

## Optimierung maschinenrelevanter Folieneigenschaften durch innovative Oberflächenbehandlung

### 1 Einleitung

Kunststofffolien werden in allen Bereichen der Industrie und insbesondere der Verpackungstechnik eingesetzt. Besondere Beachtung muss dabei oft den Oberflächeneigenschaften, im Hinblick auf

- Oberflächenspannung
- Haftung / Farbhaftung / Laminierbarkeit
- Siegelfähigkeit

geschenkt werden. Grundsätzlich gilt, dass die Substrate bzw. Folien nur bedruckt werden können, wenn deren Oberflächenspannung über der der Druckfarbe oder des zu applizierenden Stoffes liegt. Dazu wird traditionell eine Plasmabehandlung mit Luft als Prozessgas eingesetzt, auch als ‚**Korona-Behandlung**‘ bekannt. Diese sollte sowohl bei der Herstellung der Folien im Extruder, als auch idealerweise als ‚Auffrischung‘ erneut in der Druck- / Beschichtungsmaschine direkt vor dem Beschichtungsvorgang erfolgen. Durch die Korona-Behandlung werden Sauerstoff-Gruppen in die Oberfläche der Folie eingebracht, die durch deren unterschiedliche Elektro-Negativität, im Unterschied zu der der Kohlen-Wasserstoffe im Polymer, die Oberflächenenergie erhöhen, und damit eine ausreichende Benetzbarkeit sicherstellen. Erst wenn diese Benetzbarkeit gegeben ist, wird daraus eine ausreichende Haftung der Druckfarbe o.ä. auf dem Beschichtungssubstrat resultieren.

Zu beachten ist dabei, dass die übliche Korona-Behandlung negative Auswirkungen auf die Siegelfähigkeit der Folien hat. Besonders in Blas-Film-Extrudern werden daher meist Korona-Anlagen mit segmentierten Elektroden eingesetzt, um die Behandlung an den späteren Siegelstellen aussetzen zu können. An diesen Stellen ist dann aber keine Bedruckbarkeit gegeben.

Vorgestellt wird eine innovative Atmosphärendruck-Plasma-Behandlung mit Stickstoff als Prozessgas, auch als CAPS - Controlled Atmosphere Plasma System - bekannt, bei der im Plasma unter Ausschluss von Sauerstoff, spezielle Stickstoff-Gruppen in die Folien-Oberfläche ‚eingepropft‘ (engl.: grafting) werden. Diese erhöhen ihrerseits die Oberflächenenergie und dienen gleichzeitig als ideale chemische Ankerpunkte für nachfolgende Druck-, Beschichtungs- und/oder Laminier-Prozesse. Bei dieser Behandlung wird zudem die Siegelfähigkeit nicht nennenswert beeinflusst und sie außerdem eine sehr hohe Lagerstabilität aufweisen.

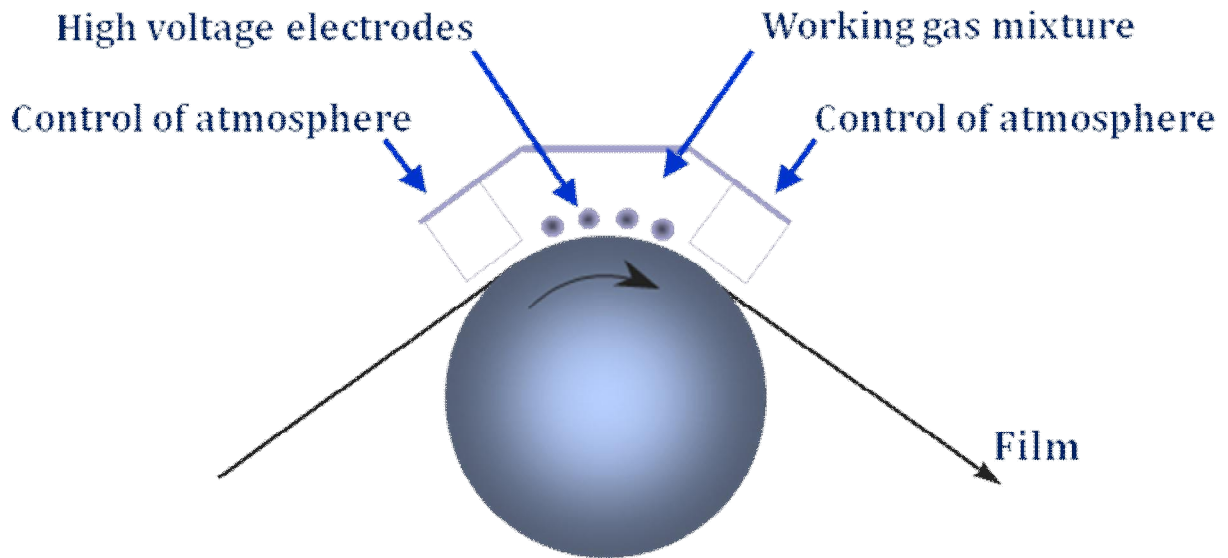


Bild 1 Konzept einer Plasma-Behandlungsanlage mit einer kontrollierten Stickstoff-Atmosphäre

Die Basis-Technologie für dieses Verfahren (Generierung des Plasmas über dielektrische Barriere-Entladung, DBD) ist dabei vollständig industriell erprobt, da sie weitestgehend identisch mit der von konventionellen, leistungsstarken Korona-Anlagen ist.

Die Innovation definiert sich hauptsächlich über den Aufbau und die Aufrechterhaltung der speziellen Gas-Atmosphäre im Plasma-Reaktorraum, trotz der ständig von der Folienbahn eingebrachten Umgebungsluft, sowie der Rezeptierung und exakten Dosierung der notwendigen Zusatzgase (engl.: dopant gases) neben dem Stickstoff als hauptsächlichem Trägergas.

## 2 Modifikation der Folien-Oberfläche im Plasma

Durch die DBD-Entladung werden (stark) angeregte Spezies im Plasma erzeugt, die bestehende Bindungen zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff (Polymer) aufbrechen können. Bei Anwesenheit von Sauerstoff (Korona) werden diese offenen Bindungen sehr schnell von dessen Radikalen saturiert, so dass es kaum zur Einlagerung von Stickstoff in die Folie kommen kann. Erst wenn sichergestellt ist, dass nur noch sehr geringe Mengen Rest-Sauerstoff im Reaktorraum vorhanden sind, kann Stickstoff im nennenswerten Umfang in die Folienoberfläche eingebracht werden.

Dazu wird, über ein spezielles Schleusensystem am Einlauf und am Auslauf der Plasma-Anlage, welches kontinuierlich mit Stickstoff versorgt werden muss (6 – 10 l N<sub>2</sub> je m<sup>2</sup> Folie), die laminare Grenzschicht auf der Folie abgeschält. Zudem wird der gesamte Reaktorraum permanent mit dem Prozessgas geflutet (leichter Überdruck).

Bei den dabei entstehenden Stickstoff-Gruppen handelt es sich in der Hauptsache um Amine, Amide und Imide.

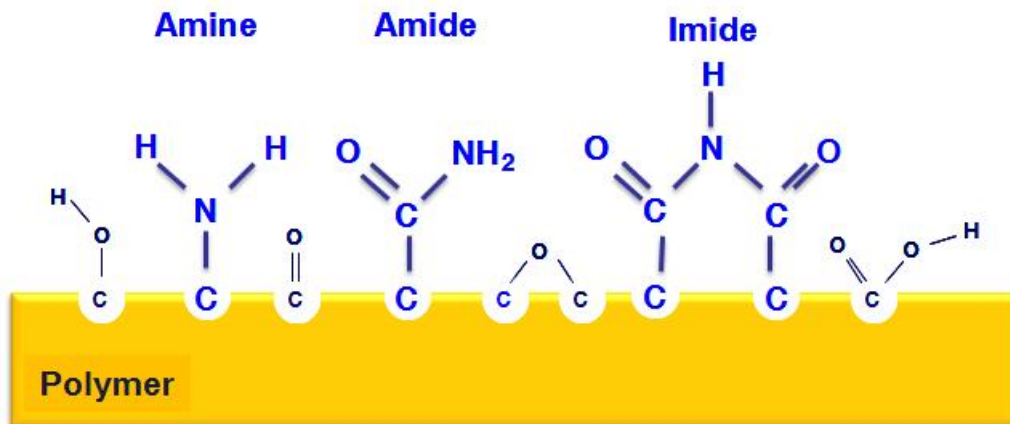


Bild 2 Propfen von Stickstoff-Gruppen in die Oberfläche der Polymerfolien

Bei einer XPS-Analyse der so behandelten Folien lässt sich sehr gut nachweisen, dass die Einlagerung von Stickstoff in nennenswertem Maße in die Folienoberfläche erfolgt ist. Unter idealen Voraussetzungen sind heute Werte bis zu 15% realisierbar.

Gas Mixture	Specific Energy (Wmin/m <sup>2</sup> )	%C	%O	%N	O/C	N/C	N/O
Untreated		100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Air Corona	50	86,01	13,35	0,64	0,155	0,007	0,048
Air Corona	100	83,93	15,48	0,59	0,184	0,007	0,038
GM1	50	87,42	6,44	6,14	0,074	0,070	0,953
GM1	100	83,93	7,77	8,30	0,093	0,099	1,068
GM2	50	88,69	6,80	4,51	0,077	0,051	0,663
GM2	100	85,68	7,78	6,54	0,091	0,076	0,841
GM3	50	85,30	11,15	3,55	0,131	0,042	0,318
GM3	100	82,54	11,63	5,83	0,141	0,071	0,501

Tabelle 1 XPS-Analyse der Folien-Oberfläche einer Beispiel-Probe

Über die Rezeptierung der dem Stickstoff zugegebenen Zusatzgase kann die Anzahl und die Art der in der Folienoberfläche nachweisbaren Stickstoff-Gruppen in bestimmten Grenzen beeinflusst werden. Bei diesen Zusatzgasen, die nur direkt in den Reaktorraum geführt werden (nicht in die Schleusen) und von denen zumeist minimale Mengen (einige hundert PPM) ausreichen, unterscheidet man im Wesentlichen zwischen oxidierender oder reduzierender Wirkung.

Der Zusammenhang zwischen den eingesetzten Zusatzgasen, deren Dosierung und den daraus resultierenden Stickstoff-Gruppen auf der Folienoberfläche stellen das Kernwissen dieser Technologie dar. Sie sind in vielen Fällen durch entsprechende Patente geschützt.

### 3 Nachweis der Bedruckbarkeit

Nach der erfolgten Plasmabehandlung lässt sich die sehr gute Bedruckbarkeit der Folien im Versuch nachweisen:

	Dry adhesion		Water resistance	
	T <sub>0</sub>	24 h	Drop (scratch)	Immersion (scotch)
<b>Ink A</b>	0 / 5	5 / 5	5 / 5	5 / 5
<b>Ink A + varnish</b>	5 / 5	5 / 5	5 / 5	5 / 5
<b>Ink B</b>	5 / 5	5 / 5	5 / 5	5 / 5
<b>Ink B + varnish</b>	5 / 5	5 / 5	5 / 5	5 / 5

Tabelle 2 Druck-Haftungstests nach CAPS-Plasmabehandlung

Entscheidend ist hierbei, dass vor der industriellen Anwendung in Laborversuchen herausgefunden wird, welche Stickstoff-Gruppen zur idealen Haftung mit dem eingesetzten Beschichtungs- und/oder Klebstoff führen. Je nach chemischer Zusammensetzung derselben kann es hierbei zu deutlichen Unterschieden kommen, sogar bei chemisch verwandten Farb- oder Klebstoffsystemen. Da die Anlagen über effiziente, computergesteuerte Gas-Mischsysteme verfügen, ist man in der Lage die eingespeisten Zusatzgase und deren Dosierung in sehr kurzer Zeit anpassen zu können. Häufige Produkt-Umstellungen können problemlos begleitet werden.

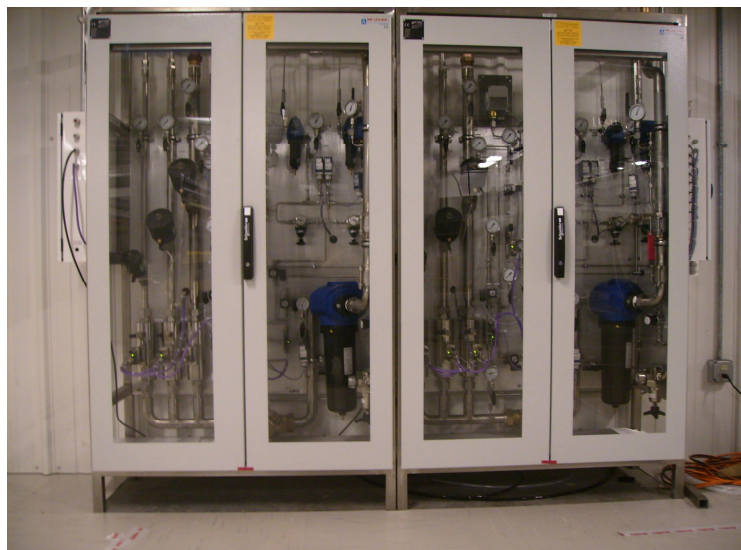


Bild 3 Gas-Mischsystem mit Rezeptsteuerung

## 4 Anwendung

Die Anwender der CAPS-Plasma-Technologie lassen sich derzeit in zwei Gruppen einteilen:

- Folien-Hersteller
- Folien-Veredler und Drucker/Beschichter

Erstere definieren über die Plasmabehandlung eine neue Foliensorte, die deren existierendes Produktspektrum um neue Hafteigenschaften erweitert. Hauptaufgabe ist dann die Markteinführung der neuen Sorten bei den Kunden, was in den meisten Fällen mit Aufklärungsarbeit und Feldversuchen verbunden ist. Vorteil für den Folienhersteller ist eine hohe daraus resultierende Kundenbindung.



Bild 4 CAPS-Anlage für BOPP-Folien



Bild 5 CAPS-Anlage, doppelseitig, für CPP

Der zweite Anwenderkreis, die Folien-Veredler und Drucker, können über das Verfahren nennenswerte Einsparungen in der Herstellung ihrer Produkte erzielen, speziell wenn zuvor flüssigchemische Primer- und Haftgrund-Beschichtungen appliziert werden müssen oder nur (teure) vorbeschichtete Folientypen eingesetzt werden können.

Neue Anwendungen könnten sich bei der Verarbeitung von ETFE-Folien (Solarenergie, Energietechnik), aber auch bei Anti-Haftung (Engl.: ‚Release‘) als kostengünstige Alternative zu Silikon-Beschichtungen ergeben, speziell bei niedrigen Anforderungen an die Ablöskräfte.

## 5 Resümee

Die Plasmabehandlung von Folien in einer kontrollierten Prozessgas-Atmosphäre liefert exzellente Haftergebnisse mit hoher Stabilität und ist eine gute und kostengünstige Alternative zu vielen flüssig chemischen Primer-Beschichtungen.

Völlig neue Beschichtungs-Kombinationen werden möglich sein.