch im Tief- und Flexodruck sind wässrige Systeme gerne gesehen.

Abb. 2, Infrarot heizt den Bogen auf, und Heißluft transportiert die Feuchtigkeit ab.

Im Rollenoffset Heatset werden Druckfarben eingesetzt, die keine Lösemittel (= leichtflüchtig) enthalten, sondern Verdünner (niedrigviskose Mineralöle). Diese Mineralöle weisen Siedebereiche hauptsächlich oberhalb 190 °C auf. Die frisch bedruckte Bahn durchläuft zum Trocknen einen langen Ofen, in dem erhitzte Luft die Bahnoberfläche so aufheizt, dass in etwa 1 sec Aufenthalt im Ofenbereich möglichst viel Mineralöl aus der Farbschicht ausgetrieben wird. Die hierzu nötige Lufttemperatur liegt bei 250°C. Die Bahn wird jedoch nur auf 110 - 120 °C aufgeheizt. Schon diese Temperatur ist für viele Papiersorten problematisch, weil das Wasser natürlich mit ausgetrieben wird, und weil Übertrocknung das Papier schwächt (Wellenbildung quer zur Laufrichtung, Blasenbildung). Andererseits werden die Verdünneranteile (Mineralöle) nicht so weitgehend ausgetrieben wie die Lösemittel im z. B. Tiefdruck. Dazu kommt, dass die in Heatsetfarben verwendeten Bindemittelharze bei etwa 140 °C schmelzen. Der Druckfilm ist kurz nach dem Ofendurchlauf also noch weich und klebrig. Deshalb wird die Bahn an einer hochglanzpolierten, silikonisierten Kühlwalze abgeschreckt und bekommt eine sehr glatte Oberfläche, eben von dieser Kühlwalze. Entsprechend erkennt man

Heatset - Drucke nicht nur an ihrer Randwelligkeit, sondern auffallend an einem typischen „Speckglanz“.

Mit den Steigerungen der Druckgeschwindigkeiten in den vergangenen Jahrzehnten ist der Anspruch an die Trockner im Heatset entsprechend gestiegen. Die früher eingesetzte technische Lösung, Erhitzen und Wegblasen der Dämpfe, hatte in der Energiebilanz (Aufheizen von Luft, anschließend zur Abgasentsorgung das Verbrennen von öldampfhaltiger Luft) ein sehr ungünstiges Verhältnis von hineingesteckter Energie und bewirkter Umsetzung. Moderne Anlagen haben durch Wärmerückgewinnung und ausgeklügelter Verbrennungsführung den Wirkungsgrad erheblich gesteigert. In geeigneten Fällen genügt die Verbrennungswärme aus den Öldünsten dann schon zum Betrieb der laufenden Trockneranlage, was die Energiebilanz des Heatset - Verfahrens entscheidend verbessert und auch ganz wesentlich die Emissionsfrage.

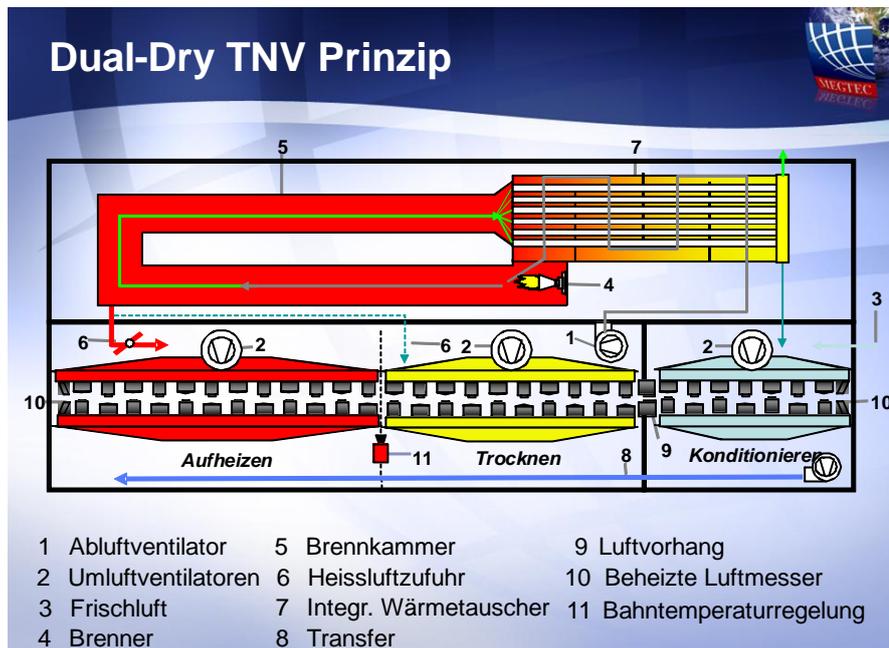


Abb. 3, © MEGTEC, Funktionsprinzip eines modernen Heatset - Trockners

Die Verdunstung, egal ob bei Raumtemperatur oder mit Wärmeunterstützung, ist ein rein physikalischer Trocknungsmechanismus. Damit hat er einige recht praktische Aspekte für technische Prozesse:

Er wirkt schnell und definiert:

- keine Spaltprodukte oder Nebenreaktionen,
- der Trockenzustand ist sofort messbar,
- Restlösemittel lassen sich mit GC oder GC/MS schnell und sicher bestimmen,
- Farbfilm ist sofort fest, also Pigmentanordnung (Farbkraft, Glanz, Farbton) fixiert,
- somit falzbar, schneidbar, stanzbar,
- Rollenware kann sofort wieder aufgewickelt werden.

Der Bedruckstoff muss nicht unbedingt Kapillaren besitzen. Also eignen sich Lösemittelfarben besonders gut für den Druck von Kunststofffolien, Alufolien und metallisierten Papiersorten. Die Lösemittel können sogar kurzzeitig die Bedruckstoffoberfläche anlösen und so den Verbund des Druckes auf dem Bedruckstoff verbessern.

2. Wegschlagen

Mit Wegschlagen oder penetrativer Trocknung bezeichnen wir einen Mechanismus, der dem Abtrocknen unserer Haut nach dem Baden ähnelt: Hier muss der Bedruckstoff Poren aufweisen, die in der Lage sind, die flüssigen Bestandteile einer Druckfarbe aufzusaugen. Solche Poren sind in geradezu idealer Weise auf der Oberfläche von gestrichenem Papier und Karton vorhanden. Ein Strich besteht normalerweise aus einer 3 - 15 µm dicken Schicht aus Streichpigmenten (winzige plättchenförmige Partikel aus Kaolin oder steinförmige aus Calciumcarbonat), die von geringen Mengen Bindemittel nur eben miteinander an den Kontaktpunkten verklebt sind. Zwischen den Pigmentteilchen befindet sich Luft. Es handelt sich also um Hohlstrukturen mit schwammähnlichem Saugvermögen. Die folgenden beiden Abbildungen verdeutlichen den Vorgang des Wegschlagens:



Abb. 4 a, frisch gedruckter Farbfilm auf der Papieroberfläche

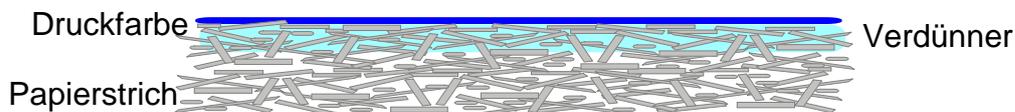


Abb. 4 b, weggeschlagener Druckfarbfilm auf der Papieroberfläche

Durch das Wegschlagen verliert der Druckfarbfilm an Volumen, er schrumpft. Dadurch kommen sich die Pigmentteilchen immer näher. Je nach Ausmaß kann dies dazu führen, dass einige Pigmentpartikel sogar an die Druckoberfläche treten (s. Abb. 5). Dies reduziert verständlicherweise den Glanz des Druckes und kann zu Bronzeffekten (fremdfarbiger Schimmer einer farbigen Oberfläche im Schräglicht) führen.

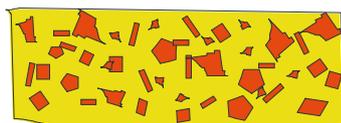


Abb. 5,

frischer Druckfarbfilm



weggeschlagener Druckfarbfilm

Für ein gutes Wegschlagen muss außer der Saugfähigkeit des Untergrundes auch eine geeignete Zusammensetzung der Druckfarbe vorliegen. Hierzu werden Hochsieder als Flüssigkomponenten in Offsetfarben eingesetzt, keine flüchtigen Lösemittel. Damit ist die hohe Gefahr der Entflammbarkeit umgangen. Klassisch sind es Mineralöle mit Siedebereichen von 190 bis 300 °C, also Kohlenwasserstoffe (Alkane) mit Kettenlängen von C₁₂ bis C₁₆. Seit etwa 15 Jahren finden so genannte Fettsäureester mehr und mehr Einsatz, die aus nachwachsender Quelle (Pflanzenöle) erhalten werden.

Für Papier und Karton findet sich Wasser im Tief- und Flexodruck als wegschlagende und verdunstende Komponente. In speziellen Druckfarben (Hochdruck, Lebensmittelverpackungen) wurden Glykole zum reinen Wegschlagen verwendet. Wichtig ist jeweils eine möglichst niedrige Viskosität des Verdünners, eben damit er schnell in den Bedruckstoff eindringen kann. Farben mit niedrigviskosem Verdünner schlagen folglich schneller weg als solche mit hochviskosem. Das hat z. B. den Einsatz der reinen Pflanzenöle (Leinöl, Sojaöl, Tallöl usw.) sehr lange schwierig gemacht, weil sie spürbar zähflüssiger sind als die üblichen Mineralöle.

Hier soll auch ein Irrtum mancher Praktiker bereinigt werden: Nicht die Farbviskosität muss niedrig sein für schnelles Wegschlagen, sondern nur die Verdünner - Viskosität. Es wäre nicht wünschenswert, gleich die ganze Farbe ins Papier wegschlagen zu lassen...

physikalische Grundlagen : Kapillarität

Wenn der Verdünner aus einem Druckfarbfilm herausgesaugt werden soll, muss er die Bedruckstoffoberfläche gut benetzen. Dies wird bekanntermaßen durch die Young - Gleichung beschrieben:

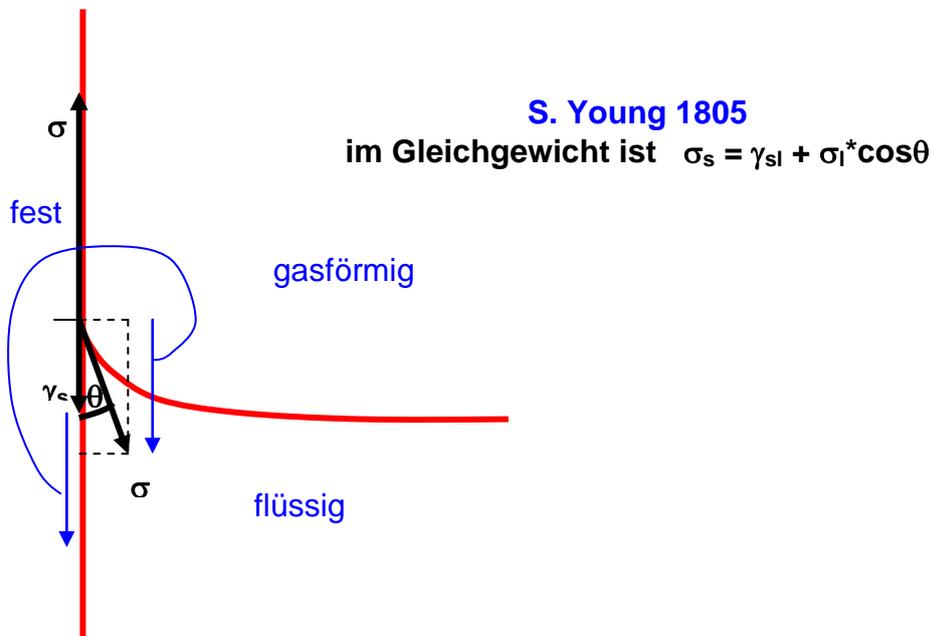
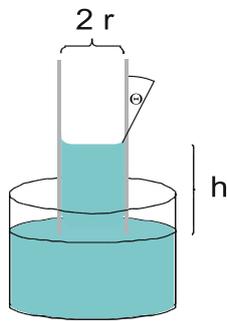


Abb. 6, Benetzungsschema einer Flüssigkeit an einer senkrechten Wand

Ein flacher Randwinkel, also eine gute Benetzung, führt dazu, dass die Flüssigkeit ein Stück der senkrecht eintauchenden Wand emporkriecht. Denken wir uns nicht eine Wand, sondern eine Röhre, dann lässt sich folgendes Modell erwarten:



Kapillardruck

$$p = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta$$

hydrostatischer Druck

$$p = \rho g h$$

Steighöhe

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r}$$

Abb. 7, Berechnung der Steighöhe in einer Kapillare

In den obenstehenden Formeln bedeuten

σ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit,

θ der Randwinkel und

r der Radius der Röhre.

Außerdem sind, wie üblich, die Flüssigkeitsdichte ρ und die Erdbeschleunigung g .

In der Formel für Steighöhe stehen die Oberflächenspannung und der Kosinus des Randwinkels im Zähler. Das ist beim Kosinus ja ganz plausibel, weil ein flacher Randwinkel einen Kosinus nahe bei 1 hat, ein steiler dagegen nahe Null. Sonderbar kommt es dagegen vor, dass auch die Oberflächenspannung im Zähler steht. Denn eine Flüssigkeit wird einen Feststoff (die Kapillarwand) umso besser benetzen, je **niedriger** ihre Oberflächenspannung ist. Die Erklärung liegt in der folgenden Überlegung: Die Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten bewegen sich zwischen 30 und 90 mN/m, der Kosinus des Randwinkels schöpft jedoch die volle Bandbreite zwischen Null und Eins, er skaliert also als Faktor sehr stark. In Wirklichkeit vergrößert nicht die steigende Oberflächenspannung die Steighöhe, sondern nur ein steigendes Produkt aus ihr und dem Kosinus des Randwinkels. Man kann es auch als Kraftvektor in Heberichtung der Flüssigkeit sehen.

Im Nenner des Bruches für die Steighöhe finden sich die Dichte der Flüssigkeit und die Erdbeschleunigung - und der Radius der Kapillare. Dies ist für den Wegschlagevorgang ein ganz wichtiger Hinweis: Dünne Poren saugen stärker als breite. Man darf dies nicht verwechseln mit kleinen und großen Kapillaren. Eine dünne und tiefe Kapillare saugt kräftig und viel auf, eine breite und flache nur langsam und wenig. Die Größe (Volumen) der Kapillaren ist also kein sehr praktisches Maß für die Saugeigenschaften eines Papiers. Interessant wäre die Kenntnis der Verteilung der Porenradien, das Porenvolumen eher nur zusätzlich. Aber beide sind nur mit hohem Aufwand zu messen.

Vorgang des Wegschlagens

Die Gleichungen in Abb. 5 beschreiben einen statischen Zustand, keinen dynamischen Vorgang. Bis eine Flüssigkeit in einer Kapillare hochgestiegen ist, entscheidet u. a. ihre Viskosität darüber, wie schnell sie es schafft. Eine schnelle wegschlagende Trocknung wird es also dann geben, wenn die Bedruckstoffoberfläche möglichst viele möglichst enge Poren hat und wenn der Verdünner der Farbe sehr niedrig viskos ist. Eine Erhöhung der Stapeltemperatur im Bogenoffset ist also gleichbedeutend mit einer Beschleunigung des Wegschlagens. Infrarot - Strahler (elektrisch beheizte keramische Körper) bewirken dies.

Es ist auch einzusehen, dass nicht die ganze Farbzusammensetzung weggesaugt werden darf. Die Poren müssen fein genug sein, dass sie nur den Verdünner selektiv aus dem Farbfilm herausaugen können. Die Bindemittelanteile (Hartharze und Alkydharze) dagegen müssen so hochmolekular oder grob sein, dass sie quasi ausfiltriert werden. In mineralöhlhaltigen Farben bewerkstelligt dies der Farbchemiker dadurch, dass er die Harze als Kolloid im Mineralöl verteilt, sie also gar nicht richtig löst. Auch aus diesem Grunde ist es sinnvoll, die Verdünner nicht als „Lösemittel“ zu bezeichnen. Wie in der Technik oft, wird dieser Unterschied im deutschen Sprachraum meist nicht so klar herausgestellt. Im Englischen wird verbal überhaupt nicht unterschieden: Alle beide heißen dort nur solvents.

Macht man sich einen Schnitt durch ein bedrucktes Papier, dann sehen die Schichtstärken beispielsweise so aus wie in Abb. 8.

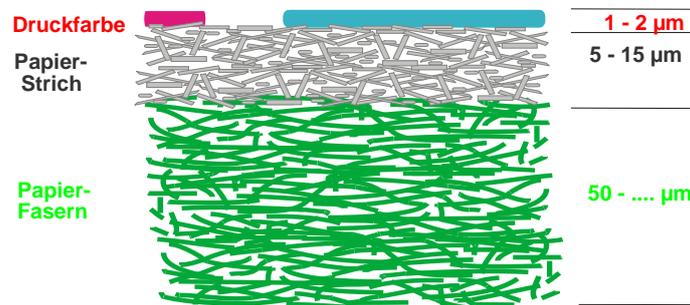


Abb. 8, Schichtstärken bei bedrucktem Papier

Der Strich ist bei LWC - Papieren, also dünn gestrichenen Rollenpapieren für Tief- und Rollenoffsetdruck etwa 3 µm stark. Damit deckt er beileibe nicht alle Fasern zu. Je höher die Oberflächenqualität steigt, desto stärker wird er sein. Bei Bilder- und Kunstdruckpapieren kann man beidseitig mit je 15 µm Strichanteil rechnen. Die Druckfarben (im trockenen Zustand) weisen aber in aller Regel etwa 1 µm Schichtdicke auf, sehr ähnlich untereinander im Tiefdruck, Flexodruck und Offset. Das zeigt, dass für ihre Trocknung und Haftung nur die Strichoberfläche Bedeutung hat, nicht das darunter liegende Fasergewirk.

Im konventionellen Offset (mit Feuchtmittel im Gegensatz zum wasserlosen Offset) konzentriert sich die frisch gedruckte Farbe während des Aufenthalts der Bögen in der Maschine schrittweise auf. Dabei steigen ihre Viskosität (deutlich) und auch ihre Zügigkeit (wenig). Wir können drei Phasen der

Zügigkeit unterscheiden, die für das Maschinenverhalten einer Druckfarbe - Papier - Kombination entscheidend sind:

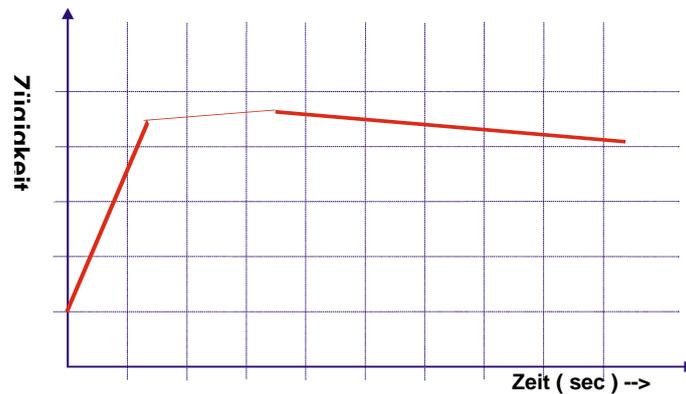


Abb. 9, schematischer Verlauf der Zügigkeit eines frischen Druckes auf gestrichenem Papier

Im Offset wird ein sehr **niedrig zügiges Emulgat** aus Druckfarbe und Feuchtmittel verdruckt. Im ersten Augenblick schlägt das einemulgierte Wasser in den Bedruckstoff weg, weil es die Oberfläche ausgezeichnet benetzt und von allen Komponenten die niedrigste Viskosität hat. In einer zweiten Phase beginnt der Verdünner wegzuschlagen, und die Farbe konzentriert sich etwas auf. Dabei steigt ihre Zügigkeit oft weiter, wenn auch nicht so dramatisch wie im Übergang vom Emulgat zur reinen Farbe. Wenn immer weniger Verdünner im Farbfilm ist, verliert er bald an Zusammenhalt, weil die Hartharze auszufallen beginnen. Damit sinkt die Zügigkeit, und die Viskosität steigt weiter an. Bis der Bogen aus der Maschine in den Stapel kommt, muss die dritte Phase idealerweise so weit fortgeschritten sein, dass die Oberfläche kaum mehr klebrig (Farbe also wenig zügig) ist. Für den ganzen Vorgang steht ein Zeitraum im Sekundenbereich zur Verfügung.

Aus Abb. 9 wird klar, dass die erste Phase im Nassoffset eine wirksame Hilfe beim Trapping ist, also bei der nass-in-nass Annahme im Skalendruck einer Mehrfarbenmaschine. Ohne den Zügigkeitssprung vom Emulgat zu Farbe müssten die nacheinander laufenden Druckfarben von vorne nach hinten in ihrer Zügigkeit passend abgestuft sein, damit nicht eine Folgefärbung die vorgedruckte abzieht, sondern umgekehrt. Das ist im „Nassoffset“ nicht nötig.

Dieses Modell zeigt noch eine andere charakteristische Seite der wegschlagenden Trocknung: Wenn Mineralöl aus dem Farbfilm herausgesaugt wird, geschieht das nie so gründlich wie bei der Verdunstung von leichtflüchtigen Lösemitteln. Der Bindemittelfilm hat damit nie die mechanische Festigkeit der reinen Harze, sondern ist aufgrund erheblicher Verdünnerreste eher weich. Für eine Alltags - Gebrauchseignung der Druckobjekte, ganz entscheidend aber im Kartonagenbereich, wird Scheuerschutz durch eine zusätzliche Verfestigung nötig sein. Die wegschlagende Trocknung ist deshalb selten der einzige Trocknungsmechanismus. Im Rollenoffset Coldset, also beim Druck von Tageszeitungen, trägt er aus Zeit- und Preisgründen alleine die Trocknung. Entsprechend ist auch die Abriebfestigkeit in einer Tageszeitung.

Auch das Wegschlagen ist ein rein physikalischer Vorgang. Er geht in Sekunden bis Minuten vonstatten, ist also relativ schnell. Ohne die modernen Mineralöle und Fettsäureester wären die heutigen Maschinengeschwindigkeiten im Bogenoffset mit bis zu 20 000 Bögen pro Stunde nicht haltbar. Vor Jahrzehnten hatte man die entsprechenden Farben für Hochdruck und Offset mit

Pflanzenölen (z. B. Leinöl) als Verdünner rezeptiert. Wer Speiseöl einmal bewegt, kann sich vorstellen, wie es mit der Wegschlagegeschwindigkeit damals bestellt war. Hinzu kamen auch noch weit schlechter saugende Bedruckstoffe als in unserer Zeit.

In diesem Zusammenhang wird auch ersichtlich, dass Infrarot keinen eigenen Trocknungsmechanismus auslöst, sondern nur eine milde Beschleunigung physikalischer (Wegschlagen) und chemischer (Oxidation) Prozesse. Besonders schnell wegschlagende Farben zeigten hier die deutlichsten Reaktionen und wurden in den 90 er Jahren aus werblichen Gründen als besondere IR - Farben angeboten. Dies darf aber nicht mit einem eigenen Mechanismus wie z. B. der Strahlenhärtung (UV) verwechselt werden.

3. oxidative Verfilmung

Als zusätzlicher Mechanismus zur Bildung eines mechanisch robusten Farbfilms wird eine uralte Erfahrung ausgenutzt: Einige Pflanzenöle ziehen an der Luft über längere Zeit eine Haut auf der Oberfläche. Hier werden langkettige Moleküle der Pflanzenöle mit Luftsauerstoff unter Brückenbildung miteinander so verknüpft, dass größere Gebilde entstehen. Diese Reaktion ähnelt den aus der modernen Kunststoffchemie bekannten Polymerbildungsreaktionen. Nutzt man diesen Mechanismus geschickt für Druckfarben (früher Hochdruck, jetzt hauptsächlich Bogenoffset), dann erhält man einigermaßen abriebfeste, karbonierfeste Druckfarbfilme mit mechanischen Eigenschaften, wie sie der Gebrauch erfordert. Im Schema kann man es sich wie in Abb. 10 vorstellen.

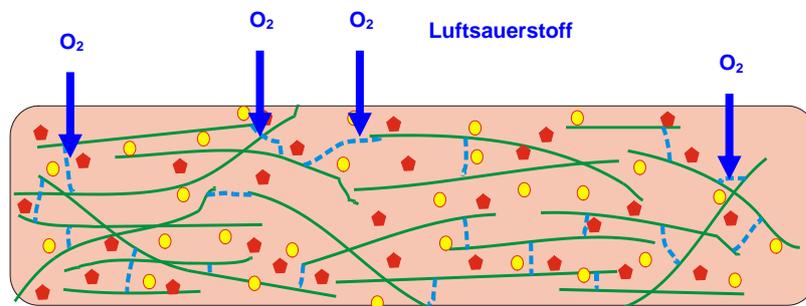


Abb. 10, Schema der oxidativen Verfilmung in einem Offsetdruck

Die grün dargestellten, kettenförmigen Pflanzenölmoleküle müssen so genannte Doppelbindungen aufweisen. An ihnen kann Sauerstoff angreifen, sie öffnen und auf diese Weise zwei benachbarte Moleküle miteinander verbrücken, da seine Atome in der Art -O- zweibindig sind (blau gestrichelt dargestellt). Durch solche Verbrückungen entstehen räumliche Makromoleküle, die dem Bindemittelfilm ausreichend Festigkeiten verleihen können.

Die Reaktion der oxidativen Verfilmung geht aus chemischer Sicht radikalisch vonstatten. Das bedeutet, dass viele Konkurrenzreaktionen über die entstehenden Zwischenprodukte ablaufen. Entsprechend erhält man außer einem verfestigten Farbfilm auch niedrigmolekulare Spaltprodukte, vornehmlich Aldehyde und Alkohole, die sich aus dem Farbfilm verflüchtigen können. Sie können im Stapel z. B. ausgasen und vom darüber liegenden Bogen aufgenommen werden. Dort können sie Gerüche bringen (s. Lebensmittelverpackungen) oder Reaktionen mit Substanzen in der

Papieroberfläche (Vergilbung) eingehen. Sie können sich während der Zeit im Stapel auch auf der eigenen Bogenoberfläche wieder niederschlagen und zonenweise den Glanz beeinträchtigen. Dabei kann sich das Druckbild der Bogenrückseite in irgendeiner Weise auf der frisch bedruckten Vorderseite des darunter liegenden Bogens abzeichnen (Geistereffekt). Es gibt also eine ganze Reihe von möglichen Nachteilen einer oxidativen Verfilmung, die der Fachmann bei der Planung eines Druckobjektes im Auge halten sollte.

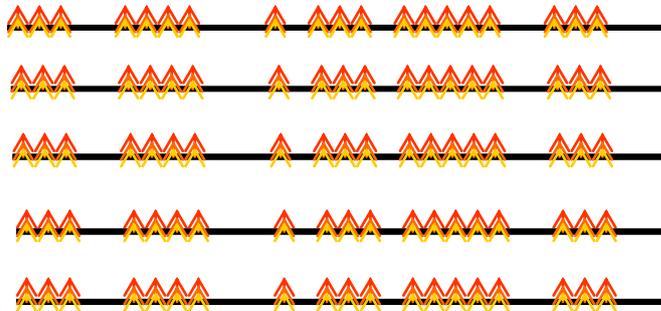


Abb. 11, Drucke geben im Stapel während der oxidativen Verfilmung Dünste ab

Der größte Nachteil dieses Verfestigungsmechanismus ist jedoch sein geringes Tempo. Man kann gut nachfühlen, was für Diffusionsgeschwindigkeiten man verlangen darf, wenn das Medium zähflüssig bis pastös ist, die Pflanzenölmoleküle groß, also träge, und die Temperatur auch nur nahe bei Raumtemperatur.

Außerdem müssen nicht nur die Sauerstoffmoleküle angeregt werden, damit sie mit Doppelbindungen reagieren können. Die Doppelbindungen müssen auch noch in günstige Positionen gelangen, die Kettenmoleküle sich also verdrehen und verwinden. Auch mit den chemisch gut modifizierten Pflanzenölderivaten (z. B. Alkydharzen) dauert die Verfilmung Wochen, wenn nur Pflanzenöl und Luftsauerstoff zusammen sind. Damit er immerhin in Tagen bis Stunden ablaufen kann, muss er durch Katalysatoren beschleunigt werden, so genannten Sikkativen (auch Trockenstoffe genannt, obwohl es sich um Flüssigkeiten handelt). Metallorganische Verbindungen wie Kobaltoctoat (also quasi das Kobaltsalz der Oktansäure) erweisen uns hier wirkungsvolle Dienste. Wir verstehen aber, dass dieser Mechanismus nie in Sekunden abläuft wie die rein physikalischen. Vor ein oder zwei Stunden hat sich in der oxidativen Verfilmung eines Bogenoffsetdruckes noch nichts Bemerkbares getan. Das erklärt, warum es **zwecklos** ist, **mehr Sikkativ** zu einer Farbe zu geben, wenn man die Bögen nicht nach einem Tag, sondern schon **nach einer halben Stunde** umschlagen möchte. Hier hilft nur eine andere Farbe mit stärkerem Anteil wegschlagender Trocknung.

Die aktuelle Entwicklung von Bogenoffsetfarben fordert deshalb gerade immer besser wirkende Komponenten für die wegschlagende Trocknung. Moderne Quickset - Farben, also Allround - Farben für Bogenoffset, und moderne Bedruckstoffe (Papierstrich!) sind inzwischen so weit, dass man auch Drucke auf mattgestrichenem Papier praktisch ohne lange Stehzeit des Stapels umschlagen kann. Es wird nur auch verständlich, dass die Scheuerfestigkeit solcher Drucke nie ganz den Zustand erreichen kann, der bei ausreichend Verfilmungszeit möglich ist.

Es gibt Druckobjekte, bei denen die oxidative Verfilmung der einzig mögliche Mechanismus ist - wenn Bedruckstoffe ohne Saugfähigkeit vorliegen. Dies findet sich bei manchen synthetischen Materialien

und bei Folien. Hier müssen 100 %ig oxidierende Farben eingesetzt werden. Dann ist allerdings auch entsprechend Zeit nötig, meist mehrere Tage. Beim Druck von Folien im Offset kommt noch ein Handicap dazu: Wenn die Bogenrückseiten glatt sind, befindet sich nur wenig Luft zwischen ihnen im Stapel. Entsprechend langsam ist die Verfilmung dann erst recht.

In solchen Fällen hilft ein Trick: Es gibt „Sikkative“, die gar nicht katalytisch wirken. Hier handelt es sich um sauerstoffreiche Verbindungen (Peroxoborate), die beim Befeuchten zerfallen und ihren aktiven Sauerstoff abgeben. Wenn solche Zusätze in der Farbe sind, steht höchst aktiver (statu nascendi) Sauerstoff im Stapel zur Verfügung, und die Verfilmungsreaktion läuft zügig ab. Leider sind diese „Durchtrockner“ (im Gegensatz zu den normalen „Oberflächentrocknern“) nicht so stabil, dass schon der Farbhersteller sie einmischen kann. Die Farbe würde in ein paar Wochen in der Dose bereits durchhärten. Also müssen solche Systeme als Zweikomponenten - Systeme behandelt werden. Dies ist zwar etwas unhandlich, kann aber als kleineres Übel attraktiv sein.

Im konventionellen Offset (mit Feuchtmittel) muss beachtet werden, dass die normalen Sikkative (Kobalt-, Manganooctoate usw.) im Kontakt mit Wasser und besonders mit Salzlösungen und saurer Umgebung (pH 5 im Offset) chemisch empfindlich reagieren. Sie können hydrolysieren. Sie reagieren also mit Wasser zu Octansäure und Kobalhydroxid. Diese beiden Produkte wirken gar nicht gut katalytisch im Sinne unserer Reaktion. Das Sikkativ ist also deaktiviert. Dem Offsetdrucker sollte folglich klar sein, dass er mit seinem Feuchtmittel in der Dosierung möglichst sparsam umgehen muss und dass Druckaufträge mit nur wenig Farbabnahme auf dem Bogen eventuell einen oder zwei Tage länger benötigen, bis sie ihre richtige Scheuerfestigkeit erreicht haben. Beim Druck auf Folien wird er diesen Aspekt besonders sorgfältig beachten.

Aus dem gleichen Zusammenhang ist auch zu erklären, dass das Feuchtmittel einen pH - Wert auf keinen Fall unter 4,5 haben darf, wenn oxidative Trocknung benutzt wird. Diese Säurestärke ist unerträglich für die Octoate. In der Tat findet man so saure Zusätze höchstens mal im Coldset. Aber auch eine deutlich erhöhte Salzfracht im Feuchtmittel kann empfindlich stören. Sie tritt in der Praxis auf, wenn Feuchtmittel - Konzentrate entgegen der Gebrauchsvorschrift maßlos überdosiert werden. Allein die Puffersalze steigern den Hydrolyseangriff des Feuchtmittels auf die Sikkative. Maßlos bedeutet hier **deutlich mehr als das Zweifache** der Sollkonzentration von Konzentrat im Feuchtmittel (Maschinenwasser).

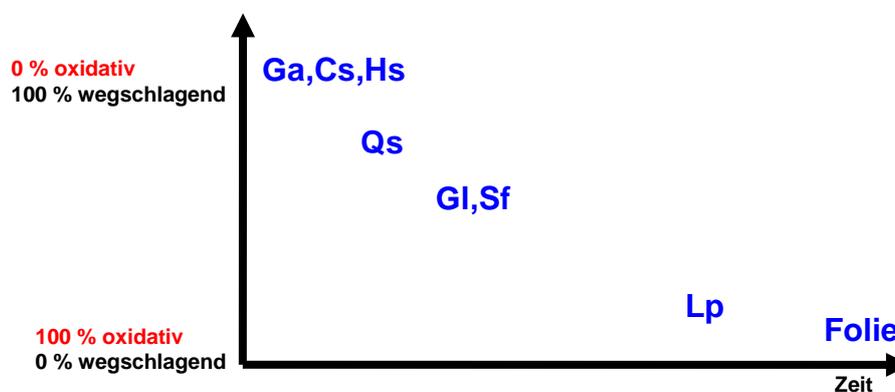


Abb. 12, Zeitschema der unterschiedlichen Anteile wegschlagender und oxidativer Bindemittel

Offset - Druckfarben können unterschiedliche Anteile wegschlagender und oxidativer Komponenten enthalten. Für Lebensmittelverpackungen (Ga = geruchsarm), im Coldset (Cs) und im Heatset (Hs) wird rein physikalisch getrocknet. Hier geht es also schnell. Abgestuft geht es von Quickset (Qs) über die fetteren Glanz- und Scheuerfest - Farben (Gl, Sf), die noch alkydreicherer Farben für Laserprinter - Formulare (Lp) bis zu den Folienfarben, die die längste Zeit zur Verfestigung benötigen.

Eine Variante der oxidativen Verfilmung in Verpackungsspezialitäten ist der Tuben- und Becherdruck. Dort werden holzöhlhaltige (Pflanzenöl mit den meisten Doppelbindungen) Bindemittel eingesetzt und die bedruckten Gegenstände über eine Trockenstrecke bei 70°C ausreagiert. Zurzeit wird dieses betagte Verfahren durch modernere (Offset mit Strahlhärtung und Flexodruck) abgelöst.

4. Ausfällung hochmolekularer Säuren

Im Tiefdruck, Flexodruck und in den damit verwandten Anwendungen von Dispersionslacken an Bogenoffset -Maschinen werden u. a. wässrige Dispersionen verarbeitet. In diesen Systemen gibt es einen besonders pfiffigen Mechanismus. Er ermöglicht es, dass Farben und Lacke mit Wasser verdünnt und auch gewaschen werden können, dass sie nach dem Trocknen aber wasserfest sind. Wie funktioniert so etwas?

Hierzu muss man sich die Chemie der Bindemittel etwas näher ansehen.

Die Bindemittel sind hochmolekulare Verbindungen, z. B. Acrylatharze. Sie enthalten in ihrer Polymermatrix einige Säuregruppen. In wässriger Umgebung bei neutralen und sauren pH - Werten liegen diese Säurefunktionen als R-COOH vor. Es handelt sich also um sehr schwache Säuren. Sie dissoziieren in Wasser praktisch nicht, und das ganze Molekül ist überhaupt nicht wasserlöslich.

Gibt man solche Harzsäuren aber in eine alkalische Umgebung, also Natronlauge oder Ammoniaklösung, dann wird das H⁺ - Ion der Säurefunktion vom OH⁻ weggerissen und die Salzform der Harzsäure R-COO⁻ und je ein Na⁺ bzw. NH₃⁺ gebildet. Und dies ist wasserlöslich, lässt sich dadurch in feinstverteilten Tröpfchen als Milch stabilisieren. Wenn man die Emulsion eines solchen Harzes, die natürlich einen pH - Wert im alkalischen Bereich (über 7) hat, mit Säure neutralisiert, fällt wieder die unlösliche Säureform aus.

Dieses Verhalten macht sich der Farbenchemiker zunutze und verwendet Ammoniaklösung als Lauge. In seiner Farbe liegt also das Harz als ammoniakalische „Salzform“ vor (also R-COO⁻ und NH₄⁺) und ist in Wasser dispergierbar. Sobald ein Druck einer solchen wässrigen Farbe trocknet, verschwindet nicht nur das Wasser in die Luft. Das Ammoniak steht in einem dynamischen Gleichgewicht als NH₃, physikalisch in Wasser gelöst und in der Form von Ammoniumionen NH₄⁺ und Hydroxyl - Ionen OH⁻. Je weniger Ammoniak im Wasser gelöst bleibt, desto mehr Ammoniumionen zerfallen zu Ammoniak und geben ihr H⁺-Ion an die Hydroxyl - Ionen des Wassers ab. Dadurch fällt der pH - Wert des wässrigen anhaftenden Restes, bis um pH 7 herum die Harzsäuren sich wieder H⁺ -Ionen vom Wasser holen und als unlösliche Säureform ausfallen.



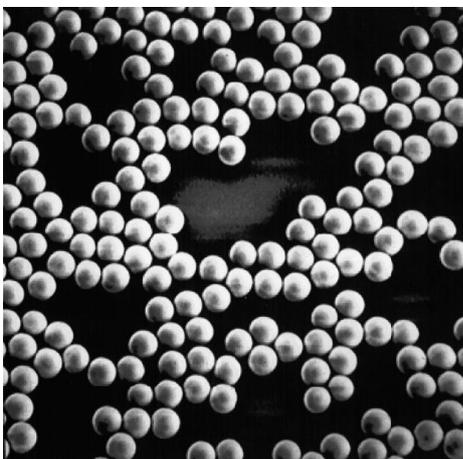
Der Bindemittelfilm ist wasserfest, wenigstens gegen neutrales Wasser und Säuren. Mit Laugen kann man ihn wieder auflösen - und schon haben wir den Schlüssel zum nächsten Trick, wie wir nämlich angetrocknete Lackreste abwaschen können.

Hierin liegt auch gleich ein Hinweis, wieso manchmal im Stapel einer Bogenoffsetmaschine mit Lackierwerk die Bögen verblocken, wenn man S+W - lackiert (beidseitig). Auch wenn die erste Seite in line lackiert und vollständig durchgetrocknet ist, kann nach dem Druck und der Lackierung der anderen Seite im Stapel durch das Ausdünsten des Ammoniaks die Atmosphäre nicht nur feucht, sondern ammoniakalisch sein. Dann kann zusätzlich zur gerade trocknenden Widerdruck - Lackierung die Schöndruck - Lackierung wieder aufweichen mit der anderen verkleben

Der Verfestigungsmechanismus durch Ausfällung einer Säureform von Harzmolekülen ist immer nur als unterstützender Teilmechanismus anwendbar, z. B. zusammen mit dem Wegschlagen und der Verdunstung bei Dispersionslacken. Er ist aber so schnell, wie der Ammoniak verschwindet, also minutenschnell.

5. Interdiffusion von Makromolekülen, Verschmelzen

Dispersionen finden sich in grafischen Anwendungen vielfältig, z. B. im Papier- und Kartonstrich, als Kleber für Etiketten oder auch für Kaschierfolien - und als Bindemittel für wässrige Druckfarben und -lacke. Damit sind sie für uns interessant in wässrigen Tiefdruck-, in Flexofarben und in Dispersionslacken beispielsweise für das Lackierwerk einer Bogenoffsetmaschine. Zu den eben angesprochenen Mechanismen nutzen sie zu ihrer Verfestigung noch einen weiteren Weg, der wieder keine echte Trocknung im umgangssprachlichen Sinne darstellt, aber immerhin physikalisch vonstatten geht, also schnell. Die Interdiffusion wird in der Literatur wenig beachtet und ist doch der **technologisch entscheidende Vorgang**, der Dispersionssysteme industrieweit verbreitet hat. Um ihn zu verstehen, muss man sich eine Bindemitteldispersion einmal näher ansehen. Sie besteht chemisch aus sehr langen, fadenförmigen Polymermolekülen, z. B. aus Polystyrolacrylat. Viele dieser Fadenmoleküle sind verknäult in einem Tröpfchen solcher Dispersionen zu finden, wie Abb. 13 verdeutlicht.



1 ml einer Dispersion enthält
ca 1.00.00.00.00.000 Tröpfchen
=> 1 Billionen



1 Tröpfchen enthält
1 – 10.000 Makromoleküle



1 Makromolekül ist gebaut aus
100 – 1.000.000 Monomereinheiten

Abb. 13, Aufbau von Dispersionsbindemitteln, Quelle: BASF AG, Fachvortrag

Wenn z.B. ein Dispersionslack trocknet, verschwindet sein Lösemittel Wasser aus dem Lackfilm. Die Latextröpfchen kommen sich dabei immer näher. Sobald sie nah aneinander liegen, verdunstet auch noch das Restwasser zwischen den kugelförmigen Tröpfchen, und ein wabenartiges Gebilde hinterbleibt. Die ehemals wässrige Grenze der Wabe verschwindet, weil ja nur noch Bindemitteltröpfchen zusammen kommen. In jeder dieser Wabe sind die Makromoleküle miteinander verknäult. Durch die Wärmebewegung diffundieren ihre Enden und Teile hin und her, so weit sie beweglich sind. Dabei geraten ihre Enden nun auch in Nachbarzellen und verknäulen sich mit den dort liegenden Fadenmolekülen.

Diese Art einer Vernetzung ist ein rein physikalischer Prozess, weil keine Bindungen geschaffen werden. Die innige Verflechtung der Molekülketten gibt ihm jedoch eine ganz hervorragende mechanische Festigkeit. Hier liegt also wieder ein Teilmechanismus der wässrigen Systeme vor. Es ist leicht einzusehen, dass zu dieser Art der Ineinander - Diffusion solch träger Fadenmoleküle je nach Größe und Bauart mehr oder weniger Wärme nötig ist, damit sie sich überhaupt brauchbar bewegen. Dafür werden MFT, Mindestfilmbildungstemperaturen, angegeben, wichtige Kennzahlen für die Verwendbarkeit eines Bindemittels.

Ein Dispersionslack aus dem Lackierwerk einer Bogenoffsetmaschine bekommt höchstens 30°C im Stapel angeboten. Seine MFT muss also unter 30° liegen. Bei einem Kaschierkleber, der mit etwa 50°C heißen Walzen aufgetragen wird, ist der Freiraum entsprechend größer, was sich später bei den thermischen Eigenschaften des Verbundes auszahlt.

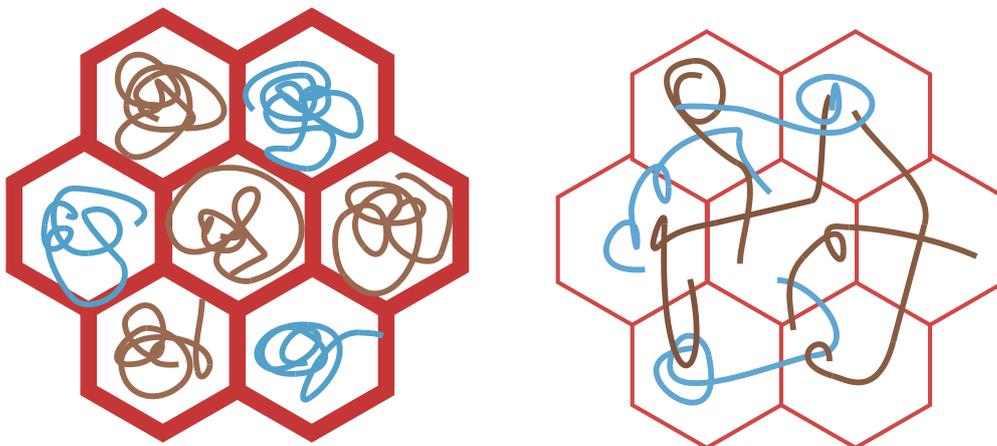


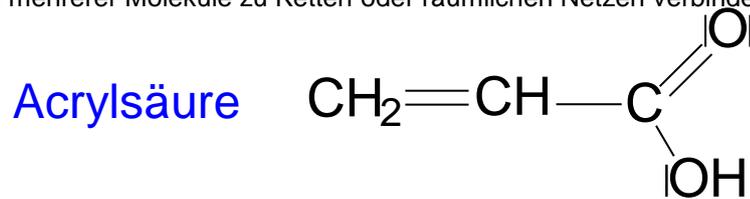
Abb. 14, Eine Acrylat - Dispersion verfilmt durch Interdiffusion; die Grenzen zwischen den ehemaligen Dispersionströpfchen verschwinden nach und nach.

Man kann leicht nachfühlen, dass das Verschmelzen (= Interdiffusion) in Minuten bis Stunden abläuft. Ein Dispersions - lackierter Druck ist also praktisch sofort weiterverarbeitbar und spätestens am nächsten Tag endfest.

6. Strahlenhärtung, UV - Härtung, Elektronenstrahl - Härtung

Der nächste Mechanismus ist ein chemischer, allerdings ein blitzschneller. Als Bindemittel werden zwar wieder Acrylate benutzt. Sie unterscheiden sich aber grundlegend von denen der Dispersionslacke: Dort waren die Acrylate fertig polymerisiert. Hier werden sie aber als Monomere und als Teilpolymerisate (auch Präpolymere oder Oligomere genannt) eingesetzt. Die Polymerisationsreaktion wird gerade als Filmbildungs - Mechanismus benutzt.

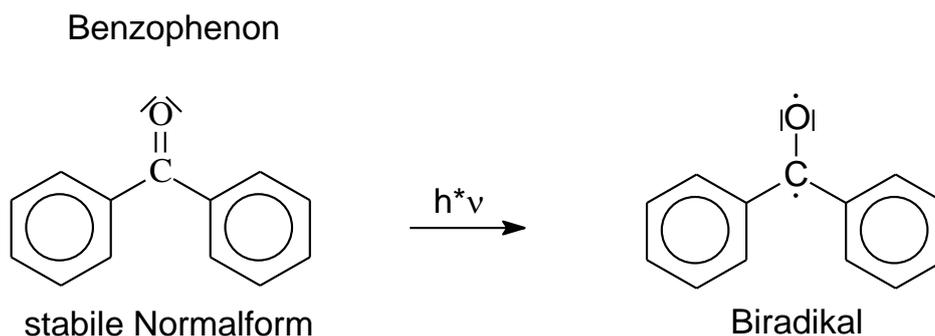
Hier liegen also ganz besondere Bindemittel vor. Der Grundbaustein ist die Acrylsäure, ein kleines Molekül mit einer Doppelbindung, das sich durch Aufspaltung dieser Doppelbindung und Rekombination mehrerer Moleküle zu Ketten oder räumlichen Netzen verbinden lässt:



In Bindemitteln für strahlenhärtende Druckfarben und -lacke wird das Acrylatmolekül in modifizierter Form eingesetzt, beispielsweise als HDDA (Hexandiol - di - acrylat) als Monomer und Epoxid-, Polyurethan-, Polyester- oder anders derivatisierte Acrylate. Dies ermöglicht eine Steuerung der Endigenschaften des späteren Polymers.

Die Härtungsreaktion geht sehr schnell ab, typischerweise in Sekundenbruchteilen. Dabei wird durch einen Energiestoß mit z. B. Elektronenstrahlen (Korpuskularstrahlen, s. a. Fernsehöhre) die Polymerreaktion gestartet, die sich in einem radikalischen Mechanismus (mit Feuer oder einer Explosion vergleichbar) so lange fortsetzt, bis alle Doppelbindungen vernetzt sind, die räumlich passend zueinander kommen.

Das macht klar, dass es sich bei strahlenhärtenden Systemen um 100% - Systeme handelt, dass es also keine Lösemittel, Verdünner usw. geben muss. Und wegen der hohen Vernetzungsdichte kann man erwarten, dass strahlengehärtete Farb- und Lackfilme sehr fest und widerstandsfähig sind. Bestrahlungsanlagen für Elektronenstrahlen sind sehr kostspielig und aufwändig. Die Chemiker haben hier wieder mit einem Trick eine einfachere Alternative geschaffen: Es gibt Substanzen, die sich von UV - Licht schon entsprechend anregen lassen und dann ihre erhöhte Energie an Nachbarmoleküle weitergeben können. Diese Weitergabe funktioniert ebenfalls als Radikalstart für die Acrylate. Solche Übersetzersubstanzen nennen wir „Photoinitiatoren“. Beispielsweise Benzophenon und ähnliche Moleküle können hier helfen:



Grundsätzlich gibt es auch noch einen anderen möglichen Strahlenhärtungsmechanismus, der nicht über Radikale, sondern ionisch („kationisch“) abläuft. Er hatte einige Jahre beim Druck von Lebensmittelpackungen Bedeutung, wurde dann aber aus toxikologischen Gründen wieder durch den radikalischen verdrängt.

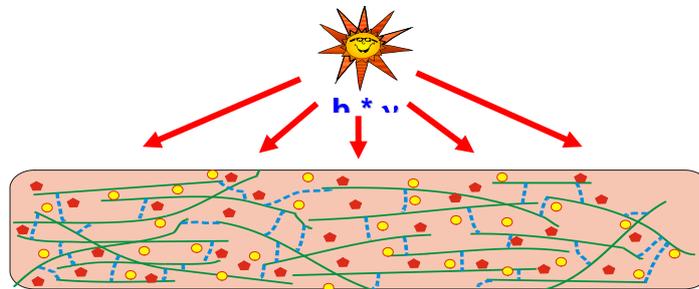


Abb. 15, Ein UV - Druckfarbfilm wird durch Vernetzung der Acrylatmoleküle gehärtet

In Abb. 15 ist ein Druckfarbfilm frisch nach dem Druck skizziert. In der Bindemittelmatrix sind Pigmentkriställchen eingebettet. Die länglichen Acrylatmoleküle werden an ihren Doppelbindungen durch den Fotoinitiator angeregt und vernetzen miteinander unter Bildung einer dichten räumlichen Struktur. Etwa 90 % der vernetzbaren Stellen reagieren in den ersten Sekunden. Dann klingt die Reaktion ab bis zum Endzustand nach Stunden.

Es ist leicht vorstellbar, dass die frisch gedruckte Form des Farbfilmes quasi eingefroren wird. Der Farbfilm ist mechanisch sofort sehr widerstandsfähig, der Druck also mit jeder Technik weiterverarbeitbar.

Wie sieht eine Rezeptur für strahlenhärtende Systeme aus? Ein Beispiel für eine Offsetfarbe kann lauten:

- 55 % Acrylat - Oligomere (hochviskos)
- 10 % Acrylat - Monomere (niedrigviskos)
- 10 % Fotoinitiatoren
- 5 % Additive
- 20 % Pigmente.

Zur Einstellung der Viskosität kann man nur das Verhältnis der Monomere zu den Oligomeren beeinflussen. Damit verändert man aber sofort auch die Reaktivität, möglicherweise sogar die Endeigenschaften nach der Härtung. Es gibt also einen recht begrenzten Freiraum für Korrekturen einzelner Ansätze aus z. B. rheologischen Gründen. Inzwischen ist man bestrebt, mit immer geringeren Mengen an Fotoinitiatoren auszukommen, weil die ja nicht mit vernetzen (Gefahr der Migration).

Die hohe Vernetzungsdichte und der Hochglanz sind die Motive, weshalb so kostspielige Systeme in der Technik eingesetzt werden: Etiketten, Faltschachteln und Hochglanz - Magazine.

Der typische Wäschegeur hatte den Einsatz in Lebensmittelpackungen lange aufgehalten, ist aber mit besonders reinen Fotoinitiatoren und Präpolymeren als Lackierung von Offsetdrucken und bei

wässrigen Flexofarben inzwischen gut eingefahren. Einige Jahre sind sogar original elektronenstrahlhärtende Farben im Druck von Getränkeverpackungen auf Karton angewendet worden. Es scheint, dass diese Technik zurzeit wieder auflebt.

Der Hauptvorteil ist auch ein Hauptnachteil: Der Bindemittelfilm ist so stabil und inert, dass strahlengehärtete Druckprodukte sich nur bedingt recyceln und nicht kompostieren lassen.

Die Verarbeitung dieser Bindemittel verlangt vom Drucker eine ganz besondere Hygiene, weil Acrylate bei Hautkontakt reizend und sensibilisierend wirken. Deshalb sind Farbreste und ungehärtete Makulatur als Sondermüll zu verbrennen. Bei professioneller Handhabung der Härtung werden sie aber sogar gerade für den Druck von Lebensmittel - Primärverpackungen, also auf einem besonders sensiblen Gebiet, eingesetzt, weil sie im Idealfall „100 %-Systeme“ sind.

Seit einigen Jahren sieht man auch im großformatigen Tintenstrahldruck UV - Lacke in dicker Schicht für Großplakate, die bis zu einem Jahr dem Licht und der Witterung ausgesetzt werden. Die eng vernetzte, dicke Lackschicht verhindert den Durchtritt des Luftsauerstoffs zu den Pigmenten. Dadurch kann auch das Licht sie nicht mehr zerstören, denn diese Abbaureaktionen laufen über fotochemisch induzierte Oxidationsreaktionen. Auch im Ink Jet Foliendruck von Displays für unterschiedlichste Anwendungen sieht man heute die UV - Härtung.

7. chemische Vernetzung = 2 K - Systeme,

Im Verpackungstief- und Flexodruck gibt es gelegentlich zusätzliche Verfestigungsmechanismen in lösemittelhaltigen und auch in wässrigen Druckfarben. Wenn die mechanische - (Shampoo - Flaschen) oder die thermische (sterilisierbare Packungen der Medizin) Beständigkeit der reinen Bindemittelsysteme nicht genügt, setzt man Binderharze ein, die chemisch noch mit einer besonderen Reaktion vernetzt werden können, z. B. Polyole. Diese können mit einem chemisch reagierenden Härter, z. B. Isocyanaten, zu Polyurethanen vernetzt werden.

Vernetzende Bindemittel werden als Zweikomponentensysteme angeboten (wie bei Klebern in der Form als Härter und Binder), damit die Vernetzungsreaktion wirklich erst dann startet, wenn ein Objekt gerade gedruckt worden ist. Bei ihnen nimmt man die umständliche Handhabung für eine besondere Produktstabilität in Kauf.

Die Vernetzung läuft praktisch während der Erwärmung in der Trocknungsphase des Druckes ab mit anschließendem Abklingen. Typischerweise sollte man mit ein paar Stunden bis zur Endfestigkeit rechnen.

8. thermisch induzierte Polymerisation

In der Kunststofftechnik werden viele Epoxid- und Polyester Massen vorpolymerisiert als Halbfertigmassen eingesetzt, deren Vernetzung in Pressformen durch Erwärmen auf eine Sprungtemperatur gestartet wird. Dieser Trick findet sich auch in Bindemitteln spezieller Druckfarben. Man setzt z. B. UV - Farben - ähnliche Bindemittel mit Epoxiacrylaten ein und sorgt für Erwärmung über eine bestimmte Sprungtemperatur. Hierfür können auch Startersubstanzen gewählt werden, die ab einer bestimmten Temperatur zerfallen, Radikale bilden und so die Polymerisation starten. Diese Bindemittel werden in sehr seltenen Verpackungsspezialitäten eingesetzt. Das Druckprodukt ist stabil und durchgehärtet, sobald es die Maschine verlässt, spätestens ein paar Minuten danach.

9. Erstarren einer Schmelze

Ein hochinteressantes Entwicklungsgebiet sind Farben, deren Bindemittel bei Raumtemperatur fest sind, die aber bei gehobener Temperatur als Schmelzen in der Maschine verdrückt werden. Sie müssen möglichst schlagartig bei einer gewünschten Temperatur, z. B. 100°C, flüssig werden und dann als Bindemittel eine Farbe verdruckbar machen. Die Farbe kann als Granulat in die Maschine eingefüllt werden, wird dort aufgeschmolzen. Nach der Übertragung auf den Bedruckstoff kühlt sie schnell wieder ab und wird sofort fest. Für industrielle Drucktechniken muss der Vorgang selbstverständlich auch noch bei den heute üblichen hohen Druckgeschwindigkeiten fehlerlos funktionieren, wenn er sich durchsetzen will, keine einfache Aufgabe.

Ein solches Projekt wurde einmal in Kooperation eines Druckfarbenherstellers (Siegwerk) mit einem Druckmaschinenhersteller (KBA in Frankenthal) verfolgt. Hier wurde versucht, die qualitativen und ökonomischen Vorteile des Illustrationstiefdruckes ganz ohne den Einsatz von Lösemitteln zu nutzen. Im Erfolgsfalle kann so ein Verfahren unsere Illustrations - Drucktechnik revolutionieren, weil es umweltpolitisch (als 100% - System, also lösemittelfrei) und im Energieverbrauch enorme Vorteile bringt. Es würde sich in die Konkurrenz zwischen dem Toluoltiefdruck und Rollenoffset Heatset einschalten.

Man kann leicht nachvollziehen, dass es sehr anspruchsvoll ist, hierfür geeignete Bindemittel zu entwickeln, weil diese Stoffe ein breites Spektrum an Eigenschaften brauchen: scharfer Schmelzbereich, gute Lösemittleigenschaften, passende Rheologie, geringste Eigenfärbung, ohne physiologische Risiken (Giftigkeit, cancerogenes oder mutagenes Potential etc.), in industriellen Mengen verfügbar - und bezahlbar.

Das partielle Anschmelzen der Bindemittelharze im Rollenoffset Heatset und das Erstarren an der Kühlwalze kann man hier hierzu als Teilmechanismus rechnen, auch wenn die Farbe nicht geschmolzen wird, um verdruckbar zu sein.

10. Trocknungsmechanismen bei Digitaldruckverfahren

Im jungen Feld der Digitaldruckverfahren tummeln sich viele bekannte Trocknungsmechanismen, aber es entwickeln sich auch spezielle oder abgewandelte. Hier ist in diesen Jahren viel Dynamik zu erwarten.

Die Direct - Imaging - Verfahren werden auf Varianten von konventionellen Bogenoffsetmaschinen ausgeführt. Entsprechend trocknen ihre Farben wegschlagend und oxidativ (z. B. Heidelberg, KBA Planeta, Akiyama) im wasserlosen Offset oder auch im Nassoffset (z. B. MAN , Dainippon Screen). Bei MAN gab es das interessante Projekt DICO web, das eine Tiefdruck - Variante haben soll. Hier ist verdunstende Trocknung zu erwarten.

Der Laserdruck (Elektrofotografie, Xerografie) benutzt Trockentoner. Hier wird ein pulverförmiger Toner verdruckt. Eine Art Hotmelt an den Tonerpartikeln lässt sie von einer ca. 200 °C heißen Fixierwalze nachher auf dem Bedruckstoff fixieren (festbügeln).

Verwandt dazu arbeitet das Verfahren von HP Indigo, bei dem Flüssigtoner verdruckt werden. Hier sind die Tonerpartikel in einer Flüssigkeit aufgeschlämmt. Die Flüssigkeit schlägt in den Bedruckstoff weg, und der Toner wird bei ca. 110 °C fixiert.

Ganz interessant sind die vielen Wege, die der Ink Jet geht. Anfangs sah man Trocknung der Tinten durch das Verdunsten von Wasser und Lösemitteln. Dann kamen riesige Ink Jet - Anlagen, die Großplakate druckten, damals noch mit Farbstoffen trotz deren Lichtempfindlichkeit. Man druckte eine stattlich dicke Schicht UV Lack über den Druck und härtete den. Diese Schicht war so dick, dass sie als Barriere für den Luftsauerstoff funktionierte. Und damit bekamen solche Plakate Standzeiten von einem ganzen Jahr und mehr. Unsere konventionellen Drucke kämpfen mit Wochen und wenigen Monaten.

UV - Härtung findet sich beim LFP (large format printing) in vielen Anwendungen heute im Ink Jet. Bei technischen Anwendungen findet man das Anschmelzen wieder: Es gibt Ink Jet - Anlagen, deren Tinte in Form von Sticks in die Maschine eingelegt werden. Sie schmelzen einen Teil auf, verdrucken ihn über Transfermedien, und auf dem Bedruckstoff erstarrt er wieder.

Bergheim, November 2010