

## **Nasshaftfestigkeit von UV-Drucken auf Polypropylen und Einfluss der Zeitspanne zwischen der Vorbehandlung und dem Bedrucken**

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
<b>1. Problemstellung und Zielsetzung</b>	3
<b>2. Experimentelles</b>	3
2.1 Substrate	3
2.2 UV-Druckfarben	6
2.3 Herstellen und Beurteilung der UV-Drucke	8
<b>3.0 Ergebnisse</b>	10
<b>3.1 Vorgehensweise</b>	10
<b>3.2 Herstellen von UV-Drucken auf PP-Folien und Beurteilung der Haftung</b>	10
3.2.1 Variation des Reaktivverdünners in der UV-Druckfarbe und Beurteilung der Haftung der UV-Drucke auf PP-Folien	11
3.2.2 Haftung von UV-Drucken auf Basis von Polyesteracrylat-Präpolymeren auf PP-Folien	15
3.2.3 Haftung von UV-Drucken auf verschiedenen PP-Folientypen	16
3.2.4 Referenzuntersuchungen	17
3.2.5 Zusammenfassung der Druckversuche	19
<b>3.3 Analytik von Corona-vorbehandelten PP-Folienoberflächen</b>	20
3.3.1 Coronavorbehandlung von PP-Folien	20
3.3.2 Oberflächenspannung von Corona-vorbehandelten PP-Folien	20
3.3.3 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie von Corona-vorbehandelten PP-Folien	24
3.3.4 Rasterelektronenspektroskopie (REM) der PP-Folienoberflächen	25
3.3.5 Infrarotspektroskopie (IR) und gravimetrische Bestimmung der löslichen Anteile der Corona-vorbehandelten PP-Folien	26
3.3.6 Analyse von PP-Folienoberflächen nach Ablösen der UV-Drucke	29
3.3.7 Zusammenfassung der PP-Oberflächenanalysen	31
<b>3.4 Untersuchungen zum Einfluss der Lagerdauer der Corona-Vorbehandlung auf den Oberflächenzustand und die Haftung von UV-Drucken</b>	32
3.4.1 Oberflächenanalysen der PP-Folien nach unterschiedlichen Zeitspannen zwischen Vorbehandlung und Bedrucken sowie Einfluss einer zweiten Coronavorbehandlung	32
3.4.2 Bedrucken der Corona-vorbehandelten PP-Folien nach unterschiedlicher Lagerdauer bzw. nach einer zweiten Coronavorbehandlung und Beurteilung der Haftung	35
<b>4.0 Zusammenfassung der Ergebnisse</b>	37
<b>5.0 Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleinere und mittlere Unternehmen (kmU)</b>	39
<b>6.0 Beabsichtigte Umsetzung der angestrebten Forschungsergebnisse</b>	40
<b>8.0 Danksagung</b>	40
<b>9.0 Durchführende Forschungsstelle</b>	40

## **1. Problemstellung und Zielsetzung**

UV-härtende Druckfarben sind aus wirtschaftlicher und ökologischer Sicht interessant; problematisch ist allerdings die in vielen Fällen ungenügende Haftfestigkeit, vor allem bei der Anwendung der UV-Druckfarben auf flexiblen Verpackungen aus PP-Kunststoffen.

PP ist unpolar und muss vor dem Bedrucken vorbehandelt werden. In der Verpackungsindustrie, dem Haupteinsatzgebiet von PP-Kunststoffen, hat sich aus kosten- und verfahrenstechnischen Gründen die Corona-Entladung für die Vorbehandlung flächiger Teile bzw. Folien durchgesetzt. Bei der Coronavorbehandlung wird die Kunststoffoberfläche „anoxidiert“, d.h. abhängig von der Art und Intensität der Vorbehandlung entstehen nebeneinander unterschiedliche polare Gruppen, wie z.B. Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxylat-Gruppen.

PP-Folien werden in der Regel vom Hersteller Corona-vorbehandelt ausgeliefert und vom Anwender so verwendet oder unmittelbar vor dem Druck ein zweites Mal Corona-vorbehandelt. Zwischen der ersten Vorbehandlung bei der Folienherstellung und dem Bedrucken können zwischen 1 Woche bis zu 2 Monate liegen. Da die Corona-Vorbehandlung nicht zeitstabil ist, versuchen viele Anwender die durch die Lagerung bedingten Veränderungen an der Kunststoffoberfläche auszugleichen, indem sie eine zweite Coronabehandlung unmittelbar vor dem Bedrucken durchführen. Dabei ist unklar, welche Auswirkungen dies hat, d.h. wird dadurch die Kunststoffoberfläche von migrierenden Additiven / niedermolekularen Anteilen gereinigt, der Corona-Effekt reaktiviert oder sogar intensiviert?

In dem Forschungsvorhaben über das hier berichtet wird, wurde untersucht, was bei einer Corona-Vorbehandlung an der PP-Oberfläche passiert und wie sich die Zeitspanne zwischen der Corona-Vorbehandlung und dem Druck bzw. eine 2. Vorbehandlung unmittelbar vor dem Druck auf den Zustand der PP-Oberfläche sowie die Haftung von UV-Drucken auswirkt. Mit den Untersuchungen sollten Erkenntnisse gewonnen werden, wie die PP-Kunststoffe vorbereitet und wie die UV-Druckfarben zusammengesetzt sein müssen, damit sich in der Grenzfläche stabile Haftbindungen ausbilden.

## **2. Experimentelles**

### **2.1 Substrate**

#### **2.1.1 Substratauswahl**

Als Substrate wurden handelsübliche Polypropylen-Folien (blasextrudiert, biaxialorientiertes Polypropylen (BOPP)) verwendet, die vorwiegend im Verpackungssektor eingesetzt werden. Von verschiedenen Folienherstellern wurden folgende Folientypen zur Verfügung gestellt:

Blasextrudierte PP-Folientypen:

Folie 1: Randomcopolymer PP (PE-Anteil < 5%) mit UV-Stabilisator (HALS, 2000 ppm), 100 µm, ohne Corona durch den Hersteller (diese Folie wurde bereits in dem AiF-Projekt Nr. 14457N als Substrat verwendet)

Als Ergänzung zur Folie 1 wurden vier weitere handelsübliche PP-Folientypen (jeweils mit / ohne Corona-Vorbehandlung unmittelbar nach der Herstellung) in die Untersuchungen einbezogen:

Folie 2: Copolymer PP/PE (5%), 80 µm,

Folie 3: Coextrudat PP (70%PP-Homopolymer +30% PP/PE (5%)), 80 µm

Folie 4: PP/PE Random-Copolymer, 65 µm

Folie 5: PP/PE Random-Copolymer, 190 µm (es handelt sich um ein Standardprodukt, welches in der Praxis UV-bedruckt wird) beide Seiten A und B enthielten den gleichen Anteil einer polaren Komponente

BOPP (biaxial orientiertes Polypropylen)-Folientypen:

Folie 6: Homo-PP-Folie, mit / ohne Corona-Vorbehandlung durch den Hersteller

Folie 7: PP, beidseitig mit PP-Terpolymer, wenig Gleitmittel mit/ohne Coronavorbehandlung durch den Hersteller

Folie 8: PP, beidseitig mit PP-Terpolymer, viel Gleitmittel, mit/ohne Coronavorbehandlung durch den Hersteller

Alle Versuche wurden mit jeweils einer Foliencarge durchgeführt.

Für Referenzuntersuchungen wurde eine HDPE-Folie (high density Polyethylen mit UV-Stabilisator HALS, 2000 ppm) eingesetzt, die bereits im AiF-Projekt Nr. 14457N als Substrat verwendet wurde.

### **2.1.2 Coronavorbehandlung der PP-Folien**

Die Folien wurden mit einem Coronagenerator Typ: CG 061-2 (Fa. Arcotec) vorbehandelt. Die max. Ausgangsleistung des Geräts lag bei 1000 W, die Vorbehandlungsstärke war im Bereich 0,1 – 0,5 KW regulierbar, die Elektrodenlänge betrug 20 cm und die Grundplatte war aus V2A Stahl (400 x 400 mm) mit einseitiger Silikonauskleidung.

Bei den durchgeführten Versuchen wurde die Coronadosis ( $C_d$  [ $\text{kJ m}^{-2}$ ] = Generatorleistung / Geschwindigkeit x Elektrodenlängen) zwischen 4 – 140  $\text{kJ m}^{-2}$  variiert, indem die Generatorleistung von 0,1 – 0,3 W gesteigert wurde, die Geschwindigkeit mit der der Handroller über die Folien geführt wurde und die Elektrodenlänge wurden bei der jeweiligen Folientype konstant gehalten.

### **2.1.3 Analytik der Corona-vorbehandelten Folien**

#### **2.1.3.1 Oberflächenspannung**

Die Oberflächenspannungen der unterschiedlich intensiv Corona-vorbehandelten PP-Folien wurden nach unterschiedlicher Lagerdauer sowie nach einer 2. Corona-Behandlung über eine statische Kontaktwinkelmessung bestimmt. Die Messungen

wurden mit dem automatischen Kontaktwinkelmessgerät OCA 20 (Dataphysics) bei 23°C / 50% r.F. durchgeführt. Die auf die zu prüfende Substratoberfläche aufgesetzten Prüflüssigkeiten wurden vollautomatisch dosiert und videounterstützt vermessen. Als Prüflüssigkeiten wurden Wasser, Formamid, Diiodmethan und Ethylenglykol verwendet. Die Oberflächenspannung sowie die polaren und dispersen Anteile der Substratoberflächen wurden nach dem Auswerteverfahren von Owens, Wendt, Rabel und Kaelbe (OWRK) bestimmt.

### **2.1.3.2 Röntgenphotoelektronenmikroskopie (XPS)**

Die unterschiedlich intensiv Corona-vorbehandelten PP-Folien wurden nach unterschiedlicher Lagerdauer sowie nach einer 2. Coronavorbehandlung mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) hinsichtlich der funktionellen Hydroxyl- / Ether-, Carbonyl- und Carboxylgruppen charakterisiert. Die Messungen wurden mit dem Oberflächenanalysensystem MAX 2000 (Fa. Leybold Heraeus) am Institut für Physikalische Elektronik (IPE) der Universität Stuttgart durchgeführt.

### **2.1.3.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Die Oberflächenmorphologie/-topographie der PP-Folien wurde mit REM in bestimmt. Folgende Varianten wurden untersucht:

- ohne Coronavorbehandlung
- mit Coronavorbehandlung (Variation der Intensität, 3 Stufen: schwach 8 kJ m<sup>-2</sup>, normal 20 kJ m<sup>-2</sup>, stark 90 kJ m<sup>-2</sup>)
- mit / ohne Coronavorbehandlung angeätzt

Ätzbedingungen für die REM-Proben:

0,7 M-% KMnO<sub>4</sub> in konz. Schwefelsäure. Die Proben wurden 10 Min. bzw. 1h ohne Rühren in die Ätzlösung eingelegt und anschließend gewaschen. Waschbedingungen:

1. Wasserstoffperoxid-Lösung
2. Wasser dest.
3. Aceton
4. Lufttrocknung

### **2.1.3.4 Infrarotspektroskopie**

Die Messungen wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Spectrum One (Perkin Elmer), ausgestattet mit einer ATR-Einheit, durchgeführt. Mit dieser Analysenmethode wurden die chemischen Oberflächenzustände der unbehandelten und Coronavorbehandelten PP-Folien sowie die qualitative Zusammensetzung der von der PP-Oberfläche löslichen Anteile bestimmt. Bei den vorbehandelten Folien wurden unterschiedliche Intensitäten, Alterungszustände, sowie eine zweite Vorbehandlung untersucht.

### **2.1.3.5 Gravimetrische Bestimmung der von der Folienoberfläche löslichen Anteile**

Abspülen einer ca. DIN A5-Fläche mit Dichlormethan und gravimetrische Bestimmung des nicht flüchtigen Anteils. Die löslichen Anteile wurden von unterschiedlich

intensiv vorbehandelten PP-Folien und unterschiedlich lange gelagerten Vorbehandlungen entnommen sowie nach einer 2. Coronavorbehandlung.

## 2.2 UV-Druckfarben

### 2.2.1 Rezeptur und Formulierungskomponenten der UV-Druckfarben

Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden die TiO<sub>2</sub>-pigmentierten UV-Druckfarben nach einer Rezeptur (Grundrezeptur) hergestellt, die sich an Richtrezepturen von Rohstoffherstellern orientierte (Tab.1).

Tab.1: Basisrezeptur der UV-Druckfarben

<b>Bindemittel</b>	39,1	Präpolymer (variabel)
	ca. 5,6 <sup>1)</sup>	Reaktivverdünner (variabel)
<b>Photoinitiatoren</b>	6,9	Darocure 1173
	0,7	Irgacure 819
<b>Pigment</b>	39,1	Titandioxid
<b>Pigmentbenetzungsmittel</b>	6,9	Ebecryl 648
<b>Füllstoff</b>	1,2	Aerosil
<b>Entlüfter</b>	0,2	Tego 920

1) abhängig von der Viskosität

Das Eigenschaftsprofil der UV-Druckfarben wurde variiert, indem verschiedene Präpolymere bzw. der Reaktivverdünner eingesetzt wurden, während die übrigen Formulierungskomponenten konstant gehalten wurden. Als Formulierungskomponenten wurden handelsübliche Produkte verwendet.

Die als Präpolymere verwendeten Handelsprodukte (Epoxidacrylate (EP), Polyesteracrylate (PE)) und die vom Hersteller angegebenen Kenndaten sind in der Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2: Produktdaten der in den UV-Druckfarben verwendeten Präpolymeren

Produkt	Stoffklasse	Viskosität (Pa s)	Funktionalität	Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	OH-Wert	Oberflächen- spannung (mN m <sup>-1</sup> )
EP 2 Laromer 8986	EP-Acrylat aromatisch	3 - 6	2,5	650	170	42,0
EP 4 <sup>2)</sup> Laromer 8765	EP-Acrylat aliphatisch	0,6 – 1,2	2	330	330	43,5
EP 5 <sup>3)</sup> Laromer 8765	EP-Acrylat aliphatisch	0,6 – 1,2	2	330	330	- <sup>1)</sup>
PE 1 Laromer PE 44F <sup>4)</sup>	Polyester- acrylat	2 - 5	3,0	940	80	39,8
PE 2 Laromer PE 55F <sup>5)</sup>	Polyester- acrylat	25 - 45	3,1	750	70	43,3

1) keine Herstellerangaben

2) Cl-Gehalt 3,5 %, ermittelt über eine Elementaranalyse

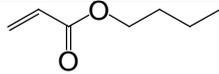
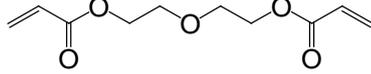
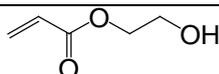
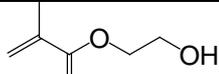
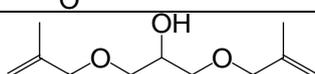
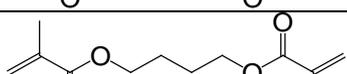
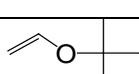
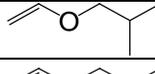
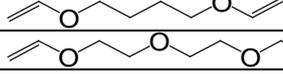
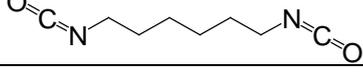
3) Cl-Gehalt 0,5 %, ermittelt über eine Elementaranalyse

4) PE 44F enthält noch etwas Polyetherstruktur

5) PE 55F enthält noch Monomere Polyester

Zur Einstellung der Verarbeitungviskosität wurden in den UV-Rezepturen folgende mono- und difunktionelle Reaktivverdünner verwendet:

Tab. 3: Auswahl der in der Grundrezeptur eingesetzten Reaktivverdünner

Reaktivverdünner	Strukturformel
<b>Acrylate (mono-/difunktionell)</b>	
Butylacrylat	
Dipropylenglycoldiacrylat (DPGDA)	
2-Hydroxyethylacrylat (HEA)	
<b>Methacrylate (mono-/difunktionell)</b>	
2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA)	
Glyceroldimethacrylat	
1,4 Butandioldimethacrylat	
<b>Vinylether (mono-/difunktionell)</b>	
tert.-Butylvinylether	
iso-Butylvinylether	
1,4-Butandioldivinylether	
Triethylenglycoldivinylether (DVE-3)	
<b>Isocyanat-haltiger-Reaktivverdünner</b>	
Laromer LR 9000	

In den einzelnen Druckserien wurden UV-Druckfarben mit folgenden Reaktivverdünnern verglichen:

Acrylat- / Methacrylattypen

Reaktivverdünner mit / ohne Hydroxylgruppen

Mono- (sterisch ungehindert / gehindert) / difunktionelle Vinylethertypen

Zusätzlich wurde ein Isocyanatgruppen-haltiger Reaktivverdünner verwendet

Monofunktionelle Reaktivverdünner werden zugesetzt, um die Flexibilität der UV-Beschichtung zu verbessern und di-/polyfunktionelle, um die Vernetzungsdichte zu erhöhen. Über die Auswahl des Reaktivverdünners kann daher die Reaktivität der UV-Druckfarbe und die Vernetzungsdichte des ausgehärteten UV-Druckes gesteuert werden und damit auch die Flexibilität.

## 2.2.2 Herstellen der UV-Druckfarben

Die Druckfarben wurden in zwei Arbeitsschritten hergestellt:

1. Herstellung eines Halbfabrikats :  
Anreiben des  $\text{TiO}_2$ -Pigments mit dem Pigmentbenetzer, einem Teil des Präpolymeren (Anteil abhängig von der Viskosität), dem Entlüfter und Füllstoff.  
Bei einer definierten Korngröße ( $<10 \mu\text{m}$ ) Zugabe des restlichen Präpolymeren.
2. Fertigstellung der Druckfarben durch Zugabe des Reaktivverdünners und der Photoinitiatoren

Die UV-Druckfarben wurden auf eine Viskosität von ca.  $1,9 - 4,5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  eingestellt.

## 2.3 Herstellen und Beurteilung der UV-Drucke

### 2.3.1 Applikation

Die UV-Druckfarben wurden mit einer Laborsiebdruckmaschine Typ HT-40 (Fa. Fleischle), Druckformat max.  $300 \times 400 \text{ mm}$  auf die PE- und PP-Folien appliziert. Die Trockenschichtdicke betrug ca.  $7-10 \mu\text{m}$ . Für das Sieb wurde ein Gewebe der Firma Sefar mit 140 Fäden je  $1 \text{ cm}$  und einem Fadendurchmesser von  $34 \mu\text{m}$  eingesetzt (140-34-Y). Der Sieböffnungsgrad betrug  $21,3 \%$ .

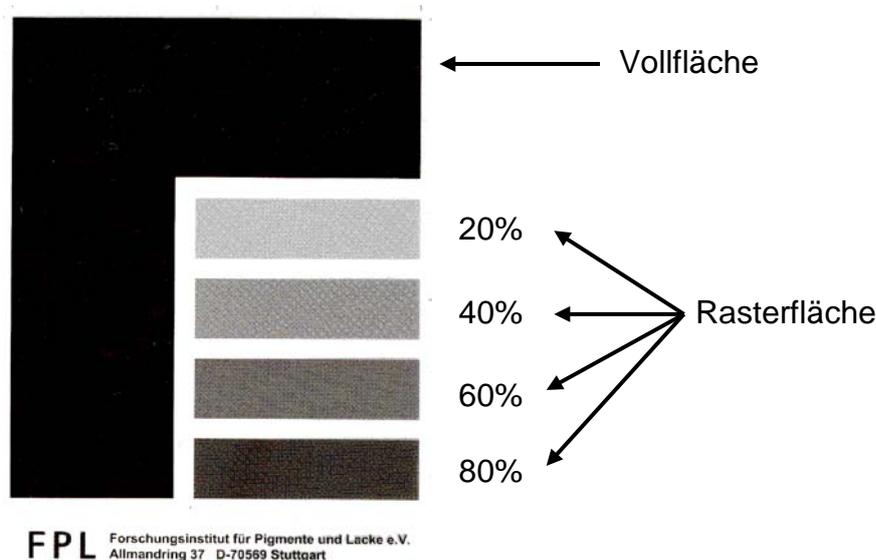


Abb. 1 Druckbild der UV-Drucke

Das Druckbild (Abb.1) war unterteilt in eine Vollfläche (vollständige Bedeckung des Substrats) und in 4 kleinere Rasterflächen, in denen das Substrat nur zu 80%, 60%, 40% und 20% bedruckt ist. Die Haftprüfungen wurden in der Vollfläche durchgeführt und anhand der Rasterflächen wurde die Druckqualität beurteilt. In den Rasterflächen muss eine scharfe Trennung zwischen Rasterpunkten vorhanden sein, d.h. die Druckfarbe ist rheologisch optimal eingestellt, wenn sie nicht zerfließt; sie muss vielmehr stehen bleiben bzw. sofort wieder Struktur aufbauen.

### **2.3.2 UV-Härtung**

Die UV-Drucke wurden in einer Laboranlage (IST Metz) gehärtet:

Wellenlängenbereich: 180 – 450 nm

Lampen: 2 Quecksilberdampflampen, Länge je 25 cm, eingestellte Lampenleistung  
160 W/cm

Reflektor: Aluminiumprofil, Alu-bedampft, mit Quarzschicht überzogen

Alle Drucke wurden bei einer Bandgeschwindigkeit von 50 m/min einmal belichtet.

Der Härtungszustand der UV-gehärteten Drucke wurde qualitativ anhand folgender Kriterien beurteilt:

- Nach dem so genannten Fingernageltest: in dem UV-gehärteten Druck darf dabei keine mechanische Verletzung / Abdruck zurück bleiben.
- Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie wird die Intensität der Acrylat-Doppelbindungsbande bei ca.  $809 - 820 \text{ cm}^{-1}$  beurteilt; diese nimmt mit steigender Umsetzung der Doppelbindungen ab.

Die Durchhärtung der Drucke wurde geprüft, indem die Druckoberfläche mit der Substratseite bzgl. der Intensität der Doppelbindungsbande verglichen wurde.

### **2.3.3 Konditionierung der UV-Drucke**

Nach der Applikation wurden die Drucke 7 Tage bei 23°C/ 50% r.F. gelagert und anschließend zur Simulation feucht-warmer Klimabedingungen weitere 7 Tage bei 40°C, 95% r.F.

### **2.3.4 Beurteilung der Haftung der UV-Drucke**

Die Haftung der UV-Drucke wurde stufenweise nach folgendem Prüfverfahren beurteilt:

- sog. Knittertest
- Klebebandabreißmethode (in Anlehnung an die Gitterschnittprüfung, jedoch ohne vorheriger Verletzung der Oberfläche, Abriss (ruckartig) ausgehend vom nicht bedruckten Bereich)
- Gitterschnittkennwerte nach DIN EN ISO 2409 mit Klebebandabriss (Tesa 4104)
- Gitterschnittkennwerte nach DIN EN ISO 2409 mit Klebebandabriss (Tesa 4651)

Die Bewertungsskala bei den Gitterschnittkennwerten reichte dabei von Gt 0 (sehr gute Haftung) bis Gt 5 (schlechte Haftung).

Von jeder Druckvariante wurden 3 - 5 Druckproben hergestellt und geprüft.

Bei den in feucht-warmem Klima gelagerten UV-Drucken wurde die Haftfestigkeit ca. 15 - 30 Min. nach der Entnahme aus dem Klimagerät durchgeführt. Bei ausgewählten Drucken wurde die Gitterschnittprüfung wiederholt, nachdem die Drucke ca. 3 Monate bei 23°C / 50% r.F. gelagert worden waren.

## **3.0 Ergebnisse**

### **3.1 Vorgehensweise**

Die Bearbeitung des Forschungsvorhabens erfolgte in 3 Schritten:

1. Modifikation der UV-Druckfarben und Herstellen von UV-Drucken auf PP-Folien:  
Ziel war es, UV-Druckfarben mit guter Haftung auf PP zu ermitteln, um den Einfluss der zeitlichen Veränderung der Corona-Vorbehandlung auf den Oberflächenzustand und die Haftung von UV-Drucken zu untersuchen.
2. Analytik von Corona-vorbehandelten PP-Oberflächen:  
Bei diesen Oberflächenanalysen wurden von Seiten des Substrats mögliche Ursachen für die überwiegend schlechte Haftung der UV-Drucke auf den PP-Folien herausgearbeitet.
3. Lagerung der 1. Coronavorbehandlung über unterschiedliche Zeitspannen bzw. zweite Vorbehandlung der PP-Folien unmittelbar vor dem Druck:  
Untersuchungen zur zeitlichen Veränderung der Corona-Vorbehandlung und Einfluss auf die Haftung von UV-Drucken.

### **3.2 Herstellen von UV-Drucken auf PP-Folien und Beurteilung der Haftung**

Für die projektierten Untersuchungen wurden UV-Druckfarben benötigt, die unter normalen Bedingungen (23°C/50% r.F.) gut auf PP-Folien haften. Um die Haftergebnisse mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substratoberfläche und den Strukturmerkmalen einzelner Rezepturkomponenten korrelieren zu können, war es wichtig mit UV-Druckfarben bekannter und möglichst einfacher Zusammensetzung zu arbeiten. Es wurde deshalb mit UV-Druckfarben auf Basis der Grundrezeptur aus dem AiF-Projekt Nr. 14457N gearbeitet. Allerdings wurde mit keiner der bisher eingesetzten Rezepturvarianten eine gute Haftung auf PP-Folie erzielt. Es wurden daher weitere Versuche unternommen, nach der Grundrezeptur hergestellte UV-Druckfarben mit guter Haftung auf PP zu ermitteln. Dazu wurde in der Grundrezeptur das Spektrum der erprobten Präpolymeren und vor allem der Reaktivverdünner erweitert:

- als Präpolymere wurden EP-Acrylate (aromatisch/aliphatisch) sowie Polyesteracrylate eingesetzt und als Reaktivverdünner Acrylate/Methacrylate mit/ohne funktionelle Gruppen sowie Divinyl-/Monovinylethertypen
- um zu prüfen, ob die im Labor nach der Grundrezeptur hergestellten UV-Druckfarben für PP grundsätzlich geeignet sind bzw. die Vorgehensweise im Labor bei der Substrat-Vorbehandlung und beim Drucken/UV-Härten wurden Handelsprodukte bei den Druckversuchen mit geprüft und parallel Druckversuche im Technikum eines Druckfarbenhersteller (Fa. Marabu) durchgeführt.

Als Substrat wurde zunächst die Folie 1 (Standard-Handelsprodukt) verwendet. Um eine möglichst polare Oberfläche zu erhalten, wurde dieses Substrat in der ersten Druckserie mit hoher Corona-Intensität (90 kJ m<sup>-2</sup>) vorbehandelt. Bei nachfolgenden Druckserien wurden weitere PP-Folientypen verwendet, bei denen außerdem der

Einfluss einer ein- bzw. zweimaligen Vorbehandlung sowie einer schwachen ( $8 \text{ kJ m}^{-2}$ ) bzw. mittleren ( $20 \text{ kJ m}^{-2}$ ) Vorbehandlung auf die Haftung untersucht wurde.

### **3.2.1 Variation des Reaktivverdünners in der UV-Druckfarbe und Beurteilung der Haftung der UV-Drucke auf PP-Folie**

In dem AiF-Projekt Nr. 14457N konnte gezeigt werden, dass der Reaktivverdünner die Haftung auf PE-Folie signifikant beeinflusst, obgleich er in der Basisrezeptur nur mit max. 5% enthalten war. Mit den im Vorgängerprojekt eingesetzten Reaktivverdünnern (Dipropylenglykoldiacrylat, Laurylacrylat, Isobornylacrylat, Vinylcaprolactam) wurde auf PP-Folie allerdings keine gute Haftung erzielt. Um auszuschließen, dass es sich aufgrund der begrenzten Anzahl an geprüften Reaktivverdünnern um ein zufälliges Ergebnis handelt, wurden weitere Reaktivverdünner in der Grundrezeptur jeweils mit einem aromatischen bzw. aliphatischen Epoxidacrylat-Präpolymer hinsichtlich Haftung geprüft. Die Reaktivverdünner wurden auf Basis der Erkenntnisse des Vorgängerprojekts unter dem Aspekt der Reaktivität, sterischen Hinderung und Art der funktionellen Gruppen ausgewählt:

- DVE-3 hatte sich sehr positiv auf die Haftung bei der PE-Folie ausgewirkt, deshalb wurden weitere Vinylether-Reaktivverdünner (mono- (sterisch gehindert/ungehindert) / difunktionell) getestet
- Methacrylate reagieren i.d.R. langsamer als Acrylate, anhand des Vergleichs von Acrylat- / Methacrylat-Typen sollte geprüft werden, ob durch Verlangsamen der Polymerisationsgeschwindigkeit innere Spannungen vermieden und so die Haftung der Drucke verbessert werden kann
- Die gute Haftung von Druckfarben auf Basis von Epoxidharzacrylaten wurde u.a. auf die synthesebedingt im Polymergerüst vorhandenen Hydroxylgruppen zurückgeführt. Die Idee war nun, die Haftung von UV-Druckfarben durch gezieltes Einführen von OH-Gruppen zu verbessern, dazu wurden Reaktivverdünner mit/ ohne Hydroxylgruppen geprüft
- eine weitere Idee war, dass Isocyanatgruppen-haltige Reaktivverdünner mit den OH-Gruppen auf der PP-Oberfläche reagieren und so kovalente Bindungen entstehen

Die auf Basis eines aromatischen bzw. aliphatischen Epoxidacrylat-Präpolymeren mit verschiedenen Vinyl-Reaktivverdünnern hergestellten und hinsichtlich Haftung geprüften UV-Druckvarianten sind in den folgenden Tabellen 4 - 6 zusammengefasst. Da bei den PE-Folien eine möglichst hohe Polarität des Substrats Grundvoraussetzung für eine gute Haftung war, wurden die Druckfarben zunächst auf eine stärker Corona-vorbehandelte ( $90 \text{ kJ m}^{-2}$ ) PP-Folien gedruckt.

Tab 4: UV-Druckfarben auf Basis eines aromatischen (EP2) bzw. aliphatischen (EP5) Epoxidacrylat-Präpolymer und verschiedenen Vinyl-Reaktivverdünnern

UV-Druckvariante Ifd. Nr.	Substrat	Vorbehandlung (CD: kJ m <sup>-2</sup> )	Präpolymer	Reaktivverdünner
1	PP (Folie 1)	90	EP2 (aromatisch)	DVE-3
2				iso-Butylvinylether
3				tert.-Butylvinylether
4				1,4-Butandioldivinylether
5			EP5 (aliphatisch)	DVE-3
6				iso-Butylvinylether
7				tert.-Butylvinylether
8				1,4-Butandioldivinylether

In Abb. 2 sind die Gitterschnittkennwerte für die Druckserie mit dem aromatischen EP2-Präpolymeren dargestellt.

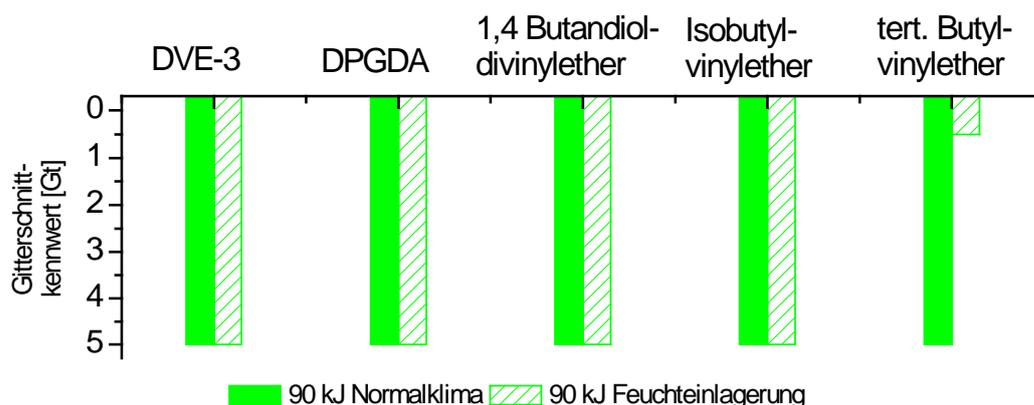


Abb. 2: Gitterschnittkennwerte von UV-Drucken, hergestellt nach der Grundrezeptur mit EP2 als Präpolymer und verschiedenen Vinyl-Reaktivverdünnern

Alle Druckfarbenvarianten mit den Vinyl-Reaktivverdünnern zeigten eine schlechte Haftung (Gt 5) auf der stärker vorbehandelten PP-Folie. Eine zusätzliche feucht-warme Lagerung dieser UV-Drucke, um eventuelle innere Spannungen abzubauen, hatte keine positive Auswirkung auf die Haftung. In den nachfolgenden Druckserien wurde deshalb auf eine feucht-warm Lagerung verzichtet, wenn bereits unter Normalklimabedingungen die Haftung mit Gt 5 beurteilt wurde.

In einer weiteren Druckserie wurden Acrylat-/Methacrylat-Reaktivverdünner (mit/ohne funktionelle Gruppen) geprüft. Um eine schlechte Haftung wegen einer evtl. Überbehandlung des Substrats auszuschließen, wurden neben Drucken auf stark vorbehandelten PP-Folien zusätzlich Drucke auf mit schwacher und mittlerer Intensität behandelten PP-Folien hergestellt. Die Druckvarianten auf Basis eines aromatischen Epoxidacrylat-Präpolymeren sind in Tab. 5 zusammengefasst.

Tab. 5: UV-Druckfarben auf Basis eines aromatischen Epoxidacrylat-Präpolymer (EP2) und verschiedenen Acrylat-/Methacrylat-Reaktivverdünnern

UV-Druckvariante Ifd. Nr.	Substrat	Vorbehandlung (CD: kJ m <sup>-2</sup> )	Präpolymer	Reaktivverdünner
9	PP (Folie 1)	12	EP2 (aromatisch)	HEMA
10				HEA
11				1,4-Butandiolmethacrylat
12				Glyceroldimethacrylat
13		40		HEMA
14				HEA
15				1,4-Butandiolmethacrylat
16				Glyceroldimethacrylat
17		100		HEMA
18				HEA
19				1, 4-Butandiolmethacrylat
20				Glyceroldimethacrylat

In Abb. 3 sind die Gitterschnittkennwerte für die Druckvarianten 9 - 20 dargestellt.

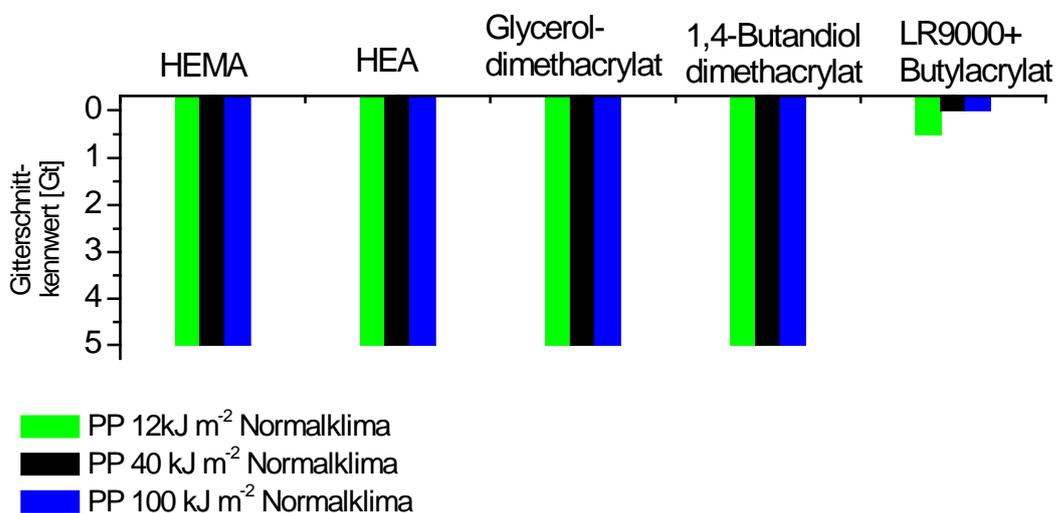


Abb. 3: Gitterschnittkennwerte von UV-Drucken, hergestellt nach der Basisrezeptur mit EP2 als Präpolymer und verschiedenen Acrylat/Methacrylat-Reaktivverdünnern

In der folgenden Tab. 6 sind die Druckvarianten und die Gitterschnittkennwerte für die UV-Druckfarben auf Basis eines aliphatischen Epoxidacrylat-Präpolymeren zusammengefasst.

Tab. 6: UV-Druckfarben auf Basis eines aliphatischen Epxidacrylat-Präpolymeren (EP5) und verschiedenen Acrylat-/Methacrylat-Reaktivverdünnern

UV-Druckvariante lfd. Nr.	Substrat	Vorbehandlung (CD: kJ m <sup>-2</sup> )	Präpolymer	Reaktiv verdünner	Gt-Wert UV-Druck		
21	PP	12	EP5 (aliphatisch)	HEMA	5		
22				HEA	5		
23				1, 4-Butandiol- methacrylat	5		
24				Glyceroldi- methacrylat	5		
25		40		100	HEMA	5	
26					HEA	5	
27					1, 4-Butandiol- methacrylat	5	
28					Glyceroldi- methacrylat	5	
29		100			100	HEMA	5
30						HEA	5
31						1, 4-Butandiol- methacrylat	5
32						Glyceroldi- methacrylat	5

Keine der Druckvarianten zeigte einen Ansatz zur Haftung, d.h. weder die Intensität der Vorbehandlung noch der Austausch des Reaktivverdünners hatten einen positiven Effekt.

Inwieweit bei PP Formulierungskomponenten wirksam sind, die zu kovalenten Bindungen beitragen, wurde am Beispiel eines Isocyanatgruppen-haltigen Reaktivverdünners geprüft. Die Druckvarianten und Haftergebnisse sind in Tab. 7 aufgeführt

Tab. 7: UV-Druckfarben auf Basis eines aromatischen bzw. aliphatischen EP-Harzes und eines Isocyanatgruppen-haltigen Reaktivverdünners

UV-Druckvariante Ifd. Nr.	Substrat	Vorbehandlung (CD: kJ m <sup>-2</sup> )	Präpolymer	Reaktivverdünner
33	PP	12	EP2 (aromatisch)	LR 9000 + Butylacrylat <sup>1)</sup>
34		40		
35		100		
36		12	EP4 (aliphatisch)	
37		40		
38		100		

<sup>1)</sup> zur Einstellung der für Siebdruck geeigneten Viskosität

Abb. 4 zeigt die Gitterschnittkennwerte der Druckvarianten 33 - 35.

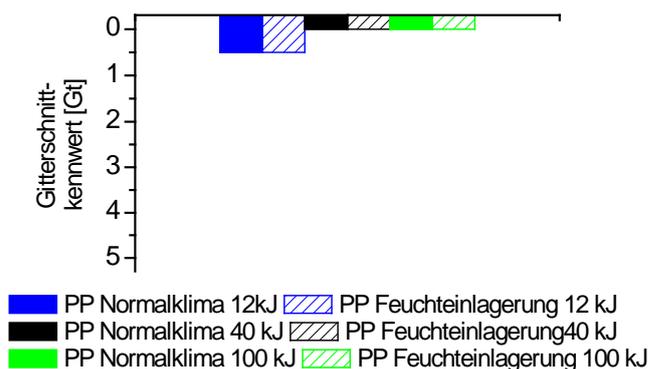


Abb.4: Gitterschnittkennwerte von UV-Drucken, hergestellt nach der Basisrezeptur mit EP2 als Präpolymer und einem Isocyanatgruppen-haltigen Reaktivverdünner

In der Reihe der geprüften Reaktivverdünner traten die UV-Druckvarianten 33 - 38 mit dem Isocyanatgruppen-haltigen Reaktivverdünner bzgl. Haftung positiv hervor. Alle Drucke mit diesem Reaktivverdünner, der mit den auf der PP-Oberfläche bei der Corona-Vorbehandlung gebildeten polaren Gruppen chemische Bindungen eingehen kann, hafteten bei Normalklimabedingungen und nach einer feucht-warm Lagerung sehr gut. Die Gitterschnittkennwerte waren in diesem Fall nahezu unabhängig von der Intensität der Coronavorbehandlung und lagen bei Gt 0-1 (CD: 12 kJ m<sup>-2</sup>) bzw. Gt 0 (CD: 40 bzw. 100 kJ m<sup>-2</sup>). Die Art und der Anteil der bei schwacher Vorbehandlung auf dem PP-Substrat gebildeten funktionellen Gruppen reichten bereits für eine gute Haftung aus.

### 3.2.2 Haftung von UV-Drucken auf Basis von Polyesteracrylat-Präpolymeren auf PP-Folie

Da sich nach Aussagen von Rohstoffherstellern Polyesteracrylat(PE)-Präpolymere in der Praxis als günstig für die Haftung auf PP-Substraten erwiesen hatten, wurden zusätzlich UV-Druckfarben auf Basis von Polyesteracrylat-Präpolymeren geprüft. Als

PE-Präpolymere wurden zwei in der Polarität, Glasübergangstemperatur und Viskosität unterschiedliche Typen eingesetzt und als Reaktivverdünner jeweils das praxisübliche DPGDA sowie DVE-3, das zwar nicht praxisüblich ist, aber schon im AiF-Projekt Nr. 14457N bzgl. Haftung sehr gute Ergebnisse gezeigt hatte. Diese UV-Druckfarben wurden auf schwächer bzw. stärker Corona-vorbehandelte PP-Folien gedruckt.

Tab. 8: UV-Druckfarben auf Basis von Polyesterharzen

UV-Druckvariante lfd. Nr.	Substrat	Vorbehandlung (CD: kJ m <sup>-2</sup> )	Präpolymer	Reaktivverdünner	Gt-Wert UV-Druck
39	PP (Folie 1)	12	PE1	DPGDA	5
40				DVE-3	5
41		90		DPGDA	5
42				DVE-3	5
43	PP (Folie 1)	12	PE2	DPGDA	5
44				DVE-3	5
45		90		DPGDA	5
46				DVE-3	5

Auch die UV-Druckfarben auf PE-Basis zeigten auf der PP-Standardfolie bei schwacher und starker Corona-Vorbehandlung keine Haftung, alle Gitterschnittkennwerte lagen bei Gt 5.

Aus den überwiegend schlechten Haftergebnissen der bisher durchgeführten Druckserien resultierte ein Klärungsbedarf hinsichtlich der Auswahl des PP-Substrats und ob die hier eingesetzten UV-Druckfarben auf Basis der Grundrezeptur für PP ausreicht oder eine ausgereifte Formulierung (mit Additiven etc.) notwendig ist. Es wurden daher Druckversuche auf weiteren PP-Folientypen durchgeführt und zusätzlich Handelsprodukte im Labor und bei Technikumsversuchen eingesetzt.

### 3.2.3 Haftung von UV-Drucken auf verschiedenen PP-Folientypen

Bei den bisherigen Druckversuchen wurde als PP-Folien die Folie 1 eingesetzt, die unmittelbar nach der Herstellung nicht vorbehandelt worden war. Da nicht ausgeschlossen werden konnte, dass es sich hierbei, z.B. herstellungs- oder materialbedingt (hoher PP-Anteil), um ein bzgl. Haftung besonders schwieriges Substrat handelt, wurden weitere handelsübliche PP-Folien (Coextrudate, Copolymere, Randomcopolymer) in die Untersuchungen mit einbezogen. Diese Folien waren direkt bei der Herstellung vorbehandelt worden und wurden so bedruckt bzw. wurden vor dem Bedrucken im Labor ein zweites Mal vorbehandelt. Bei dieser Druckserie wurden Druckfarben auf Basis eines aromatischen (EP2) bzw. aliphatischen (EP4) Epoxidacrylat-Präpolymeren und als Reaktivverdünner jeweils DPGDA und DVE-3 eingesetzt. Die PP-Substrate, Druckvarianten und Gitterschnittkennwerte sind in Tab. 9 zusammengefasst:

Tab. 9: UV-Drucke auf verschiedenen PP-Folientypen

UV-Druck-variante lfd. Nr.	Substrat	Vorbehandlung (CD: kJ m <sup>-2</sup> )	Präpolymer	Reaktiv verdünner	Gt-Wert Druck
47	Coextrudat: 70% Homopolymer + 30% Copolymer (PP/PE (5%)) (Folie 3)	1x durch Hersteller	EP2 (aromatisch)	DPGDA	5
48				DVE-3	5
49			EP4 (aliphatisch)	DPGDA	5
50				DVE-3	5
51		CD 90 2x: Hersteller + FPL	EP2 (aromatisch)	DPGDA	5
52				DVE-3	5
53			EP4 (aliphatisch)	DPGDA	5
54				DVE-3	5
55	Copolymer PP/PE (5%) (Folie 2)	1x durch Hersteller	EP2 (aromatisch)	DPGDA	5
56				DVE-3	5
57			EP4 (aliphatisch)	DPGDA	5
58				DVE-3	5
59		CD 90 2x: Hersteller + FPL	EP2 (aromatisch)	DPGDA	5
60				DVE-3	5
61			EP4 (aliphatisch)	DPGDA	5
62				DVE-3	5
63	Randomcopolymer (PP/PE) (Folie 4)	1x durch Hersteller	EP2 (aromatisch)	DPGDA	5
64				DVE-3	5
65			EP4 (aliphatisch)	DPGDA	5
66				DVE-3	5
67		CD 50 2x: Hersteller + FPL	EP2 (aromatisch)	DPGDA	5
68				DVE-3	5
69			EP4 (aliphatisch)	DPGDA	5
70				DVE-3	5
71	Randomcopolymer (PP/PE) (Folie 5)	1x durch Hersteller	EP2 (aromatisch)	DPGDA	5
72				DVE-3	5
73			EP4 (aliphatisch)	DPGDA	5
74				DVE-3	5
75		CD 90 2x: Hersteller + FPL	EP2 (aromatisch)	DPGDA	5
76				DVE-3	5
77			EP4 (aliphatisch)	DPGDA	5
78				DVE-3	5

Alle in Tab. 9 aufgeführten Druckvarianten 47 – 78 zeigten bereits unter Normalbedingungen Gt 5. Der Folientyp, die Bindemittelbasis der UV-Druckfarbe (aliphatisches/aromatisches Präpolymer, Reaktivverdünner) bzw. eine zweite Vorbehandlung unmittelbar vor dem Druck wirkten sich nicht positiv auf die Haftung aus. Das Ergebnis dieser Druckserie verdeutlicht, dass die nach der Grundrezeptur hergestellten UV-Drucke auf PP generell schlecht haften und eine für PP materialspezifische Ursache vorhanden sein muss.

### 3.2.4 Referenzuntersuchungen

Mit diesen Referenzuntersuchungen sollte geprüft werden, ob die im Labor nach einer Grundrezeptur hergestellten UV-Druckfarben sowie die Art und Intensität der Substratvorbehandlung bzw. die Vorgehensweise beim Drucken gegenüber Handelsprodukten bzw. Praxisbedingungen abweichen und dies die Ursache für die

schlechte Haftung der UV-Drucke auf den PP-Folien war. Bei den Druckserien im Labor wurde deshalb ein Handelsprodukt mit geprüft und zusätzlich wurden Druckversuche im Technikum eines Druckfarbenherstellers durchgeführt. Als UV-Druckfarben wurden Produkte zur Verfügung gestellt, die nach Praxiserfahrungen für Drucke auf PP-Kunststoffen geeignet sind.

Im Labor wurde das Referenz-Handelsprodukt 1 auf verschiedene PP-Folientypen gedruckt, die auf unterschiedliche Weise vorbehandelt wurden:

- a) vom Hersteller nicht vorbehandelt, erste Vorbehandlung im Labor unmittelbar vor dem Bedrucken
- b) vom Hersteller unmittelbar nach der Herstellung vorbehandelt und im Labor ohne weitere Vorbehandlung bedruckt
- c) vom Hersteller unmittelbar nach der Herstellung vorbehandelt und zweite Vorbehandlung im Labor unmittelbar vor dem Bedrucken

Tab. 10: UV-Drucke aus Handelsprodukten auf verschiedenen und unterschiedlich vorbehandelten PP-Folien

UV-Druckvariante lfd. Nr.	Substrat	Vorbehandlung (CD: kJ m <sup>-2</sup> )	UV-Druckfarbe	Gt-Wert UV-Druck
79	Randomcopolymer PP (PE-Anteil < 5%) (Folie 1)	CD 90 1x im Labor unmittelbar vor dem Bedrucken	Handelsprodukt 1	5
80	Copolymer PP/PE (5%) (Folie 2)	1x bei Herstellung	Handelsprodukt 1	5
81		CD 90 1x im Labor unmittelbar vor dem Bedrucken		5
82		CD 90 2x: bei Herstellung + im Labor unmittelbar dem Bedrucken		5
83	Randomcopolymer (PP/PE) (Folie 4)	CD 90 1x bei Herstellung	Handelsprodukt 1	5
84		CD 90 1x im Labor unmittelbar vor dem Bedrucken		5
85		CD90 2x: bei Herstellung + im Labor unmittelbar dem Bedrucken		5

Die handelsübliche UV-Druckfarbe haftete auf den verschiedenen und unterschiedlich vorbehandelten PP-Folien schlecht. Deshalb wurde die PP-Folie unter Technikumsbedingungen Corona-vorbehandelt und bedruckt. Als UV-Druckfarben wurden drei Handelsprodukte (1, 2, 3) auf die Standard PP-Folie (Folie 1) gedruckt.

Tab. 11: UV-Drucke aus handelsüblichen UV-Druckfarben hergestellt im Technikum eines Druckfarbenherstellers

UV-Druckvariante Ifd. Nr.	Substrat	Vorbehandlung	UV-Druckfarbe (Marabuprodukte)	Gt-Wert Druck
86	Randomcopolymer PP (PE-Anteil < 5%) (Folie 1)	Hochfrequenzcorona (OFS: 44 – 48 mN/m) <sup>1)</sup>	Handelsprodukt 1	5
87			Handelsprodukt 1 + UV-HV 4 (Haftver- mittler)	1
88			Handelsprodukt 1 + 3% Härter H3	5
89			Handelsprodukt 2	5
90			Handelsprodukt 3	2 <sup>1)</sup> /4 <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> nach Lagerung bei 23°C/50% r.F.

<sup>2)</sup> nach Lagerung 40°C/95% r.F.

Bei diesen Technikumsversuchen hafteten zwei der handelsüblichen Druckfarben zumindest bei Normalklima gut. Während sich beim Handelsprodukt 3 die Haftung nach einer feucht-warm Lagerung von Gt 2 auf Gt 4 verschlechterte, zeigte das Handelsprodukt 1 mit einem Silan-haltigen Haftvermittler auch unter diesen Bedingungen eine gute Haftung.

### 3.2.5 Zusammenfassung der Druckversuche

Die meisten der in der stofflichen Zusammensetzung des UV-Bindemittels sehr verschiedenen Drucke hafteten bereits unter Normalklimabedingungen auf PP schlecht (Gt 5). Maßnahmen die sich auf dem PE-Substrat als positiv für die Haftung erwiesen hatten (AiF-Projekt Nr. 14457N), wie z.B. eine möglichst hohe Polarität des Substrats durch eine starke Corona-Vorbehandlung, oder die Verwendung von Bindemittelkomponenten (Präpolymer, Reaktivverdünner), die in der Lage sind, innere Spannungen abzubauen bzw. von vornherein zu vermeiden, bzw. der Abbau innerer Spannungen durch eine feucht-warm Lagerung, reichten nicht aus, um auf PP eine gute Haftung zu erzielen. Daraus muss abgeleitet werden, dass bei PP die schlechte Haftung der UV-Drucke nicht durch innere Spannungen oder fehlende polare Gruppen des Substrats verursacht wird. Vielmehr scheinen sich keine stabilen Haftpunkte zum Substrat auszubilden.

Die wenigen Teilerfolge innerhalb der vielen Druckvarianten weisen vielmehr darauf hin, dass bei PP offensichtlich bzgl. Vorbehandlung und insbesondere Formulierung der UV-Druckfarben andere Kriterien gelten als für PE. Auf PP wurde nur mit solchen Rezepturvarianten eine gute Haftung erzielt, die Formulierungskomponenten mit reaktiven Gruppen enthielten (Silan-Haftadditive sowie Isocyanatgruppen-haltige Reaktivverdünner). Bei Druckfarben für PP scheinen Formulierungskomponenten wichtig zu sein, die zur polaren Substratoberflächen kovalente Bindungen ausbilden können. Wenn diese Anforderungen erfüllt werden, spielen eine schwache Vorbehandlung oder innere Spannungen hinsichtlich Haftung keine so dominante Rolle mehr, d.h. für eine

stabile Haftung sind die Art und Anzahl der funktionellen Gruppen nicht so entscheidend)

Um diese Unterschiede zwischen den PP- und PE-Folien zu verstehen und daraus Steuerungsmöglichkeiten für die Vorbehandlung und Druckfarbenrezeptur ableiten zu können, musste zunächst geklärt werden, was bei der Coronavorbehandlung an der PP-Oberfläche anders ist als bei der PE-Folie. Zur Ursachenforschung für die schlechte Haftung wurde der Coroneffekt auf der PP-Oberfläche detailliert untersucht.

### **3.3 Analytik von Corona-vorbehandelten PP-Folienoberflächen**

Um die Ursache für die überwiegend schlechte Haftung der UV-Drucke auf PP zu ermitteln, wurden die Oberflächeneigenschaften von unterschiedlich intensiv Coronavorbehandelten PP-Folien hinsichtlich ihrer molekularen chemischen Zusammensetzung, ihrer Oberflächenenergetik und ihrer Topographie/Morphologie mit grenzflächensensitiven Messmethoden untersucht. Zur Charakterisierung des jeweiligen Oberflächenzustandes wurden folgende Analysendaten ermittelt:

- Oberflächenspannung sowie deren polare und disperse Anteile (statische Kontaktwinkelmessungen), Auswertung nach Owens, Wendt, Rable, Kaelble (OWKR)
- quantitative Elementzusammensetzung sowie Art und Anteil der funktionellen Gruppen mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)-Messungen Topographie/Morphologie, kristalline Anteile (Rasterelektronenmikroskopie (REM))
- qualitative und quantitative Bestimmung der löslichen Polymerabbauprodukte:
  - a) chemische Zusammensetzung mit Infrarotspektroskopie (FTIR-ATR)
  - b) Gravimetrie

#### **3.3.1 Coronavorbehandlung von PP-Folien**

Bei der Corona-Entladung handelt es sich um eine Atmosphärendruck-Plasmabehandlung. Durch eine elektrische Entladung wird ein teilweise ionisiertes Gas aus Molekülen, Ionen, Atomen, Elektronen und freien Radikalen erzeugt. Die hohe Energie einzelner Plasmaspezies führt dabei zunächst zu einer homolytischen Spaltung der Polyolefine an der Oberfläche, wobei Alkylmakroradikale entstehen. Diesem Initiierungsschritt folgt eine Vielzahl an Reaktionen, unter anderem die Bildung von Hydroxyl- / Ether-, Carbonyl-, Carboxylgruppen (komplexe Oberflächenchemie) sowie Kettenspaltungen und/oder Vernetzungsreaktionen.

Bei einer zu geringen Vorbehandlung kann die Art und der Anteil der gebildeten polaren Gruppen unzureichend für die Haftung eines nachfolgend aufgebracht Druckes sein und bei einer zu intensiven Corona-Behandlung können die molekularen Mechanismen bei der Vorbehandlung die zu einer guten Haftung beitragen u.U. auch zu einem völligen Versagen des Kunststoff-/Druckverbundes führen.

#### **3.3.2 Oberflächenspannung von Corona-vorbehandelten PP-Folien**

Die Adhäsion beruht auf zwischenmolekularen Kräften, die eine äußerst kleine Reichweite haben (max. 30 Å). Damit sich stabile Haftpunkte zwischen Substrat und

Beschichtung überhaupt ausbilden können, muss die Kunststoffoberfläche durch die UV-Druckfarbe möglichst optimal benetzt werden. Je polarer die Kunststoffoberfläche, d.h. je höher deren freie Oberflächenenergie ist, desto günstiger ist es für die Wechselwirkung mit der UV-Druckfarbe und desto eher ist eine ausreichende Haftfestigkeit eines Lacksystems auf dieser Oberfläche zu erwarten.

In dem AiF-Projekt Nr. 14457N hatte sich bei PE-Folien gezeigt, dass der durch die Coronavorbehandlung gebildete polare Anteil der Oberflächenspannung eine für die Benetzung und die Haftung von UV-Drucken wichtige Einflussgröße ist. UV-Drucke hafteten der PE-Folie erst oberhalb eines bestimmten Wertes gut.

Der Einfluss der Oberflächenspannung, insbesondere des polaren Anteils auf die Haftung der UV-Drucke auf PP-Folie, war daher in diesem Forschungsvorhaben ein wichtiger Aspekt. Bei einer Auswahl an PP-Folien wurden Coronavorbehandlungen mit dem Ziel durchgeführt, PP-Folien zu ermitteln, die eine ähnlich hohe Oberflächenspannung bzw. hohen polaren Anteil wie die PE-Folie erreichen. Die Untersuchungen wurden in 3 Schritten durchgeführt:

- Stufenweise Steigerung der Coronadosis bei der PP-Folie 1 bis zur Überbehandlung und Vergleich der erzielten Oberflächenspannungswerte mit den entsprechenden Daten der PE-Referenzfolie
- Vergleich verschiedener PP-Folientypen bzgl. der Oberflächenspannungswerte bei mittlerer und stärkerer Coronavorbehandlung
- Einfluss erste/zweite Coronavorbehandlung auf die erzielten Oberflächenspannungswerte

### 3.3.2.1 Stufenweise Steigerung der Coronadosis bei der PP-Folie 1 und Vergleich mit der PE-Referenzfolie

Für die PP-Folie 1 wurde untersucht, welcher polare Anteile/Polarität (Quotient aus polarem Anteil und Gesamtoberflächenspannung) bei der Coronavorbehandlung maximal erreicht werden kann. In Tab. 12 sind die Ergebnisse zusammengefasst und den Daten der PE-Folie gegenübergestellt.

Tab. 12: Oberflächenspannungswerte der PP-Folie 1 und der PE-Referenzfolie bei stufenweiser Steigerung der Coronadosis

Probe CD: kJ/m <sup>2</sup>	Oberflächenspannung (mN/m)			Polarität
	gesamt	polar	dispers	
<b>PP-Folie 1</b>				
unbehandelt	28	0,01	28	0
CD 4	37,1	2,1	35,1	0,05
CD 8	38,2	2,9	35,3	0,08
CD 12	39,2	3,9	35,3	0,1
CD 20	39,0	4,7	34,2	0,12
CD 90	41,4	6,9	34,5	0,17
CD 140	42,1	8,1	33,9	0,19
<b>PE-Referenzfolie</b>				
unbehandelt	32	0,1	32	0
CD 4	39,2	4,7	34,5	0,1
CD 8	48,0	14,4	33,6	0,3
CD 12	47,8	14,2	33,7	0,3
CD 20	48,0	13,5	34,5	0,3
CD 90	49,5	15,6	33,9	0,3

Bei der PP-Folie 1 lag die maximal erreichte Polarität bei ca. 0,2 und damit deutlich unter Polarität der PE-Folie mit ca. 0,3. Auch bei weiterer Steigerung der Coronadosis wurden diese Oberflächenspannungswerte/polaren Anteile bei der PP-Folie 1 nicht erreicht.

### 3.3.2.2 Vergleich verschiedener PP-Folientypen bzgl. der Oberflächenspannungswerte bei mittlerer und stärkerer Coronadosis

Um auszuschließen, dass diese im Vergleich zur PE-Folie deutlich niedrigere Polarität spezifisch für die ausgewählte PP-Standardfolie 1 war, wurden weitere handelsübliche PP-Folientypen (blasextrudiert, BOPP) hinsichtlich der mit schwacher bzw. starker Coronadosis erreichten Polarität untersucht.

Tab.13: Oberflächenspannung, Vergleich verschiedener PP-Folientypen nach mittlerer und starker Coronavorbehandlung (1x im Labor)

Probe CD: kJ/m <sup>2</sup>	Oberflächenspannung (mN/m)			Polarität
	gesamt	polar	dispers	
<b>Blasextrudierte PP-Folien</b>				
<b>Copolymer PP/PE (5%) (Folie 2)</b>				
unbehandelt	32,5	0,08	32,4	0
CD 20	38,8	5,2	33,6	0,13
CD 90	41,7	6,8	34,9	0,16
<b>Coextrudat (70% PP-Homopolymer + 30% PP/PE (5%)) (Folie 3)</b>				
unbehandelt	32,9	0,25	32,6	0
CD 20	39,2	6,1	33,1	0,16
CD 90	44,0	7,9	36,1	0,18
<b>PP/PE Random-Copolymer (Folie 4)</b>				
unbehandelt	31,9	0,04	31,9	0
CD 20	40,2	6,5	33,6	0,16
CD 90	42,1	8,1	34,0	0,19
<b>BOPP-Folien<sup>1)</sup></b>				
<b>Homo PP-Folie (Folie 6)</b>				
unbehandelt	30,8	0,05	30,7	0,002
CD 20	40,1	4,5	35,6	0,11
<b>Beidseitig mit PP-Terpolymer (wenig Gleitmittel) (Folie 7)</b>				
Unbehandelt	25,0	0,02	24,9	0,001
CD 20	41,1	8,6	32,5	0,21
<b>Beidseitig mit PP-Terpolymer (viel Gleitmittel) (Folie 8)</b>				
Unbehandelt	22,9	0,5	22,5	0,02
CD 20	34,0	4,2	29,8	0,12

<sup>1)</sup> Wegen Temperaturempfindlichkeit der BOPP-Folien maximale Coronadosis CD 20 kJ/m<sup>2</sup>

Im unbehandelten Zustand war kein signifikanter Unterschied zwischen den verschiedenen PP-Folientypen zu erkennen. Die Folien hatten unabhängig von der Zusammensetzung nahezu keinen polaren Anteil. Die durch eine Coronavorbehandlung maximal erreichbare Polarität war bei allen untersuchten PP-Folien nahezu unabhängig vom Folientyp bzw. Herstellungsverfahren und lag bei ca. 0,2.

### 3.3.2.3 Einfluss erste/zweite Coronavorbehandlung auf die erzielten Oberflächenspannungswerte

Folien werden i.d.R. bei der Herstellung vorbehandelt und nach ganz unterschiedlicher Lagerdauer bedruckt. Wie sich eine Alterung dieser Coronavorbehandlung bzw. eine zweite Coronavorbehandlung auf die Oberflächenspannung auswirkt, wurde bei

verschiedenen handelsüblichen PP-Folientypen untersucht. Die ermittelten Oberflächenspannungswerte sind in Tab. 14 zusammengefasst.

Tab. 14: Oberflächenspannungswerte verschiedener PP-Folientypen, Vergleich 1x/2x Coronavorbehandlung

Probe CD: kJ/m <sup>2</sup>	Oberflächenspannung (mN/m)			Polarität
	gesamt	polar	dispers	
<b>Blasextrudierte PP-Folien</b>				
<b>Copolymer PP/PE (5%) (Folie 2)</b>				
1x CD 90 im Labor	41,7	6,8	34,9	0,16
1. CD bei Herstellung <sup>1)</sup>	34,0	2,3	31,7	0,07
2. CD im Labor	41,0	6,0	35,0	0,17
<b>Coextrudat (70% PP-Homopolymer + 30% PP/PE (5%)) (Folie 3)</b>				
1x CD 90 im Labor	43,1	8,1	35,0	0,19
1. CD bei Herstellung <sup>1)</sup>	34,0	2,4	31,6	0,07
2. CD im Labor	42,5	9,5	33,0	0,22
<b>PP/PE Random-Copolymer (Folie 4)</b>				
1x CD 90 im Labor	41,2	6,8	34,4	0,17
1. CD bei Herstellung <sup>1)</sup>	37,5	4,0	33,6	0,11
2. CD im Labor	42,1	8,1	34,0	0,19
<b>BOPP-Folien<sup>2)</sup></b>				
<b>Homo PP-Folie (Folie 6)</b>				
1x CD 20 im Labor	40,1	4,5	35,6	0,11
1. CD bei Herstellung <sup>1)</sup>	36,3	3,8	32,5	0,1
2. CD im Labor	39,7	4,8	34,9	0,12
<b>Beidseitig mit PP-Terpolymer (wenig Gleitmittel) (Folie 7)</b>				
1x CD 20 im Labor	41,1	8,6	32,5	0,21
1. CD bei Herstellung <sup>1)</sup>	26,3	4,1	22,2	0,16
2. CD im Labor	42,0	9,2	32,8	0,22
<b>Beidseitig mit PP-Terpolymer (viel Gleitmittel) (Folie 8)</b>				
1x CD 20 im Labor	34,0	4,21	29,8	0,12
1. CD bei Herstellung <sup>1)</sup>	48,3	22,9	25,4	0,47
2. CD im Labor	39,0	6,5	32,5	0,17

<sup>1)</sup> Coronabehandlung unmittelbar nach der Herstellung, dann ca. 4 – 8 Wochen Lagerung = Zustand bei der Oberflächenspannungsmessung

<sup>2)</sup> Wegen Temperaturempfindlichkeit der BOPP-Folien maximale Coronadosis (CD) 20 kJ/m<sup>2</sup>

PP-Folien, die direkt nach der Herstellung Corona-vorbehandelt wurden und dann ca. 4 - 8 Wochen gelagert worden waren, wiesen nach dieser Lagerung unabhängig vom Folientyp einen polaren Anteil von ca. 2 – 4 mN/m auf. Eine Ausnahme bildete die Folie 8, bei dieser Folie war der polare Anteil mit ca. 23 mN/m auffällig hoch (bei drei Wiederholungsmessungen an unterschiedlichen Folienmustern!). Der polare Anteil nahm bei der zweiten Corona-Behandlung drastisch ab und lag dann in der Größenordnung wie bei der ersten Vorbehandlung im Labor und damit in der gleichen Größenordnung wie bei allen anderen Folientypen. Die Ursache für diese sehr hohen Oberflächenspannungswerte könnte eine Kontamination während der Lagerung sein. Bei den anderen PP-Folien war nach einer ersten bzw. zweiten Corona-Behandlung im Labor ein Anstieg vor allem des polaren Anteils zu beobachten. Die maximal erreichte Polarität lag unabhängig, ob die Folie direkt nach der Herstellung und dann ein zweites Mal im Labor bzw. nur einmal im Labor Corona-behandelt wurde, bei ca. 0,2, d.h. eine Corona-Behandlung direkt nach der Herstellung hatte nahezu keinen Einfluss auf den Oberflächenspannungs-Endwert.

### 3.3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) von Corona-vorbehandelten PP-Folien

Das Prinzip aller Oberflächenmodifizierungen ist das Eintragen von Energie in die obersten Moleküllagen der Polymermatrix. Dadurch kommt es zum Bindungsbruch innerhalb der Molekülketten und über einen radikalischen Mechanismus werden bei Anwesenheit von Sauerstoff durch Oxidationsprozesse neue funktionelle sauerstoffhaltige Gruppen eingeführt. Die XPS-Oberflächenanalyse wurde in mehreren Schritten durchgeführt. Zuerst wurde ein Übersichtsspektrum über den gesamten Bindungsenergiebereich aufgenommen und die auf der Oberfläche vorhandenen Elemente bestimmt. Über eine Auswertung hochaufgelöster Teilbereichsmessungen der Bindungsenergiebereiche, in denen die gefundenen Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff Bindungszustände haben, wurden deren Anteile quantitativ bestimmt und anhand des Kohlenstoffsignals die Art und der Anteil der gebildeten CO-Gruppen. Folgende funktionelle Gruppen können qualitativ und quantitativ unterschieden und bestimmt werden:

- C-H - und C-C - Bindungen als Summe
- C-O - Bindungen, Ether- und Hydroxylgruppen
- C=O - Bindungen (Carbonyle)
- COO - Bindungen (Carboxyl- bzw. -ester-Gruppen als Summe)

In Tab.15 sind die anhand der XPS-Daten ermittelten funktionellen Gruppen für unbehandelte und mit unterschiedlicher Coronaintensität behandelte PP-Folie 1 zusammengefasst. Zum Vergleich sind die Daten der PE-Referenzfolie mit aufgeführt:

Tab.15: XPS-Daten der PP-Folie 1 und der PE-Referenzfolie mit/ohne Coronavorbehandlung

Folientyp / Coronadosis (kJ m <sup>-2</sup> )	Sauerstoff (Atom %)	Kohlenstoffbindungen (C-H -, C-C) – Bindungen (Atom %)			
<b>PE-Referenzfolie, PP-Folie 1 nicht vorbehandelt</b>					
PE-Referenzfolie	0,6	99,4			
PP-Folie 1	0,3	99,7			
<b>PE- Referenzfolie und PP-Folie 1 mit mittlerer und starker Intensität Corona-vorbehandelt (Messung sofort nach der Vorbehandlung)</b>					
Coronadosis (kJ m <sup>-2</sup> )	Sauerstoff (Atom %)	Art der Bindungen / funktionellen Gruppen (%) <sup>1)</sup>			
		C-H-, C-C- Bindungen	Ether-/ Hydroxyl- Gruppen	Carbonyl- Gruppen	Carboxyl-/ -ester- Gruppen
<b>PE-Referenzfolie</b>					
20	11,6	84,7	6,9	5,4	3,0
90	14,7	78,3	10,7	7,2	3,8
<b>PP-Folie 1</b>					
20	9,5	84,7	8,3	5,4	1,6
90	15,2	80,8	6,5	8,6	4,1

<sup>1)</sup> bezogen auf 100% Kohlenstoffbindungen

Die Oberflächenanalysendaten (XPS) zeigen, dass die Ursache für die schlechte Haftung nicht an der Art und dem Anteil der bei der Corona-Vorbehandlung auf der

PP-Oberfläche gebildeten polaren Gruppen liegen kann. Auf der PP-Oberfläche wurden die gleichen polaren Gruppen (Hydroxyl-/ Ether-, Carbonyl- und Carboxylgruppen) wie auf der PE-Oberfläche nachgewiesen. Bei beiden Folientypen war deren Anteil von der Coronadosis abhängig. Bei der starken Corona-Vorbehandlung, die bei PE für eine gute Haftung erforderlich war, waren hinsichtlich des Anteils der einzelnen funktionellen Gruppen zwischen PP und PE keine signifikanten Unterschiede zu erkennen.

### **3.3.4 Rasterelektronenspektroskopie (REM) von PP-Folienoberflächen**

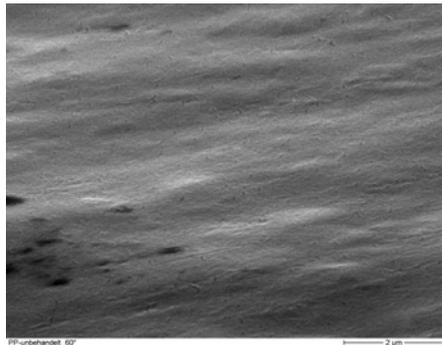
Der Coronavorbehandlungs-Effekt wird durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften des polymeren Materials bestimmt. Eine mögliche, auch in der Literatur aufgeführte Erklärung für den im Vergleich zur PE-Referenzfolie bei gleicher Coronadosis hinsichtlich der Oberflächenspannungswerte schwächeren Vorbehandlungseffekt, könnte eine höhere Kristallinität der PP-Polymeren sein. Die PP-Folie 1 und die PE-Referenzfolie wurden deshalb bzgl. der Kristallinität verglichen:

- Kristallinität als Bulk-Eigenschaft der Polymeren
- unbehandelte und mit starker Intensität ( $CD\ 90\ \text{kJ/m}^2$ ) Corona-vorbehandelte Folienoberfläche
- unbehandelte und geätzt sowie Corona-vorbehandelte ( $CD\ 90\ \text{kJ/m}^2$ ) und geätzte Folienoberfläche

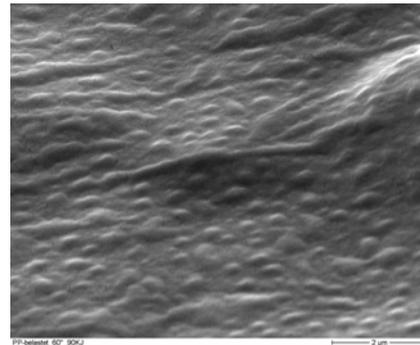
Die Kristallinität der PP- und PE-Folie als Bulk-Eigenschaft wurde über eine DSC-Messung bestimmt. Bei der PE-Referenzfolie wurde mit 55% eine deutlich höhere Kristallinität gemessen als bei der PP-Folie 1 mit 36%. Trotz dieser vergleichsweise hohen Kristallinität wurde bei der PE-Referenzfolie ein Corona-Vorbehandlungseffekt (Anstieg der Polarität, Bildung von polaren Gruppen) nachgewiesen. Die Kristallinität scheint daher die Coronavorbehandlung nicht negativ zu beeinflussen.

Die für den Coroneffekt entscheidende Kristallinität an der Folienoberfläche wurde über Ätzversuche mit anschließender REM-Oberflächenanalyse beurteilt. Bei diesen Ätzversuchen wurden die amorphen Anteile herausgelöst, während die kristallinen Bereiche erhalten blieben. Anhand des Ausmaßes der morphologischen Veränderungen wurde auf Oberflächenkristallinität geschlossen.

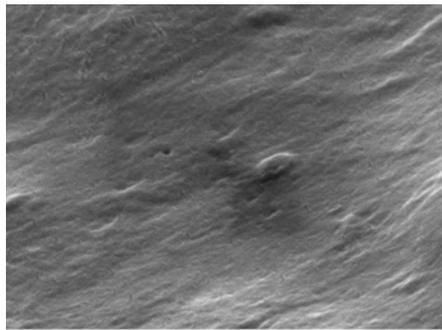
Abb. 5 zeigt beispielhaft die unbehandelte und Corona-vorbehandelte Oberfläche der PP-Folie 1 sowie die jeweils geätzte Variante.



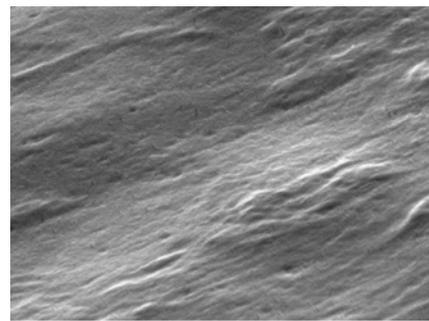
unbehandelt



Corona-vorbehandelt (CD 90 kJ/m<sup>2</sup>)



unbehandelt und geätzt



Corona-vorbehandelt (CD 90 kJ/m<sup>2</sup>)  
und geätzt

Abb. 5: REM-Aufnahmen der Oberfläche von PP-Folie 1 in verschiedenen Vorbehandlungszuständen

Die Oberfläche der PP-Folie 1 (unbehandelt sowie Corona-vorbehandelt bzw. geätzt) war im Vergleich zur PE-Referenzfolie wesentlich glatter. Nach der Corona-Vorbehandlung war die PP-Oberfläche vor allem bei höheren Vorbehandlungsintensitäten deutlich verändert, es war eine Tröpfchenbildung zu erkennen. Bei der PE-Folie waren dagegen kaum Effekte zu beobachten.

Nach dem Ätzen waren bei der unbehandelte PP-Folie 1 und der PE-Referenzfolie keine Effekte zu beobachten. Dagegen war die Corona-vorbehandelte PP- und PE-Oberfläche nach dem Ätzen verändert. Der Ätzeffekt war bei der PE-Referenzfolie nur schwach ausgeprägt, nach dem Ätzen wirkte die Oberfläche etwas glatter, d.h. durch die Coronavorbehandlung wurden kristalline in amorphe Bereiche umgewandelt. Bei der PP-Folie 1 war dagegen ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Die bei der Coronavorbehandlung entstandene „Tröpfchen“-schicht war nach dem Ätzen nicht mehr vorhanden. Bei dieser „Tröpfchen“-schicht handelt es sich offensichtlich um eine amorphe, wasserlösliche Schicht, die durch die wässrige Ätzlösung abgelöst wurde.

### 3.3.5 Infrarotspektroskopie und gravimetrische Bestimmung der löslichen Anteile von Corona-vorbehandelten PP-Folien

Die REM-Analysen der PP-Folie 1 haben klar gezeigt, dass sich bei der Coronavorbehandlung an der Oberfläche eine lösliche amorphe Schicht bildet. Um zu klären, um was es sich bei dieser Schicht stofflich handelt und welches Ausmaß diese Schicht hat, wurden infrarotspektroskopische Analysen zur chemischen Charakterisierung durchgeführt und die löslichen Anteile gravimetrisch bestimmt. Als Referenz

für ein Substrat, auf dem spannungsarme UV-Drucke gut haften, wurde die PE-Referenzfolie mit geprüft.

In Abb. 6 sind die IR-Spektren der PP- und der PE-Folie gegenüber gestellt, jeweils unbehandelt sowie mit mittlerer ( $20 \text{ kJ m}^{-2}$ ) und stärkerer ( $90 \text{ kJ m}^{-2}$ ) Intensität Corona-vorbehandelt.

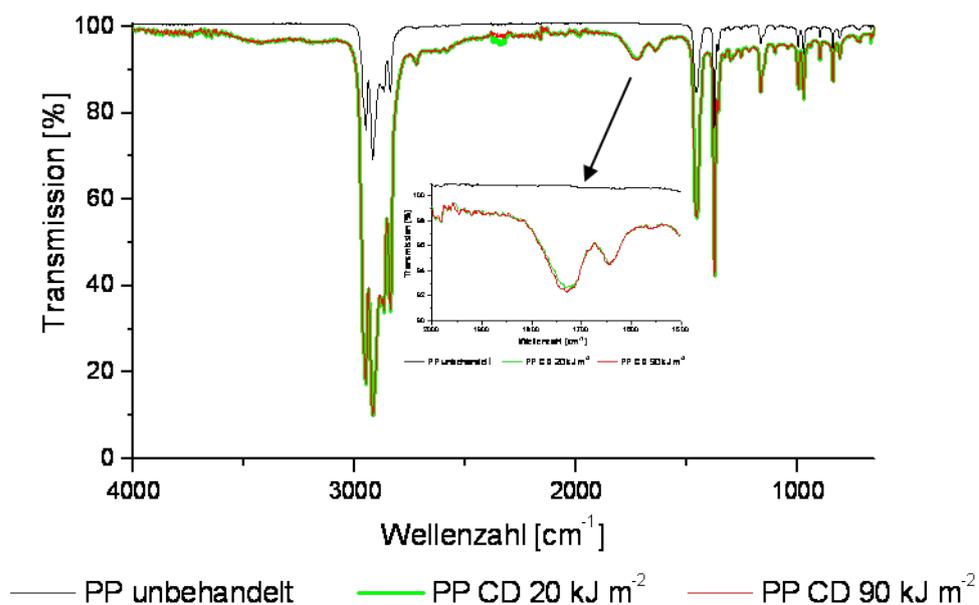
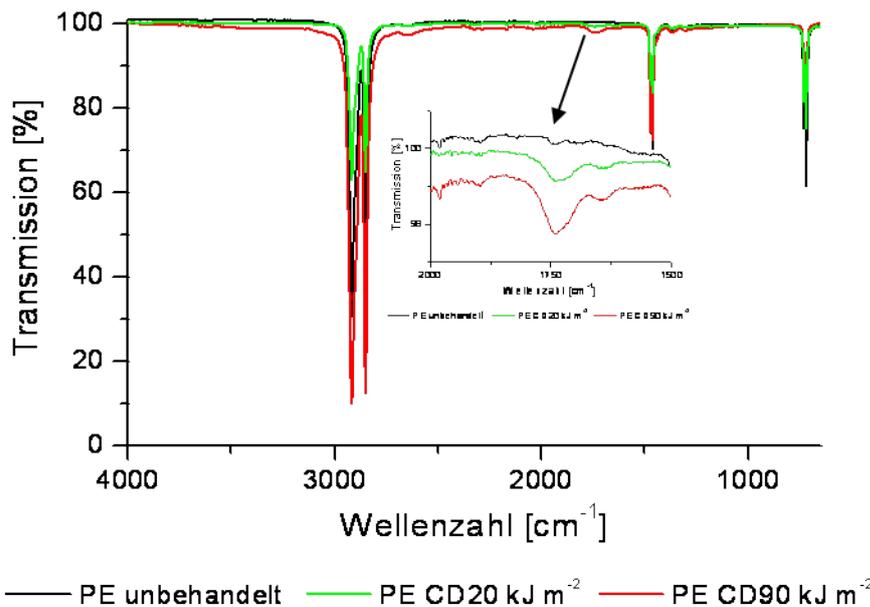


Abb. 6: Infrarotspektroskopie, Vergleich PP-Folie 1 mit der PE-Referenzfolie jeweils unbehandelt sowie mit mittlerer ( $20 \text{ kJ m}^{-2}$ ) und stärkerer ( $90 \text{ kJ m}^{-2}$ ) Intensität Corona-vorbehandelt

Bei einer Coronavorbehandlung liegt die Dicke der anoxidierten Polymerschicht im nanoskaligen Bereich. Trotzdem war diese extrem dünne anoxidierte Schicht bei beiden Folientypen infrarotspektroskopisch an der Folienoberfläche deutlich zu erkennen (Abb.6). Gegenüber der unbehandelten Folie entstanden bei der Coronavorbehandlung zusätzliche Banden vor allem im Carbonyl- (ca.  $1730\text{ cm}^{-1}$ ) und Doppelbindungs- (ca.  $1650\text{ cm}^{-1}$ ) Bereich. Diese Banden waren bei der PP-Folie 1 wesentlich intensiver als bei der mit entsprechender Coronaintensität behandelten PE-Referenzfolie, was auf einen größeren Anteil an Oxidationsprodukten bzw. höhere Dicke der oxidierten Schicht hinweist. In den Ausschnitten aus diesem Spektralbereich war bei der PE-Folie eine Abstufung in der Intensität der Carbonyl- und Doppelbindungsbanden zu erkennen, mit steigender Coronaintensität wurden die Banden der Oxidationsprodukte stärker. Dies war bei der PP-Folie nicht zu beobachten, hier wurden bereits bei der mittleren Vorbehandlungsintensität sehr intensive Carbonyl- und Doppelbindungsbanden erhalten und bei starker Vorbehandlung nahm die Intensität der Banden nicht signifikant zu. Dies ist ein Hinweis, dass bei der PP-Folie 1 die Bildung der Oxidationsprodukte im Vergleich zur PE-Folie stärker ist, auch bereits bei niedrigeren Coronaintensitäten.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurde diese Schicht hinsichtlich der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung untersucht. Die Oberfläche der unbehandelten und schwach ( $4\text{ kJ m}^{-2}$ ) bis stark ( $90\text{ kJ m}^{-2}$ ) Corona-vorbehandelten PP-Folie 1 und PE-Referenzfolien wurde mit Dichlormethan als universellem Lösemittel abgespült. Der in der Spüllösung gelöste Anteil der oxidierten Schicht wurde anschließend gravimetrisch bestimmt und mit Infrarotspektroskopie chemisch charakterisiert.

In Tab.16 sind für die PP-Folie 1 und die PE-Referenzfolie die gravimetrisch bestimmten löslichen Anteile der sowie deren chemische Zusammensetzung bei unterschiedlichen Coronaintensitäten dargestellt.

Tab. 16: Gravimetrie der von der Oberfläche der PP-Folie 1 und der PE-Referenzfolie mit Dichlormethan-löslichen Anteilen bei stufenweise ansteigender Coronaintensität

Coronadosis ( $\text{kJ m}^{-2}$ )	PP-Folienoberfläche: lösliche Anteile		PE-Folienoberfläche: lösliche Anteile	
	Menge ( $\text{mg/m}^2$ )	Chemische Zusammensetzung	Menge ( $\text{mg/m}^2$ )	Chemische Zusammensetzung
unbehandelt	2,7	Stoffgemisch: amorphe PP-Anteile Irganox 259, Antioxidans	0,3	Stoffgemisch: amorphe PE-Anteile Irganox 259, Antioxidans
4	-	-	0,3	
8	2,3	oxidierte PP-Abbauprodukte	0,3	Stoffgemisch: Irganox 259, Antioxidans oxidierte PE-Anteile
12	5,0		-	-
20	4,9		0,9	oxidierte PE-Abbauprodukte
90	6,0		1,8	

Bei beiden Folientypen nahmen die löslichen Anteile mit der Coronadosis zu. Bei allen Intensitätsstufen waren die löslichen Anteile bei der PP-Folie 1 wesentlich höher als bei der PE-Referenzfolie.

Die Spülproben der Corona-vorbehandelten PP-Folie 1 unterschieden sich in der qualitativen Zusammensetzung nicht signifikant. In den IR-Spektren dominierten die für Carbonsäuren, Carbonyle und Doppelbindungen typischen Banden, aufgrund dessen dürfte es sich um niedermolekulare oxidierte Abbauprodukte des PP handeln (Abb.7). Additive des PP waren nicht zu erkennen bzw. abzugrenzen. Der lösliche Anteil nahm mit der Coronadosis deutlich zu, im IR-Spektrum des stark Corona-vorbehandelten PP waren die für die Abbauprodukte (Carbonsäure, Carbonyl-, Doppelbindung) deutlich ausgeprägter als bei schwacher und mittlere Vorbehandlung.

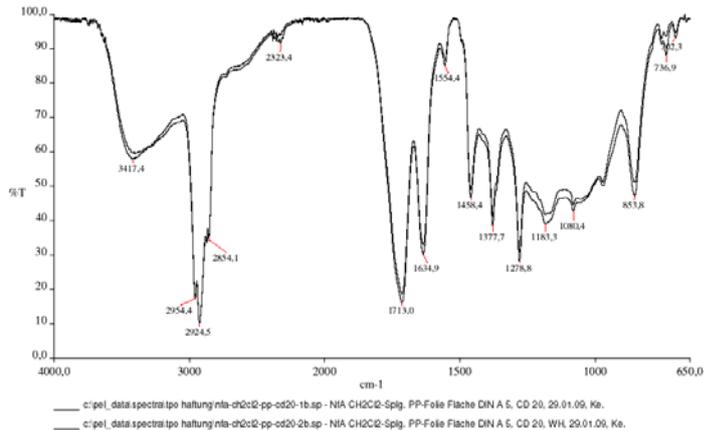


Abb. 7: Infrarotspektroskopie, lösliche Anteile der Corona-vorbehandelten PP-Folie 1

Im Gegensatz dazu war bei der PE-Referenzfolie die abgelöste Menge wesentlich geringer und bei den schwächeren Coronaintensitäten war im löslichen Anteil neben oxidierten PE-Abbauprodukten zusätzlich Additiv aus dem Kunststoff vorhanden. Diese Analysendaten zeigen, dass bei der PP-Folie 1 wesentlich mehr Polymerabbauprodukte entstehen, so dass bei PP von einer wesentlich dickeren Abbauschicht auf der vorbehandelten Folienoberfläche auszugehen ist als bei der PE-Referenzfolie.

Bei beiden Folientypen waren die Abbauprodukte gut löslich, bereits eine kurze Einwirkdauer des Lösemittels beim Abspülen reichte aus, um die bei der Corona-Vorbehandlung oxidierte Schicht nahezu vollständig abzulösen. In den IR-Spektren der abgespülten Folienoberflächen waren nahezu unabhängig von der Coronaintensität spektral keine Hinweise auf oxidiertes Polymer mehr vorhanden. Eine Ausnahme bildete das stark Corona-vorbehandelte PP, hier waren Carbonyl- und Doppelbindungsbanden noch schwach zu erkennen. Sehr wahrscheinlich handelt es sich aufgrund der großen Menge an Abbauprodukten und der Vorgehensweise (schnelles Abspülen, kurze Einwirkdauer) um nicht vollständig abgelöste Abbauprodukte des Polymeren.

### 3.3.6 Analyse von PP-Oberflächen nach Ablösen der UV-Drucke

Die IR-Analysen haben ergeben, dass sich bei der Coronavorbehandlung an der Folienoberfläche eine Schicht aus oxidierten PP-Abbauprodukten (LMWOM-Schicht) bildet. Wie Abb. 8 zeigt, handelt es sich um eine in sich instabile Schicht:

Nach Anpressen der vorbehandelten PP-Folie verblieb ein Teil dieser LMWOM-Schicht als Verunreinigung auf dem Diamanten der ATR-Messeinheit zurück. Das IR-Spektrum dieses Rückstandes zeigt u.a. die typischen Carbonyl- und Doppelbindungsbanden ( $1730\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1650\text{ cm}^{-1}$ ) der bei der Corona-Vorbehandlung gebildeten Oxidationsprodukte.

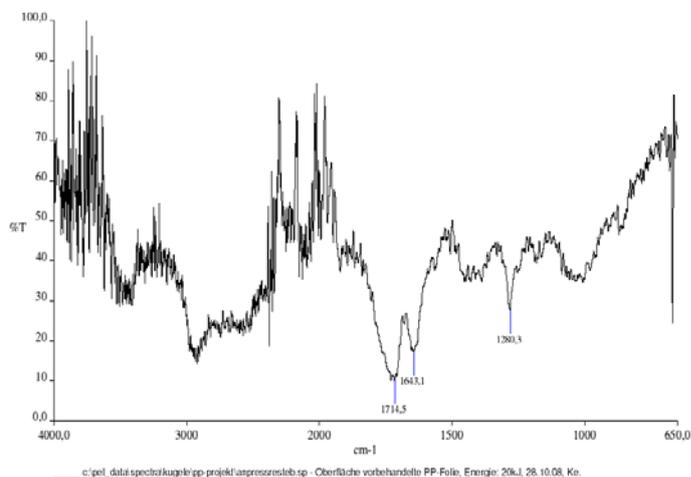


Abb. 8: Infrarotspektroskopie, Rückstand der LMWOM-Schicht der PP-Folie 1 auf dem ATR-Diamant des Infrarotspektrometers

In Abb. 9 sind die IR-Spektren der PP-Folie 1 in verschiedenen Zuständen dargestellt: unbehandelt, mit  $90\text{ kJ m}^{-2}$  Corona-vorbehandelt (Situation wie unmittelbar vor dem Bedrucken) und die PP-Oberfläche sofort nach Ablösen des UV-Druckes. Dabei ist zu erkennen, dass die bei der Vorbehandlung anhand der gebildeten Carbonyl- und Doppelbindungsbanden deutlich erkennbare Oxidationsschicht nach dem Ablösen des Druckes fehlt, und die darunterliegende Schicht spektral wie das unbehandelte PP aussieht.

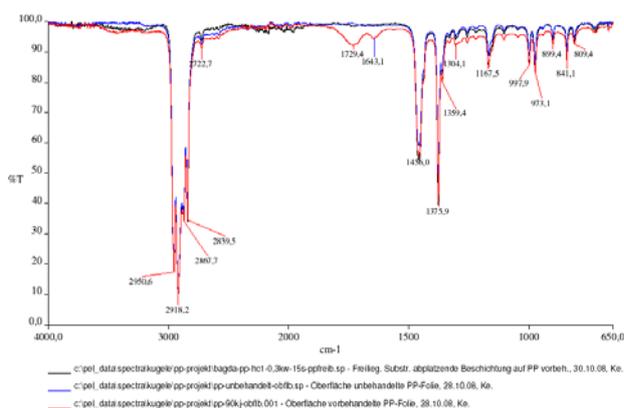


Abb. 9: Infrarotspektroskopie, PP-Folie 1 in verschiedenen Zuständen (unbehandelt, mit  $90\text{ kJ m}^{-2}$  Corona-vorbehandelt, nach Ablösen des UV-Druckes)

Die LMWOM-Schicht sitzt offenbar ohne starken Verbund auf dem PP-Polymerbulk und löst sich zusammen mit dem Druck ab, die darunter liegende PP-Oberfläche war relativ unpolar.

Eine auf dieser frisch freigelegten PP-Oberfläche orientierend durchgeführte Oberflächenspannungs- und XPS-Messung führt, wie Tab. 17 zeigt, ebenfalls zu dem Ergebnis, dass die bei der Vorbehandlung angehobene Oberflächenspannung wieder auf das Niveau der unbehandelten PP-Folie abfällt.

Tab. 17: XPS- und Oberflächenspannungsdaten der PP-Folie 1 nach Ablösen des UV-Druckes

PP-Oberfläche	Oberflächenspannung (mN/m)	XPS-Messungen (Atom %)	
		Sauerstoff	Kohlenstoffbindungen (C-H -, C-C)- Bindungen
unbehandelt	28	0,3	99,7
Corona-vorbehandelt	41	15,2	80,8
nach Ablösen des	27,8	2,2	97,8

Bei der Abrissprobe gingen die Oberflächenspannung und der Sauerstoffgehalt drastisch zurück, was die Annahme bestätigt, dass die bei der Coronavorbehandlung gebildete Oxidationsschicht sich zusammen mit dem UV-Druck ablöst.

### 3.3.7 Zusammenfassung der PP-Oberflächenanalysen

Bei der Coronavorbehandlung entstanden auf der PP-Folienoberfläche in Art und Anteil die gleichen polaren Gruppen wie bei der PE-Referenzfolie. Was die für eine gute Benetzung wichtige Oberflächenspannung betrifft war die erzielte Polarität der PP-Folien allerdings deutlich niedriger. Dies war aber nicht die Ursache für die überwiegend schlechte Haftung der UV-Drucke auf den PP-Folien. Die Untersuchungen haben vielmehr ganz klar gezeigt, dass PP-Substrate materialspezifisch, besonders anfällig für einen radikalischen Polymerabbau bei einer oxidativen Vorbehandlung sind.

Die PP-Folie und die PE-Referenzfolie verhielten sich bei der Corona-Vorbehandlung aufgrund ihrer chemischen Struktur völlig unterschiedlich. Die Bildung von so genanntem „low molecular weight oxidised material“ (LMWOM), d.h. wasserlöslichen Abbauprodukten des Polymeren, war bei der PE-Referenzfolie wesentlich weniger ausgeprägt als bei der PP-Folie 1. Grund sind die tertiären Kohlenstoffatome in der Hauptkette und die Instabilität der daran gebundenen Wasserstoffatome. Bei PP-Substraten führt dies zur Bildung einer sogen. „weak boundary layer“, die wie eine Trennschicht wirkt, da sie eine ungenügende Haftung zur unbehandelten Matrix hat. Bei der Vorbehandlung ist daher neben der Art und dem Anteil der gebildeten polaren Gruppen auch das Ausmaß des Polymerabbaus ein für die Haftung entscheidendes Kriterium.

Im Einzelnen ist über die Rolle der LMWOM-Schicht bzgl. Haftung noch nicht viel bekannt. Die Frage ist daher, wie dick darf diese LMWOM-Schicht sein, bzw. muss sie durch den Lack aufgenommen oder verfestigt werden, um eine gute Haftung zu erreichen, und wie sieht die PP-Oberfläche unter der LMWOM-Schicht aus.

### **3.4 Untersuchungen zum Einfluss der Lagerdauer der Coronavorbehandlung auf den Oberflächenzustand und die Haftung von UV-Drucken**

#### **3.4.1 Oberflächenanalysen von PP-Folien nach unterschiedlicher Lagerdauer zwischen Coronavorbehandlung und Bedrucken sowie Einfluss einer zweiten Coronavorbehandlung**

Ein Nachteil der Corona-Vorbehandlung besteht darin, dass keine permanenten Modifizierungseffekte erzielt werden. Im AiF-Projekt Nr. 14457N konnte gezeigt werden, dass bei einer Lagerung der Corona-vorbehandelten Folien der polare Anteil der Oberflächenspannung wieder abnahm. Bei der PE-Referenzfolie war neben der Vorbehandlungsintensität auch der Zeitpunkt der Bedruckung nach der Vorbehandlung eine wichtige Einflussgröße für die Haftung. Die Haftung von UV-Drucken wurde schlechter, wenn zwischen der Corona-Vorbehandlung und dem Druck zwei Tage lagen.

Zur Untersuchung, wie sich eine Lagerung der Coronavorbehandlung bezüglich Oberflächenzustand und Haftung auswirkt, wurden unterschiedlich intensiv vorbehandelte PP-Folien nach unterschiedlicher Lagerdauer bedruckt bzw. nach der Lagerung unmittelbar vor dem Bedrucken ein zweites Mal Corona-vorbehandelt. Zur Charakterisierung des jeweiligen Oberflächenzustandes wurden folgende Analysendaten ermittelt:

- Oberflächenspannung sowie polare und disperse Anteile (statische Kontaktwinkelmessungen, Auswertung nach OWKR)
- Lösliche LMWOM-Anteile:
  - c) gravimetrisch
  - d) chemische Zusammensetzung mit Infrarotspektroskopie
- Art und Anteil der funktionellen Gruppen mit XPS-Messungen

Die Oberflächenspannungsdaten und die löslichen Anteile sind in Tab.18 zusammengefasst. Die Polarität (Quotient polarer Anteil/Gesamtoberflächenspannung) der PP-Folien nahm mit der Coronaintensität zu. Die Polarität war über die Lagerdauer relativ konstant. Der polare Anteil nahm dagegen bei allen drei Intensitätsstufen innerhalb der ersten zwei Tage ab und bei einer weiteren Lagerung bis zu zwei Monaten war nahezu keine Veränderung mehr zu beobachten. Bei einer zweiten Vorbehandlung nahm die Polarität bzw. der polare Anteil mit der Coronaintensität zu. Im Vergleich zu der einmaligen Vorbehandlung waren die Polarität bzw. der polare Anteil bei den einzelnen Intensitätsstufen etwas höher. Bei einer zweiten Vorbehandlung wurde unabhängig von der Lagerdauer der ersten Vorbehandlung bei jeder Intensitätsstufe wieder der gleiche Wert wie bei einer Vorbehandlung ohne nachträgliche Lagerung erhalten.

Infrarotspektroskopisch konnten an der PP-Oberfläche typische lösliche LMWOM-Produkte nachgewiesen werden. Die qualitative Zusammensetzung dieser PP-Abbauprodukte war nahezu unabhängig von der Intensität der Coronavorbehandlung, Lagerdauer der vorbehandelten PP-Folien oder ob eine zweite Vorbehandlung vorgenommen wurde. In den IR-Spektren der stark vorbehandelten Folien waren im Vergleich zu den schwach und mittel vorbehandelten Folien die für

Carbonyl-/Carbonsäuregruppen und Doppelbindungen typischen Banden ausgeprägter.

Der gravimetrisch bestimmte Anteil der löslichen LMWOM-Produkte nahm mit der Corona-Intensität zu, bei einer zweiten Vorbehandlung deutet sich eine Tendenz zu höheren Werten an. Die Lagerdauer schien keinen signifikanten Einfluss zu haben.

Tab. 18: Corona-vorbehandelte PP-Folie 1, Oberflächenspannung und von der Oberfläche lösliche Anteile nach Lagerung bzw. nach Lagerung und einer zweiten Vorbehandlung

CD kJ m <sup>-2</sup>	Lagerdauer nach/ zwi- schen VBH	lösl. Anteil	Oberflächenspannung (mN/m), 1x Vorbehandlung + Lagerung				lösl. Anteil	Oberflächenspannung (mN/m), Vorbehandlung + Lagerung + 2. Vorbehand- lung			
		mg <sup>1)</sup>	P <sup>2)</sup>	total	polar	dispers	mg <sup>1)</sup>	P <sup>2)</sup>	total	polar	dispers
12	keine	0,16	0,09	36,7	3,4	33,3		0,09	36,9	3,2	33,7
	2 Tage	0,08	0,07	35,7	2,4	33,3	-	0,11	37,7	4,3	33,4
	1 Woche	0,06	0,07	36,2	2,6	33,5	0,08	0,13	37,5 <sup>2)</sup>	4,8	32,8
	1 Monat	0,14	0,08	36,4	3,0	33,4	0,09	0,11	37,3 <sup>2)</sup>	4,1	33,2
	2 Monate	0,11	0,08	36,4	2,9	33,5	0,18	0,12	37,7	4,4	33,3
	<b>Mittelwert</b>	<b>0,11</b>					<b>0,12</b>				
20	keine	0,15	0,125	37,6	4,7	32,9		0,12	38,6	4,5	34,1
	2 Tage	0,14	0,09	37,1	3,2	33,9	-	0,13	38,0	4,9	33,1
	1 Woche	0,15	0,08	36,0	2,7	33,3	0,16	0,13	38,4	4,9	33,5
	1 Monat	0,2	0,09	37,3	3,3	34,0	0,12	0,13	38,4 <sup>2)</sup>	4,9	33,5
	2 Monate	0,18	0,1	36,9	3,7	33,2	0,28	0,13	38,6	5,0	33,6
	<b>Mittelwert</b>	<b>0,16</b>					<b>0,19</b>				
90	keine	0,19	0,15	40,1	6,0	34,1		0,17	40,3	6,8	33,6
	2 Tage	0,33	0,12	38,5	4,7	33,7	-	0,16	40,3	6,6	33,7
	1 Woche	0,33	0,12	37,9	4,5	33,4	0,33	0,16	40,2	6,4	33,8
	1 Monat	0,21	0,12	37,8	4,4	33,4	0,4	0,18	41,1	7,3	33,9
	2 Monate	0,24	0,12	37,8	4,6	33,2	0,42	0,16	40,6	6,6	34,0
	<b>Mittelwert</b>	<b>0,26</b>					<b>0,38</b>				

1) abgespülte Fläche ca. DIN A5 = 0,0311 m<sup>2</sup> bzw. 310,8 cm<sup>2</sup> (Oberfläche wurde mit Dichlormethan abgespült)

2) P=Polarität (Quotient aus polarem Anteil/Oberflächenspannung)

In Tab. 19 sind die XPS-Daten nach unterschiedlicher Lagerdauer bzw. nach unterschiedlicher Lagerdauer und einer zweite Coronavorbehandlung dargestellt. Die XPS-Messungen ergaben, dass die Art und der Anteil der bei der Coronavorbehandlung gebildeten funktionellen Gruppen vor allem abhängig von der Coronaintensität waren. Mit der Lagerdauer war bei den Hydroxyl-/Ether-, und Carbonylgruppen nur eine leichte Abnahme zu beobachten. Die Carboxylgruppen nahmen im Vergleich dazu mit der Lagerdauer stärker ab.

Eine zweite Vorbehandlung hatte bei allen drei Intensitätsstufen und den unterschiedlichen Lagerzeiten den Effekt, dass die Art und der Anteil der nach der jeweiligen Lagerdauer vorhandenen polaren funktionellen Gruppen wieder reaktiviert wurden.

Tab. 19: XPS-Messungen an der Corona-vorbehandelten PP-Folie 1, polare Anteile nach unterschiedlicher Lagerdauer bzw. nach unterschiedlicher Lagerdauer und einer zweite Coronavorbehandlung

Corona dosis (kJ m <sup>-2</sup> )	Lagerdauer	Art der Bindungen / funktionellen Gruppen (%) <sup>1)</sup>			
		C-H-, C-C-Bindungen	Ether-/Hydroxyl-Gruppen	Carbonyl-Gruppen	Carboxyl-/ester-Gruppen
<b>1x Coronavorbehandlung + Lagerung, dann XPS-Messung</b>					
12	2 Tage	86	8	3	3
	1 Woche	87	9	3	0,3
	1 Monat	87	9	4	0,4
	2 Monate	91	7	2	0,5
20	keine	85	8	5	2
	2 Tage	86	10	2	2
	1 Woche	81	12	6	1,5
	1 Monat	89	7	3	1
	2 Monate	86	9	3	1
90	keine	81	7	9	4
	2 Tage	68	24	5	3
	1 Woche	74	16	5	5
	1 Monat	84	9	4	2
	2 Monate	78	13	7	2
<b>2x Coronavorbehandlung (1. Corona + Lagerung + 2. Corona) dann XPS</b>					
12	2 Tage	88	8	3	1
	1 Woche	85	9	5	0,4
	1 Monat	77	20	3	0,3
	2 Monate	81	12	6	0,6
20	2 Tage	88	10	5	2
	1 Woche	81	11	7	2
	1 Monat	79	14	5	3
	2 Monate	72	23	4	1
90	2 Tage	73	13	10	4
	1 Woche	72	16	6	6
	1 Monat	67	18	7	8
	2 Monate	62	24	10	4

<sup>1)</sup> bezogen auf 100% Kohlenstoffbindungen

Mit den drei ermittelten Oberflächenparametern wurden die chemischen, physikalischen und morphologischen Eigenschaften der Corona-vorbehandelten PP-Folie 1 zeitabhängig beschrieben. Je nach bestimmtem Parameter wurden dabei die Oberflächeneigenschaften in einer unterschiedlichen Tiefe erfasst. Bei der Oberflächenspannung ist es i.d.R. die oberste Lage, bei den XPS-Messungen sind es ca. die ersten fünf Monolagen und bei den löslichen Anteilen handelt es sich um eine nanoskalige LMWOM-Schicht. Von den drei geprüften Parametern waren vor allem bei der Oberflächenspannung und den Carboxylgruppen zeitliche Veränderungen zu beobachten. Dagegen traten bei der LMWOM-Schicht, die zu einer weak boundary

layer führen kann, kaum zeitabhängige Veränderungen auf. Eine zweite Vorbehandlung hatte den Effekt, dass die löslichen Anteile etwas zunahmen.

Für den Abfall der Oberflächenspannung werden in der Literatur unterschiedliche Modelle diskutiert:

1. Anoxidierte, mit dem Polymerbulk noch fest verbundene Polymerketten dringen in den Polymerbulk ein, so dass der polare Anteil an der Oberfläche abnimmt
2. Die LMWOM-Schicht wirkt wie ein Weichmacher und dringt in den Polymerbulk ein, auch bei diesem Modell nehmen die polaren Anteile an der PP-Oberfläche ab

Beide Modelle wurden aufgrund der hier ermittelten Analysendaten nicht bestätigt, auch nach einer Lagerdauer von zwei Monaten blieben die bei der Coronavorbehandlung erzeugten polaren Gruppen erhalten und ebenso die LMWOM-Schicht. Der Abfall der Oberflächenspannung scheint vielmehr ein reiner Oberflächeneffekt zu sein. Eine mögliche Erklärung ist die Adsorption von Verunreinigungen aus der Atmosphäre zu sein. Einen ähnlichen Effekt beobachtet man auch bei frisch vorbehandelten und dadurch hochenergetischen Metalloberflächen. Bei Aluminium konnte z.B. nachgewiesen werden, dass die Oberflächenspannung durch diese Adsorptionen aus der Umgebung abfällt.

### **3.4.2 Bedrucken der Corona-vorbehandelten PP-Folien nach unterschiedlicher Lagerdauer bzw. nach einer zweiten Coronavorbehandlung und Beurteilung der Haftung**

Für die Druckversuche wurde eine handelsübliche Druckfarbe verwendet, die mit einem Haftadditiv modifiziert wurde, sowie eine nach der Basisrezeptur hergestellte Druckfarbe mit einem Isocyanat-haltigen Reaktivverdünner. Die Haftung der Drucke auf den unterschiedlich intensiv vorbehandelten sowie unterschiedlich lange gelagerten, bzw. nach unterschiedlicher Lagerdauer ein zweites Mal vorbehandelten PP-Folien, wurde nach sieben Tagen Lagerung bei Normalklima (23°C / 50% r.F.) bzw. 40°C und 90% r.F. mit einer Gitterschnittprüfung (Gt) nach DIN EN ISO 2409 (mit Klebebandabriss) beurteilt. Die für die verschiedenen Druckvarianten ermittelten Gitterschnittkennwerte sind in Tab. 20 für das Handelsprodukt und in Tab. 21 für die Basis UV-Druckfarbe zusammengefasst.

Tab.20: Gitterschnitte von UV-Drucken auf Basis des Handelsprodukts 1 + UV-HV 4 (Haftvermittler) die auf unterschiedlich gelagerte bzw. ein zweites Mal vorbehandelte PP-Folien 1 gedruckt wurden

CD kJ m <sup>-2</sup>	Lagerdauer nach / zwischen VBH	Gitterschnittkennwerte, 1x Vorbehandlung (Alterung)		Gitterschnittkennwerte, 2x Vorbehandlung + Lagerung	
		Normalklima	Feuchtlagerung	Normalklima	Feuchtlagerung
12	keine	0-1	1	-	-
	2 Tage	1	2	-	-
	1 Woche	1	2-3	0-1	1
	1 Monat	1	3-4	1	4
	2 Monate	0-1	3	0-1	1-2
20	keine	0-1	0-1	-	-
	2 Tage	0-1	1	-	-
	1 Woche	0-1	1-2	0-1	1
	1 Monat	0-1	2	0-1	2
	2 Monate	0-1	1-2	0-1	0-1
90	keine	0-1	0-1	-	-
	2 Tage	0	0-1	-	-
	1 Woche	0-1	0-1	0-1	0-1
	1 Monat	1	1	0-1	0-1
	2 Monate	0-1	0	0-1	0

Bei dem Handelsprodukt mit dem Haftvermittler war zwischen einer einmaligen Vorbehandlung bzw. einer zweiten Vorbehandlung unmittelbar vor dem Druck bzgl. Haftung keine signifikanten Unterschiede zu erkennen: Bei einer Lagerung der Drucke unter Normalbedingungen (23°C und 50% r.F.) war die Haftung unabhängig von der Lagerdauer der vorbehandelten Folie und Intensität der Vorbehandlung gut. Nach einer Feucht-Warmlagerung (40°C und 90% r.F.) verschlechterte sich die Haftung bei schwächerer und mittlerer Vorbehandlungsintensität mit der Lagerdauer der vorbehandelten Folie.

Tab. 20: Gitterschnitte von UV-Drucken aus der Basisrezeptur mit einem Isocyanat-haltigen Reaktivverdünner die auf unterschiedlich gelagerte bzw. ein zweites Mal vorbehandelte PP-Folien 1 gedruckt wurden

CD kJ m <sup>-2</sup>	Lagerdauer nach / zwi- schen VBH	Gitterschnittkennwerte, 1x Vorbehandlung		Gitterschnittkennwerte, 2x Vorbehandlung + Lagerung	
		Normalklima	Feuchtlagerung	Normalklima	Feuchtlagerung
12	2 Tage	0	0	0	0
	1 Woche	0-1	0	0	0
	1 Monat	0	0	0	0
	2 Monate	0	0-1	0	0
20	2 Tage	0	0	0	0
	1 Woche	0	0	0	0
	1 Monat	0	0	0	0
	2 Monate	0	0	0	0
90	2 Tage	0	0	0	0
	1 Woche	0	0-1	0	0
	1 Monat	0	0	0	0
	2 Monate	0	0	0	0

Die nach der Basisrezeptur mit dem Isocyanat-haltigen Reaktivverdünner hergestellten Drucke hafteten sehr gut auf der PP-Folie. Die Haftung war unabhängig von der Coronaintensität, der Lagerdauer der vorbehandelten PP-Folien bzw. einer zweiten Coronavorbehandlung unmittelbar vor dem Druck. Gegenüber dem Handelsprodukt waren die Gitterschnittkennwerte tendenziell etwas besser, was darauf hinweist, dass durch die richtige Auswahl des Haftvermittlers die Haftung der UV-Drucke weiter optimiert werden kann.

#### 4.0 Zusammenfassung der Ergebnisse

In dem durchgeführten Forschungsvorhaben wurde untersucht, was bei einer Coronavorbehandlung an der Oberfläche von PP-Folien passiert und wie sich eine längere Lagerung der Corona-vorbehandelten PP-Folien bzw. eine zweite Coronavorbehandlung auf den Oberflächenzustand und die Haftung von UV-Drucken auswirkt.

Bei der Suche nach UV-Druckfarben mit guter Haftung auf PP-Folien wurde ein breites Spektrum an Rezepturvarianten geprüft, dabei zeigte sich, dass die meisten der in der stofflichen Zusammensetzung des UV-Bindemittels sehr verschiedenen UV-Drucke bereits unter Normalklimabedingungen auf PP schlecht hafteten (Gt 5). Maßnahmen die sich auf einer PE-Referenzfolie als positiv für die Haftung erwiesen hatten (AiF-Projekt Nr. 14457N), wie z.B. eine möglichst eine hohe Polarität des Substrats durch eine starke Corona-Vorbehandlung, oder die Verwendung von Bindemittelkomponenten (Präpolymer, Reaktivverdünner), die in der Lage sind, innere Spannungen abzubauen bzw. von vornherein zu vermeiden, bzw. der Abbau innerer Spannungen durch eine feucht-warm Lagerung, reichten nicht aus, um auf PP-Folien eine gute Haftung zu erzielen. Daraus kann abgeleitet werden, dass bei den PP-

Folien die schlechte Haftung der UV-Drucke nicht durch innere Spannungen oder fehlende polare Gruppen des Substrats verursacht wird. Vielmehr scheinen sich keine stabilen Haftpunkte zum Substrat auszubilden.

Bei PP-Folien wirkten sich vielmehr UV-Druckfarben mit reaktiven Formulierungskomponenten (Silan-Haftadditive sowie Isocyanatgruppen-haltige Reaktivverdünner) positiv auf die Haftung aus. Wenn die UV-Druckfarbe derartige Formulierungskomponenten enthielt, spielten eine schwache Vorbehandlung oder innere Spannungen hinsichtlich Haftung keine so dominante Rolle mehr, d.h. für eine stabile Haftung waren die Art und Anzahl der funktionellen Gruppen nicht so entscheidend.

Bei der Coronavorbehandlung entstanden auf der PP-Folienoberfläche in Art und Anteil die gleichen polaren Gruppen wie bei der PE-Referenzfolie. Was die für eine gute Benetzung wichtige Oberflächenspannung betrifft, war die erzielte Polarität der PP-Folien allerdings deutlich niedriger. Dies war aber nicht die Ursache für die überwiegend schlechte Haftung der UV-Drucke auf den PP-Folien. Die Untersuchungen haben vielmehr ganz klar gezeigt, dass bei einer oxidativen Vorbehandlung infolge von Kettenspaltungen auf der PP-Oberfläche Polymerabbauprodukte entstehen.

Der Vergleich mit der PE-Referenzfolie ergab, dass sich die PP-Folien aufgrund ihrer chemischen Struktur bei der Coronavorbehandlung völlig unterschiedlich verhielten. Die Bildung von so genanntem „low molecular weight oxidised material“ (LMWOM), d.h. wasserlöslichen Abbauprodukten des Polymeren, war bei der PE-Referenzfolie wesentlich weniger ausgeprägt als bei der PP-Folie. Grund sind die tertiären Kohlenstoffatome in der Hauptkette und die Instabilität der daran gebundenen Wasserstoffatome. Bei PP-Substraten führt dies zur Bildung einer sogenannten „weak boundary layer“, die wie eine Trennschicht wirkt, da sie eine ungenügende Haftung zur unbehandelten Matrix hat. Bei der Vorbehandlung ist daher neben der Art und dem Anteil der gebildeten polaren Gruppen auch das Ausmaß des Polymerabbaus ein für die Haftung entscheidendes Kriterium. Im Einzelnen ist über die Rolle der LMWOM-Schicht bzgl. Haftung noch nicht viel bekannt.

Zur Untersuchung, wie sich eine Lagerung der Coronavorbehandlung bzgl. Oberflächenzustand und Haftung auswirkt, wurden unterschiedlich intensiv vorbehandelte PP-Folien nach unterschiedlicher Lagerdauer bedruckt bzw. nach der Lagerung unmittelbar vor dem Bedrucken ein zweites Mal Corona-vorbehandelt.

Der polare Anteil nahm innerhalb der ersten 2 Tage ab und bei einer weiteren Lagerung bis zu 2 Monaten war nahezu keine Veränderung mehr zu beobachten. Bei einer zweiten Vorbehandlung wurde unabhängig von der Lagerdauer der ersten Vorbehandlung wieder der gleiche Wert wie bei einer Coronavorbehandlung ohne nachträgliche Lagerung erhalten.

Die qualitative Zusammensetzung dieser PP-Abbauprodukte war nahezu unabhängig von der Lagerdauer der vorbehandelten PP-Folien, oder ob eine zweite Vorbehandlung vorgenommen wurde. Bei der quantitativen Zusammensetzung der LMWOM-Produkte schien die Lagerdauer keinen signifikanten Einfluss zu haben. Bei einer zweiten Vorbehandlung deutete sich eine Tendenz zu höheren Werten an.

Die XPS-Messungen ergaben, dass die Art und der Anteil der bei der Coronavorbehandlung gebildeten funktionellen Gruppen vor allem abhängig von der

Coronaintensität waren. Mit der Lagerdauer war bei den Hydroxyl-/Ether-, und Carbonylgruppen nur eine leichte Abnahme zu beobachten. Die Carboxylgruppen nahmen im Vergleich dazu mit der Lagerdauer stärker ab. Eine zweite Vorbehandlung hatte bei allen drei Intensitätsstufen und den unterschiedlichen Lagerzeiten den Effekt, dass die Art und der Anteil der nach der jeweiligen Lagerdauer vorhandenen polaren funktionellen Gruppen wieder reaktiviert wurden.

Die nach der Grundrezeptur mit dem Isocyanat-haltigen Reaktivverdünner hergestellten Drucke hafteten sehr gut auf der PP-Folie. Die Haftung war unabhängig von der Coronaintensität, der Lagerdauer der vorbehandelten PP-Folien bzw. einer zweiten Coronavorbehandlung unmittelbar vor dem Druck. Gegenüber einem Handelsprodukt waren die Gitterschnittkennwerte tendenziell etwas besser, was darauf hinweist, dass durch die richtige Auswahl des Haftvermittlers die Haftung der UV-Drucke weiter optimiert werden kann.

Das Forschungsziel wurde erreicht.

## **5.0 Wirtschaftliche Bedeutung der Ergebnisse für kleinere und mittlere Unternehmen (kmU)**

Die Druckfarbenindustrie ist in Deutschland stark mittelständisch strukturiert und zugleich exportorientiert ausgerichtet. Mehr als 97% der Betriebe haben weniger als 100 Beschäftigte. Druckereibetriebe, die in Deutschland langfristig produzieren wollen, werden in immer stärkerem Maße dazu übergehen bzw. übergehen müssen, keine Massenprodukte mehr herzustellen, sondern spezielle Marktnischen zu bedienen. Beim Druck mit strahlungshärtenden Druckfarben handelt es sich um ein solches Spezialgebiet.

Die Nachfrage nach Druckprodukten, die mit UV-härtenden Druckfarben gedruckt werden, steigt deutlich an. Das starke Wachstum dieser Technologie wird dadurch angetrieben, dass UV-härtende Druckfarben in hohem Maße ökologische und wirtschaftliche Anforderungen erfüllen, die an eine moderne Beschichtungstechnologie gestellt werden, u.a. sind dies eine schnelle energie- und materialsparende Verarbeitung sowie eine geringe VOC-Belastung.

Mit diesem Forschungsvorhaben wurden insbesondere für die mittelständischen Unternehmen, die UV-Druckfarben herstellen und verarbeiten, richtungsweisende Vorarbeiten geleistet. Durch systematische Untersuchungen zur Ursache der oft schlechten Haftung von UV-Drucken auf Corona-vorbehandelten PP-Folien konnten Grundlagen für UV-Druckfarben mit einer verbesserten Haftung erarbeitet werden. Die Kenntnis der für eine verbesserte Haftfestigkeit wichtigen Voraussetzungen/Rahmenbedingungen bedeuten für Lackhersteller und -verarbeiter, insbesondere kleinerer und mittlerer Unternehmen einen Wissensvorsprung, den sie bei der Einführung und Erweiterung des Anwendungsbereiches dieser unter technischen und wirtschaftlichen Aspekten wichtigen Druck-/Beschichtungstechnologie nutzen können.

## **6.0 Beabsichtigte Umsetzung der Forschungsergebnisse**

Die Forschungsarbeiten wurden in enger Abstimmung mit dem Projektbegleitenden Ausschuss durchgeführt. Die bei diesem Forschungsvorhaben gewonnenen Erkenntnisse und Erfahrungen wurden bereits und werden weiterhin einem breiten Kreis von UV-Druckfarbenherstellern und -anwendern durch Veröffentlichungen, Konferenzvorträge und in Weiterbildungskursen vorgestellt und bekannt gemacht.

Unsere Medien dafür sind:

- Forschungsbeirat der FPL
- Regelmäßiger Erfahrungsaustausch mit unseren Mitgliedsfirmen (z.B. bei Verbandstagungen)
- Institutsberichte
- Veröffentlichungen
- Weiterbildungskurse und Schulungen
- Konferenzvorträge

## **7.0 Danksagung**

Das IGF-Vorhaben 15440N der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft für Pigmente und Lacke e.V. - FPL, Allmandring 37, 70569 Stuttgart wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

## **8.0 Durchführende Forschungsstelle**

**9.1** Forschungsstelle:                      Forschungsinstitut für  
Pigmente und Lacke e.V.  
Allmandring 37, 70569 Stuttgart

Ab 1. Januar 2010 wg. Spaltung FPL e.V.

Fraunhofer IPA  
Nobelstr. 12  
70569 Stuttgart

Durchführende Einheit:

Abteilung Lacke und Pigmente

**9.2** Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr. Alexander Verl

**9.3** Projektleiter:                              Dr. Betina Joos-Müller