

Entwicklung einer lichtartunabhängigen Weißpunktanpassung für  
Proof-Prozesse auf Basis des Verdruckens von optischen Aufhellern  
unter spezieller Berücksichtigung von chemischen und farbmtrischen  
Effekten

Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik und Medientechnik der  
Bergische Universität Wuppertal  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Dr.-Ing.

eingereichte Dissertation

von  
Herr Daniel Bohn, M.Sc.  
geboren in  
Düsseldorf

Datum der Einreichung: 04.06.2018  
Datum der mündlichen Prüfung: 18.07.2018

Referent: Prof. Dr.-Ing. Peter Urban  
Koreferent: Prof. Dr.-Ing. Ulrich Jung

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20180731-103130-6

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20180731-103130-6>]

Für Felina.

---

## Danksagungen

Größter Dank gebührt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Peter Urban für die Unterstützung meines Promotionsvorhabens, Schaffung großer Freiräume sowie konstruktive Fachgespräche. Ich danke auch Prof. Dr.-Ing. Ulrich Jung für eine Reihe hilfreicher Hinweise und der Begutachtung dieser Arbeit.

Speziell danke ich meiner Kollegin Dipl. Ing. Christiane Freyer, meinem Kollegen Tobias Enk M.Sc. und meiner Hilfskraft Tim Stiene B.Sc. für das kritische Lektorat meiner Arbeit.

Ein besonderer Dank gebührt meinem Freund und Forschungskollegen Dr.-Ing. Dipl. Math. Michael Dattner, welcher mich nicht zuletzt für das Thema optische Aufheller sensibilisiert hat.

Ein weiterer großer Dank geht an die Hochschule Rhein-Waal, vertreten durch Prof. Petri und Dr. Stefan Weber aus dem Fachbereich Life Science. Prof. Petri und Dr. Weber haben mir auf kurzem Dienstweg und praktisch ohne Limitierung Zugang zu den Chemielaboren der Hochschule ermöglicht. Speziell Dr. Stefan Weber gebührt an dieser Stelle ein ganz spezieller Dank. Dass diese Arbeit über einen ausgeprägten Chemieteil verfügt, wurde überhaupt erst durch eine Vielzahl an lehrreichen Diskussionen mit ihm möglich.

Ich danke meinen Eltern, welche immer für mich da waren und sind.

Auch danke ich meinen Freunden, welche immer zu mir gehalten haben, auch wenn ich nicht immer die Zeit für sie übrig hatte, die sie verdienen.

Worte sind zu wenig um meiner Verlobten Tanja Rödel für ihren unerschütterlichen Glauben und ihrer Unterstützung bei meinem Promotionsvorhaben zu danken.

## Abstract

Optical brighteners have a major impact on the color management process. With regard to the specific UV-amount of the measurement and sample illumination, notable color differences can occur especially if fluorophores are present in a color management process. This is especially relevant if the to be simulated production substrate is heavily brightened but the proof substrate not. Against this background, it is shown that choosing a suitably brightened proof paper is neither practical nor successful. Therefore, in the context of this work, an alternative white point simulation is proposed, which only requires a single, unbrightened proof paper. The target brightener emission is physically simulated by applying a brightener-containing ink using inkjet.

Besides the formulation of a suitable ink, the identification of a suitable proof paper and the description of the actual procedure for the approximation of two papers the interaction between optical brighteners and so-called carriers detached from the molecular environment paper at the chemical level is conducted.

It is shown that with this approach almost any brightened production paper can be simulated, whereby at the same time only one unbrightened proof paper is required for the process.

## Zusammenfassung

Optische Aufheller haben einen großen Einfluss auf den Colormangement-Prozess. Hinsichtlich des spezifischen UV-Anteils von Mess- und Abmusterungsbeleuchtungen kann es speziell bei der Simulation von Auflagedrucken beim Proofdruck durch den Einsatz dieser Fluorophore zu erheblichen Farbdifferenzen kommen. Vor diesem Hintergrund wird gezeigt, dass das gängige normgerechte Vorgehen, jeweils ein passend aufgehelltes Proofpapier zu wählen, weder praktikabel ist, noch zum gewünschten Erfolg führt. Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb eine alternative Weißpunktanpassung vorgeschlagen, welche lediglich eines einzigen, unaufgehellten Proofpapiers bedarf. Die jeweilige Ziel-Aufhelleremission wird dabei über das flächendeckungsvariable Applizieren einer aufhellerhaltigen Tinte im Inkjetverfahren realisiert.

Neben der Rezeptierung einer geeigneten Tinte, der Identifikation eines geeigneten Proofpapiers und der Beschreibung des eigentlichen Vorgehens zur Angleichung zweier Papiere wird vorgelagert die Wechselwirkung zwischen optischen Aufhellern und sogenannten Carriern, losgelöst vom molekularen Umfeld Papier, auf chemischer Ebene betrachtet.

Es wird gezeigt, dass mit diesem Ansatz praktisch beliebig aufgehellte Produktionspapiere nahezu ideal hinsichtlich der Aufhelleremission simuliert werden können, wobei lediglich ein einziges unaufgehelltes Proofpapier benötigt wird.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Notation</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>6</b>
3.1	Druck- und papiertechnische Grundlagen . . . . .	6
3.1.1	Farbmetrische Grundlagen . . . . .	6
3.1.2	Colormanagement . . . . .	13
3.1.3	Optische Aufheller in der Druck- und Papierindustrie . . . . .	14
3.1.4	Aufbau von Proof- und Produktionspapieren . . . . .	16
3.1.5	Inkjetdruck . . . . .	18
3.2	Fluoreszenzbezogene chemische Grundlagen . . . . .	21
3.2.1	Quantenmechanisches Atommodell . . . . .	22
3.2.2	Fluoreszenz und zugehörige Prozesse . . . . .	31
3.2.3	Lebenszeiten und Quantenausbeuten . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>41</b>
4.1	Stilbene und Stilbenoide . . . . .	41
4.1.1	Stilben und Stilbenoide . . . . .	42
4.1.2	4,4'-Diaminostilbene . . . . .	52
4.2	Aufheller in der Papier- und Druckindustrie . . . . .	53
4.2.1	Einfluss von Aufhellern auf den Weißgrad . . . . .	54
4.2.2	Einfluss von Aufhellern auf den Rasterdruck . . . . .	55
4.2.3	Greening . . . . .	56
4.2.4	Einfluss von Aufhellern auf den Colormanagement-Prozess . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Methodischer Teil</b>	<b>61</b>
5.1	Verwendete Stoffe und Substrate . . . . .	61
5.1.1	Optische Aufheller und Fluorophore . . . . .	61
5.1.2	Carrier . . . . .	62
5.1.3	Substrate . . . . .	64
5.2	Ermittlung von Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren . . . . .	65
5.2.1	Ermittlung von Absorptionsspektren in Flüssigkeiten . . . . .	65
5.2.2	Ermittlung von Anregungs- und Emissionsspektren in Flüssigkeiten . . . . .	66
5.2.3	Ermittlung von Emissionsspektren im Auflichtverfahren . . . . .	66
5.3	Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute . . . . .	67
5.4	Bestimmung der Aufhellerwirkung im Auflichtverfahren . . . . .	68

5.5	Bestimmung der Viskosität und Oberflächenspannung . . . . .	69
5.6	Farbmetrische Datenerhebungen . . . . .	69
5.7	Verwendetes Inkjetsystem . . . . .	70
<b>6</b>	<b>Das flächendeckungsvariable Verdrucken von optischen Aufhellern</b>	<b>72</b>
6.1	Ausgangssituation . . . . .	72
6.2	Prinzip & Zielsetzung . . . . .	80
6.2.1	Das zugrunde liegende Konzept . . . . .	80
6.2.2	Zielsetzung und Anforderungen . . . . .	81
6.3	Chemisch-spektroskopische Analyse . . . . .	83
6.3.1	Optische Aufheller in Wasser . . . . .	83
6.3.2	Optische Aufheller in Wasser mit Carrier . . . . .	88
6.3.3	Diskussion . . . . .	97
6.4	Analyse von verdruckten Aufhellermischungen . . . . .	99
6.4.1	Bewertung des Greenings . . . . .	99
6.4.2	Analyse des Aufhellers Tetra-Typ ohne Carrier . . . . .	104
6.4.3	Analyse des Aufhellers Tetra-Typ mit (Poly-)Ethlyenglycol als Carrier . . . . .	120
6.4.4	Diskussion und Bestimmung eines geeigneten Substrates . . . . .	126
6.4.5	Ermittlung einer optimalen Aufhellertintenmischung . . . . .	137
6.4.6	Workflow zur Simulation von aufhellerinduzierten Weißpunkten . . . . .	140
<b>7</b>	<b>Validierung</b>	<b>149</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>157</b>
<b>9</b>	<b>Ausblick</b>	<b>159</b>
<b>A</b>	<b>Fehlerdiskussion</b>	<b>162</b>
A.1	Fluoreszenzquantenausbeuten . . . . .	162
A.2	Verdrucken von optischen Aufhellern . . . . .	165
<b>B</b>	<b>Geräteeigenschaften- und Einstellungen</b>	<b>168</b>
B.1	Varian Cary 50 . . . . .	168
B.2	Cary Eclipse . . . . .	168
B.3	Monochromator . . . . .	169
B.4	Rheometer Physica MCR 101 . . . . .	169
B.5	Blasentensiometer Sita pro line t15 . . . . .	170
B.6	UV-Vis-Laborspektralphotometer MultiSpecPro . . . . .	170
B.7	Einzugspektralphotometer Konica Minolta FD-9 . . . . .	170
<b>C</b>	<b>Ergänzende Grafiken und Tabellen</b>	<b>171</b>
C.1	Einfluss der PEG-Kettenlänge auf die Aufhellerwirkung . . . . .	171



C.2	Analyse des Aufhellers Tetra-Typ mit (Poly)ethlyenglycol als Carrier . . . . .	173
C.2.1	5% Aufhellerkonzentration . . . . .	173
C.2.2	20% Aufhellerkonzentration . . . . .	174
C.2.3	Ermittlung einer optimalen Aufhellertintenmischung . . . . .	176
C.2.4	Validierung . . . . .	177

# Kapitel 1

## Notation

Tabelle 1.1: Verwendete Notationen nach Auftreten.

Zeichen	Definition / Erklärung	Seite
nm	1 nm = $10^{-9}$ m	Seite 6
$\phi(\lambda)$	Farbreizfunktion	Seite 7
$S(\lambda)$	relative spektrale Strahlungsverteilung von Lichtquellen	Seite 7
$\beta(\lambda)$	relative spektrale Remission (Reflexionsgrad)	Seite 7
$L^*, a^*, b^*$	Koordinaten im CIE - $L^*a^*b^*$ -Farbraum	Seite 7
D50	Normlichtart	Seite 8
D65	Normlichtart	Seite 8
A	Lichtart	Seite 8
$D50_{x\%}^{UV}$	D50 mit Angabe des UV-Anteils auf Basis von ISO 3664:2009	Seite 10
$\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$	Normspektralwertfunktionen 2°	Seite 11
X, Y, Z	CIE-Normvalenzen	Seite 11
$\Delta\lambda$	Diskretisierungsschrittweite	Seite 11
$\Delta E_{ab}^*$	(euklidischer) Farbabstand im CIE- $L^*a^*b^*$ -Farbraum	Seite 12
$\Delta E_{00}^*$	aktueller Farbabstand im CIE- $L^*a^*b^*$ -Farbraum	Seite 12
$\Delta_{b00}^*$	Farbabstand auf der blau-gelb-Achse im $L^*a^*b^*$ -Farbraum ( $\Delta E_{00}^*$ )	Seite 12
$\Delta_{b74}^*$	Farbabstand auf der blau-gelb-Achse im $L^*a^*b^*$ -Farbraum ( $\Delta E_{ab}^*$ )	Seite 12
$C^*$	Buntheit	Seite 12
$H^*$	Farbwinkel	Seite 12
$Re$	Reynolds-Zahl	Seite 19
$\rho$	Dichte eines Fluids	Seite 19
$V$	Geschwindigkeit eines Fluids in einem Inkjetdruckkopf	Seite 19
$d$	spezifischer Durchmesser einer Inkjet-Düse oder eines Tintenkanals	Seite 19
$\eta$	Viskosität in mPa·s	Seite 19
$\gamma$	Oberflächenspannung eines Fluids	Seite 19
$We$	Weber-Zahl	Seite 19
$Oh$	Ohnesorge-Zahl	Seite 19
$E$	Energie eines Elektrons	Seite 22
$n$	Hauptquantenzahl; beschreibt die Energie einer Welle	Seite 23
$l$	Nebenquantenzahl; beschreibt den Drehimpuls	Seite 23

$m_l$	Magnetquantenzahl; beschreibt den Drehimpuls entlang der z-Achse	Seite 23
$\nu$	Frequenz elektromagnetischer Strahlung	Seite 25
$h$	(Planck-)Konstante: $4,1356674335 \cdot 10^{-15}$ eV	Seite 25
$eV$	Elektronenvolt: $1eV = 1,6021766209 \cdot 10^{-19}$ J	Seite 25
$S_n$	Singulett-Zustand; Spinzustand eines Mehrelektronenatoms	Seite 28
$v_n$	Vibronaler Zustand eines Moleküls	Seite 28
$IC$	Internal Conversion: Strahlungslose Rückkehr in den Grundzustand	Seite 32
$ISC$	Inter System Crossing: Strahlungslose Übergänge	Seite 32
$\lambda_s$	Stokes'schen Verschiebung in Nanometern	Seite 34
$\lambda_e$	Wellenlänge der maximalen Emission	Seite 34
$\lambda_a$	Wellenlänge der maximalen Absorption	Seite 34
$k_r^S$	Reaktionskonstante für Deaktivierungen unter Abgabe von Strahlung	Seite 36
$k_{ic}^S$	Reaktionskonstante für interne Konvertierungen	Seite 36
$k_{isc}^S$	Reaktionskonstante für Inter-System-Übergänge	Seite 36
$\tau_S$	Lebenszeit des angeregten Zustands S1	Seite 37
$i_F$	Fluoreszenzintensität zum Zeitpunkt $t$ nach Anregung	Seite 37
$\Phi_F$	Fluoreszenzquantenausbeute: Anteil an Molekülen welche Photonen aussenden	Seite 37
$\Phi_{ISC}$	Quantenausbeute von ISC-Prozessen	Seite 37
$\epsilon$	Molare Extinktion in $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	Seite 44
$\Delta B$	Aufhellungsgrad in der Papierindustrie ( $UV/UV_{ex}$ )	Seite 58

# Kapitel 2

## Einleitung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es eine Methode zu entwickeln und zu evaluieren, mit welcher zwei grafische Papiere, die sich in ihrer Aufhelleremissionsintensität unterscheiden, durch das gezielte Verdrucken von sogenannten optischen Aufhellern in ihrer spektralen Remission aufeinander einzustellen. Dabei soll, bezogen auf variierende UV-Anteile verschiedener Beleuchtungen, auf spektraler Ebene eine absolute Lichtartunabhängigkeit hergestellt werden.

Die Simulation der aufhellerinduzierten Emissionsintensität von Auflagenpapieren soll dabei über das flächendeckungsvariable Verdrucken von Tintenmischungen, die optische Aufheller enthalten, im Inkjetverfahren auf ein unaufgehelltes Proofpapier realisiert werden.

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit ist dabei der Umstand, dass grafische Auflagenpapiere immer häufiger und in zunehmend hohen Maße optische Aufheller zur Erhöhung der Weiße beinhalten, während - im Kontrast dazu - Proofpapiere oft keine, meist aber eine davon abweichende Aufhellerkonzentration aufweisen.

Die für die grafische Industrie daraus resultierenden Herausforderungen werden im Kapitel 6.1 *Ausgangssituation* (Seite 72) ausführlich beschrieben und diskutiert. Zum Verständnis erforderliche Grundlagen aus dem Bereich der Druckindustrie werden im Kapitel 3.1 *Druck- und papier-technische Grundlagen* (Seite 6) vorgestellt. Ebenfalls notwendige Grundlagen aus dem Bereich der organischen Chemie werden im Kapitel 3.2 *Fluoreszenzbezogene chemische Grundlagen* (Seite 21) dargelegt.

Diese Grundlagen bilden die Basis für das Kapitel 4 *Stand der Forschung* (Seite 41). Auch dieses Kapitel ist zweigeteilt: Im Unterkapitel 4.1 *Stilbene und Stilbenoide* (Seite 41) werden optische Aufheller bzw. deren Grundstruktur aus chemischer Sicht betrachtet. Im Unterkapitel 4.2 *Aufheller in der Papier- und Druckindustrie* (Seite 53) werden hingegen aktuelle Forschungen zu optischen Aufhellern aus Sicht der grafischen Industrie betrachtet.

Im Kapitel 5 *Methodischer Teil* (Seite 61) werden verwendete Fluorophore, Carriersubstanzen und sonstige Hilfsstoffe vorgestellt. Des Weiteren werden in diesem Kapitel verwendete analytische Verfahren und Messsysteme beschrieben.

Das Kapitel 6 *Das flächendeckungsvariable Verdrucken von optischen Aufhellern* (Seite 72) bildet den Kern dieser Arbeit und beschreibt, wie zwei Papiere durch das gezielte Verdrucken von optischen Aufhellern in ihrer spektralen Remission aneinander angeglichen werden können. Darüber hinaus werden notwendige vorgelagerte Schritte zur chemisch-physikalisch fun-

dierten Identifizierung einer geeigneten Aufhellertintenkomposition beschrieben und durchgeführt mit dem Ziel einer maximal realisierbaren (Fluoreszenz-) Quantenausbeute. Weiterhin werden neben chemisch-spektroskopischen Analysen relevanter Substanzen auch spektrale und farbmétrische Auswertungen von verdrukten Aufhellerlösungen (Kapitel 6.4.3, Seite 120) dargestellt.

Schließlich wird im Kapitel 6.4.6 *Workflow zur Simulation von aufhellerinduzierten Weißpunkten* (Seite 140) das eigentliche Vorgehen zur Simulation von beliebig aufgehellten Auflegepapieren durchgeführt.

Im Kapitel 7 *Validierung* (Seite 149) wird das hier gezeigte Verfahren mit dem Ansatz des *Prozess-Standards-Offset* (PSO) bzw. der *Fogra* verglichen. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf der angestrebten Lichtartunabhängigkeit.

Die erzielten Ergebnisse der hier vorliegenden Arbeit werden abschließend im Kapitel 8 *Zusammenfassung* (Seite 157) kritisch betrachtet und diskutiert.

Abschließend werden im Kapitel 9 *Ausblick* (Seite 159) weitere notwendige Anforderungen aufgezeigt, um das hier vorgeschlagene Verfahren praxistauglich umzusetzen. Darüber hinaus werden weitere denkbare Anwendungsszenarien skizziert.

# Kapitel 3

## Grundlagen

*Zum Verständnis der vorliegenden Arbeit sind, neben allgemeinen Grundlagen aus der Druck- und Medientechnologie, weitreichende Kenntnisse aus dem Bereich der analytischen und organischen Chemie Voraussetzung. Vor diesem Hintergrund werden im Kapitel 3.1 zunächst relevante drucktechnologische Aspekte vorgestellt. Im Kapitel 3.2 (Seite 21) werden anschließend chemische Grundlagen angeführt, wobei fluoreszenzbezogene Aspekte im Fokus stehen.*

### 3.1 Druck- und papiertechnische Grundlagen

*Ziel ist es, farblose fluoreszierende Inkjet-Tinten zu verdrucken. Damit soll der Weißpunkt eines ursprünglich nichtfluoreszierenden Proofpapiers nachträglich gezielt auf den eines beliebigen auf-gehellten Produktionspapiers eingestellt werden. Die spektralen und farbmtrischen Analysen und daraus resultierende Bewertungen sowie die Validierung gegenüber etablierten Ansätzen dienen als Basis für das gezielte Verdrucken von Inkjet-Tinten. Die damit im Zusammenhang stehenden Grundlagen werden in diesem Kapitel eingeführt.*

#### 3.1.1 Farbmtrische Grundlagen

DIN 5033, Teil I definiert Farbe als den „... durch das Auge vermittelten Sinneseindruck, durch den sich zwei aneinandergrenzende, strukturlose Teile des Gesichtsfeldes bei einäugiger Beobachtung mit unbewegtem Auge allein unterscheiden lassen.“<sup>[38]</sup>. Die darauf aufbauende Farbmtrik ist die Lehre von den Maßbeziehungen so definierter Farben untereinander. Sie setzt demgemäß voraus, dass man Farben durch Maß und Zahl eindeutig beschreiben kann und diese wiederum messbar sind<sup>[98]</sup>.

*Die dazu notwendigen Grundlagen werden im Folgenden dargestellt. Da diese jedoch bereits im Rahmen von anderen Arbeiten (z.B. durch Dattner<sup>[30]</sup> und Urban<sup>[121]</sup>) ausführlich behandelt wurden, erfolgt die Betrachtung hier lediglich stark komprimiert.*

#### Farbreiz

Im Wellenlängenbereich von  $\lambda = 380 \text{ nm}$  bis  $780 \text{ nm}$  ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) befindet sich der für das menschliche Auge sichtbare Teil des elektromagnetischen Spektrums. Dieser für den Farbreiz verantwortliche Bereich ist zwischen der UV-Strahlung und der Infrarotstrahlung eingebettet (vgl. Abbildung 3.1)<sup>[36]</sup>.

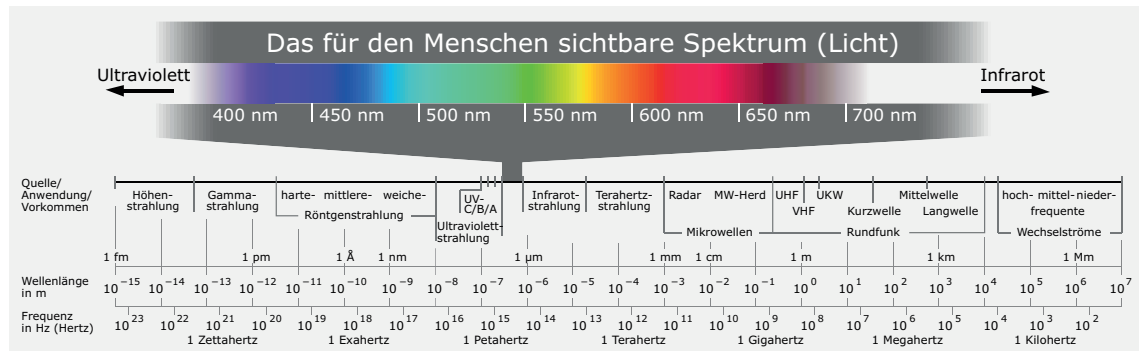


Abbildung 3.1: Das elektromagnetische Spektrum [56].

Physikalisch wird die für den Farbreiz verantwortliche Strahlung durch ihre spektrale Zusammensetzung innerhalb des sichtbaren Wellenlängenbereichs beschrieben. Demnach wird er in der Farbmimetrik durch eine skalare Funktion der Wellenlänge repräsentiert. Die so genannte Farbreizfunktion  $\phi(\lambda)$  ist dimensionslos und entsprechend Gleichung 3.1 definiert<sup>[40]</sup>:

$$\phi(\lambda) := S(\lambda) \cdot \beta(\lambda) \quad \forall \lambda \in [380 \text{ nm}, \dots, 780 \text{ nm}]. \quad (3.1)$$

$\phi(\lambda)$  ist im Falle eines betrachteten Selbstleuchters gleich dessen relativer spektraler Strahlungsverteilung  $S(\lambda)$ . Im Falle nicht selbst leuchtender Körper, wozu Druckerzeugnisse zählen (sofern keine optischen Aufheller vorhanden sind [vgl. Kapitel 3.1.1, Seite 7]), wird der Farbreiz durch das Produkt aus relativer spektraler Strahlungsverteilung der beleuchtenden Lichtquelle  $S(\lambda)$  und dem spektralen Remissionsgrad  $\beta(\lambda)$  der Oberfläche bestimmt. Man spricht dann vom Farbreiz einer Körperfarbe<sup>[121][40][98]</sup>.

Welche Farbempfindung ein physikalischer Reiz aber tatsächlich auslöst, lässt sich allein mit Mitteln der physikalischen Optik nicht ermitteln. Das Zustandekommen der visuellen Wahrnehmung ist das Ergebnis der komplexen Wechselwirkung zwischen Farbreiz und Farbempfindung. So können verschiedene Farbreize gleiche Farbempfindungen auslösen, aber ebenso kann derselbe Farbreiz zu unterschiedlichen Farbempfindungen führen<sup>[40]</sup>.

### Farbmessung und Abmusterung

Für die wissenschaftliche Betrachtung der Farbempfindung wurde 1971 von der Internationalen Beleuchtungskommission CIE (Commission Internationale de L'Eclairage) eine offizielle Empfehlung zur Farbmessung herausgegeben<sup>[60]</sup>. Ein durch die CIE eingesetzter Expertenausschuss für Farbmessung erarbeitete in der Folge Empfehlungen über Normlichtarten (Seite 7), Messgeometrien (inklusive Referenzweißstandard) (Seite 10), farbmimetrische Normalbeobachter und das Normvalenzsystem (Seite 11)<sup>[26]</sup>. Parallel wurde das Normvalenzsystems in das CIE-L\*a\*b\* Koordinatensystem (Seite 11) überführt, als Annäherung an die empfindungsgemäße Gleichabständigkeit im dreidimensionalen Farbraum<sup>[26]</sup>.

### Beleuchtungs- und Messbedingungen

Bei farbmimetrischen Betrachtungen sind undefinierte Lichtquellen kritisch. Deshalb werden definierte Normlichtarten herangezogen, um unerwünschte Effekte zu kompensieren. Verschiedene Normlichtarten sollen die einzelnen Phasen des natürlichen Tageslichts (aber auch andere Lichtquellen)

simulieren und eine unter Labor- und Produktionsbedingungen reproduzierbare Wiedergabe ermöglichen.

In der Druckindustrie beschränkt man sich meist auf die Lichtart D50, wobei ‘‘D‘‘ für daylight, bzw. Tageslicht steht. Sie ist, wie auch die meisten anderen Normlichtarten, durch die relative spektrale Strahlungsverteilung  $S(\lambda)$  zwischen 300 nm und 780 nm definiert<sup>[26]</sup>. Abbildung 3.2 zeigt die relative spektrale Verteilung der Normlichtarten D50, D65, sowie die Lichtart A.

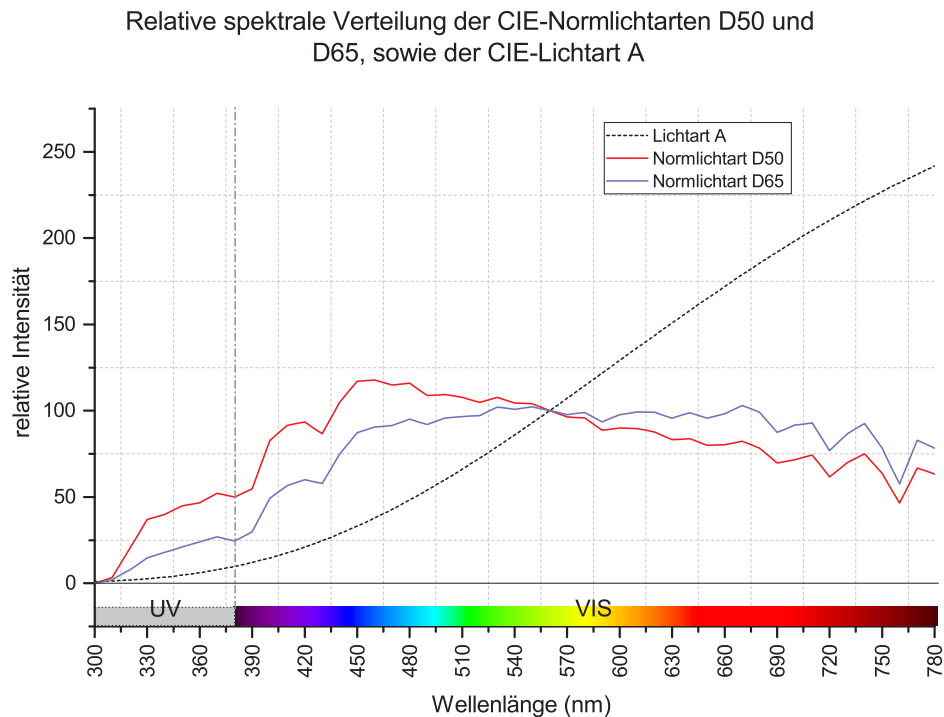


Abbildung 3.2: Relative spektrale Verteilungen der CIE-Normlichtarten D50 und D65, sowie der Lichtart A im Wellenlängenbereich 300 nm - 780 nm (entnommen aus: ISO 13655<sup>[26]</sup> und CIE 2004<sup>[26]</sup>).

Fluoreszierende Druckproben (wozu die meisten grafischen Papiere zählen) werden durch Tageslicht<sup>1</sup> vor allem im nicht sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums zwischen  $\approx 300$  nm und  $\approx 400$  nm) angeregt<sup>2</sup>[16][17][32][31]. Vor diesem Hintergrund ist es hilfreich, dass die Normlichtart D50 auch für diesen Spektralbereich definiert ist. Allerdings waren die Toleranzen, mit denen Mess- und Abmusterungsbeleuchtungen, bezogen auf ihren UV-Anteil, mit der Normlichtart D50 übereinstimmen müssen, bis ISO 3664:2000 bzw. ISO 13655:2000 sehr weit gefasst<sup>[62][39]</sup>. So waren UV-Anteile von 0 - 225%<sup>3</sup> zulässig. Damit war der UV-Anteil faktisch undefiniert. In der Praxis besaßen typische am Markt verfügbaren Mess- und Abmusterungsbeleuchtungen einen UV-Anteil

<sup>1</sup>Anmerkung: Fluoreszierende Druckproben werden auch durch verschiedene künstliche Lichtquellen im UV-Bereich angeregt. Jedoch liegt der Fokus hier auf Tageslicht.

<sup>2</sup>Anmerkung: Tatsächlich können die meisten optischen Aufheller, wie im Kapitel 6.3.1 (Seite 83) gezeigt, auch durch Strahlung  $\leq 300$  nm angeregt werden. Da Sonnenstrahlung jedoch nur bis  $\approx 300$  nm in den UV-Bereich reicht, ist die spektrale Definition von D50 in sich schlüssig.

<sup>3</sup>Anmerkung: In dieser Arbeit angegebene UV-Anteile beziehen sich auf das ideale, normkonforme Spektrum von D50 entsprechend ISO 13655:2009. Die Berechnungsgrundlage zur Ermittlung eines von diesem Ideal abweichenden prozentualen UV-Anteils liefert ISO 3664:2009<sup>[62]</sup>. Die eigentliche Berechnung des UV-Anteils basiert auf einem Ansatz der Fogra und kann in [72] nachvollzogen werden. Ein darauf aufbauendes, ebenfalls von der Fogra entwickeltes Excel-Tool zur Berechnung der UV-Anteile beliebiger Beleuchtungen wurde für diese Arbeit herangezogen.



von 0 - 20% bezogen auf ideales D50<sup>[92]</sup>.

Die Berechnung des jeweiligen UV-Anteils erfolgt auf einer in ISO 3664:2009 beschriebenen Berechnungsgrundlage. Dabei wird nicht nur die relative spektrale Verteilung einer gegebenen Lichtquelle berücksichtigt, sondern folgerichtig auch Parameter wie z.B. die typische Absorption von optischen Aufhellern (vgl. dazu ISO 3664:2009)<sup>[62]</sup>.

Mit Einführung von ISO 3664:2009 und ISO 13655:2013 wurden zulässige Toleranzen in Bezug auf den UV-Anteil enger gefasst <sup>[62][63]</sup>. Somit sind heute UV-Anteile von 53% - 148% bezogen auf ideales D50 zulässig. Mit dieser Neudefinition wurden auch neue Mess- und Abmusterungsbedingungen eingeführt. Diese sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Übersicht über in ISO 3664:2009 definierte Mess- und Abmusterungsbeleuchtungsmodi.

Messmodus	Lichtquelle	Beschreibung
M0	A	Dieser Messmodus basiert auf der Lichtart A und entspricht damit weitgehend der relativen spektralen Verteilung einer Glühlampe. Der UV-Anteil ist dabei undefiniert. In der Praxis weisen Handspektralphotometer typischerweise 20% UV-Anteil auf <sup>[92]</sup> . Der Messmodus M0 ist faktisch ein historischer Überrest. M0 soll entsprechend ISO 3664:2009 ausschließlich dann zur Messung von fluoreszierenden Proben eingesetzt werden, wenn der Messmodus M1 nicht zur Verfügung steht. Nicht fluoreszierende Proben können uneingeschränkt mit diesem Messmodus vermessen werden.
M1	D50	Der Messmodus M1 basiert auf der Normlichtart D50 und ist über $S(\lambda)$ zahlenmäßig genau festgelegt. Konkret muss die verwendete Lichtquelle einen UV-Anteil von 53% - 148% relativ zu idealem D50 aufweisen. Der Messmodus M1 soll bei Nutzung von Handspektralphotometern und Abmusterungskabinen eingesetzt werden, sobald Proben optisch aufgehellt sind <sup>[62]</sup> .
M2	D50 & UVCut-Filter	Dieser Messmodus entspricht der CIE-Normlichtart D50 mit vorgeschaltetem UVCut-Filter vor der Beleuchtungsquelle. Damit wird die Anregung von optischen Aufhellern und somit deren Emission unterdrückt. Nach ISO 3664:2009 kann sie uneingeschränkt für nichtfluoreszierende Proben eingesetzt werden <sup>[62]</sup> .
M3	M2 & Pol-Filter	Dieser Messmodus entspricht M2 mit vorgeschaltetem Polarisationsfilter <sup>[62]</sup> . Ziel dieses Messmodus ist es, Glanz von noch nicht vollständig getrockneten Proben bei der Farbmessung zu unterdrücken.

Entsprechend der Definitionen in ISO 3664:2009 und ISO 13655:2013 muss für optisch aufgehellte Papiere immer die Messbedingung M1 herangezogen werden<sup>[61]</sup>. Dies gilt sowohl für spektralphotometrische Messungen als auch für Abmusterungsbeleuchtungen. Damit soll sichergestellt werden, dass optische Aufheller definiert angeregt werden und es somit zu einer besseren Berücksichtigung der Fluoreszenz in der Praxis kommt. Es gilt der Grundsatz: *Man muss messen wie man sieht*.

*Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit größtenteils der Messmodus M1 genutzt. Da, wie bereits dargestellt, der jeweilige UV-Anteil stark variieren kann, werden Mess- und Abmusterungsbeleuchtungen im weiteren Verlauf nicht nur mit D50 bzw. M1 klassifiziert, sondern auch durch Angabe des jeweiligen UV-Anteils. Somit entspricht  $D50_{100\%}^{UV}$  beispielsweise idealem D50 (bezogen auf den UV-Anteil),  $D50_{0\%}^{UV}$  einer Messung mit UVCut und  $D50_{148\%}^{UV}$  einer M1-konformen Beleuchtung, welche jedoch einen sehr hohen UV-Anteil aufweist.*

*In einigen Fällen wird jedoch auch der Messmodus M2 genutzt, um z.B. den Aufhelleranteil aus Differenzmessungen aus M1 und M2 zu ermitteln.*

#### Referenzweißstandard

Für spektralphotometrische Messungen wird empfohlen, eine vollkommen mattweiße Fläche als Bezugsfläche bei der Messung des Remissionsgrads heranzuziehen. Diese vollkommen mattweiße Fläche ist dabei ein Lambertstrahler. Ihr kommt somit der Remissionsgrad  $\beta(\lambda) = 1,0 \forall \lambda \in [380 \text{ nm}, \dots, 780 \text{ nm}]$  zu<sup>[26]</sup>. In der Praxis wird in diesem Zusammenhang u.a. Bariumsulfat als Referenzstandard eingesetzt, welches diese Anforderungen weitestgehend erfüllt.

*Auch in dieser Arbeit wird ein auf Bariumsulfat basierender Referenzweißstandard für die meisten UV-Vis-Auflichtmessungen genutzt, während Messungen mit Hand- und Einzugsspektralphotometern auf gerätespezifischen Referenzweißstandards basieren (vgl. Kapitel 5.6, Seite 69).*

#### Messgeometrie

In dieser Arbeit beziehen sich alle Remissionswerte auf eine 45:0°-Messgeometrie für die Auflichtmessung von Druckproben. Demnach werden sämtliche Proben (wie auch der Weißstandard) unter 45° gerichtet beleuchtet und der diffuse Anteil unter 0° (senkrecht zur Probe) gemessen. Dadurch bleibt ein eventuell vorhandener Glanz der Oberfläche bei der Messung nahezu ohne Einfluss. Weitere Messgeometrien sind beispielsweise in DIN 5033 (Teil 8) definiert<sup>[37][26]</sup>.

#### Messtechnische Umsetzung

Die spektrale Auflichtfarbmessung beruht auf dem Prinzip der Spektroskopie. Allgemein wird eine kontinuierliche Strahlung  $S(\lambda)$  auf eine zu untersuchende Probe gestrahlt. Das bei einem definierten Winkel zurückgeworfene Licht wird mittels einer Spektralapparatur wellenlängenabhängig aufgeteilt. Die so räumlich separierten Frequenzen werden anschließend hinsichtlich ihrer Intensitätsverteilung aufgezeichnet<sup>[121][30]</sup>.

Ein Spektralphotometer bestrahlt in der Praxis mittels einer externen oder internen Lichtquelle eine Messprobe. Die Probe wirft einen Teil der Strahlung in Abhängigkeit ihrer optischen Eigen-

schaften in alle Raumwinkel zurück, die dann mittels einer messgeometrieabhängigen Optik auf eine Spektralapparatur zurückgeleitet wird. Diese ist typischerweise ein Beugungsgitter, welches das auftreffende, polychromatische Licht nach seinen Frequenzen auffächert. Die so zerlegte Strahlung wird anschließend auf eine Photodiodenzeile weitergeleitet. Jedes Spektralband, mit einer für die Druckindustrie typischen Breite von 10nm, ist einem eigenen Bereich auf der Photodiodenzeile zugeordnet. Angegeben wird schließlich die relative Intensität pro Fläche<sup>[121][30]</sup>.

*Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit verwendete Spektralphotometer basieren auf diesem Prinzip und unterscheiden sich lediglich hinsichtlich der eingesetzten Lichtquelle, des verwendeten Weißstandards und der möglichen spektralen Auflösung (vgl. Kapitel 5.6, Seite 69).*

### Farbvalenzen

Die zu einer Farbreizfunktion  $\phi(\lambda)$  gehörige Farbvalenz entsteht durch Bewertung dieser Funktion mit drei spektralen Wirkungsfunktionen, die aus dem Verhalten des Auges beim Farbsehen abgeleitet sind und als Spektralwertfunktionen bezeichnet werden<sup>[38]</sup>. Die Spektralwertfunktionen wurden von der CIE für den 2° und 10° Normalbeobachter festgelegt und werden als Normspektralwertfunktionen  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$  bezeichnet<sup>[26]</sup>. Da sich Farbvalenzen als Summe dreier Primärvalenzen beschreiben lassen, kann man sie als physiologisches Äquivalent des physikalischen Farbreizes  $\phi(\lambda)$  betrachten. Dieser Zusammenhang wird über die CIE-Normvalenzen  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  in Gleichung 3.2 beschrieben<sup>[27]</sup>.

Der Normierungsfaktor  $k$  stellt sicher, dass  $Y$  einer Referenzweißremission bei jeder Normlichtart genau 100 entspricht. Die Diskretisierungsschrittweite von  $\Delta\lambda$  beträgt häufig 10nm<sup>[30][121]</sup>.

$$\begin{aligned}
 X &:= k \cdot \sum_{\lambda} \phi(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \cdot \Delta\lambda \\
 Y &:= k \cdot \sum_{\lambda} \phi(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot \Delta\lambda \\
 Z &:= k \cdot \sum_{\lambda} \phi(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \cdot \Delta\lambda \\
 k &:= \frac{100}{\sum_{\lambda} \phi(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot \Delta\lambda}
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

Das geometrische Ergebnis einer Farbvalenz ist ein Farbort in einem Farbraum, der durch diese drei Primärvalenzen aufgespannt wird<sup>[30][26][121]</sup>. Wie groß der Unterschied zweier Farben wahrgenommen wird, lässt sich anhand der euklidischen Abstände in diesem Farbraum jedoch nicht exakt beurteilen. Aus diesem Grund wurde auf Basis von *MacAdams*-Ellipsen<sup>[77]</sup> innerhalb des Yxy-Systems, welches sich wiederum aus dem XYZ-Farbsystem ableiten lässt, das CIE-L\*a\*b\*-Farbsystem entwickelt. Hier sollen gleiche euklidische Abstände an verschiedenen Stellen im Farbraum empfindungsgemäß gleichen Farbabständen entsprechen. Die Primärvalenzen  $L^*$ ,  $a^*$  und  $b^*$  lassen sich aus den CIE-Normvalenzen nach Gleichung 3.3 berechnen.  $X_n$ ,  $Y_n$  und  $Z_n$  stehen für

die Normvalenzen der betreffenden Lichtart, also  $\phi(\lambda) \hat{=} S(\lambda)$  in Gleichung 3.2.

$$\begin{aligned} L^* &:= 116 \cdot \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - 16 \\ a^* &:= 500 \cdot \left( \sqrt[3]{\frac{X}{X_n}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} \right) \\ b^* &:= 500 \cdot \left( \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_n}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} \right) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Ist der Quotient unter der Wurzel kleiner als 216/24389, wird die gesamte Wurzel durch den Term 3.4 geteilt.  $P$  ist als Variable für  $X$ ,  $Y$  bzw.  $Z$  zu sehen.

$$\frac{1}{16} \cdot \left( \frac{24389}{27} \cdot \frac{P}{P_n} + 16 \right) \quad (3.4)$$

#### Farbvergleiche

Abstände von Farbvalenzen werden durch die Farbvalenzmetrik beschrieben. Für Farbabstände im CIE-L\*a\*b\*-Farbraum wird der euklidische Abstand  $\Delta E_{ab}^*$  zweier Farborte zur empfindungsgemäßen Farbcharakterisierung verwendet. Dieser lässt sich mittels Formel 3.5 berechnen.

$$\begin{aligned} \Delta E_{ab}^* &:= \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \\ &= \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Mit dem im Jahr 2014 eingeführten Farbabstand  $\Delta E_{00}^*$  wurde die empfindungsgemäße Charakterisierung von Farbabständen verbessert<sup>[27]</sup>. Gleichung 3.6 zeigt die Grundformel. Die dafür notwendigen weiteren Berechnungen sind ausführlich durch die CIE dargestellt<sup>[27]</sup>.

$$\Delta E_{00}^* := \sqrt{\left( \frac{\Delta L^*}{k_L S_L} \right)^2 + \left( \frac{\Delta C^*}{k_C S_C} \right)^2 + \left( \frac{\Delta H^*}{k_H S_H} \right)^2 + R_T f(\Delta C^* \Delta H^*)} \quad (3.6)$$

Zur Bewertung von Farbabständen wird in dieser Arbeit die  $\Delta E_{00}^*$ -Metrik herangezogen, da sie als Bezugsmaß deutlich akkurater als der euklidische Abstand  $\Delta E_{ab}^*$  ist<sup>[49]</sup> und sich in der Druckindustrie zunehmend etabliert hat<sup>[64][65]</sup>. Der zur Beschreibung des Einflusses von optischen Aufhellern oft herangezogene  $\Delta_b^*$ -Wert basiert in der Literatur *immer* auf der veralteten  $\Delta E_{ab}^*$ -Farbmetrik (z.B. in *Kraushaar*<sup>[72]</sup>). In dieser Arbeit wird, aus den zuvor genannten Gründen, statt dessen immer der  $\Delta_b^*$ -Wert auf Basis der  $\Delta E_{00}^*$ -Metrik berechnet und zur Differenzierung in der Form  $\Delta_{b00}^*$  angegeben. Aus informativen Gründen wird jedoch zusätzlich das klassische  $\Delta_b^*$  in der Form  $\Delta_{b74}^*$  mit angegeben.

Die Wahrnehmungsschwellen von Farbabständen, welche sowohl für das veraltete  $\Delta E_{ab}^*$ , als auch für das verbesserte  $\Delta E_{00}^*$  gültig sind, sind in Tabelle 3.2 gegeben. Je nach Quelle werden jeweils leicht unterschiedliche Bereiche und Bezeichnungen für die Wahrnehmbarkeit benannt. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Einteilung nach *Urban*<sup>[121]</sup> herangezogen (vgl. Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Wahrnehmungsschwellen im CIE- $L^*a^*b^*$ -Farbraum<sup>[121]</sup>.

$\Delta E^*$ – Wert	Wahrnehmbarkeit
< 1	nicht wahrnehmbar
1 bis 3	schwer wahrnehmbar
3 bis 6	wahrnehmbar aber akzeptabel
> 6	nicht akzeptabel

### 3.1.2 Colormanagement

Colormanagement ist ein Prozess, der Farben beschreibt, kommuniziert, transformiert und reproduziert. Dies geschieht typischerweise auf Basis einer geräteunabhängigen Farbrepräsentation. Colormanagement hat somit das Ziel einer definierten Farbausgabe. Es löst das grundsätzliche Problem, dass zwei Geräte (z.B. zwei unterschiedliche Bildschirme) niemals zu der selben Farbeempfindung führen, obwohl die selben digitalen Daten herangezogen werden. Dies liegt u.a. an unterschiedlich großen Gamuts oder auch an der jeweiligen physikalischen Reproduktion bzw. Interpretation der vorliegenden digitalen Daten. Zwar kann nach dem try-and-error Prinzip versucht werden beide Geräte aufeinander anzunähern, jedoch stellt dies keine praktische Lösung dar.

Definiertes Colormanagement bietet hingegen ein weitgehend standardisiertes Verfahren um mehrere Geräte aufeinander anzupassen. Dies geschieht i.d.R. auf Basis eines geräteutralen Farbraums und gerätespezifischen Farbprofilen. So hat das ICC (International Color Consortium) Farbprofile und Ablaufstrukturen für Colormanagement-Prozesse definiert und eingeführt.

Ein besonderer Aspekt, speziell bei Reproduktionen von Auflagedrucken im Inkjetverfahren, ist in diesem Kontext die Weißpunktanpassung. Da ein zu simulierendes Auflagenpapier meist einen vom Proofpapier abweichenden Weißpunkt (und damit Papierton) aufweist, ist es in vielen Fällen notwendig diesen beim Proofdruck durch das Verdrucken geringer CMYK-Flächendeckungen zu simulieren. Abbildung 3.3 illustriert das zugrundeliegende Prinzip im Falle eines aufhellerfreien Proof- und eines ebenfalls aufhellerfreien Produktionspapiers.

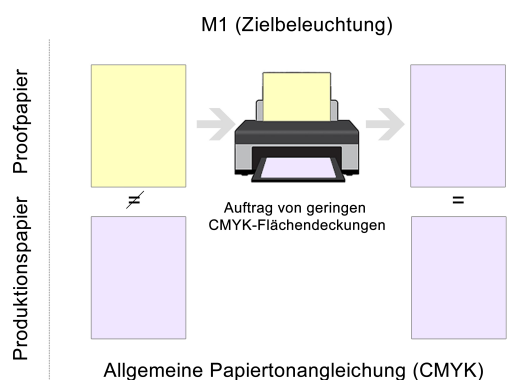


Abbildung 3.3: Visualisierung des Prinzips der Weißpunktanpassung im Proofprozess.

*Allgemein sind dem Colormanagement und damit auch der Weißpunktanpassung zugrundeliegende Prinzipien und Vorgehen durch standardisierende Instanzen sowie einer Reihe Fach- und Lehrbücher gut dokumentiert und werden deshalb an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt.*

### 3.1.3 Optische Aufheller in der Druck- und Papierindustrie

Im Folgenden wird zunächst der Grund für den massiven Einsatz von optischen Aufhellern in der Druckindustrie und das Wirkungsprinzip dargestellt. Weiterführende, aktuelle Forschungen und Ansätze im Bezug auf optische Aufheller werden im Stand der Forschung diskutiert (vgl. Kapitel 4.2, Seite 53ff).

Grafische Papiere setzen sich in vielen Fällen aus erheblichen Anteilen aus Holz- und oder Zellstoff zusammen. Insbesondere Papiere mit einem hohen Anteil an Holzstoff weisen große Anteile an Lignin auf. Aber auch stark zellstoffhaltige Papiere enthalten immer noch 0,5% - 2% Lignin<sup>[108]</sup>. Dieses ist maßgeblich für eine vergleichsweise hohe Absorption im blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums verantwortlich und führt daher dazu, dass grafische Papiere oft gelblich wirken. Diesen Effekt zeigt Abbildung 3.4. In dieser Abbildung sind die Remissionskurven von zwei Laborpapieren abgebildet, wobei ein Papier aus reinem Holzstoff und das andere aus reiner, maximal gebleichter Zellstoff besteht.

Deutlich sichtbar ist der Abfall der Remission (und somit die Zunahme der Absorption), insbesondere im Falle des auf Holzstoff basierenden Papiers.

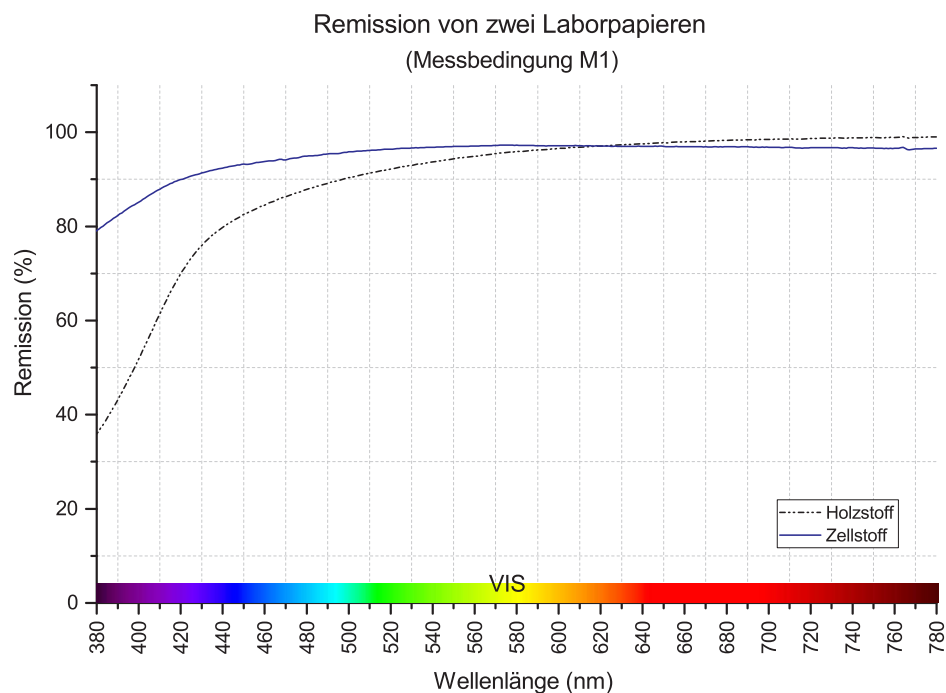


Abbildung 3.4: Remissionskurven von zwei Laborpapieren. Blaue Kurve: Laborpapier aus reinem, gebleichtem Zellstoff. Schwarze Kurve: Laborpapier aus reinem Holzstoff. Deutlich sichtbar sind insbesondere Unterschiede im blauen Bereich des Spektrums.

Da der Mensch Weiß allgemein mit »rein«, »sauber« und »hochwertig« assoziiert, unternehmen Papierhersteller große Anstrengungen, um schon durch eine gezielte Wahl an Rohstoffen eine (unerwünschte) Absorption im blauen Bereich des Spektrums möglichst klein zu halten<sup>[12]</sup>. Deshalb besitzen viele grafische Papiere oft einen hohen Anteil an relativ teuren Weißpigmenten, wie z.B. Titan(IV)-oxid ( $TiO_2$ ) oder auch dem vergleichsweise deutlich günstigeren Weißpigment

Calciumcarbonat ( $CaCO_3$ )<sup>[12]</sup>. Eine andere verbreitet eingesetzte Möglichkeit ist der Einsatz von sogenannten Nuancierstoffen. Diese blauen Farbstoffe stellen die Farbigekeit von Papieren gezielt ein und sollen somit den gelblichen Eindruck reduzieren<sup>[47]</sup>. Der Nachteil ist allerdings ein damit einhergehender allgemeiner Abfall der Remission, insbesondere im Wellenlängenbereich 500 nm - 780 nm.

Obleich durch den Einsatz von Weißpigmenten und Nuancierstoffen insgesamt eine hohe Remission über den gesamten sichtbaren Bereich des Spektrums hergestellt werden kann, werden solche Papiere dennoch oft als nicht ideal Weiß wahrgenommen. Um nun den oft gelblichen Eindruck kostengünstig zu kompensieren und / oder um teure Weißpigmente einsparen zu können, werden in den meisten grafischen Papieren optische Aufheller eingesetzt<sup>[13]</sup>.

Optische Aufheller zählen zu der Gruppe der fluoreszierenden Substanzen. Diese Stoffklasse absorbiert für den Menschen unsichtbare UV-Strahlung u.a. im Wellenlängenbereich 300 nm -  $\approx$  400 nm und emittiert einen bestimmten Anteil wieder im sichtbaren Bereich des Spektrums zwischen  $\approx$  410 nm -  $\approx$  560 nm. Um diesen Effekt zu verdeutlichen, zeigt Abbildung 3.5 die bereits in Abbildung 3.4 gezeigte Remissionskurve des holzstoffbasierten Laborpapiers, wobei zusätzlich die Remissionskurve desselben Papiers mit einem Aufhelleranteil von 3% gezeigt wird. Deutlich sichtbar ist eine aufhellerinduzierte Emission im sichtbaren Bereich des Spektrums. Die zuvor geringe Remission im blauen Bereich des Spektrums wird effektiv kompensiert.

Remission eines holzstoffbasierten Laborpapiers mit und ohne optischem Aufheller (Messbedingung M1)

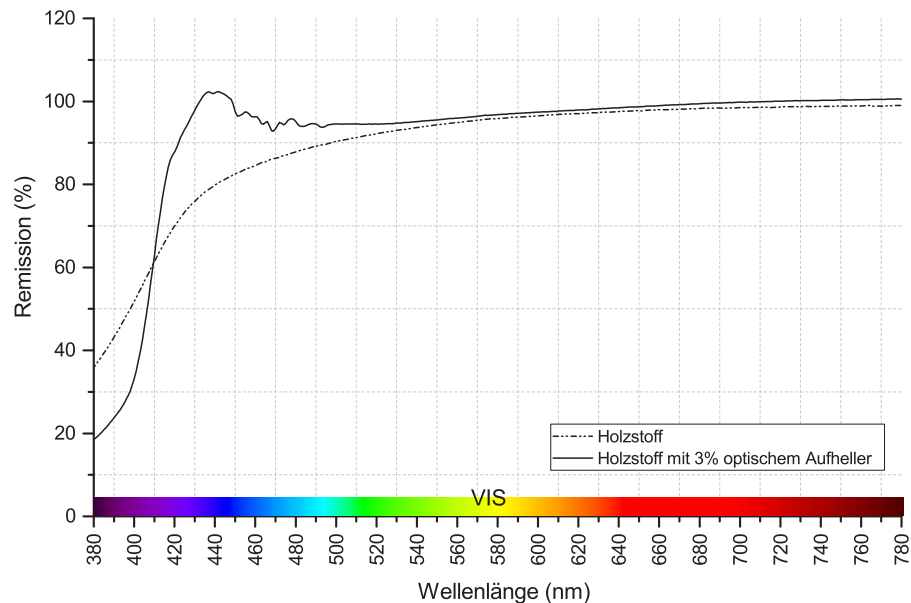


Abbildung 3.5: Remissionskurven eines Laborpapiers aus reinem Holzstoff, mit und ohne 3% optischem Aufheller (Messbedingung M1). Deutlich sichtbar ist eine aufhellerinduzierte Emission um 440 nm, welche dem gelblichen Eindruck des Papiers entgegenwirkt.

Aufgrund der Eigenschaften von optischen Aufhellern ist die Stärke der resultierenden Emission jedoch von einer Reihe Faktoren abhängig, wie z.B. der Aufhellerkonzentration im Papier, der relativen spektralen Verteilung der jeweiligen Beleuchtung im UV-Bereich, der molekularen Kom-

position des eingesetzten Aufhellers oder auch konkurrierender Absorptionen im Anregungs- und Emissionsbereich des Aufhellers<sup>[17]</sup>.

Die in der papierherstellenden Industrie eingesetzten optischen Aufheller (engl: Optical Brightening Agents; OBA) basieren u.a. nach *Sieber* und *Blechschildt* i.A. auf 4,4'-Diamino-2,2'-Stilben-Sulphosäure. Einzig die Anzahl zusätzlicher Sulpho-Gruppen variiert je nach Einsatzzweck. Mögliche Ausprägungen sind: 4,4'-Diamino-2,2'-Stilben-**Di**-Sulphosäure, 4,4'-Diamino-2,2'-Stilben-**Tetra**-Sulphosäure und 4,4'-Diamino-2,2'-Stilben-**Hexa**-Sulphosäure<sup>[11][113]</sup>. Darüber hinaus können diese Grundmoleküle weitere funktionelle Gruppen tragen, welche z.B. die Säurebeständigkeit oder auch die Lichtechtheit erhöhen sollen<sup>[11]</sup> (vgl. dazu auch Abbildung 4.12, Seite 53).

4,4'-Diamino-2,2'-Stilben-Sulphosäure wiederum basiert auf dem Grundmolekül 1,2-Diphenylethene, welches aus historischen Gründen auch als Stilbene bezeichnet wird (vgl. Abbildung 3.6). Sämtliche auf Stilbene basierenden Molekülderivate werden in diesem Kontext auch als Stilbenoide bezeichnet. Somit sind auch die in der papierherstellenden eingesetzten OBAs (4,4'-Diamino-2,2'-Stilben-Sulphosäure) Stilbenoide.

Abbildung 3.7 zeigt die allgemeine chemische Struktur eines 4,4'-Diamino-2,2'-stilbenbasierten OBAs (hier: Di-sulfoniert).

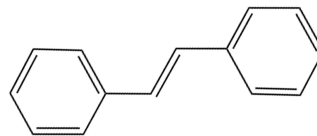


Abbildung 3.6: Struktur von (E)-1,2-Diphenylethene; Stilbene (in Anlehnung an: *Pubchem*<sup>[97]</sup>).

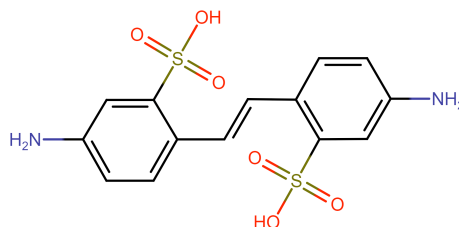


Abbildung 3.7: Struktur von 4,4'-DiaminoStilben-2,2'-Di-Sulfonsäure (in Anlehnung an: *Pubchem*<sup>[97]</sup>).

*Im Kapitel Einfluss von Aufhellern auf den Colormanagement-Prozess (Kapitel 4.2.4, Seite 57) wird im Detail auf den Einfluss dieser Faktoren und der daraus resultierenden Herausforderungen im Colormanagement-Prozess eingegangen.*

#### 3.1.4 Aufbau von Proof- und Produktionspapieren

Grafische Papiere sind in einer kaum überschaubaren Vielfalt am Markt erhältlich. Dabei sind diese Papiere oft nicht nur hinsichtlich der einzusetzenden Drucktechnologie optimiert, sondern



besitzen teils stark variierende Eigenschaften, wie z.B. Glanz, Weißpunkt oder auch ob ein Papier gestrichen oder ungestrichen ist. Alle diese und weitere Eigenschaften resultieren aus der jeweiligen Stoffzusammensetzung und aus dem eigentlichen Herstellungsprozess.

Abbildung 3.8 zeigt das typische Proofpapier GMG Semimatte im Querschnitt. Deutlich sichtbar ist der mehrlagige Aufbau dieses Papiers.

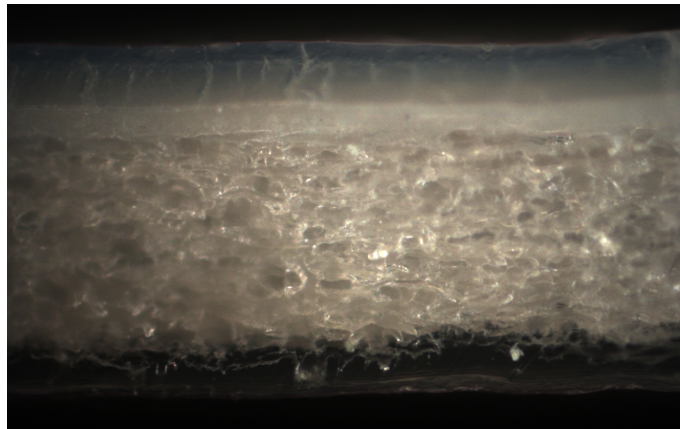


Abbildung 3.8: Aufbau des typischen Proofpapiers GMG Semimatte.

Der Hauptbestandteil der meisten Papiere sind Zellstoffe. Unter Zellstoff werden Fasern verstanden, die durch den chemischen Aufschluss von Holz oder Einjahrespflanzen gewonnen werden. Beim chemischen Aufschluss wird vor allem der größte Teil des Lignins herausgelöst. Zellstofffasern bestehen im Wesentlichen aus Cellulose, Polyosen und Restlignin. Die Eigenschaften des Zellstoffs hängen dabei sehr stark vom morphologischen Aufbau des verwendeten Holzes ab.

Neben Zellstoffen kommen noch eine Vielzahl weiterer Füllstoffe zum Einsatz, bei welchen es sich i.d.R. um anorganische Stoffe, wie z.B. Calciumcarbonat, Talkum oder auch Titandioxid handelt. Der Füllstoffgehalt kann dabei bis zu 35% betragen. Weitere Bestandteile von Papieren sind Additive und Bindemittel<sup>[71]</sup>.

Die eigentliche chemische Zusammensetzung und der Aufbau von Papieren wird durch Papierhersteller nicht offengelegt. Selbst mit aufwendigen Messverfahren, wie z.B. der konfokalen Raman-Spektroskopie<sup>[94]</sup>, können allenfalls Hauptbestandteile sowie die grundsätzliche Struktur von Papieren bestimmt werden. Dies trifft auch auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Inkjet-Proofpapiere zu.

Nach *Blum* stellen Inkjet-Papiere die größten Anforderungen an die Qualität des Papiers. Da beim Inkjet-Verfahren wässrige Tinten, die wasserlösliche Farbstoffe oder Pigmente enthalten, aus feinen Düsen auf das Papier gespritzt werden, muss das Papier das Wasser möglichst schnell aufnehmen. Gleichzeitig aber muss der Farbstoff an der Auftreffstelle des Tintenstrahls konturensauber fixiert und an einem zu tiefen Eindringen in das Papier gehindert werden. Ansonsten könnte es zu Durchschlagen kommen. Auch sollte der Farbstoff nicht in der Papierebene aus der Auftreffstelle

herauswandern und er darf auch nicht in benachbarte Farbstoffareale einwandern ("Bleeding")<sup>[12]</sup>. Von großer Bedeutung ist auch eine hohe Weiße des Papiers, damit unterschiedlichste konventionelle Papiere in ihrem Weißpunkt durch das Verdrucken von geringen Flächendeckungen von CMYK simuliert werden können<sup>[13]</sup>. Deshalb bestehen Streichmassen von gestrichenen Proofpapieren im Wesentlichen aus einem zumeist weißen Pigment, einem polymeren Bindemittel und Additiven, welche die rheologischen und andere Eigenschaften der Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials im gewünschten Sinn beeinflussen.

#### 3.1.5 Inkjetdruck

*Für den Inkjetdruck werden im Prinzip drei fundamentale Komponenten benötigt:*

1. Tinte
2. Druckkopf
3. Substrat

*Während die Komponente Substrat (1) bereits im Kapitel 3.1.4 (Seite 16) vorgestellt wurde, werden die fehlenden beiden im Folgenden in ihren Grundzügen dargestellt. Da im Rahmen dieser Arbeit insbesondere druckfähige (aufhellerhaltige) Inkjet-Tinten formuliert werden sollen, liegt der Fokus auf diesen Teilaspekten. So werden in diesem Kontext neben typischen Inkjet-Tintenbestandteilen auch relevante rheologische Parameter vorgestellt.*

#### **Prinzip**

Inkjetdruckköpfe werden digital angesteuert und erzeugen Tintentropfen mit typischen Volumen im Bereich von 10 - 100  $\mu\text{m}$ . Sie besitzen dabei eine Vielzahl integrierte Mikrodüsen. Ein typischer Inkjetdruckkopf ist dabei in der Lage eine Tropfenanzahl in der Größenordnung Millionen/Sekunde auszustoßen. Die so generierten Tropfen werden mit hoher Genauigkeit auf ein zu bedruckendes Medium (typischerweise Papier) »geschossen«. Demnach ist dieses Druckverfahren, im Unterschied zu konventionellen Drucktechnologien, kontaktlos<sup>[51]</sup>.

Allgemein lassen sich Inkjetsysteme in zwei Kategorien aufteilen<sup>[51]</sup>:

1. Continuous Inkjet (CIJ) und
2. Drop-on-Demand (DOD)

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit genutzten DOD-Verfahren werden Tintentropfen zum jeweils benötigten Zeitpunkt dynamisch generiert. Die Tropfen werden durch eine schnelle Erhöhung des Drucks innerhalb der Düsenkammer und einem damit einhergehenden Ausstoß von Tinte aus einer Düse erzeugt. Der notwendige Druck wird dabei meistens entweder durch ein Piezoelement (Piezo-Inkjet) oder durch die Bildung einer Dampfblase mittels eines Heizelements (Thermischer-Inkjet) realisiert<sup>[51]</sup>. Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Prinzip basiert auf dem thermischen Inkjet-Verfahren.

Tabelle 3.3: Überblick über typische Inhaltsstoffe von Inkjet-Tinten (in Anlehnung an *Magdass*<sup>[78]</sup>).

Inhaltsstoff	Funktion
Wasser	Primäres Lösungsmittel; Transportfluid
Farbstoff / Pigment	Farbgebende Substanz
Sekundäre Lösungsmittel	Eintrocknen von Düsen vermeiden; Verbesserung der Farbfilmbildung nach dem Druck
Tenside	Reduzierung der Schmierfilmbildung auf dem Druckkopf; Verbesserung der Benetzung
Polymerbasierte Bindemittel	Verbesserung der Haltbarkeit von Drucken; Erhöhung des Glanzes
Biozide	Vermeidung von Pilz- und Bakterienwachstum
Anti-Korrosions Hilfsstoffe	Vermeidung von Korrosion

### Tintenzusammensetzung

Inkjet-Tinten im Proofdruck sind in den meisten Fällen wasser- oder lösungsmittelbasiert. In beiden Fällen kommen (je nach individuellem Anwendungsfall) neben dem jeweiligen Lösungsmittel und dem eigentlichen Farbstoff oder Pigment weitere Hilfs- und Zusatzstoffen zum Einsatz. So dienen z.B. Biozide der Vermeidung von Bakterien- und Pilzwachstum. Andere Hilfsstoffe, wie z.B. sekundäre Lösungsmittel sollen hingegen ein Eintrocknen der Düsen vermeiden<sup>[78]</sup>.

Tabelle 3.3 gibt einen Überblick über typische Inhaltsstoffe von wasserbasierten Inkjet-Tinten.

Auch die im Rahmen dieser Arbeit formulierten Tintenmischungen sind wasserbasiert. Allerdings beinhalten diese Kompositionen im Gegensatz zu typischen Inkjet-Tinten keinerlei klassische Farbstoffe oder Pigmente, sondern optische Aufheller. Darüber hinaus wurde bewusst auf den Einsatz von jeglichen Hilfsstoffen verzichtet (sofern diese nicht speziell dem Zweck dienen, eine mögliche Aufhelleremission gezielt zu verstärken), um die Komplexität chemischer Interaktionen möglichst gering zu halten.

### Verdruckbarkeit

Oberflächenspannung, Massenträgheit und Viskosität sind dominante Parameter bei der Bildung und den Eigenschaften von Inkjettropfen<sup>[51]</sup>. Vor allem zwei dimensionslose Kennzahlen werden in der Literatur herangezogen, um den Einfluss dieser Parameter zu charakterisieren: Die Reynolds- und die Weber-Zahl. Die Reynolds-Zahl  $Re$ <sup>[117]</sup> repräsentiert das Verhältnis zwischen der Massenträgheit und der Viskosität in einem sich bewegenden Fluid und ist wie folgt definiert:

$$Re = \frac{\rho V d}{\eta} \quad (3.7)$$

Dabei ist  $\rho$  Dichte,  $V$  die Strömungsgeschwindigkeit des Fluids gegenüber dem Körper und  $\eta$  die Viskosität des Fluids.  $d$  entspricht einer charakteristischen Länge und bezieht sich typischerweise

auf den Durchmesser der Düse oder auch des generierten Tropfens. Die Reynolds-Zahl ist besonders für die Flugphase eines ausgestoßenen Tropfens relevant<sup>[51]</sup>.

Die Weber-Zahl  $We$  basiert hingegen auf dem Verhältnis zwischen der Massenträgheit und der Oberflächenspannung<sup>[51]</sup>:

$$We = \frac{\rho V^2 d}{\gamma} \quad (3.8)$$

$\gamma$  entspricht dabei der Oberflächenspannung. Die Weber-Zahl ist vor allem für das frühe Stadium während der Tropfenbildung relevant.

Der Einfluss der Geschwindigkeit in den dimensionslosen Kennzahlen  $Re$  und  $We$  kann durch die Formierung einer weiteren Kennzahl eliminiert werden, der Ohnesorge-Zahl  $Oh$ <sup>[86]</sup>:

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{\sqrt{\gamma \rho d}} \quad (3.9)$$

$Oh$  repräsentiert ausschließlich die physikalischen Eigenschaften der Tinte und die Größe der erzeugten Tintentropfen, jedoch nicht den durch das Drucksystem gesteuerten Parameter »Geschwindigkeit« ( $V$ ). Die Ohnesorge-Zahl hat sich dabei in vielen Untersuchungen als hinreichend akkurat bei der Beschreibung des Verhaltens eines aus einer Druckdüse austretenden Tintentropfens herausgestellt und kann demnach auch auf den DOD-Inkjet angewendet werden<sup>[51]</sup>. Ist  $Oh > \sim 1$ , verhindern viskositätsbezogene Kräfte die Abspaltung/Ausstoßung eines Tropfens. Ist die Ohnesorge-Zahl zu klein ( $Oh < \sim 0,1$ ), wird ein austretender Tropfenstrom eine Vielzahl (unerwünschter) Satellitentropfen erzeugen<sup>[51]</sup>.

Für ein insgesamt zufriedenstellendes Ergebnis (»Printable fluid« in Abbildung 3.9) bei der Erzeugung von Tropfen kommt es somit zusammengefasst auf eine angemessene Kombination physikalischer Eigenschaften der Tinte, der Tropfengröße und der Geschwindigkeit an (also der Weber- und der Reynolds-Zahl). Aus  $Re$  und  $Oh$  ergibt sich somit ein typisches Prozessfenster für den DOD-Inkjet, welches in Abbildung 3.9 dargestellt ist.

*Da Parameter, wie z.B.  $V$  oder  $d$  des genutzten Inkjet-Drucksystems nicht bekannt sind, ist das Ziel dieser Arbeit, sicherzustellen, dass zu untersuchende Tintenmischungen mit dem Drucksystem verdruckbar sind. Im Kapitel 6.4.5 (Seite 137) wird gezeigt, dass eine final identifizierte Tintenmischung in einer Reihe ihrer Parameter den Anforderungen des DOD-Inkjet-Drucks entspricht.*

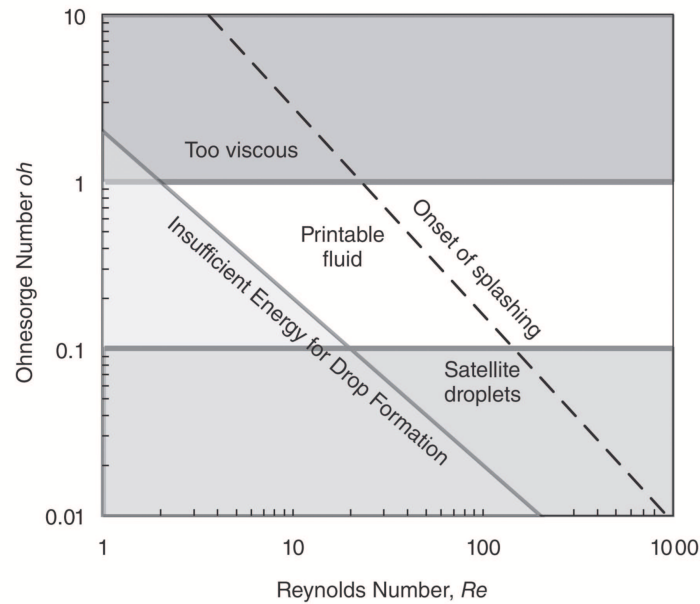


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des möglichen Prozessfensters im Inkjet-Druck für DOD-Applikationen auf Basis der Ohnesorge- und der Reynolds-Zahl<sup>[51]</sup>.

## 3.2 Fluoreszenzbezogene chemische Grundlagen

*In diesem Kapitel werden die Grundlagen zum Verständnis des chemischen Teils dieser Arbeit gelegt.*

*Zunächst werden im Unterkapitel 3.2.1 Quantenmechanisches Atommodell grundlegende Eigenschaften von Atomen erläutert. Hier wird dargelegt, dass Orbitale von Atomen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von Elektronen entsprechen. Darauf aufbauend wird im folgenden Unterkapitel 3.2.1 Anregung von Atomen (Seite 25) das Verhalten von Atomen beschrieben, wenn diesen Energie in Form von Photonen zugeführt wird. Im Unterkapitel 3.2.1 Anregung von Molekülen (Seite 26) werden die Erkenntnisse zu den Atomorbitalen und der Anregung von Atomen zusammengeführt und auf dieser Basis das Verhalten von Molekülen dargestellt. Aus diesen Betrachtungen heraus werden auch grundlegende Erklärungen gegeben, wie sich Moleküle bei elektronischer Anregung<sup>4</sup> durch die in dieser Arbeit verwendete UV-Vis-Messtechnik verhalten. Damit wird auch eine Grundlage für die Interpretation von UV-Vis-Messungen für den chemischen Teil dieser Arbeit (vgl. Kapitel 6.3, Seite 83), in Teilen aber auch für den farbmétrischen Teil dieser Arbeit (vgl. Kapitel 6.4.3, Seite 120), gelegt.*

*Auf diesen Grundprinzipien beruhend wird in Kapitel 3.2.2 (Seite 31) der für diese Arbeit elementare Fluoreszenzprozess von Molekülen ausführlich diskutiert. Dazu wird das sogenannte Jabłoński-Term-Schema herangezogen und fallbezogen zur Erklärung von Fluoreszenz und mit ihr im Zusammenhang stehende Prozesse und Effekte genutzt. Des Weiteren wird erneut das Franck-Condon-*

<sup>4</sup>Anmerkung: Die Energie, die für die Anregung eines Valenzelektrons in einem Molekül notwendig ist, liegt typischerweise in einem Bereich einiger 100 bis 1000 kJ/mol. Lichtquellen, die in der UV-Vis-Spektroskopie eingesetzt werden, liefern derart hohe Energieniveaus.

*Prinzip herangezogen, um fluoreszenzbezogene Effekte, wie z.B. die sogenannte Spiegelsymmetrie, zu erläutern.*

*Abschließend werden im Unterkapitel 3.2.3 (Seite 36) die Begriffe Lebenszeit und Quantenausbeute im Kontext von Fluorophoren erläutert.*

*Die Kapitel Fluoreszenz und Lebenszeiten und Quantenausbeuten sind elementar zum Verständnis des chemischen Teils (Kapitel 6.3, Seite 83).*

#### 3.2.1 Quantenmechanisches Atommodell

Atomen zugrunde liegende Eigenschaften ergeben sich aus Betrachtungen zum quantenmechanischen Atommodell<sup>5</sup>.

*Louis Victor de Broglie* zeigte im Jahr 1925, dass Materie auch Welleneigenschaften haben kann<sup>[34]</sup>. Demnach gilt dies auch für Elektronen im Atom. Man erhält somit eine stehende Welle, welche nicht von der Zeit  $t$  abhängt und sich somit nicht verändert. Es scheint, als würde sich das Elektron nicht bewegen. Es erfährt also keine zeitliche Veränderung und kann damit auch keine elektromagnetische Strahlung abgeben.

Auf dieser Basis formulierte *Erwin Schrödinger* im Jahr 1926 eine Gleichung zur Berechnung der Energie des Elektrons<sup>[110]</sup>. Die Energie eines Elektrons  $E$  ergibt sich demnach aus einem mathematischen Operator  $\hat{H}$ , welcher auf die Funktion, die eine Welle ( $\Psi$ ) beschreibt, angewendet wird (vgl. Gleichung 3.10). Im Ergebnis erhält man die Energie eines Elektrons als Vorfaktor oder Eigenwert vor der unveränderten Wellenfunktion<sup>[129]</sup>.

$$\hat{H} \cdot \Psi = E \cdot \Psi \quad (3.10)$$

Zur Bestimmung der Energie  $E$  eines Elektrons gilt es jene Wellenfunktion zu ermitteln, welche diese Bedingung erfüllt. Diese Wellenfunktionen bezeichnet man als *Orbitale* in Anlehnung an die Kreisbahnen des Modells von *Niels Bohr*<sup>[19]</sup>. Orbitale sind dabei rein mathematische Hilfskonstrukte zur Beschreibung von Elektronen. Um einen Zusammenhang zu beobachtbaren Größen herzustellen, ist es notwendig, neben dem Welle-Teilchen-Dualismus die *Heisenberg'sche Unschärferelation*<sup>[50]</sup> zu berücksichtigen. Die Heisenberg'sche Unschärferelation besagt für atomare Größenordnungen, dass der Ort ( $x$ ) und die Geschwindigkeit ( $v$ ) miteinander verknüpft und in ihrer jeweiligen Bestimmbarkeit eingeschränkt sind. Wird der Ort ( $x$ ) eines Teilchens exakt bestimmt, verliert man gleichzeitig jegliche Information über seine Geschwindigkeit ( $v$ ) und umgekehrt<sup>[50][127][129]</sup>.

Für die Beschreibung eines Atoms hat dieser Zusammenhang zur Folge, dass nie exakte Aussagen über den Zustand eines Atoms (und damit seine Orbitale), also den Ort  $x$  und Geschwindigkeit  $v$  von Elektronen, getroffen werden können. Demnach ist es möglich, die Wahrscheinlichkeit zu

---

<sup>5</sup>Anmerkung: Das quantenmechanische Atommodell ergibt sich aus heutiger Sicht als letztes Glied aus einer Reihe von historischen Atommodellen, beginnend mit dem ersten Atommodell von Joseph J. Thomson (1903) über Experimente von Ernest Rutherford (1911) und schließlich dem Atommodell nach Niels Bohr (1913). Eine ausführliche Betrachtung dieser Modelle wäre dem Verständnis des quantenmechanischen Atommodells zwar hilfreich, jedoch würde dies den Rahmen dieser Arbeit überschreiten. Vor diesem Hintergrund sei auf ergänzende Literatur zu den historischen Atommodellen verwiesen (vgl. z.B. *Atkins*<sup>[6]</sup>)

berechnen, mit der ein Elektron an einem bestimmten Ort anzutreffen ist. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons entspricht der quadrierten Wellenfunktion. Die Wellenfunktion selbst ist dabei lediglich ein Hilfsmittel, um eine nutzbare Größe zu erhalten<sup>[129]</sup>.

### Eigenschaften von Wellenfunktionen

Grundsätzlich gibt es beliebig viele Wellenfunktionen, die Gleichung 3.10 erfüllen. Dabei gilt, dass der Aufenthaltsort eines Elektrons unbekannt ist, aber nicht, dass es irgendwo existiert. Für den gesamten Raum betrachtet, muss eine jede Wellenfunktion demnach eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 100% für ein Elektron liefern. Durch diese Einschränkung ergeben sich nicht unendlich viele mögliche (also kontinuierliche) Energiewerte, sondern diskrete<sup>[129]</sup>.

Drei Quantenzahlen ( $n$ ,  $l$  und  $m_l$ ) notwendig, um eine dreidimensionale Welle zu beschreiben<sup>[6][127]</sup>. Diese beschreiben unterschiedliche Eigenschaften der Wellenfunktion eines Elektrons. Die Hauptquantenzahl  $n$  beschreibt die Energie (vgl. Abbildung 3.10), die Nebenquantenzahl  $l$  beschreibt den Drehimpuls und die Magnetquantenzahl  $m_l$  die Komponente des Drehimpulses entlang der z-Achse des herangezogenen Koordinatensystems. Dabei wirkt sich  $l$  stark auf die Form des Orbitals aus (vgl. Abbildung 3.11).  $m_l$  beschreibt das Verhalten in einem externen Magnetfeld<sup>[6]</sup>.

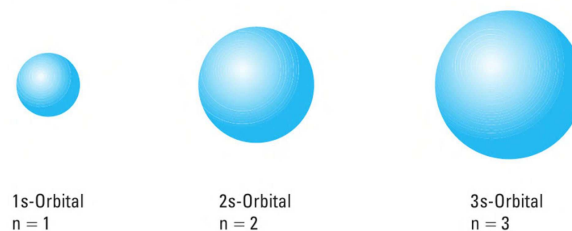


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Ausdehnung (und damit Energie) von Orbitalen (hier: s-Orbitale mit unterschiedlichen Werten für die Quantenzahl  $n$ )<sup>[99]</sup>.

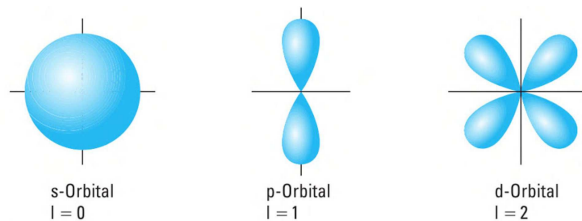


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Nebenquantenzahl  $l$  auf die Gestalt von Orbitalen. s-Orbitale sind kugelförmig, p-Orbitale sind zweiteilig hantelförmig, d-Orbitale sind vierteilig rosettenförmig<sup>[99]</sup>.

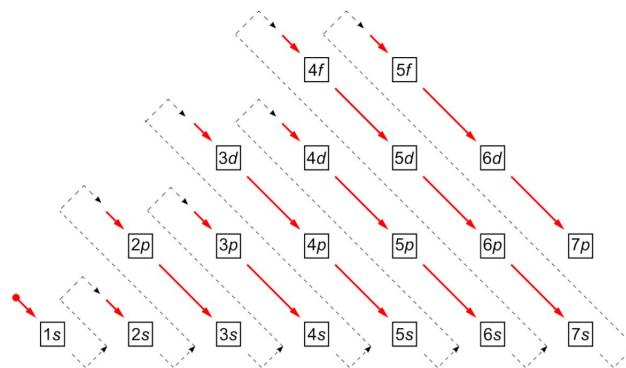
Quantenzahlen können nicht beliebige Werte annehmen und sind (teilweise) voneinander abhängig. Zulässige Werte sind in Tabelle 3.2.1 dargestellt und werden u.a. in *Atkins*<sup>[6]</sup> und *Wedler*<sup>[127]</sup> erläutert.

Allgemein bestimmt die Nebenquantenzahl die Form der Orbitale. Dementsprechend gibt man den Wellenfunktionen, abhängig von ihrer Nebenquantenzahl, Namen<sup>[6]</sup>. Beispielsweise wird ein Orbital mit  $l = 0$  als s-Orbital und eines mit  $l = 1$  als p-Orbital bezeichnet. Man spricht auch von Nebenschalen und verwendet dieselben Buchstaben für ihre Bezeichnung.

Tabelle 3.4: Quantenzahlen in der Übersicht<sup>[6]</sup>.

$n$	Schale	$l$	Name	$m_l$
1	K	0	s-Orbital	0
2	L	0	s-Orbital	0
		1	p-Orbital	-1 0 +1
3	M	0	s-Orbital	0
		1	p-Orbital	-1 0 +1
		2	d-Orbital	-2 -1 0 +1 +2
4	N	0	s-Orbital	0
		1	p-Orbital	-1 0 +1
		2	d-Orbital	-2 -1 0 +1 +2
		2	f-Orbital	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3
⋮	⋮	⋮		⋮

Für ein System mit einem Elektron lässt sich die Schrödingergleichung (vgl. Formel 3.10, Seite 22) exakt lösen. Ein System mit mehr als einem Elektron kann jedoch nur noch über Näherungen beschrieben werden<sup>[129]</sup>. Neben Problemen der Lösbarkeit wird für Mehrelektronensysteme eine weitere Quantenzahl benötigt<sup>[129]</sup>:  $m_s$ . Diese beschreibt den Spin<sup>6</sup> und kann zwei mögliche Werte annehmen:  $-\frac{1}{2}$  und  $+\frac{1}{2}$  <sup>[6]</sup>. Anschaulich betrachtet kann sich ein Elektron im und gegen den Uhrzeigersinn um sich selbst drehen. Die verschiedenen Spinzustände eines Elektrons werden üblicherweise durch nach oben bzw. nach unten zeigende Pfeile symbolisiert<sup>[127][6][129]</sup>. Im Falle eines Eielektronensystems kann die Information über die Energie des Orbitals aus der Hauptquantenzahl  $n$  entnommen werden. Bei Eielektronensystemen haben alle Orbitale mit derselben Hauptquantenzahl auch dieselbe Energie. Man nennt sie energetisch entartet<sup>[115]</sup>. In einem Mehrelektronensystem ist diese Entartung aufgehoben und die energetische Abfolge der Orbitalenergien ist nicht mehr streng durch die Hauptquantenzahl bestimmt<sup>[129]</sup>. Die energetische Abfolge der Orbitale kann nach dem Schema in Abbildung 3.12 bestimmt werden.

Abbildung 3.12: Energetische Abfolge der Orbitale<sup>[6]</sup>.

<sup>6</sup>Anmerkung: Anschaulich kann man den Spin auch als eigendrehimpuls interpretieren, um behelfsmäßig einen Vergleich mit der makroskopischen Welt zu ermöglichen.



Mit dem Wissen, dass der Spin eines Elektrons nur zwei verschiedene Werte annehmen kann, ist es nun möglich, Überlegungen zum Aufbau von Elektronenhüllen entsprechend der Beschreibung des quantenmechanischen Atommodells durchzuführen. Es wurde gezeigt, dass Wellenfunktionen, die Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind, durch Quantenzahlen systematisierbar sind. Da Elektronen zwei verschiedenen Zustände einnehmen können, kann jedes Orbital maximal mit zwei Elektronen besetzt werden. Auf das Wesentliche reduziert heißt dies, dass sich die Quantenzahlen zweier Elektronen immer mindestens an einer Stelle unterscheiden müssen. Diese Aussage entspricht dem Pauli-Prinzip<sup>[91]</sup>.

Der Abgleich mit spektroskopischen Daten hat eine weitere Regel für die Besetzung der Orbitale zu Tage gebracht, die nach *Friedrich Hermann Hund* als Hund'sche Regel bekannt ist<sup>[57]</sup>. Sie besagt, dass, wenn die Auswahl zwischen zwei energiegleichen Orbitalen besteht, ein Elektron das Orbital besetzen wird, das den größten Gesamtspin ermöglicht. Vereinfacht beschrieben heißt das, dass ein Elektron, wann immer möglich, zunächst ein leeres, energiegleiches Orbital besetzt.

Ganz allgemein werden zunächst Orbitale mit der niedrigsten Energie besetzt. Nach diesen Besetzungsregeln stellt man fest, dass pro Schale  $2 \cdot n^2 \cdot 2$  und pro Nebenschale  $2 \cdot (2l + 1)$  Elektronen untergebracht werden können<sup>[127]</sup>. Für die Beschreibung von Elektronenkonfigurationen verwendet man üblicherweise den Orbitaltyp und stellt ihm die Hauptquantenzahl vorweg, also z. B. 5p, und hängt bei Bedarf hochgestellt die Zahl der Elektronen in diesem Orbital bzw. diesen Orbitalen an, z. B. 5p<sup>3</sup>.

*Das vorgestellte quantenmechanische Atommodell ist ein geeignetes Modell, um Fluoreszenz und damit im Zusammenhang stehende Effekte zufriedenstellend zu beschreiben. Es bildet somit die Basis für das weitere Verständnis der hier vorliegenden Arbeit.*

### Anregung von Atomen

Der stabilste Zustand eines Atoms ist der Zustand geringster Energie. Dieser wird als Grundzustand bezeichnet. Zustände mit größeren Energien werden als angeregte Zustände bezeichnet. Diese sind zeitlich weniger stabil, da jedes System einen Zustand möglichst kleiner Energie anstrebt. Ein Elektron kann vom Grundzustand auf ein höheres Energieniveau gelangen, wenn der dazu erforderliche Energiebetrag zugeführt wird. Die notwendige Energie kann z.B. in Form von Absorption von Lichtenergie zugeführt werden. Umgekehrt kann beim Übergang eines Elektrons von einem angeregtem Zustand auf den Grundzustand Energie in Form von Licht emittiert (Emission) werden<sup>[73]</sup>.

*Planck* zeigte, dass ein System, das Strahlung abgibt, diese nicht in beliebigen Energiebeträgen abgeben kann, sondern nur als ganzzahliges Vielfaches von kleinsten Energiepaketen<sup>[95]</sup>. Diese werden als Photonen bezeichnet. Für Photonen gilt nach der Plank-Einstein-Beziehung

$$E = h \cdot v = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (3.11)$$

wobei  $E$  die Energie und  $v$  die Frequenz elektromagnetischer Strahlung ist. Die (Planck-)Konstante  $h$  wurden experimentell durch Plank bestimmt und beträgt  $4,1356674335 \cdot 10^{-15} \text{eV}$ .  $c$  ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und beträgt  $299792458 \frac{\text{m}}{\text{s}}$

Strahlung besitzt demnach Teilchencharakter und Licht einer bestimmten Wellenlänge kann immer nur als kleines Energiepaket, als Photon, aufgenommen oder abgegeben werden. So wird beispiels-

weise beim Übergang eines Elektrons von einem höheren Energieniveau ( $n > 1$ ) auf den Grundzustand ( $n = 1$ ) ein Photon einer bestimmten Wellenlänge ausgestrahlt. Entsprechend entsteht z.B. das Emissionsspektrum von Wasserstoff durch Elektronenübergänge von höheren Energieniveaus auf niedrigere Energieniveaus (vgl. Abbildung 3.13, unten). Umgekehrt ergibt der Übergang von einem niedrigeren auf ein höheres Energieniveau (durch Anregung durch ein Photon geeigneter Energie) das Absorptionsspektrum von Wasserstoff (vgl. Abbildung 3.13, oben).

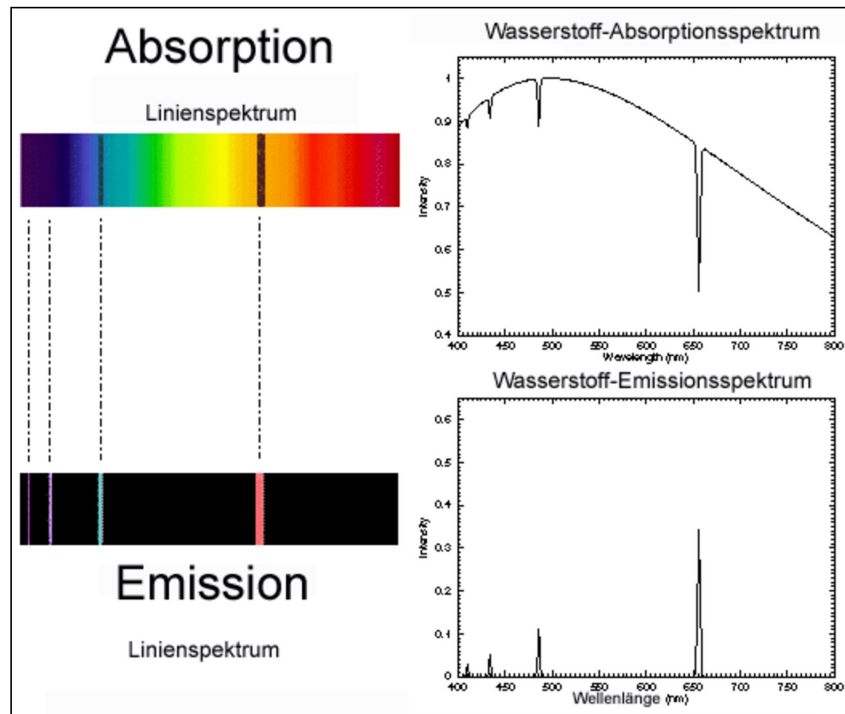


Abbildung 3.13: Absorption (oben) und Emission (unten) von Wasserstoff.

### Anregung von Molekülen

Ebenso wie in Atomen befinden sich in Molekülen Elektronen in genau festgelegten Zuständen<sup>[79]</sup>. Verschiedene Typen von Atomorbitalen wurden bereits in Abbildung 3.10 auf Seite 23 gezeigt. In der Quantenmechanik werden durch Linearkombination dieser Atomorbitale sogenannte Molekülorbitale gebildet (LCAO-Methode)<sup>[79][106]</sup>.

Für kovalente Bindungen bedeutsam sind die Molekülorbitale, die durch Kombination von s-, p-, und d-Atom-Orbitalen entstehen<sup>[129]</sup>. Hinsichtlich der Symmetrie zur Bindungsachse unterscheidet man drei Typen<sup>[6][73]</sup>:

$\sigma$ -Orbitale entstehen durch Kombination von Atomorbitalen, die symmetrisch zur Molekülachse (Bindungsachse) liegen. Jedes bindende  $\sigma$ -Orbital, das mit zwei Elektronen besetzt ist, ergibt eine Einfachbindung. Eine solche Bindung wird auch als  $\sigma$ -Bindung bezeichnet. Durch die Kombination entsteht neben dem bindenden  $\sigma$ -Orbital immer auch ein antibindendes  $\sigma^*$ -Orbital. Das antibindende Orbital ist immer energiereicher und ist im Grundzustand i.d.R. nicht besetzt. Jedes  $\sigma$ -Orbital kann von maximal zwei Elektronen (Elektronenpaar) besetzt werden.

$\pi$ -Orbitale entstehen durch Kombination zweier Atomorbitale, die senkrecht zu den Bindungen angeordnet sind (vgl. Abbildung 3.14). Eine solche Bindung wird auch als  $\pi$ -Bindung bezeichnet. Durch die Kombination entsteht neben dem bindenden  $\pi$ -Orbital immer auch ein antibindendes  $\pi^*$ -Orbital. Sie sind für die Doppel- und Mehrfachbindungen im Molekül verantwortlich. Da die Bindungsstärke von Mehrfachbindungen im Verhältnis kleiner ist als die von Einfachbindungen, liegen die  $\pi$ -Orbitale energetisch höher als die  $\sigma$ -Orbitale (vgl. dazu auch 3.15, Seite 28). Jedes  $\pi$ -Orbital kann von maximal zwei Elektronen (Elektronenpaar) besetzt werden<sup>[79]</sup>.

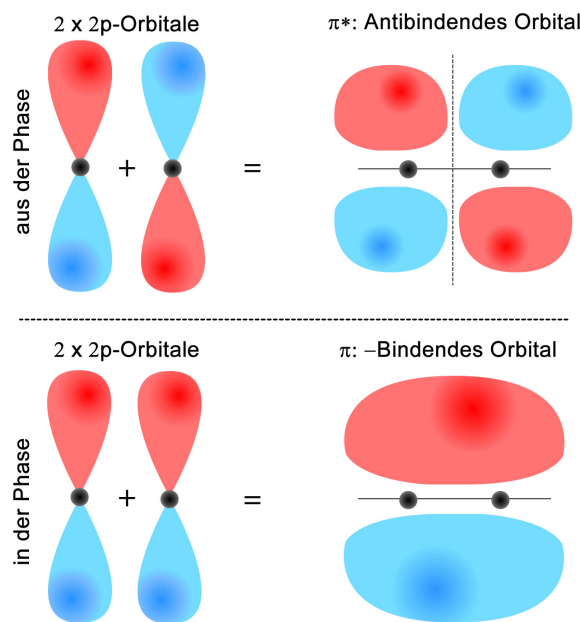


Abbildung 3.14: Beispiel für die Entstehung eines  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Molekülorbitals.

Es gibt noch weitere Molekülorbitaltypen. Diese sind für die vorliegende Arbeit jedoch nicht relevant und werden deshalb nicht näher betrachtet.

Gemäß dem MO-Schema (Molekül-Orbital-Schema, auch MO-Theorie genannt<sup>[6]</sup>) spalten sich Molekülorbitale bei Überlappung in ein bindendes und in ein antibindendes Molekülorbital auf. Dabei finden die Elektronen (im Regelfall) alle im bindenden Orbital Platz und das antibindende Orbital bleibt leer. Bei der Anregung der Elektronen (genauer gesagt der Valenzelektronen<sup>7</sup> bei der Anregung im Kontext der UV-Vis-Spektroskopie)<sup>8</sup> wechseln diese in das antibindende Orbital<sup>[74]</sup>. Es findet also ein Elektronenübergang statt. Die Energiedifferenz zwischen dem bindenden und dem antibindenden Orbital nimmt mit dem Ausmaß der Überlappung der Atomorbitale zu. Deshalb liefern  $\sigma$ -Orbitale eine erheblich größere Aufspaltung als  $\pi$ -Orbitale<sup>[74]</sup>. Die Absorption eines  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergangs liegt deshalb im (Vakuum)-UV-Bereich.  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge hingegen im nahen

<sup>7</sup>Valenzelektronen sind Elektronen, die sich in den äußersten Atomorbitalen aufhalten und sich an Bindungen zwischen Atomen beteiligen können.

<sup>8</sup>Anmerkung: Ein Molekül kann i.d.R. nur durch ein Photon gleichzeitig angeregt werden. Lediglich in Spezialfällen, wie der Zwei-Photonen-Spektroskopie, kann ein Molekül mehrfach angeregt werden.

UV-Bereich oder auch teilweise im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums<sup>[74]</sup>.

Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich UV-Vis-Spektroskopie im Bereich von 200 nm - 780 nm Anwendung findet, sind demnach primär  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge von Bedeutung.

Eine schematische Darstellung der Elektronenübergänge zeigt Abbildung 3.15 (links). Zugehörige, typische Absorptionsbereiche sind in Abbildung 3.15 (rechts) dargestellt.

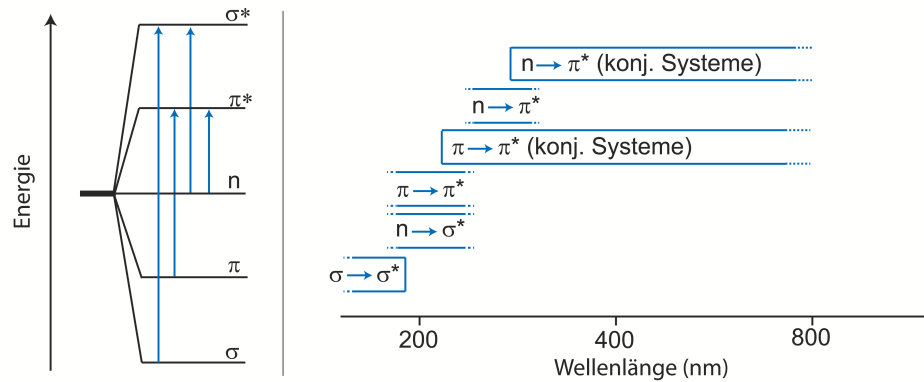


Abbildung 3.15: Molekülorbitale und Elektronenübergänge (links). Typische Absorptionsbereiche verschiedener Elektronenübergänge (rechts) (in Anlehnung an *Lehmann*<sup>[74]</sup>).

Der Aufenthalt eines Elektrons in einem antibindenden Orbital ist zwangsläufig mit einer Lockerung der betreffenden chemischen Bindungen verbunden. Sichtbares Licht und UV-Strahlung stehen deshalb an der Schwelle zur bindungsspaltenden Strahlung. Normalerweise kehrt das Elektron sofort wieder in den Grundzustand zurück, ohne dass sich das System verändert hat. Mit bestimmten Wahrscheinlichkeiten sind aus dem angeregten Zustand aber auch andere Relaxationsvorgänge möglich, die mit Bindungsbrüchen einhergehen können<sup>[74]</sup>.

Da auch die in dieser Arbeit verwendeten OBAs im UV-Bereich absorbieren und die typischerweise zugeführte Strahlung an der Schwelle zur bindungsspaltenden Strahlung steht, weisen diese demnach, wie zu erwarten, nur eine begrenzte Lichtechtheit auf<sup>[21]</sup>.

Die Elektronenanregung (wie sie im UV-Vis Bereich vorliegt) ist stets mit einer ganzen Kaskade möglicher Molekülschwingungs<sup>9</sup>- und Rotationsanregungen<sup>10</sup> gekoppelt. Einzelabsorptionen sind somit nicht mehr mittels der UV-Vis Spektroskopie einzeln differenzierbar und ergeben vielmehr durch eine Kombination von Einzelpeaks eine gemeinsame Hüllkurve, die im Spektrum als breite Bande abgebildet wird. Abbildung 3.16 zeigt zur Veranschaulichung ein solches (typisches) kontinuierliches Absorptionsspektrum (vgl. dazu auch Kapitel 3.2.1, Seite 29).

Deshalb reicht es bei der Betrachtung von Molekülen nicht aus, von z.B.  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zu sprechen. Vielmehr findet verbreitet eine Einteilung unterschiedlicher Energieniveaus in Singulett und Triplet-Zustände<sup>11</sup> ( $S_n$  und  $T_n$ ) mit zusätzlicher Angabe des vibronalen Zustands  $v_n$  statt (vgl. z.B. *Atkins*<sup>[6]</sup>).  $S_0(v_0)$  entspricht dabei z.B. dem nicht angeregten Grundzustand eines Mole-

<sup>9</sup>Als Molekülschwingung wird eine periodische Bewegung von benachbarten Atomen in einem Molekül verstanden. Diese Schwingungen treten in jedem Molekül auf. Sie können über die Zufuhr von Energie angeregt werden.

<sup>10</sup>Als Molekülrotation wird die Drehung von Molekülen um ihren Schwerpunkt verstanden. Diese Rotationen können in allen Molekülen auftreten, jedoch haben sie bei linearen und nichtlinearen Molekülen unterschiedliche Auswirkungen. Sie können über die Zufuhr von Energie angeregt werden.

<sup>11</sup>In der Quantenmechanik steht Singulett allgemein für Systeme, in welchen sämtliche Elektronen gepaart sind. Triplet steht für Systeme, in welchen zwei ungepaarte Elektronen vorliegen.

küls, ohne Vibrationen (Molekülschwingungen)<sup>12</sup>. Analog steht  $S_1$  für den ersten und  $S_2$  für den zweiten angeregten Zustand.  $v$  kann dabei beliebige ganzzahlige Werte annehmen. Je höher der Wert, desto höher die vibronale Anregung in dem jeweiligen Singulett-Zustand.  $v_1$  ist beispielsweise der erste vibratorische Zustand des Singulett-Zustands  $S_0$ , während  $v'_1$  dem ersten vibratorischen Zustand des Singulett-Zustands  $S_1$  entspricht<sup>[6][127]</sup>. Bei Raumtemperatur befinden sich die meisten Moleküle im Zustand  $S_0(v_0)$ . Mit absteigender Wahrscheinlichkeit befinden sich Moleküle aber auch im Zustand  $S_0(v_1)$ ,  $S_0(v_2)$ , ...,  $S_0(v_n)$ . Diese Nomenklatur wird u.a. für die Darstellungen des Frank-Condon-Prinzips oder auch für Jabłoński-Diagramme herangezogen.

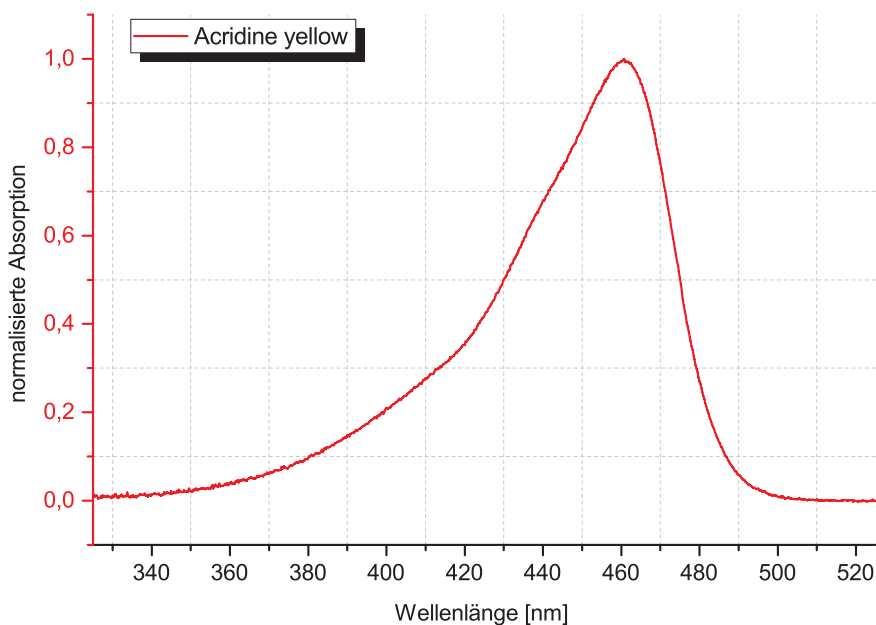


Abbildung 3.16: Absorptionsspektrum von „Acridine yellow“ in Ethanol<sup>[96]</sup>.

Für ein angeregtes Molekül gibt es allgemein mehrere mögliche Übergänge, wieder in den Grundzustand zurückzugelangen. Diese werden in Kapitel 3.2.2 (Seite 31) diskutiert.

### Frank-Condon-Prinzip

*Das im Folgenden vorgestellte Franck-Condon-Prinzip bildet die Basis für die im späteren Verlauf erläuterte Fluoreszenz und einer Reihe damit im Zusammenhang stehender Besonderheiten.*

Das Franck-Condon-Prinzip ist eine quantenmechanische Gesetzmäßigkeit, die Aussagen zu Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen verschiedenen Schwingungszuständen von Molekülen ermöglicht. Das Frank-Condon-Prinzip ist nach den Physikern *James Franck* und *Edward Condon* benannt und wurde von diesen 1953 formuliert<sup>[28]</sup>.

Das Prinzip beruht auf dem Umstand, dass die Atomkerne eines Moleküls eine relativ große Masse gegenüber Elektronen besitzen (ein Proton ist ca. 1836 mal schwerer als ein Elektron) und dementsprechend träge sind (typische Dauer einer Molekülschwingung:  $10^{-13}$ s)<sup>[29]</sup>. Demgegenüber erfolgt

<sup>12</sup>Unter (Molekül)Vibrationen bzw. Molekülschwingungen wird eine periodische Bewegung von benachbarten Atomen in einem Molekül verstanden. Sie können über die Zufuhr von Energie angeregt werden, beispielsweise durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung.

eine elektronische Anregung relativ schnell ( $10^{-15}\text{s}$ )<sup>[29]</sup>. Entsprechend ändert sich die Kernposition während eines elektronischen Übergangs nur in einem vernachlässigbaren Maß. Diese Erkenntnis führt zu zwei bedeutenden Implikationen:

1. Elektronen- und Kernbewegungen sind damit, entsprechend der Born-Oppenheimer-Näherung, separierbar<sup>13</sup>[29].
2. Durch den sehr schnellen elektronischen Übergang verändert sich die geometrische Struktur des Moleküls also kaum. Infolgedessen besitzt der angeregte Zustand eine dem Grundzustand ähnliche Schwingungsstruktur. Die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen vibratorischen Niveaus zu ihrem jeweiligen Schwingungsgrundzustand sind deshalb häufig vergleichbar<sup>[10]</sup>.

Ein Übergang aus dem elektronischen Grundzustand  $S_0$  mit  $v = 0$  (vibronaler Grundzustand) (vgl. dazu auch 3.2.1, Seite 28) in ein Vibrationsniveau  $v'$  des elektronisch angeregten Zustandes  $S_n$  bezeichnet man entsprechend als vertikalen Übergang. Welcher der verschiedenen vertikalen Übergänge [ $S_0(v_0) \rightarrow S_1(v'_0)$ ,  $S_0(v_0) \rightarrow S_1(v'_1)$ , ...,  $S_0(v_0) \rightarrow S_1(v'_n)$ ] im Elektronenschwingungsspektrum zu einer maximalen Intensität führt, hängt davon ab, wie stark die Wellenfunktionen der vibronalen Zustände  $v_0$  und  $v'_n$  überlappen<sup>[29]</sup>.

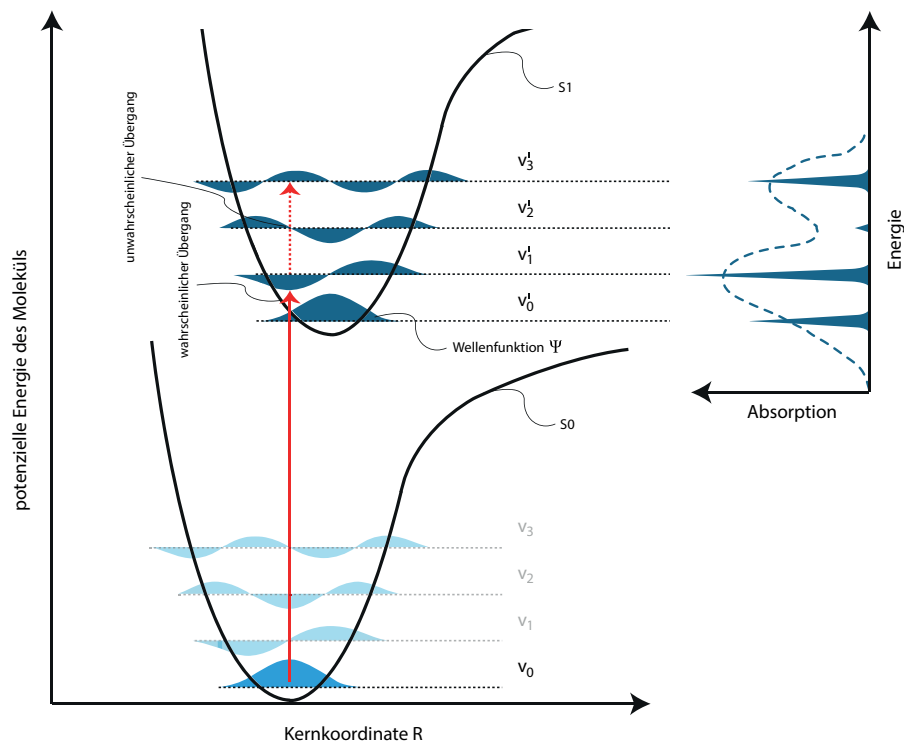


Abbildung 3.17: Illustration des Franck-Condon-Prinzips (in Anlehnung an *Valeur*<sup>[122]</sup>).

Abbildung 3.17 zeigt ein typisches Franck-Condon-Diagramm am Beispiel eines einfachen, zweiatomigen Moleküls. Auf der Abszisse ist dabei die Kernkoordinate abgetragen und auf der Ordinate

<sup>13</sup>Born-Oppenheimer-Näherung: Näherung zur Vereinfachung der Schrödingergleichung von Systemen aus mehreren Teilchen<sup>[20]</sup>.

die potentielle Energie. Die Kurven  $S_0$  und  $S_1$  sind die Potentialkurven<sup>14</sup> der Zustände  $S_0$  bzw.  $S_1$ . Die Potentialkurven sind dabei sowohl in x- als auch in y-Richtung zueinander verschoben. Die y-Verschiebung ergibt sich durch die Energiedifferenz zwischen dem elektronischen Grundzustand  $S_0$  und dem elektronisch angeregten Zustand  $S_1$  (ein angeregtes System ist grundsätzlich energiereicher). Die Verschiebung auf der Abszisse resultiert hingegen aus einem größerem Gleichgewichtsabstand<sup>15</sup>, da Bindungselektronen in antibindende Zustände angeregt werden können. Aus der Verschiebung des Gleichgewichtsabstandes bei Anregung in den elektronisch angeregten Zustand bei festen Kernkoordinaten resultiert, dass sich die Kerne nach der Anregung nicht in ihrem Potentialminimum befinden. Diese Energiedifferenz steht dem Molekül demnach als Schwingungsenergie zur Verfügung<sup>[10]</sup>. Es erfolgt bei elektronischer Anregung also auch eine Anregung in einen vibratorischen Zustand. Man spricht in diesem Kontext auch von einem vibronischen Übergang<sup>[10]</sup>.

In Abbildung 3.17 findet sich für  $S_0(v_0) \rightarrow S_1(v'_1)$  eine maximale Überlappung der Wellenfunktionen wodurch sich eine maximale Absorption ergibt (vgl. Abbildung 3.17 (oben rechts)). Für  $S_0(v_0) \rightarrow S_1(v'_2)$  und für  $S_0(v_0) \rightarrow S_1(v'_3)$  überlappen die Wellenfunktionen nur noch eingeschränkt. Dementsprechend fällt die Absorption hier für  $S_0(v_0)$  deutlich geringer aus.

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 (Seite 28) erläutert wurde, führt ein komplexes Molekül, wie z.B. ein Stilben, zu einem Kontinuum an vibratorischen Zuständen. Im Zusammenspiel mit der UV-Vis-Spektralanalyse lassen sich zwar begünstigte Überlappungen von Wellenfunktionen identifizieren, jedoch sind diese spektral nicht mehr separierbar (vgl. Abbildung 3.16, Seite 29).

### 3.2.2 Fluoreszenz und zugehörige Prozesse

*In den vorangegangenen Kapiteln wurden notwendige Grundlagen gelegt, um das Prinzip der Fluoreszenz und damit verwandte Effekte nachvollziehen zu können. Auf dieser Basis wird im Folgenden zunächst Fluoreszenz (und damit im Zusammenhang stehende Prozesse) anhand des Perrin-Jabłoński-Diagramms visualisiert und erläutert. Anschließend wird im Kapitel 3.2.3 (Seite 36) der Terminus (Photonen)-Quantenausbeute eingeführt und erläutert. Auf dieser Basis werden die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Beobachtungen und davon abgeleitete chemische Hypothesen fundiert analysiert und diskutiert.*

#### Fluoreszenz

**Definition 3.1 (Fluoreszenz)** *Fluoreszenz ist die Emission von Licht im sichtbaren, UV- oder IR-Spektralbereich von (meist) flüssigen oder festen Verbindungen nach Energiezufuhr durch Photonen. Die einfallende Strahlung regt dabei den fluoreszierenden Stoff zum Aussenden einer Strahlung gleicher oder längerer Wellenlänge an.*

<sup>14</sup>Potentialkurve: Grafische Darstellung, die die Abhängigkeit der Abstoßungs- und Anziehungskräfte zwischen Atomen - wie z.B. in einem zweiatomigen Molekül - vom Abstand der Atomkerne wiedergibt. Bei größerem Abstand  $R$  überwiegt die Anziehung, weil sich die Bindungselektronen an beiden Atomen aufhalten können. Dadurch sinkt die potentielle Energie. Bei kleinem Abstand dominiert dagegen die Coulomb-Abstoßung der beiden Kerne (z.B. Born-Mayer-Potential). Im Minimum der Potentialkurve bei  $S_0(v_0)$  sind beide Kräfte gleich groß, d.h. es liegt eine stabile chemische Bindung vor.

<sup>15</sup>Anmerkung: Der Gleichgewichtsabstand entspricht jeweils dem PES-Minimum

Das Jabłoński-Termschema ist eine geeignete Möglichkeit zur Visualisierung von elektronischen Übergängen (vgl. Kapitel 3.2.1, Seite 27), wie sie z.B. auch im Falle von Fluoreszenz vorkommen<sup>[67]</sup>. Weitere mögliche Übergänge sind (neben der bereits vorgestellten Absorption von Photonen) im Folgenden aufgeführt:

- *Vibronale Relaxation*

Ein Molekül kann durch elektronische Anregung in unterschiedliche vibronale Zustände ( $v$ ) von  $S_n$  angeregt werden. Durch Kollisionen mit anderen Molekülen desselben Typs, vor allem aber auch mit dem jeweiligen Lösungsmittel, kommt es zu einem rapiden Energieverlust. Mit  $< 10^{-12} s$  ist die vibronale Relaxation i.d.R. deutlich kürzer als der Zeitraum, in welchem ein Molekül im angeregten Zustand verweilt ( $\approx 10^{-9} s$ )<sup>[122]</sup>.

- *Internal Conversion (IC)*

Die Rückkehr in den Grundzustand erfolgt strahlungslos (strahlungslose Deaktivierung). Das Elektron gibt dabei über mehrere *Zwischenstationen* (vibratorische Zustände) Energie diskontinuierlich ab. ICs treten vor allem für  $S_2 \rightarrow S_1$  auf.  $S_1 \rightarrow S_0$  ist auch möglich, jedoch sehr unwahrscheinlich<sup>[74]</sup>.

- *Inter System Crossing (ISC)*

ISCs sind strahlungslose Übergänge von einem elektronischen Anregungszustand in einen anderen Anregungszustand mit veränderter Multiplizität. Üblicherweise wird ein schwingungsangeregtes Niveau des neuen Zustands besetzt. Ein Beispiel für ISC ist der Übergang vom Singulett- in den Triplett-Zustand ( $T$ ) (z.B.  $S_1 \rightarrow T_1$ )<sup>[122]</sup>.

- *Fluoreszenz*

Die Rückkehr in den Grundzustand erfolgt unter Emission von Strahlung. Diese ist bei Molekülen meist energieärmer, da zusätzlich erfolgte Schwingungs- und Rotationsanregungen zuvor relaxieren<sup>[74]</sup>.

- *Phosphoreszenz*

Die Rückkehr in den Grundzustand erfolgt über eine verzögerte Abgabe von Strahlung durch Übergang eines angeregten Singulett-Zustands in einen sogenannten Triplett-Zustand<sup>16</sup>.

Abbildung 3.18 zeigt ein stark vereinfachtes Jabłoński-Termschema für ein typisches Fluorophor (“Acridine yellow“). Die zugehörigen (normalisierten) Absorptions- und Emissionsspektren sind in Abbildung 3.19 dargestellt.

---

<sup>16</sup>Phosphoreszenz und Triplett-Zustände sind für die hier vorliegende Arbeit nicht relevant und werden daher nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.



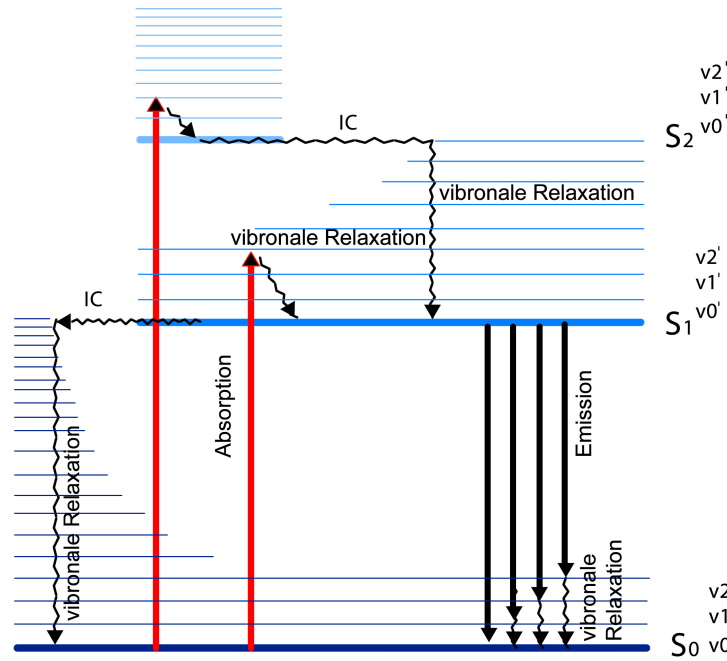


Abbildung 3.18: Jablonski-Termschema für das Fluorophor Acridine Yellow<sup>[67]</sup>.

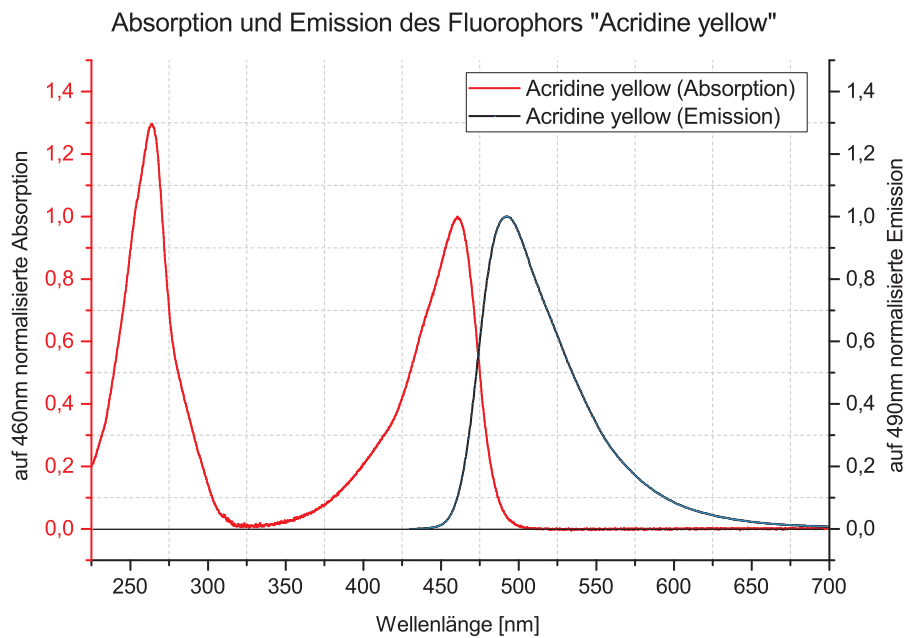


Abbildung 3.19: Normalisierte Absorption und Emission von Acridine yellow<sup>[96]</sup>.

Die vertikalen, nach oben zeigenden Pfeile entsprechen Absorptionen aus dem Grundzustand  $S_0$  in die angeregten Zustände  $S_1$  bzw.  $S_2$ . Der Startpunkt der Pfeile findet sich dabei vereinfacht immer bei  $S_0(v_0)$ , da nur ein kleiner Teil der Moleküle (bei Raumtemperatur)  $v > v_0$  im Singulett-Zustand  $S_0$  erreicht<sup>17</sup>. Ob  $S_1$ ,  $S_2$  oder ein noch energiereicherer Singulett-Zustand erreicht wird, hängt von

<sup>17</sup>Anmerkung: Real finden sich aufgrund der Boltzmann-Verteilung auch einige Moleküle bei Raumtemperatur in vibronalen Zuständen  $v > 0$ . Zur Übersichtlichkeit und aufgrund des nur kleinen Anteils an Molekülen, für die dies zutrifft, wird bei der Visualisierung vereinfachend von  $v = 0$  ausgegangen.

der Anregungsenergie und damit der Wellenlänge ab (vgl. Abbildung 3.15, Seite 28). Im Falle von Acridine yellow findet sich ein Übergang von  $S_0 \rightarrow S_1$  bei 460 nm und ein weiterer von  $S_0 \rightarrow S_2$  bei 260 nm<sup>18</sup>.

Wird das Fluorophor beispielsweise von  $S_0(v_0)$  auf  $S_1(v_0)'$  angeregt, ist es in der Lage, innerhalb von  $10^{-9} - 10^{-5} s$  in eines der Schwingungsniveaus ( $v_n$ ) des elektronischen Grundzustandes  $S_0$  unter Aussendung von (Fluoreszenz-)Licht überzugehen. Sofern das Molekül, abhängig von der Anregungsenergie, in einen elektronisch angeregten Zustand  $S_1(v' > 0)$  angeregt wird, unterliegt das Molekül Stößen mit Nachbarmolekülen (z. B. Lösungsmittel). Es erfolgt eine schnelle strahlungslose Deaktivierung in den Schwingungsgrundzustand  $S_1(v_0)$  (in der Größenordnung  $10^{-10} s$ ) und es verliert demnach einen Teil seiner Energie strahlungslos. Erst von diesem Zustand aus kann das Molekül, entsprechend der Regel von *Kasha*, Energie in Form eines Photons mit reduzierter Energie abgeben<sup>[70]</sup>. Dieser reduzierte Energiebetrag führt zur einer Verschiebung des Absorptions- und Emissionsspektrums zueinander. Der Grad der Verschiebung, ausgelöst durch den Unterschied in den Energieniveaus, wird auch als (Rot-)Verschiebung der Wellenlänge bezeichnet und ist mit

$$\lambda_s = \lambda_e - \lambda_a \quad (3.12)$$

gegeben, wobei  $\lambda_s$  der Stokes'schen Verschiebung in Nanometern entspricht<sup>19</sup>, welche sich aus der Wellenlänge der maximalen Emission  $\lambda_e$  und der Wellenlänge der maximalen Absorption  $\lambda_a$  ergibt<sup>[70]</sup>.

Entsprechend des Frank-Condon-Prinzips (Kapitel 3.2.1, Seite 29) sind die wahrscheinlichsten (intensivsten) Übergänge für Schwingungszustände  $v_0$  des  $S_0$ -Zustands gegeben, deren Wellenfunktionen am besten zu den Wellenfunktionen der Schwingungszustände  $v'_n$  des  $S_1$ -Niveaus passen (bzw. mit diesen überlappen). Wegen der zuvor eingeführten Regel von *Kasha* findet nun, im Falle eines typischen Fluorophores, die Emission eines Photons von  $S_1(v'_0) \rightarrow S_0(v_n)$  statt. Erneut, entsprechend der Überlagerung der Wellenfunktionen von  $S_1(v'_0)$  und  $S_0(v_n)$ , ergibt sich somit das Fluoreszenzemissionspektrum (vgl. dazu Abbildung 3.20).

Aus diesem Prinzip ergeben sich für die Emission von Photonen zwei Aspekte:

1. Das Emissionsspektrum (bzw. dessen breitbandige Charakteristik) ist unabhängig von der Anregungsenergie (und somit Wellenlänge)<sup>20</sup>.
2. Falls  $S_0$  und der erste angeregte elektronische Zustand  $S_1$  eine ähnliche Schwingungsstruktur aufweisen, ist das Fluoreszenzspektrum normalerweise weitgehend spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum.

Wie bereits gezeigt wurde, besteht jeder elektronische Zustand aus einer Vielzahl an unterschiedlichen Vibrationslevel  $v_n$ . Somit weisen typische Fluorophore relativ breite und strukturelose Absorptions- und Emissionsbanden auf (vgl. dazu auch Kapitel 3.2.1, Seite 28 und z.B. Abbildung 4.10, Seite

---

<sup>18</sup>In vielen Fällen kann der Singulett-Zustand direkt aus UV-Vis-Absorptions- und Emissionsspektren abgeleitet werden.

<sup>19</sup>Stokes'schen Verschiebung: Verschiebung der Wellenlänge zwischen Absorption und Emission. Über die Wellenlängendifferenz lässt sich unmittelbar die Energiedifferenz  $\Delta E$  in eV berechnen.

<sup>20</sup>die Mindestenergie für den  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang muss überschritten werden.

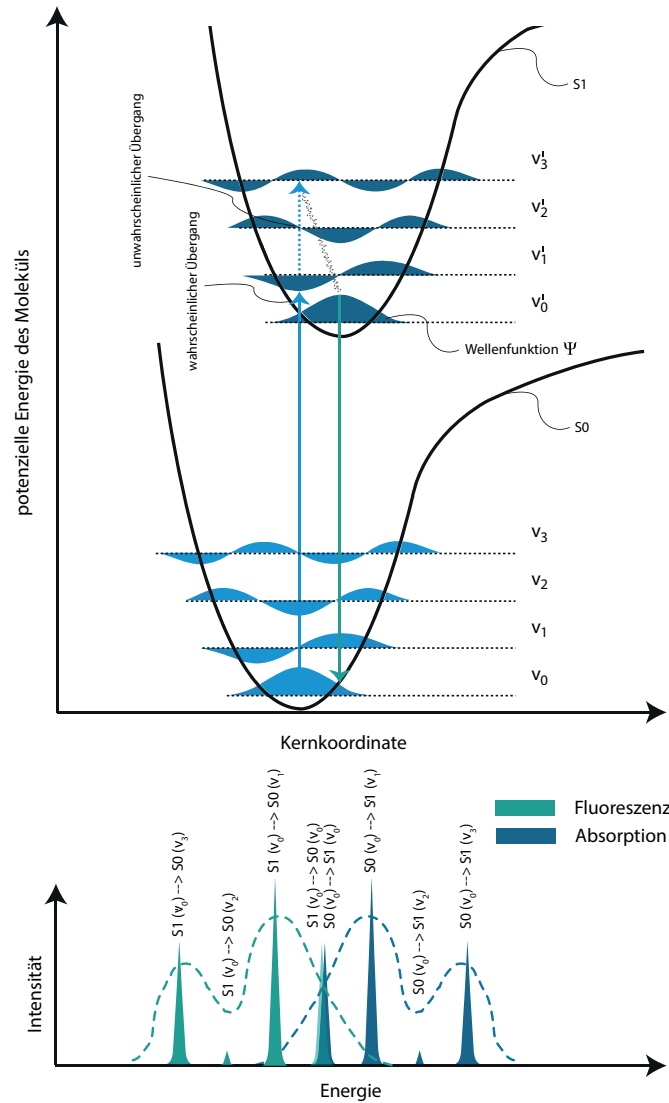


Abbildung 3.20: Illustration des Franck-Condon-Prinzips für Absorptions- und Emissionsvorgänge (in Anlehnung an Valeur<sup>[122]</sup>).

48). Deshalb überlappen sich Absorptions- und Emissionsspektren bei Raumtemperatur. Im Falle von kommerziell erhältlichen optischen Aufhellern beträgt die Überlappung typischerweise 10 nm - 30 nm<sup>[14]</sup>.

Im Fall  $S_0(v_0) \rightarrow S_1(v'_0)$  entspricht die zugehörige Absorptionswellenlänge der Startwellenlänge der Emission. Für  $S_0(v > 0)$  ist die Absorptionswellenlänge und die Startwellenlänge<sup>21</sup> der Emission zueinander um den Betrag der Energiedifferenz verschoben, welche aus der Stoßdeaktivierung (vor allem durch das Lösungsmittel) von  $S_1(v_n) \rightarrow S_1(v_0)$  resultiert. Auch dies beschreibt die Regel von *Kasha*. Die (Rot-)Verschiebung der Wellenlänge (bzw. der Unterschied im Energieniveau) wird dabei jeweils vom Absorptionsmaximum ( $S_1$ ) zum Emissionsmaximum angegeben und als *Stokes-Shift* bezeichnet<sup>[6][127]</sup>.

<sup>21</sup>Definition: Unter *Startwellenlänge* wird die Wellenlänge der Floreszenz verstanden, welche die größte Energie besitzt.

### 3.2.3 Lebenszeiten und Quantenausbeuten

Die sogenannte *Quantenausbeute* ist ein wichtiger Parameter bei der Analyse und Bewertung von Fluoreszenzeffekten. Jedoch beschreibt Quantenausbeute nicht nur Fluoreszenzeffekte und damit, wie viele absorbierte Photonen wieder in Form von Photonen (mit gleicher oder anderer Wellenlänge) abgegeben werden. Vielmehr gibt es eine Reihe Parameter, wie z.B. interne Konversionen oder auch Isomerisierungsprozesse, die ebenfalls auf dieser Basis quantifiziert werden können. Ganz allgemein beschreibt Quantenausbeute, welcher Anteil an eingetragener Energie (in Form von Photonen) für einen bestimmten Prozess umgesetzt wird. In diesem Zusammenhang spricht man auch von Reaktionskonstanten.

Vor diesem Hintergrund werden im Folgenden zunächst die Lebenszeiten des angeregten Zustands und auf dieser Basis schließlich Quantenausbeuten beschrieben. Beide Kapitel basieren dabei in weiten Teilen auf *Valcur*<sup>[122]</sup>, finden sich aber auch in ähnlicher Form z.B. in *Atkins*[6].

#### Lebenszeiten des angeregten Zustands

Die Reaktionskonstanten bei der Deaktivierung von angeregten Molekülen werden im Weiteren wie folgt angegeben:

- $k_r^S$ : Reaktionskonstante für Deaktivierungen unter Abgabe von Strahlung  $S_1 \rightarrow S_0$  durch Emission in Form von Fluoreszenz.
- $k_{ic}^S$ : Reaktionskonstante für interne Konvertierungen  $S_1 \rightarrow S_0$ .
- $k_{isc}$ : Reaktionskonstante für Inter-System-Übergänge (Intersystem Crossing; IC).

Für die letzten beiden strahlungslosen Deaktivierungswege von  $S_1 \rightarrow S_0$ , ist es sinnvoll, eine Reaktionskonstante  $k_{nr}^S$  einzuführen, welche Prozesse zusammenfasst, die keine Strahlung abgeben (vgl. Formel 3.13).

$$k_{nr}^S = k_{ic}^S + k_{isc} \quad (3.13)$$

Liegt nun beispielsweise eine fluoreszierende Substanz, gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel, mit einer Konzentration  $[A]$  (in  $\text{mol L}^{-1}$ ) vor, wird ein kurzer Lichtimpuls zum Zeitpunkt  $t = 0$  eine bestimmte Anzahl an Molekülen  $A$  durch Absorption von Photonen anregen ( $S_1$ ). Die so angeregten Moleküle können nun entweder strahlungslos oder durch Aussendung von Fluoreszenzstrahlung nach  $S_0$  zurückkehren.

Die Rate, mit welcher angeregte Moleküle abnehmen, wird mit der folgenden Differenzialgleichung beschrieben:

$$-\frac{d[{}^1A^*]}{dt} = (k_r^S + k_{nr}^S)[{}^1A^*] \quad (3.14)$$

Integration liefert die zeitliche Entwicklung der Konzentration von angeregten Molekülen  $[{}^1A^*]$ . Ist  $[{}^1A^*]_0$  die Konzentration von Molekülen im Zustand  $S_1$  zum Zeitpunkt  $t = 0$ , dann führt

integrieren zu

$$[{}^1A^*] = [{}^1A^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right) \quad (3.15)$$

Dabei ist  $\tau_S$  die Lebenszeit des angeregten Zustands  $S_1$  (Gleichung 3.16).

$$\tau_S = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S} \quad (3.16)$$

Mit



ist die Fluoreszenzintensität als Anzahl an Photonen (mol), welche innerhalb eines Zeitintervalls  $s$  pro Volumen Lösung (Liter) emittiert werden, definiert.

Die Fluoreszenzintensität  $i_F$  zum Zeitpunkt  $t$  nach Anregung durch einen kurzen Lichtimpuls ( $t = 0$ ) ist zu jedem Zeitpunkt proportional zur momentanen Konzentration an angeregten Molekülen  $[{}^1A^*]$ . Der Proportionalitätsfaktor ist die Rate der strahlenden Deaktivierung  $k_r^S$ :

$$i_F(t) = k_r^S [{}^1A^*] = k_r^S [{}^1A^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right) \quad (3.18)$$

*Damit sind sämtliche notwendigen Zusammenhänge beschreiben, um im nächsten Kapitel Quantenausbeuten zu definieren.*

### Quantenausbeuten

Die Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$  ist definiert als der Anteil an angeregten Molekülen im Zustand  $S_1$  im Verhältnis zu der Anzahl an Molekülen, die durch Emission von Photonen wieder in den Grundzustand  $S_0$  zurückkehren:

$$\Phi_F = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} = k_r^S \tau_S \quad (3.19)$$

Mit anderen Worten ist  $\Phi_F$  das Verhältnis von emittierten Photonen (über den gesamten Zeitraum des Zerfalls) zu absorbierten Photonen. Entsprechend Formel 3.18 ist das Verhältnis von  $i_F(t)$  und der Anzahl an absorbierten Photonen durch

$$\frac{i_F(t)}{[{}^1A^*]_0} = k_r^S \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right) \quad (3.20)$$

gegeben. Integriert man nun über den gesamten Zeitraum des strahlenden Zerfalls (0 bis unendlich) erhält man mit Formel 3.19  $\Phi_F$ :

$$\frac{1}{[{}^1A^*]_0} \int_0^\infty i_F(t) dt = k_r^S \tau_S = \Phi_F \quad (3.21)$$

Analog lassen sich entsprechend andere, nicht fluoreszenzbedingte Quantenausbeuten, wie z.B. von ISCs ( $\Phi_{ISC}$ ) berechnen:

$$\Phi_{ISC} = \frac{k_{ISC}}{k_r^S + k_{nr}^S} = k_{ISC} \tau_S \quad (3.22)$$

Damit sind alle Grundlagen zum Verständnis von Quantenausbeuten gelegt. Sie werden für die Interpretation von Unterschieden in der Fluoreszenzquantenausbeute von Stilbenen in unterschiedlichen molekularen Umfeldern benötigt.

### Isomerisierung

Im vorhergehenden Unterkapitel wurde gezeigt, dass  $\Phi_F$  mit anderen nicht strahlenden Prozessen in Konkurrenz steht. Ein im Kontext dieser Arbeit besonders relevanter Prozess ist die Isomerisierung von Stilbenen. Diese wird im Folgenden allgemein vorgestellt und im Kapitel 4.1.1 (Seite 49) um Details und Besonderheiten, die sich durch die Struktur von Stilbenen ergeben, ergänzt.

Viele Moleküle, wie z.B. das zuvor gezeigte „Acridine Yellow“ (vgl. Kapitel 3.19, Seite 33) besitzen lediglich eine einzige stabile räumliche Struktur (vgl. Abbildung 3.21).

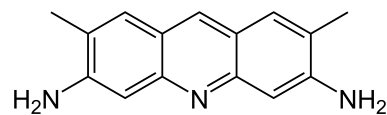


Abbildung 3.21: Chemische Struktur von Acridine Yellow.

Andere Moleküle, wie z.B. die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Stilbene oder auch das verwandte Molekül Azobenzol (CAS: 103-33-3) (vgl. Abbildung 3.22), können zwei räumlich deutlich unterschiedliche Geometrien annehmen.

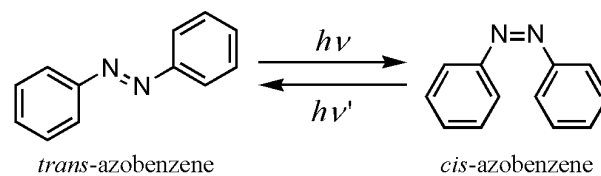


Abbildung 3.22: Chemische Struktur von Azobenzene (trans- und cis-Isomer)

Der Wechsel von der einen in die jeweils andere Geometrie erfolgt dabei durch Zuführung von Energie in Form von Photonen mit passender Energie. Diesen Vorgang nennt man Isomerisierung.

Abbildung 3.23 zeigt am Beispiel von Stilbenen ein typisches Energiediagramm, wie es u.a. durch *Saltiel*<sup>[103]</sup> und *Waldeck*<sup>[124]</sup> genutzt wird, um mögliche Reaktionspfade darzustellen.

Betrachtet man z.B. ein trans-Stilben bei einer Reaktionskoordinate von  $0^\circ$ , findet sich hier ein lokales Potentialminimum (1). Wird nun Energie in Form eines Photons zugeführt (1), wechselt das Molekül spontan in den angeregten Zustand  $S_1$  (2). Von hier aus (3), entlang der Potentialenergiekurve des angeregten Zustands  $S_1$  (4), wechselt das Molekül innerhalb eines kurzen Zeitraums ( $\approx 10^{-10}$  -  $10^{-12}$ s) seine Geometrie bis zu einem lokalen Minimum bei  $90^\circ$  (5). Dieser Punkt wird auch als Phantomzustand bezeichnet ( $P$  bzw.  $P^*$ ). An diesem Punkt wechselt das Molekül von  $S_1$  nach  $S_0$  (6) und wandelt sich mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,5 entweder in die cis- ( $\theta = 180^\circ$ ) oder in die trans-Form ( $\theta = 0^\circ$ ) um<sup>[52]</sup>. In dem hier gezeigten Beispiel bleibt das trans-Molekül in seiner trans-Form (6).

Wie bereits im vorherigen Kapitel aufgezeigt, steht die Fluoreszenzemission in Konkurrenz zu

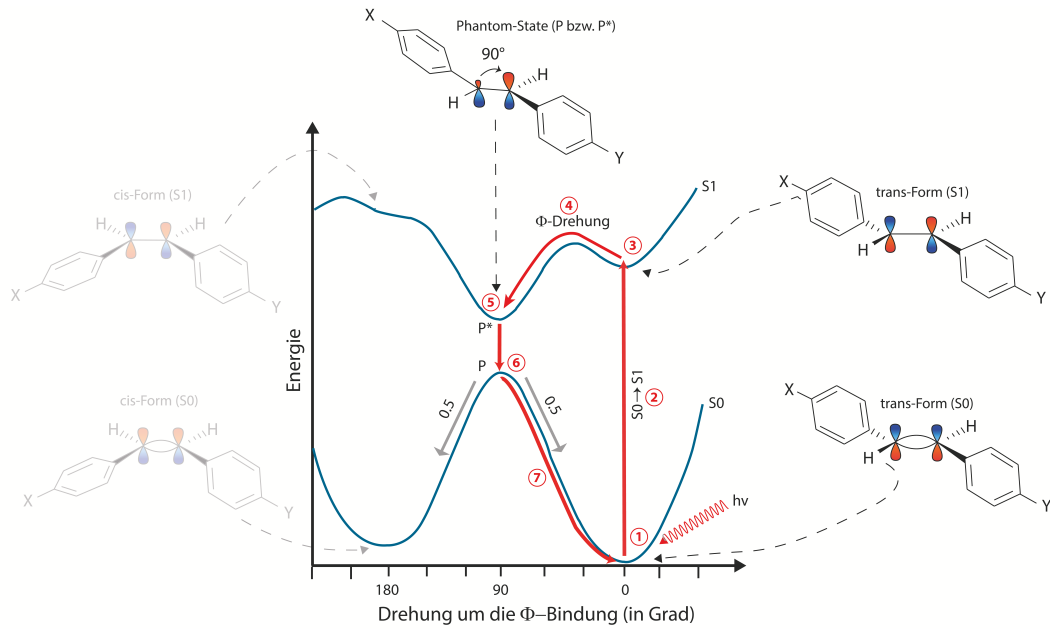


Abbildung 3.23: Typisches Energiepotentialdiagramm von Stilbenen. Gezeigt ist der Reaktionspfad von trans → trans bei einer strahlungslosen Deaktivierung.

anderen Prozessen (vgl. Kapitel 3.2.3, Seite 37). Dazu zählt auch dieser Isomerisierungsvorgang. Entsprechend kommt es mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit nicht zu einer strahlenden Deaktivierung. In dem zuvor skizzierten Fall liegt eine komplett strahlungslose Deaktivierung vor. Auch strahlende Reaktionspfade sind bei der Isomerisierung möglich. Abbildung 3.24 zeigt exemplarisch einen strahlenden Reaktionspfad.

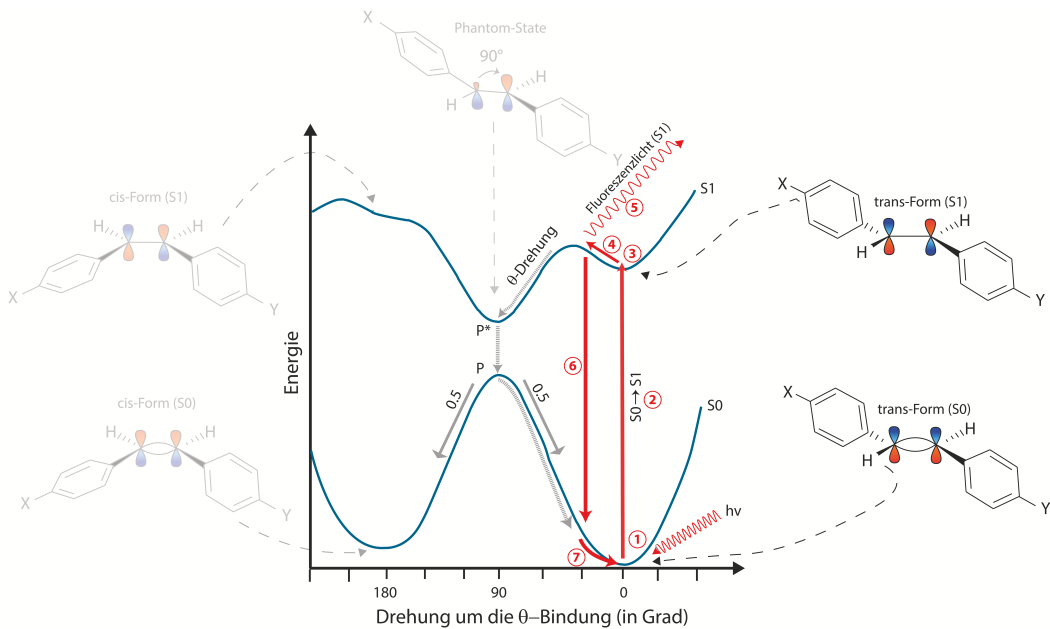


Abbildung 3.24: Typisches Energiepotentialdiagramm von Stilbenen. Gezeigt ist der Reaktionspfad von trans → trans bei einer Deaktivierung unter Abgabe von Fluoreszenzlicht.

Erneut wird ein trans-Isomer durch ein Photon angeregt (1, 2 und 3) und der Isomerisierungsprozess (4) startet wie bereits zuvor beschrieben. Entlang der  $S_1$ -Potentialkurve kann es nun bei z.B.

$30^\circ$  zu einer spontanen Emission in Form von Fluoreszenzlicht kommen (5). Damit wechselt das Molekül unmittelbar in den Grundzustand  $S_0$  zurück (6) und wird wieder zu einem trans-Isomer (7). Wird Fluoreszenzlicht ausgesendet, kann es somit nicht zu einem Wechsel in das jeweils andere Isomer kommen. Dementsprechend hängt die Wahrscheinlichkeit, dass es zu einer Emission in Form von Fluoreszenzlicht kommt, auch von der Lebenszeit des angeregten Zustands ab<sup>22</sup>. Entsprechend nimmt eine mögliche Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$  mit der Lebenszeit von  $S_1$  zu und die Isomerisierungsquantenausbeute  $\Phi_{iso}$  ab.

*Das hier eingeführte Isomerisierungsprinzip wird im Kapitel 4.1.1 (Seite 49) herangezogen, um die Isomerisierung von Stilbenen entsprechend dem Stand der Forschung darzustellen. Dies bildet wiederum die Basis für im Rahmen dieser Arbeit getroffene Interpretationen.*

---

<sup>22</sup>Anmerkung: Unter »Lebenszeit« wird der Zeitraum verstanden in welchem ein Molekül im angeregten Zustand  $S_1$  verweilt, bevor es wieder zum nicht angeregten Zustand  $S_0$  zurückkehrt.



# Kapitel 4

## Stand der Forschung

*Das Kapitel Stand der Forschung ist in zwei Teile gegliedert.*

*Zunächst wird im Kapitel 4.1 (Seite 41ff) der relevante Wissensstand, bezogen auf Eigenschaften von Stilbene und Stilbenoide, vorgestellt. Diese Betrachtungen umfassen, neben isomeren Eigenschaften, auch das Verhalten bei z.B. unterschiedlichen Temperaturen oder Viskositäten. Speziell wird gezeigt, dass bisher nur vereinzelt Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Kettenlängen des Lösungsmittels existieren. Dies gilt insbesondere für Lösungsmittel, welche PEG oder ähnliche sogenannte Carrier enthalten.*

*Im zweiten Teil dieses Kapitels wird der Stand der Forschung aus Sicht der Papier- und Druckindustrie im Bezug auf OBAs vorgestellt (vgl. Kapitel 4.2, Seite 53ff). Dabei wird nicht nur der Stand des Wissens bezogen auf die Wirkungsweise von Aufhellern im Papier, sondern auch Effekte wie z.B. Greening diskutiert. Im Ergebnis wird gezeigt, dass über die Wirkungsweise von Aufhellern im Papier einerseits wenig fundiertes Wissen existiert, andererseits, dass aktuelle Herangehensweisen zur Kompensation des Einflusses von optischen Aufhellern im Proof-Prozess kritisch zu hinterfragen sind.*

### 4.1 Stilbene und Stilbenoide

*Stilbene und Stilbenoide (modifizierte Stilbene) sind Gegenstand der Forschung seit über 80 Jahren. Ihnen wird dabei eine wichtige Rolle in der Chemie<sup>[84]</sup>, aber auch in praktischen Applikationen zugesprochen, wie u. a. auch als OBAs bei der Papierherstellung (vgl. Kapitel 3.1.3, Seite 14). Allgemeine Eigenschaften von Stilben und Stilbenoide sind durch eine Vielzahl von Untersuchungen gut gesichert. Gegenwärtige Forschung fokussiert sich deshalb heute vermehrt auf die Nutzbarmachung dieser Stoffe, z.B. in der Pharmazie.*

*Sämtliche Stilbenoide können fluoreszieren (vgl. Kapitel 3.2.2 Seite 31) und isomerisieren (vgl. Kapitel 3.2.3, Seite 38). Vor diesem Hintergrund wird im Folgenden zunächst der Stand der Forschung bezogen auf das Grundmolekül Stilben (1,2-diphenylethylene) betrachtet. Der Fokus liegt dabei auf Stilbenen zugrunde liegenden Emissions- und Absorptionsspektren sowie der damit in Konkurrenz stehenden Isomerisierung.*

*Darauf aufbauend wird der Stand der Forschung bezogen auf das Stilbenoid 4,4'-Diaminostilben dargestellt (4.1.2, Seite 52). Dieses bildet die Basis für kommerziell verfügbare OBAs (vgl. Kapitel 3.1.3, Seite 14), wie sie weit verbreitet in der papierherstellenden Industrie zum Einsatz kommen. Diese OBAs werden auch im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit eingesetzt.*

### 4.1.1 Stilben und Stilbenoide

Um die im chemischen Teil sowie auch im spektroskopisch-farbmtrischen Teil dieser Arbeit ermittelten Effekte beschreiben und deuten zu können, wird im Folgenden der Stand der Forschung bezogen auf grundlegende Eigenschaften von Stilben und Stilbenoide vorgestellt und diskutiert.

Die wichtigsten Eigenschaften dieses Molekültyps lassen sich dabei folgendermaßen zuordnen:

- Eigenschaften der cis- und trans-Isomere
- Absorptions- und Emissionsspektren
- (Photo)isomerisierung

#### Eigenschaften von cis- und trans-Isomeren Stilbenen und Stilbenoiden

Die elektronische Struktur und die Energielevel von trans- und cis-Isomeren Stilbenen und Stilbenoiden wurden u.a. durch *Beveridge*<sup>[9]</sup> und *Warshel*<sup>[125]</sup> berechnet. Weitere, detailliertere Berechnungen wurden in den darauffolgenden Jahren durch *Hohlneicher* durchgeführt<sup>[53][54]</sup>. Demnach wurde für den Grundzustand des **cis-Isomers** eine E-förmige Molekülgeometrie ermittelt, welche aus der Ebene gedrehte Phenylringe besitzt. Die Drehung beträgt dabei je nach Aggregatzustand (Gas, Lösung oder Festzustand) 30° - 60°<sup>[9][125]</sup>. Abbildung 4.1 zeigt die resultierende räumliche Struktur des cis-Isomers im Grundzustand  $S_1$ .

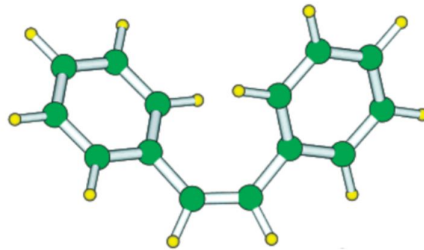


Abbildung 4.1: Visualisierung der chemischen und räumlichen Struktur eines cis-Stilbens<sup>[9][125]</sup>.

Experimentelle Untersuchungen durch *Beveridge*, *Warshel*, *Traetteberg* und *Bromberg* konnten bestätigen, dass cis-Stilbene in der Gas- als auch in der Flüssigphase nicht planar sind und einen Dihedralwinkel von 30° - 50° aufweisen<sup>[9][125][120][22]</sup>.

Im Jahr 2005 haben *Improta* und *Santoro* die räumliche Struktur für  $S_0$  und  $S_1$  von cis-Stilbenen berechnet<sup>[58]</sup>.

Damit wurden zuvor aufgestellte Berechnungen und Messungen weitgehend bestätigt.

*Schmidt-Weber* berechnete im Jahr 2008, im Rahmen von NEXAFS-Untersuchungen<sup>23</sup> von Stilbenen auf Oberflächen, die Molekülorbitale der cis- und trans-Isomere<sup>[109]</sup>. Abbildung 4.2 zeigt die

<sup>23</sup>NEXAFS: Near-edge x-ray absorption fine structure; Ein zur Röntgenabsorptionsspektroskopie gehörendes Spektroskopie-Verfahren zur Untersuchung von Festkörperoberflächen. Es erfasst die unbesetzten Elektronenzustände und kann die Häufigkeit sowie die räumliche Lage von Atomen oder Molekülen auf der Oberfläche untersuchen.

berechneten Molekülorbitale des cis-Isomers für  $S_0$  und  $S_1$ . Deutlich sichtbar sind die bindenden bzw. antibindenden Molekülorbitale der C=C-Doppelbindung.

*Die Arbeit von Schmidt-Weber ist eine der wenigen Untersuchungen, die sich mit der Interaktion von Stilbenen auf Oberflächen befasst. Allerdings werden hier lediglich Stilbene auf einer Kupferoberfläche als monomolekulare Schicht betrachtet. Demnach lassen sich keine Aussagen zum Verhalten von OBAs in komplexen Medien, wie z.B. dem im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Medium Papier, ableiten.*

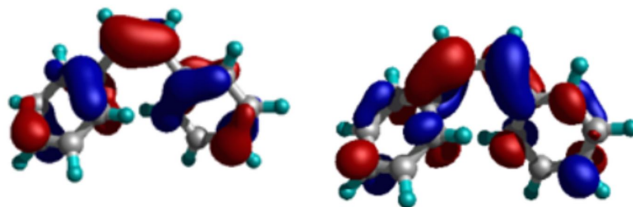


Abbildung 4.2: HOMO (links) und LUMO-Orbitale (rechts) eines cis-Stilbene<sup>[109]</sup>.

U.a. hat *Wolf* für das **trans-Isomer**, im Gegensatz zum cis-Isomer, eine annähernd planare Struktur (Dihedralwinkel =  $5^\circ$ ) für den Festzustand berechnet<sup>[128]</sup>. *Finder* konnte dies auf Basis von Röntgenstrahlen-Untersuchungen für trans-Stilbene im Festzustand bestätigen<sup>[41]</sup>. *Chaudhuri* konnte ebenfalls im Rahmen von Messungen im Jahr 2013 die Planarität von trans-Stilbenen bestätigen<sup>[25]</sup>.

Abbildung 4.3 zeigt die resultierende Geometrie, während Abbildung 4.4 die durch *Schmidt-Weber* berechneten HOMO- und LUMO-Orbitale<sup>24</sup> zeigt.

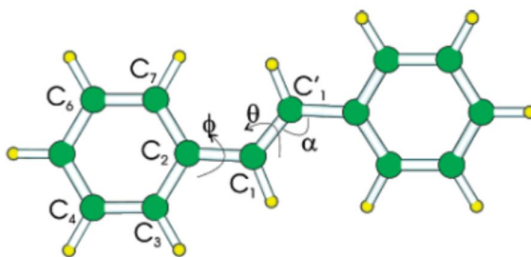


Abbildung 4.3: Visualisierung der chemischen und räumlichen Struktur eines trans-Stilben<sup>[58]</sup>.

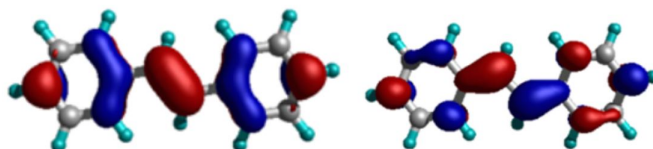


Abbildung 4.4: HOMO (links) und LUMO-Orbitale (rechts) eines trans-Stilben<sup>[109]</sup>.

<sup>24</sup>HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital; LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital<sup>[6]</sup>.

Die gezeigten räumlichen Konfigurationen stellen den aktuellen Stand der Forschung zur Geometrie von *cis*- und *trans*-Stilben dar und dienen als Grundlage für relevante Aspekte zum Stand der Forschung bezogen auf die Photoisomerisierung. Darüber hinaus hat die jeweilige Molekülgeometrie (und die damit einhergehenden, abweichenden Aufenthaltswahrscheinlichkeiten) einen signifikanten Einfluss auf die Absorptions- und Emissionsspektren von *cis*- und *trans*-Stilben.

## Absorptions- und Emissionsspektren von Stilben

### Absorptionsspektrum

Beale konnte im Jahr 1953 zeigen, dass das UV-Absorptionsspektrum von *trans*-Stilben zwei Bänder mit einem Maximum bei  $\approx 304$  nm (A-Band) und bei  $\approx 235$  nm (B-Band) aufweist<sup>[7]</sup> (in Ethanol bei 20°C) (vgl. Abbildung 4.5). Dem gegenüber weist das UV-Absorptionsspektrum des *cis*-Isomers ebenfalls zwei Bänder auf (A-Band:  $\approx 280$  nm; B-Band:  $\approx 233$  nm) (vgl. Abbildung 4.5), jedoch weist das A-Band eine deutliche Blauverschiebung um 25 nm auf.

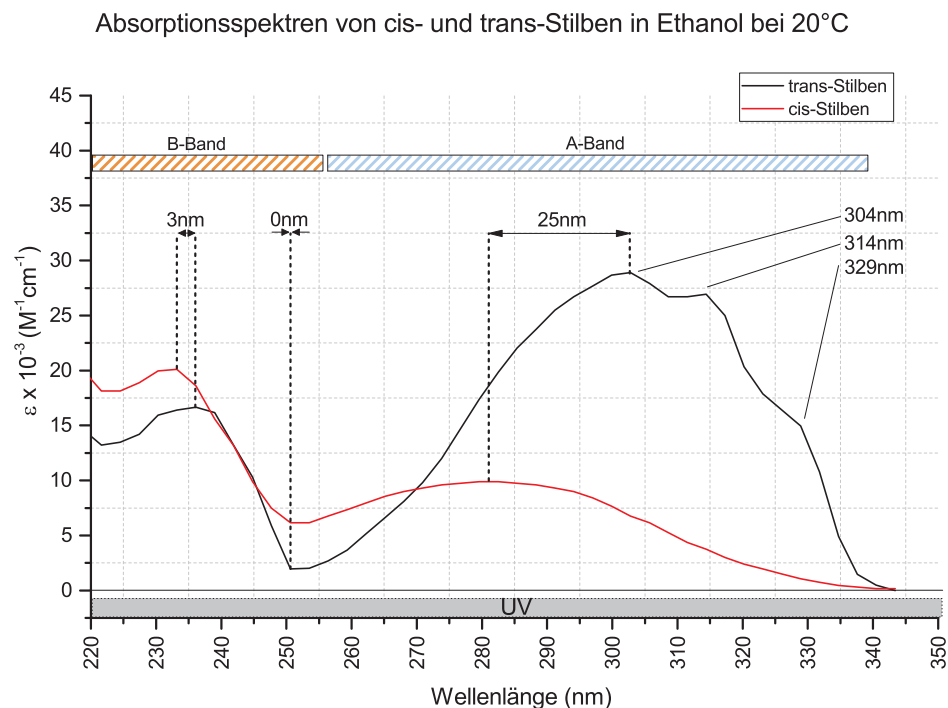


Abbildung 4.5: Absorptionsspektren von *cis*- und *trans*-Stilben gelöst in Ethanol bei 20°C. Deutlich sichtbar sind die Bänder A und B. Des Weiteren zeigen die Messungen, dass sich beide Isomertypen allgemein deutlich in ihrer Absorption unterscheiden (in Anlehnung an Beale<sup>[7]</sup>).

Sowohl beide Maxima des B-Bands (235 nm & 233 nm) als auch das Minimum zwischen dem A- und B-Band (250 nm) sind bei beiden Isomeren annähernd identisch. Dabei ist die molare Extinktion des *trans*-Isomers für das A-Band deutlich größer ( $\epsilon = 29,3$ ) als es beim *cis*-Isomer der Fall ist ( $\epsilon = 10,1$ ), während es sich für das B-Band umgekehrt verhält (*cis*:  $\epsilon = 20,2$ ; *trans*:  $\epsilon = 16,1$ ). Nach Schmidt-Weber und Bernstein entspricht das für diese Arbeit relevante A-Band in beiden Fällen einem konjugierten  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang (vgl. Kapitel 3.2.1, Seite 26)<sup>[109][8]</sup>. Die Unterschiede, welche sich in den Spektren der beiden Isomere zeigen, resultieren nach Smit und Grner vor allem aus einer sterischen Hinderung<sup>25</sup> des *cis*-Isomers<sup>[114][46]</sup>.

<sup>25</sup>Sterische Hinderung bezeichnet in der organischen Chemie den Einfluss der räumlichen Ausdehnung eines Mo-

Im Jahr 1984 führte *Hohlneicher* Absorptionsmessungen von stark gekühlten ( $-196^{\circ}\text{C}$ ), in Methylpentan gelösten cis- und trans-Stilbene durch<sup>[53]</sup> (vgl. Abbildung 4.6). Vergleicht man nun das Absorptionsspektrum der stark gekühlten cis-Stilbene (Abbildung 4.6, rote Kurve) mit dem Absorptionsspektrum von cis-Stilbene bei Raumtemperatur (vgl. Abbildung 4.5, rote Kurve) zeigt sich, dass das strukturlose Absorptionserscheinungsbild des cis-Isomers erhalten bleibt. Eine Verringerung der Temperatur führt demnach nicht zu einer ausreichend starken Reduzierung des molekularen Schwingungsverhaltens. Somit werden individuelle (Sub-)Banden nicht sichtbar.

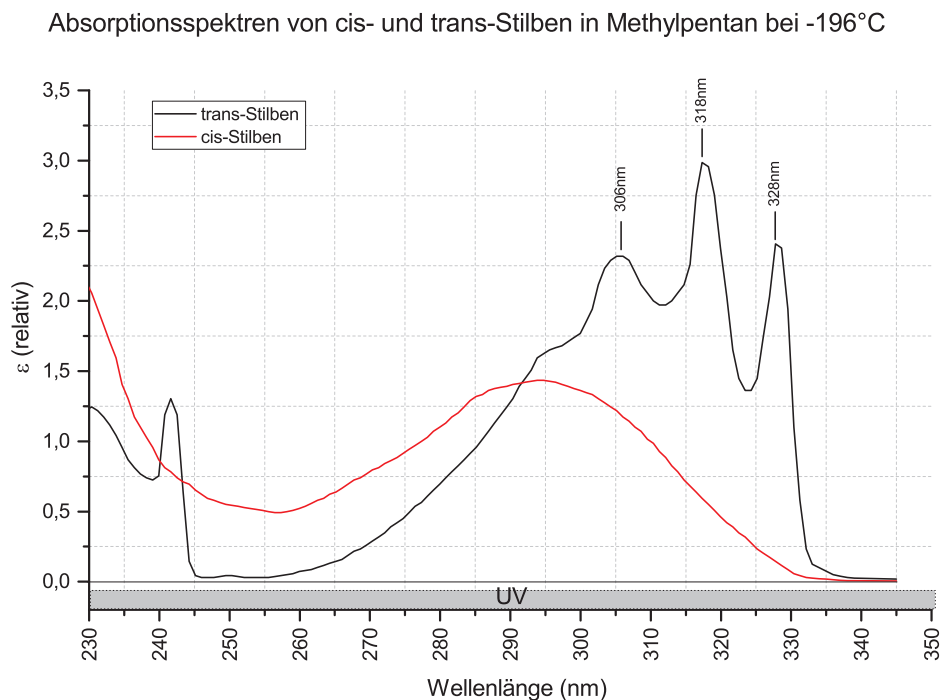


Abbildung 4.6: Absorptionsspektrum von Stilben bei  $-196^{\circ}\text{C}$  in Methylpentan. Beim trans-Isomer treten deutlich individuelle Sub-Banden hervor, während das strukturlose Erscheinungsbild des cis-Stilbens erhalten bleibt (in Anlehnung an *Hohlneicher*<sup>[53]</sup>).

Dem gegenüber zeigt das Absorptionsspektrum des trans-Isomers bei niedrigen Temperaturen deutlich ausgeprägte Subbanden gegenüber der Absorptioncharakteristik bei Raumtemperatur (vgl. Abbildung 4.6 und Abbildung 4.5, schwarze Linie). Diese, nun deutlich sichtbaren Banden bei 306 nm, 318 nm und 328 nm, sind jedoch (im Gegensatz zum cis-Isomer) auch schon in Ansätzen in den Absorptionsmessungen von trans-Stilben bei Raumtemperatur erkennbar (vgl. Abbildung 4.5, Seite 44).

*Im Rahmen dieser Arbeit werden Stilbene in einem unbekanntem cis-trans-Verhältnis eingesetzt. Die gezeigten Unterschiede in den Absorptionsspektren der cis- und trans-Stilbene sind für die hier vorliegende Arbeit essentiell, da davon abgeleitet auf ein geändertes cis-trans-Isomer-Verhältnis von Stilbenen in Lösungen geschlossen werden kann. Dieser Teil des Standes der Forschung dient somit der Untermauerung eigener Hypothesen im chemischen Teil dieser Arbeit.*

leküls auf den Verlauf der Reaktion. Dabei kann ein einzelnes Molekül auch in sich einer sterischen Hinderung unterliegen.

### Emissionsspektrum

Abbildung 4.7 zeigt das im Jahr 1990 durch *Satiel* ermittelte Emissionsspektrum von trans- und cis-Stilbenen bei 30°C in n-Hexan. Als Anregungswellenlänge wurde 268 nm gewählt<sup>[105]</sup>.

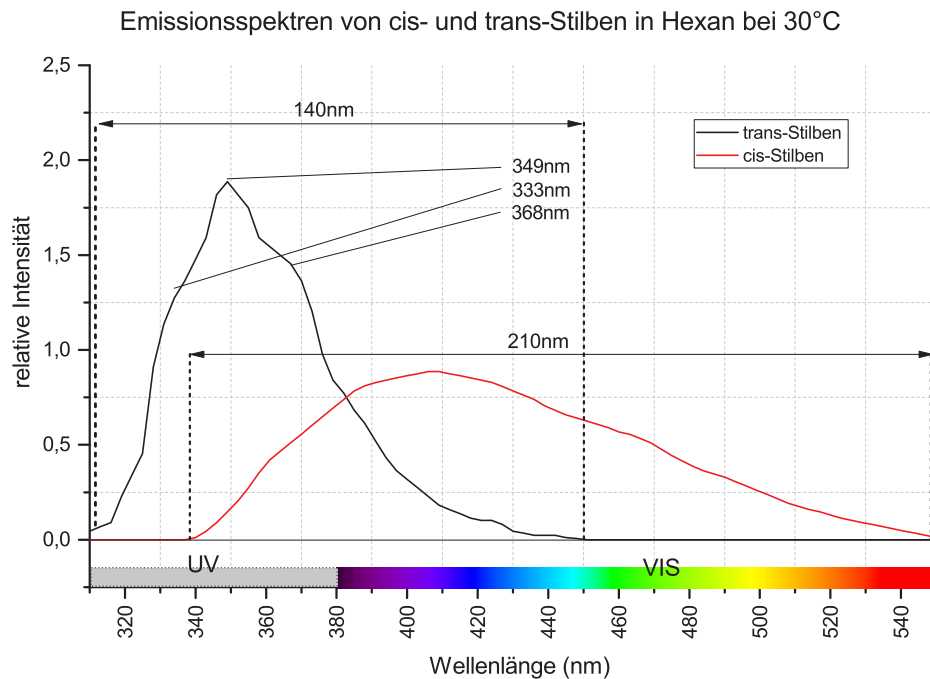


Abbildung 4.7: Emissionsspektrum von cis- und trans-Stilben in n-Hexan bei 30°C (in Anlehnung an *Satiel*<sup>[105]</sup>).

Wie Abbildung 4.7 zeigt, unterscheiden sich die Fluoreszenzemissionen des cis- und trans-Isomers erheblich. Zum einen ist die trans-Emission deutlich schmaler ( $\approx 140$  nm) als die cis-Emission ( $\approx 210$  nm). Zum anderen weist die trans-Emission eine Reihe (teils lokaler) Maxima auf ( $\approx 333$  nm,  $\approx 349$  nm und  $\approx 368$  nm). Die cis-Emission ist hingegen relativ breit und strukturlos. Das Maximum der trans-Emission ist zudem um  $\approx 55$  nm zum Emissionsmaximum der cis-Emission verschoben (nicht eingezeichnet).

Analog führte *Petek* 1988 Emissionsmessungen von stark gekühlten ( $-196^\circ\text{C}$ ) trans- und cis-Stilben durch<sup>[93]26</sup> (vgl. Abbildung 4.8).

Abbildung 4.8 zeigt gegenüber dem Emissionsspektrum von trans-Stilbene bei Raumtemperatur (vgl. Abbildung 4.7, Seite 46), eine deutliche Manifestation der bereits (versteckt) erkennbaren Sub-Banden. Das strukturlose Erscheinungsbild des cis-Isomers bleibt hingegen, wie schon bei den Absorptionsmessungen bei  $-196^\circ\text{C}$  (vgl. Abbildung 4.6, Seite 45) und bei Raumtemperatur (vgl. Abbildung 4.5, Seite 44), erhalten.

<sup>26</sup>Anmerkung: Die zugehörigen Messungen erfolgten hier in der Gas-Phase.

Emissionsspektren von cis- und trans-Stilben in der Gasphase bei  $-196^{\circ}\text{C}$

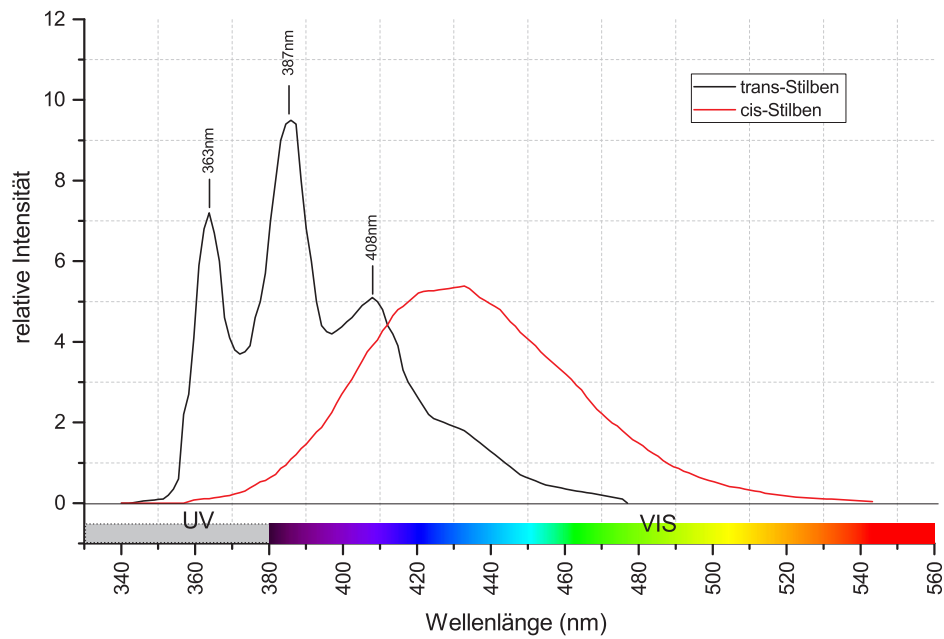


Abbildung 4.8: Emissionsspektrum von cis- und trans-Stilben bei  $-196^{\circ}\text{C}$  in der Gasphase. Deutlich sichtbar ist die strukturlose Emissionscharakteristik der cis-Stilbenen. Bei trans-Stilbene finden sich eine Reihe Maxima (in Anlehnung an *Petek*<sup>[93]</sup>).

*Die Emissionscharakteristik, wie auch schon die Absorptionscharakteristik, dienen der Interpretation und Untermauerung eigener getroffener Hypothesen.*

### Gegenüberstellung der Absorptions- und Emissionsspektren von Stilbenen

Zur besseren Veranschaulichung zeigt Abbildung 4.9 die Absorptions- und Emissionsspektren von stark gekühlten Stilbenen (basierend auf *Holhneicher*<sup>[53]</sup> und *Petek*<sup>[93]</sup>). Deutlich sichtbar ist ein spiegelsymmetrisches Verhalten zwischen Absorption und Emission. Dieses Verhalten ist insbesondere im Falle des trans-Isomers besonders deutlich, da hier (durch die geringe Temperatur) Sub-Banden besonders stark hervortreten<sup>27</sup>.

<sup>27</sup>Anmerkung: Um eine bessere Vergleichbarkeit der Spektren aus den unterschiedlichen Quellen herzustellen, wurden die Daten aus vorliegenden Originalgrafiken digital abgetragen und in neue Diagramme zusammengeführt.

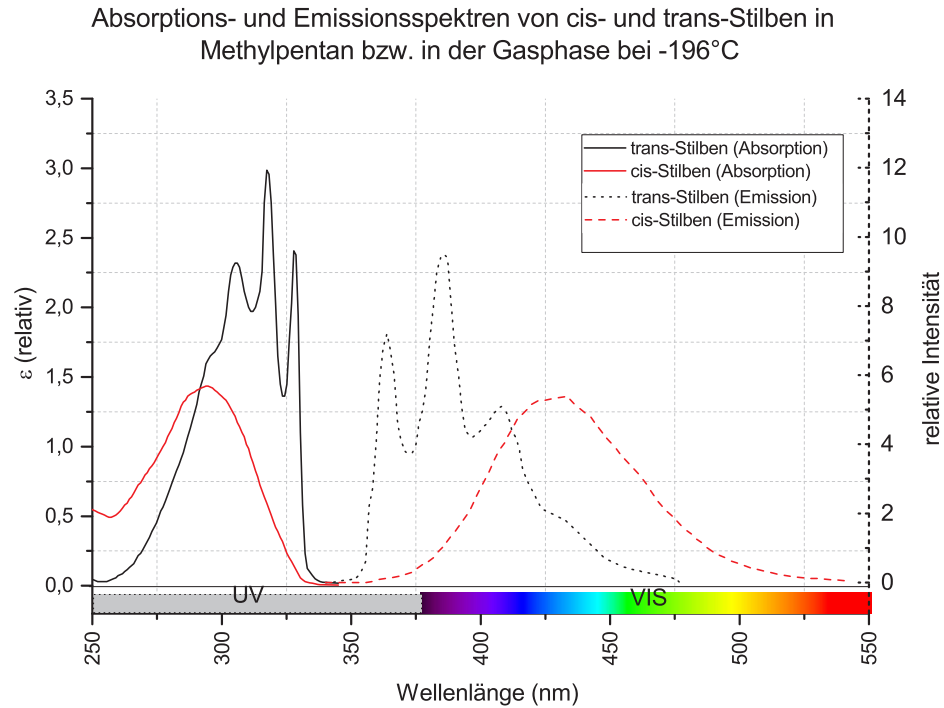


Abbildung 4.9: Vergleich des Emissions-<sup>[93]</sup> und Absorptionsspektrums<sup>[53]</sup> von cis- und trans-Stilben bei -196°C in Methylpentan. Sichtbar ist eine ausgeprägte Spiegelsymmetrie beider Isomere.

Dem gegenüber zeigt Abbildung 4.10 das Absorptions- und Emissionsspektrum von trans- und cis-Stilben bei Raumtemperatur nach *Beale* und *Satiel*<sup>[7][105]</sup>.

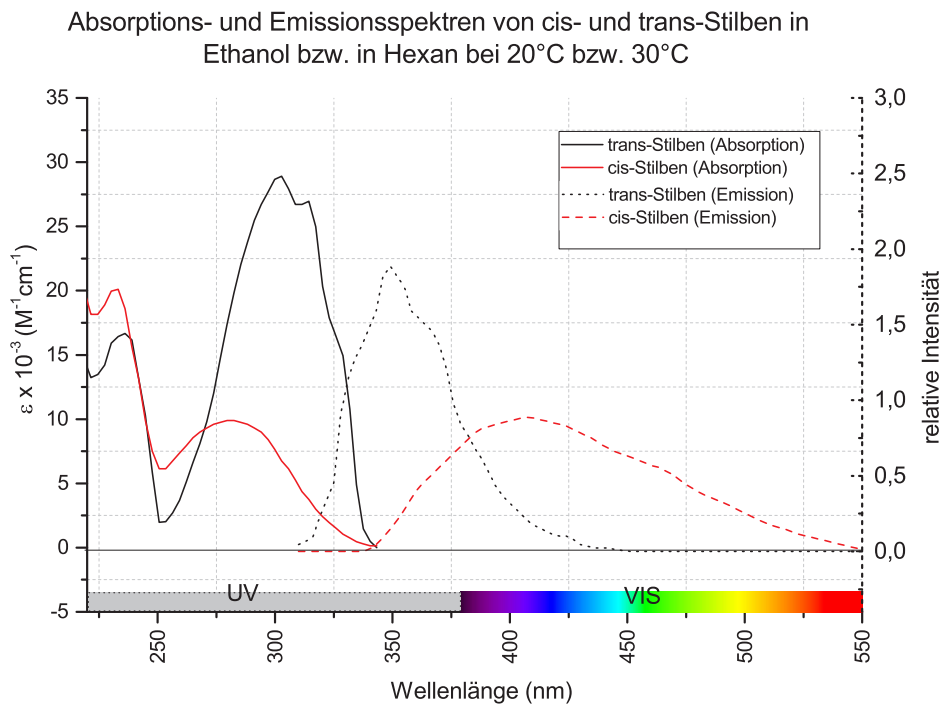


Abbildung 4.10: Gegenüberstellung der cis- und trans-Absorption<sup>[7]</sup> und -Emission<sup>[105]</sup> bei Raumtemperatur in Ethanol bzw. Hexan. Sichtbar ist eine deutliche Spiegelsymmetrie beider Isomere.

Auch hier zeigen sich deutliche Unterschiede in der cis- und trans-Absorption bzw. -Emission.



Auch zeigt Abbildung 4.10 die bereits gezeigte Spiegelsymmetrie zwischen Absorption und Emission. Das bei Fluorophoren oft zu beobachtende spiegelsymmetrische Verhalten liegt demnach auch bei Stilbenen vor. Wie im Kapitel 3.2.2 (Seite 31) gezeigt wurde, lässt sich dieses Verhalten mittels des Frank-Condon-Prinzips ableiten. Damit können im Falle von Stilben aus Absorptionsspektren Rückschlüsse auf die resultierende Emission und umgekehrt gezogen werden.

*Damit ist die Grundlage zur Interpretation von im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Effekten geschaffen. Darüber hinaus wird auf dieser Grundlage im Folgenden der Stand der Forschung im Bezug auf die Photoisomerisierung von Stilben dargestellt und diskutiert. Dieser Mechanismus liefert, in Kombination mit den zuvor gezeigten Absorptions- und Emissionseigenschaften, schließlich die Basis für eigene Hypothesen zur Interpretation von beobachteten Effekten im weiteren Verlauf dieser Arbeit.*

### Photoisomerisierung

Die Isomerisation von RHC=CHR Ethen-Derivaten<sup>28</sup> basiert auf dem in den Grundlagen dargestellten Mechanismus (vgl. Kapitel 3.2.2, Seite 31).

Cis- und trans-Isomere können durch UV-Bestrahlung mit geeigneter Wellenlänge (vgl. Kapitel 4.1.1, Seite 44) von der einen isomeren Form in die andere wechseln. *Malkin* ermittelte 1964 für die cis → trans-Photoisomerisation eine Quantenausbeute von  $k_{iso} = 0,35$  und analog für trans → cis  $k_{iso} = 0,5$ <sup>[80]</sup><sup>29</sup>.

Nach dem konventionellen Modell von *Saltiel*<sup>[103]</sup> kann die cis ⇌ trans Isomerisierung auf Basis eines zweistufig angeregten Modells ( $S_0$  und  $S_1$ ) und eines eindimensionalen Reaktionspfades, bezogen auf die C=C-Rotationskoordinate  $\theta$ , dargestellt werden<sup>[103]</sup><sup>[119]</sup>. Die sich daraus ergebende Darstellung ist in Abbildung 4.11 dargestellt.

Die gezeigten Kurven  $S_0$  und  $S_1$  zeigen demnach die jeweils ermittelte Potential-Energie-Fläche (engl: Potential Energy Surfaces; PES) bezogen auf die C=C-Rotationskoordinate und die relative Energie<sup>30</sup>.

Wird nun ein cis-Isomer, das bei einem Winkel von  $\theta = 180^\circ$  ein Potentialminimum für  $S_0$  aufweist angeregt, wechselt es in den angeregten Zustand  $S_1$  ( $180^\circ$ ). Dieser Übergang erfolgt augenblicklich (vgl. Kapitel 3.2.1, Seite 26). Nach *Lichtenstejn* wird durch die elektronische Anregung die  $\pi$ -Bindung der C=C-Doppelbindung temporär aufgelöst<sup>[75]</sup>. Als Ergebnis verbleibt eine  $\sigma$ -Bindung und ermöglicht dadurch eine Rotation der Phenyl-Gruppen um diese Einfachbindung. Nach *Saltiel*

<sup>28</sup>Ethen ist das einfachste Alken, ein ungesättigter Kohlenwasserstoff mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Es besitzt die Summenformel  $C_2H_4$ .

<sup>29</sup>Anmerkung: Ein weiterer Reaktionspfad ist die nicht reversible Phototransformation von cis-Isomeren zu Dihydrophenanthrene (DHP) mit einer 1964 durch *Mallory* ermittelten Quantenausbeute von 0,1<sup>[81]</sup>. Nach *Waldeck* tritt die Umwandlung zu DHP jedoch nur bei einigen wenigen Stilbenoiden auf und wird vor diesem Hintergrund im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht weiter betrachtet<sup>[124]</sup>.

<sup>30</sup>Anmerkung: Die tatsächlich notwendige Aktivierungsenergie für die Anregung und die Isomerisation ist stark von dem verwendeten Lösungsmittel und dem jeweiligen Stilbenoid abhängig und wird deswegen nicht mit angegeben.

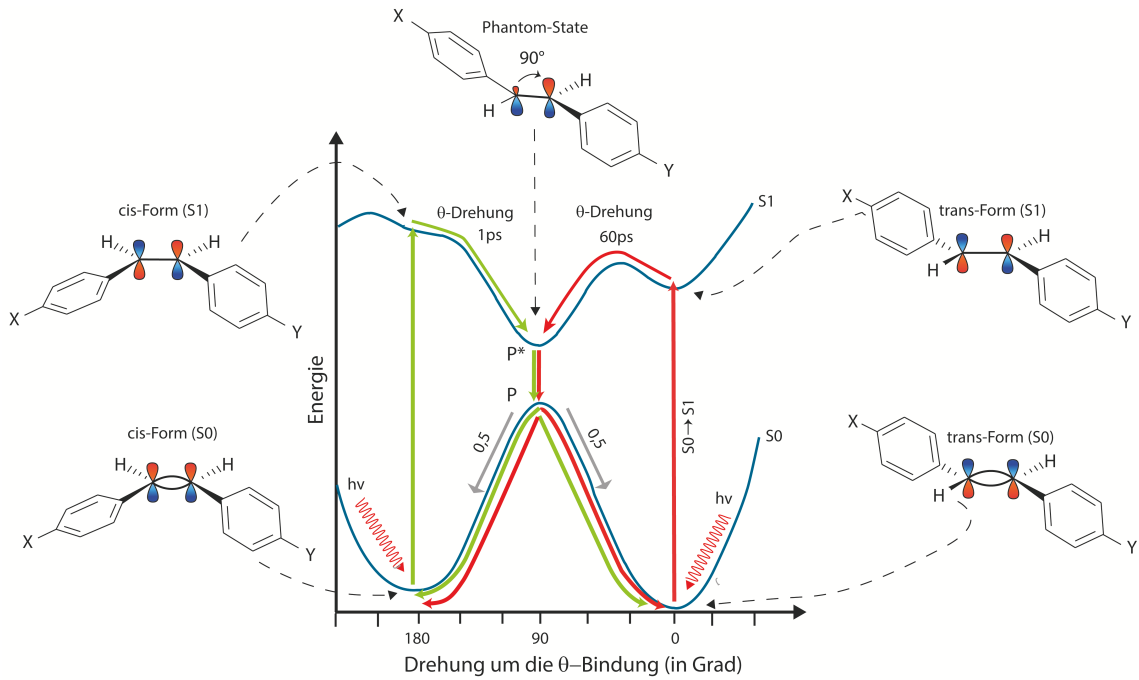


Abbildung 4.11: Visualisierung möglicher Reaktionspfade von Stilbenen und Stilbenoiden bei der photoneninduzierten Photoisomerisierung (in Anlehnung an *Saltiel*<sup>[103]</sup> und *Lichtenstejn*<sup>[75]</sup>).

und anderen wurde ein kontinuierlicher Abfall der potentiellen Energie von  $180^\circ$  in Richtung  $90^\circ$  ermittelt<sup>[103][104][105][45][124]</sup>. Nach *Hochstrasser* ergibt sich somit eine Isomerisierungszeit für  $S_1$  ( $180^\circ$ )  $\rightarrow$   $S_1$  ( $90^\circ$ ) von  $\approx 1$  ps in n-Hexan<sup>[52]</sup>. Von hier aus ( $P^*$ ) erfolgt eine strahlungslose Deaktivierung von  $S_1$  zu  $S_0$ , welche zu einer Rückführung des cis-Isomers zur Ursprungsgeometrie ( $180^\circ$ ) oder einem Wechsel zur trans-Geometrie ( $0^\circ$ ) führt. Die Wahrscheinlichkeit, mit welcher ein Stilben als cis- oder als trans-Isomer weiter existiert, liegt z.B. nach *Waldeck* bei  $0,5$ <sup>[124][52][5]</sup>.

Nach *Waldeck* verläuft die Isomerisierung von trans-Stilbenen analog zur Isomerisierung von cis-Stilbenen<sup>[124]</sup>. Bereits 1967 identifizierte *Saltiel* bei  $\approx 35^\circ$  ein lokales Maximum, also eine Barriere, in der PES<sup>[103]</sup>. Diese resultiert nach *Orlandi* aus einer Überlappung der PES eines energetisch höher gelegenen  $S_2$ -Zustands mit der PES des  $S_1$ -Zustands<sup>[87]</sup>. Durch diese Barriere benötigt die Isomerisierung von trans  $\rightarrow P^{*31} \approx 60$  ps<sup>[118][52]</sup> und ist damit 60 mal langsamer als die cis-Isomerisierung von cis  $\rightarrow P^*$  ( $90^\circ$ )<sup>[52]</sup>.

Diese unterschiedlichen Isomerisierungszeiten haben einen erheblichen Einfluss auf  $\Phi_F$ . Für das cis-Isomer wurde bei Raumtemperatur lediglich eine Fluoreszenzquantenausbeute von  $\Phi_F = 10^{-4}$  ermittelt<sup>[102]</sup>, während für das trans-Isomer eine Ausbeute von  $\Phi_F = 5,1^{-2}$  ermittelt wurde<sup>[111]</sup>. Wegen der nicht vorhandenen Barriere in der PES des cis-Isomers und der resultierenden kurzen Isomerisierungszeit von 1 ps bleibt der Deaktivierung durch Fluoreszenzlicht nur sehr wenig Zeit, wodurch sich die vergleichsweise niedrige Fluoreszenzquantenausbeute erklärt. Analog fällt  $\Phi_F$  für das trans-Isomer vergleichsweise hoch aus<sup>[102][111]</sup>.

<sup>31</sup>Anmerkung:  $P^*$ , auch »Phantom Zustand« genannt, wird in der Literatur mit dem Potentialminimum von  $S_1$  bei  $90^\circ$  assoziiert.

*Die Fluoreszenz steht somit in Konkurrenz zur Isomerisierung (vgl. auch Grundlagen 3.2.2, Seite 31).*

Für sehr niedrige Temperaturen (-196°C) konnte *Petek* zeigen, dass  $\Phi_F$  von cis-Isomeren auf  $\approx 0,3$  und die von trans-Isomeren auf nahezu 1 steigt<sup>[93]</sup>. Die niedrige Temperatur behindert demnach nicht nur die Isomerisierung, sondern auch sonstige, mit der Fluoreszenz konkurrierende Prozesse. Dadurch kann erheblich mehr Energie in Form von Fluoreszenzlicht abgegeben werden.

*Die diskutierten Untersuchungen liefern wichtige Hinweise zum Verständnis von den im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Effekten. Von besonderer Bedeutung ist dabei der Unterschied in der Isomerisierungsgeschwindigkeit von trans  $\rightarrow P^*$  und cis  $\rightarrow P^*$  (60ps zu 1ps). Hervorzuheben ist außerdem die Erkenntnis, dass die Isomerisation in unmittelbarer Konkurrenz zur Deaktivierung durch Emission eines Photons steht. Die Isomerisierungsgeschwindigkeiten von den im späteren Verlauf der Arbeit verwendeten Aufhellern sind unbekannt. Außerdem ist nicht bekannt, in welchem Verhältnis cis- und trans-Isomere vorliegen. Dennoch liefern die diskutierten Isomerisierungsgeschwindigkeiten wichtige Hinweise auf das relative Verhalten der verwendeten Aufheller im Vergleich zum Verhalten des Grundmoleküls Stilben.*

### **Einfluss der Temperatur und Viskosität**

Untersuchungen hinsichtlich  $\Phi_F$  und den Quantenausbeuten der cis  $\rightleftharpoons$  trans Isomerisierung ( $k_{iso}$ )<sup>[43][111]</sup> sowie Lebenszeitmessungen des angeregten Zustands ( $S_1$ ) von cis-Isomeren in Lösungsmitteln<sup>[118][2][85]</sup> weisen darauf hin, dass die Isomerisierung durch mechanische Reibung mit den Lösungsmittelmolekülen beeinflusst wird. In diesem Kontext untersuchte *Gegiou* Stilbene, aber auch Stilbenoide bezüglich einer Reihe Lösungsmittel (u.a. Glycerol und MCH/IH). *Gegiou* variierte die Viskosität der Lösungsmittel dabei über die Temperatur (Temperaturbereich: +25°C bis -183°C). Er konnte zeigen, dass  $k_{iso}$  mit steigender Viskosität stark abnimmt und  $\Phi_F$  zeitgleich deutlich zunimmt. Untersuchungen von *Todd* zu Lebenszeiten des angeregten Zustands  $S_1$  unterstützen die durch *Gegiou* gefundenen Zusammenhänge<sup>[118]</sup>.

Wie im Kapitel 3.2.1 (Seite 26) gezeigt, kann ein Molekül im elektronisch angeregtem Zustand  $S_1$  entweder durch Emission eines Photons oder strahlungslos relaxieren. Die Isomerisierungsreaktion gehört zu den strahlungslosen Vorgängen. Ist das Molekül in einem Lösungsmittel mit kleinem molekularem freiem Volumen gelöst, wird die intramolekulare Rotation der Isomerisierung behindert und die  $\Phi_F$  dementsprechend erhöht.

Vor diesem Hintergrund kommen *Förster* und *Hoffmann* zu dem Schluss, dass das molekulare freie Volumen mit der Viskosität des Lösungsmittels korreliert. Damit wird auch  $\Phi_F$  beeinflusst. Dieser Zusammenhang wird mit der Förster-Hoffmann-Gleichung beschrieben und wird auch als *Förster-Hoffmann-Gesetz* bezeichnet<sup>[42]</sup>:

$$\log \Phi_F = C + x \cdot \log \eta \quad (4.1)$$

Diese Gleichung beschreibt, dass eine erhöhte Viskosität  $\eta$  zu einer erhöhten Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$  führt.  $C$  ist eine temperaturabhängige und  $x$  eine molekülabhängige Konstante. Wird

$\Phi_F$  logarithmisch gegen  $\eta$  abgetragen ist ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Parametern die Erwartung.

*Sauerwein* konnte 1992 zeigen, dass die Lebenszeit des angeregten Zustands von DMIC (einem Stilbenoid) unmittelbar von der molaren Masse des jeweils verwendeten Lösungsmittels abhängt<sup>[107]</sup>. Führt eine molare Masse von 18,02 g/mol (Wasser) zu einer Lebenszeit des angeregten Zustands von 55 ps, resultiert eine Erhöhung auf 186,34 g/mol zu 450 ps. Gleichzeitig unterscheiden sich die Viskositäten von z.B. n-propyl und isopropyl mit 1,9 mPas/s bzw. 3,3 mPas/s zwar deutlich, jedoch wurden annähernd identische Lebenszeiten des angeregten Zustands ermittelt<sup>[107]</sup>. Demnach hängt die Lebenszeit des angeregten Zustands  $S_1$  weniger von der Viskosität ab, sondern vor allem von der molaren Masse des Lösungsmittels.

*Dies legt nahe, dass das zuvor eingeführte Förster-Hoffmann-Gesetz nur bedingt das Verhalten bei Variation der Viskosität durch unterschiedliche Lösungsmittel vorhersagen kann.*

#### 4.1.2 4,4'-Diaminostilbene

Wie bereits im Kapitel 3.1.3 (14) dargestellt, basieren die bei der Papierherstellung eingesetzten OBAs meistens auf dem Stilbenoid 4,4'-Diaminostilbene-2,2'-Di-Sulfonsäure (DAS) (vgl. Kapitel 3.1.3, Seite 14). Obwohl dieser Molekültyp in der papierherstellenden Industrie verbreitet eingesetzt wird, finden sich dennoch nur verhältnismäßig wenige Fachpublikationen bezüglich seiner chemischen Eigenschaften.

Allgemein hat DAS eine molare Masse von 370,394 g/mol und besitzt die molekulare Formel  $C_{14}H_{14}N_2O_6S_2$ <sup>[97]</sup>. Abbildung 4.12 zeigt die zugehörige chemische Struktur.

Nach *Smit* besitzt DAS in Wasser gelöst bei 336 nm ein Absorptions- ( $\lambda_A$ ) und bei 427 nm ein Emissionsmaximum ( $\lambda_E$ )<sup>[114]</sup>. Zudem weisen die Absorptions- und Emissionsmaxima von Stilbenen allgemein einen deutlichen Rot-Shift auf. Dies führt *Inoue* auf das Vorhandensein von Aminogruppen in der 4,4'-Position zurück<sup>[59]</sup>. Außerdem konnte *Inoue* zeigen, dass dies zu deutlich höheren Fluoreszenzquantenausbeuten führt, als es in der 2,2'- und 3,3'-Position der Fall ist. Dies wird auf eine Delokalisierung der antibindenden Elektronen zurückgeführt, wodurch wiederum die Deaktivierung des angeregten Zustands beeinflusst wird<sup>[59]</sup>.

DAS, in Wasser gelöst besitzt, eine geringe Fluoreszenzquantenausbeute von  $\Phi_F = 0,043$ <sup>[114]</sup>. Demgegenüber besitzt der kommerziell erhältliche DAS-Aufheller Tinopal DMS-X in Wasser mit  $\Phi_F = 0,63$  eine deutlich höhere Fluoreszenzquantenausbeute<sup>[69]</sup>. Die molare Masse von Tinopal DMS-X ist mit 924,928 g/mol, bedingt durch zusätzliche funktionale Gruppen, erheblich größer als die von unsubstituiertem DAS<sup>[69]</sup>. Die zugehörige molekulare Struktur ist in Abbildung 4.12 gezeigt.

Dieser Abbildung nach ist der kommerzielle DAS-Aufheller Tinopal DMS-X gegenüber reinem DAS um zusätzliche funktionale Gruppen substituiert. Diese sind aller Wahrscheinlichkeit nach demnach für die gesteigerte Fluoreszenzquantenausbeute verantwortlich sein.

Dass zusätzliche funktionale Gruppen  $\Phi_F$  stark beeinflussen, zeigen auch Untersuchungen durch *Papper*. Er synthetisierte 20 verschiedene DAS-Stilbenoide und erzielte, in Abhängigkeit von den

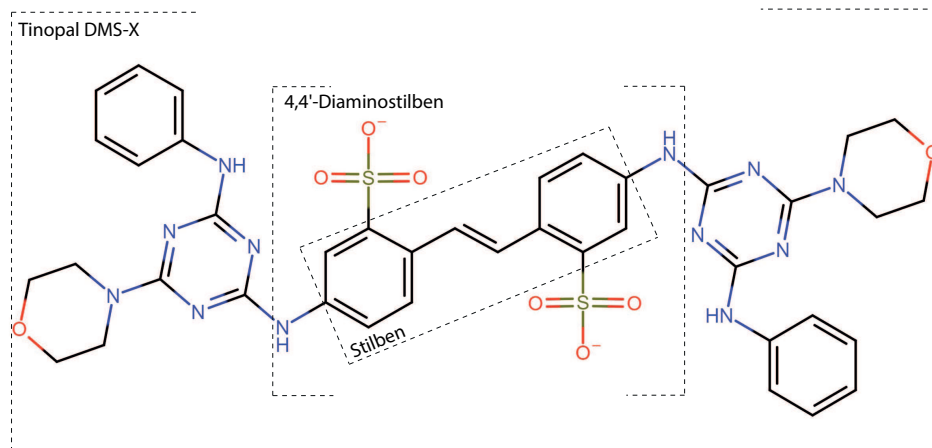


Abbildung 4.12: Struktur von Tinopal DMS-X (in Anlehnung an Kaschig<sup>[69]</sup>), 4,4'-Diaminostilben und Stilben im Vergleich.

jeweiligen Substituenten, Fluoreszenzquantenausbeuten von 0,008 - 0,584<sup>[90]</sup>.

Ein anderer typischer, kommerziell erhältlicher di-sulfonierter DAS-Aufheller in Wasser gelöst, führt nach Bohn zu  $\Phi_F = 0,28$ <sup>[32]</sup>. Zusätzlich analysierte tetra- und hexa-sulfonierte DAS-Aufheller führen demgegenüber zu  $\Phi_F = 0,33$  bzw.  $\Phi_F = 0,38$ <sup>[18]</sup>. Im Kapitel 4.1.1 (Seite 51) wurde bereits auf Forschungen zum Einfluss der Viskosität und den damit im Zusammenhang stehenden Ansatz nach Förster-Hoffmann hingewiesen. Diese Ergebnisse aufgreifend, konnte Bohn zeigen, dass Lösungsmittelgemische aus Wasser und (Poly)ethylenglycol ((P)EG) (molare Masse: 62,07 g/mol bis 1000 g/mol; (P)EG-Konzentrationen: 2,5% - 30%) mit steigender molarer Masse und Konzentration zu einer deutlichen Erhöhung von  $\Phi_F$  führen (bezogen auf den tetra-DAS-Aufheller). Insbesondere konnte gezeigt werden, dass die Zunahme von  $\Phi_F$  weniger aus der Erhöhung der Viskosität, sondern vielmehr von der jeweiligen Kettenlänge des (P)EGs abhängt. Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 0,599 wurden ermittelt<sup>[33]</sup>.

## 4.2 Aufheller in der Papier- und Druckindustrie

OBAs sind in mehreren Bereichen der Druck- und Papierindustrie Gegenstand von Forschungen. Dazu zählen u.a.:

- Einfluss von OBAs auf den Weißgrad von Produkten der Papierindustrie
- Einfluss von OBAs auf von im Rasterdruckverfahren gedruckten Farben
- Greening
- Einfluss von OBAs im Kontext des Colormanagement-Prozesses

*Diese Themenfelder werden im Folgenden einzeln diskutiert.*

<sup>32</sup>Anmerkung: Die durch Bohn untersuchten Aufheller werden auf Wunsch des Herstellers nicht namentlich benannt.

<sup>33</sup>Anmerkung: Die 2017 durch Bohn durchgeführten Untersuchungen sind Teil dieser Dissertation und werden im Kapitel 6 aufgegriffen und fortgesetzt.

### 4.2.1 Einfluss von Aufhellern auf den Weißgrad

Im Kapitel 3.1.3 (Seite 14) wurden OBAs vorgestellt, wie sie typischerweise in der Papierindustrie eingesetzt werden.

2014 untersuchte *Liu* den Einfluss von Lignin auf erzielbare Aufhellerwirkungen von OBAs. Er stellte dabei fest, dass der erzielbare Weißgrad von Papieren (und damit Aufhellerwirkung) bereits bei geringen Konzentrationen von Lignin (0,4%) beträchtlich geringer ausfällt. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass nicht nur die Ligninkonzentration, sondern auch dessen Struktur Auswirkungen hat. Was mit »Struktur« gemeint ist hat *Liu* dabei nicht näher beschrieben<sup>[76]</sup>.

*Lius Untersuchungen sind rein empirischer Natur und berücksichtigen nicht den Einfluss anderer Substanzen (wie z.B. Carrier) im genutzten Basispapier, die ebenfalls die Aufhellerwirkung beeinflussen können.*

*Dean* benennt eine Reihe Substanzen, welche die Wirkung von optischen Aufhellern verbessern sollen. Dazu zählen demnach u.a. Polyvinylalkohol (PVOH), Carboxymethylcellulose (CMC), Hydroxyethylcellulose (HEC) aber auch Stärke und verschiedene Polyglykole, wie z.B. Polyethylenglycol (PEG). Dabei wird letzterem nur eine eingeschränkt positive Wirkung auf erzielbare Aufhellerwirkungen zugesprochen. Außerdem soll sich Cellulose gut zur Verstärkung von Aufhellerwirkungen eignen. Da die meisten Papiere auf Cellulose basieren, „liegt in vielen Fällen eine natürliche Komponente zur Verstärkung der Aufhellerwirkung vor“<sup>[35]</sup>. Diese Stoffe werden als Carrier oder seltener auch als Booster bezeichnet<sup>[35][11][13]</sup>.

*Deans Untersuchungen zur Wirkung von Carriersubstanzen auf die Aufhellerwirkung sind rein empirischer Natur. Er liefert keine Erklärung, weshalb diese Stoffe zu einer erhöhten Aufhellerwirkung führen.*

Auch *Blechschildt* stellt heraus, dass Carrier die Wirkung von OBAs positiv beeinflussen können. Dies soll durch eine Vermeidung der Umwandlung der trans- in die cis-Form ermöglicht werden, wobei die cis-Form als optisch unwirksam beschrieben wird. Als Erklärung wird in diesem Zusammenhang angeführt, dass die  $SO_3H$ -Gruppen von 4,4'-Diaminostilbenen „durch Wechselwirkung mit anderen Komponenten...[(Annahme: Carrier)] zu einer Stabilisierung führen“. Im weiteren Verlauf wird darüber hinaus die These aufgestellt, dass OBAs ohne Carrier wirkungslos seien<sup>[11]</sup>.

*Weder im Bezug auf die Vermeidung eines Wechsels von trans  $\rightarrow$  cis, noch für die Art und Weise der Wirkung der  $SO_3H$ -Gruppen werden tiefergehende Erklärungen geliefert. Auch wird nicht erläutert, weshalb OBAs ohne Carrier wirkungslos sein sollen.*

Auch *Sieber* führt an, dass die „optisch aktive trans-Form“ in die „optisch inaktive cis-Form“ wechselt, wenn OBAs nicht ausreichend an ein Substrat angelagert sind. Eine gute Anlagerung soll z.B. durch Cellulose ermöglicht werden.

*Wie schon Blechschmidt liefert Sieber keine tiefergehenden Erklärungen für das zugrunde liegende Prinzip<sup>[113]</sup>.*

*Volkel* beschreibt, dass „der Einsatz von OBAs [...] nur dann zum optimalen Erfolg führt, wenn diese in einer optimalen Struktur, Konformation und Verteilung vorliegen“. Im weiteren Verlauf wird ausgeführt, dass „bei Stilbenen nur die trans-Form optisch aktiv ist und diese nur dann maximal fluoresziert, wenn sie monomolekular verteilt und in einer Ebene festgehalten wird“<sup>[123]</sup>.

*Wie eine monomolekulare Verteilung erzielt bzw. OBAs in einer Ebene festgehalten werden können, wird nicht erläutert. Auch wird nicht darauf eingegangen, weshalb nur diese Anordnung zu einer optimalen Fluoreszenz führen soll. Ebenfalls wird nicht erläutert, weshalb lediglich die trans-Isomere Form optisch aktiv sein soll.*

*Paltakari* beschreibt die Wirkung durch Carrier am Beispiel von PVOH. Er postuliert dabei, dass PVOH eine Art Komplex mit der trans-Form von OBAs eingeht<sup>[89]</sup>.

*Was mit Komplex gemeint ist und wie dieser zustande kommt, wird nicht näher erläutert.*

*Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass sämtliche Autoren zu dem Schluss kommen, dass Carriersubstanzen die Wirkung von OBAs verstärken. Auch herrscht weitgehend Konsens darüber, dass ein Wechsel von der trans-Form in die cis-Form vermieden wird. Zur Wirkungsweise dieses Mechanismus gibt es jedoch deutlich abweichende Postulate.*

## 4.2.2 Einfluss von Aufhellern auf den Rasterdruck

Unabhängig von Forschungen zum Einfluss von OBAs auf die Weiße von Papieren gibt es eine Reihe Untersuchungen, die sich mit der Interaktion von OBAs mit im Rasterdruckverfahren gedruckten Farben auseinandersetzen. Dabei kann zwischen Forschungen zum allgemeinen Einfluss und Modellen zur Vorhersage des Einflusses von OBAs auf die Farbwahrnehmung unterschieden werden.

*Chaikovskiy* zeigte im Jahr 2012, dass die Aufhellereffekte farbortabhängig sind. Demnach weisen Cyan und Magenta bei einer Flächendeckung von 100% mit  $\Delta E_{00}^* = 2,5$  bzw.  $2,1$ <sup>34</sup> erhebliche Farbunterschiede, bedingt durch OBAs im Papier, auf; Schwarz und Gelb jedoch nur sehr eingeschränkt. Des Weiteren wurde ermittelt, dass mit abnehmender Flächendeckung der Einfluss durch OBAs zunimmt. Entsprechend wurde für das unbedruckte Papierweiß der jeweils größte Farbunterschied festgestellt ( $\Delta E_{00}^* = 6,5$ )<sup>[24]</sup>. *Yu* gelangte 2014 zu ähnlichen Ergebnissen<sup>[130]</sup>.

*Sowohl Chaikovskiy als auch Yu liefern keine Ansätze zur Kompensation ermittelter Einflüsse.*

Unabhängig von *Chaikovskiy* und *Yu* veröffentlichte die *Fogra* im Jahr 2013 einen Forschungsbericht

---

<sup>34</sup>Anmerkung: zwischen M1 (D50) und M0 (Glühlampe)

mit dem Ziel einer Methodenentwicklung zur Überwindung fluoreszenzbedingter Abweichungen zwischen Prüf- und Auflagedrucken<sup>[72]</sup>. Auch in dieser Forschungsarbeit wurde ein Einfluss von OBAs auf unterschiedliche Farborte in ähnlichem Umfang identifiziert. Im Gegensatz zu *Chaikovskiy* und *Yu* hat die *Fogra* einen Ansatz zur Kompensation von aufhellerinduzierten Unterschieden vorgeschlagen. *Dieser wird im Kapitel 4.2.4 (Seite 57) separat diskutiert.*

Bereits im Jahr 2011 untersuchten *Dattner* und *Bohn* die Interaktion von OBAs in Papieren und von im Rasterdruckverfahren darüber gedruckten Farben. Die in diesem Kontext durchgeführten UV-Vis Messungen stellten dabei einen Zusammenhang zwischen der relativen spektralen Verteilung einer beliebigen Beleuchtung und der individuellen Absorption einer darüber gedruckten Farbe her. Das Absorptionsverhalten von Farben wurde dabei nicht ausschließlich im sichtbaren Bereich des Spektrums berücksichtigt, sondern auch im UV-Bereich, also im Anregungsbereich von Aufhellern<sup>[32]</sup>. Neben dem farbortabhängigen Einfluss durch OBAs wurde in diesem Kontext ein Modell zur Vorhersage des Einflusses von OBAs auf im Rasterdruckverfahren gedruckten Farben präsentiert. Dieses Modell wurde in den Jahren 2012 und 2013 weiterentwickelt und erlaubte schließlich eine physikalisch fundierte Vorhersage für beliebige Beleuchtungssituationen<sup>[31][16]</sup>.

*Auch wenn die Vorhersagequalität hoch ist, hilft dieser Ansatz lediglich bei der Vorhersage des Einflusses durch OBAs. Eine Kompensation des Einflusses durch OBAs kann, bedingt durch die fluoreszierende Natur von OBAs, nicht erzielt werden<sup>[17]</sup>.*

### 4.2.3 Greening

*Sieber* beschreibt einen Effekt, welchen er als Greening oder auch Greying limit im Kontext von OBAs bezeichnet. Greening ist demnach eine ungewollte grünliche Emission von OBAs, wenn diese bei der Papierherstellung in zu hohen Konzentrationen vorliegen. *Sieber* führt Greening auf Absorption durch OBAs bei hohen Konzentrationen im sichtbaren Bereich zurück. Das Ausmaß von Greening soll außerdem vom jeweiligen OBA-Typen und den jeweiligen Parametern abhängen, welche bei der Papierherstellung vorliegen (z.B. pH-Wert)<sup>[113]</sup>.

*Bohn* konnte im Jahr 2016 beim Verdrucken von OBAs ebenso Greening auf farbmtrischer und spektraler Ebene beobachten. Zwar konnte eine Konzentrationsabhängigkeit, jedoch keine relevante Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums festgestellt werden, welche das beobachtete Greening erklären könnte. Zwar konnte auch in dieser Veröffentlichung das Auftreten von Greening nicht abschließend geklärt werden, jedoch wurde empirisch gezeigt, dass Carrier Greening effektiv vermeiden können<sup>[17]</sup>.

*Die Arbeiten von Sieber und Bohn sind die einzigen bekannten Veröffentlichungen, welche Greening erwähnen. Da auch im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit OBAs in hohen Konzentrationen verdruckt werden, wird im Kapitel 6.4.1 (Seite 99) zunächst eine Systematik eingeführt, um das Auftreten von Greening quantifizieren zu können.*



#### 4.2.4 Einfluss von Aufhellern auf den Colormanagement-Prozess

Verschiedene Studien und Bücher zum Themenkomplex Colormanagement zeigen, dass dieser komplexe Prozess durch den Einfluss von OBAs (vgl. Kapitel 3.1.3, Seite 14) erheblich komplexer wird (vgl. dazu u.a. *Millward*<sup>[83]</sup> und *Sharma*<sup>[112]</sup>). *Warter* führt dies vor allem auf die Vielzahl an Parametern zurück, die eine aufhellerinduzierte Emission beeinflussen<sup>[126]</sup> (vgl. dazu auch Kapitel 3.1.3, Seite 14). Vor diesem Hintergrund kommt *Sharam* zu dem Schluss, dass „es sehr schwer ist, eine universelle Empfehlung zum Umgang mit optischen Aufhellern [im Proof-Prozess] zu geben“<sup>[112]</sup>.

Der Umgang mit OBAs lässt sich auf Basis unterschiedlicher Revisionen der ISO 3664 in zwei Zeitintervalle einteilen<sup>[17][15]</sup>:

##### ISO 3664:2000

Bis 2009 waren im Rahmen von ISO 3664:2000 UV-Anteile von 0 - 228% sowohl in Abmusterungs- als auch Messbeleuchtungen zulässig (vgl. Kapitel 3.1.1, Seite 7)<sup>[61]</sup>. Dieser breite Toleranzbereich führte dazu, dass OBAs sowohl nicht ( $D50_{0\%}^{UV}$ ), als auch sehr stark ( $D50_{228\%}^{UV}$ ) angeregt werden durften. In der Praxis hat sich jedoch ein geringer UV-Anteil von 0% -  $\approx 35\%$  sowohl für Abmusterungskabinen als auch in Messbeleuchtungen durchgesetzt<sup>[14]</sup>. Damit wurden OBAs nicht bis mäßig angeregt und hatten damit nur einen moderaten Einfluss auf resultierende Weißpunkte<sup>[15]</sup>. Abbildung 4.13 zeigt zwei entsprechende Remissionskurven auf Basis von ISO 3664:2000:

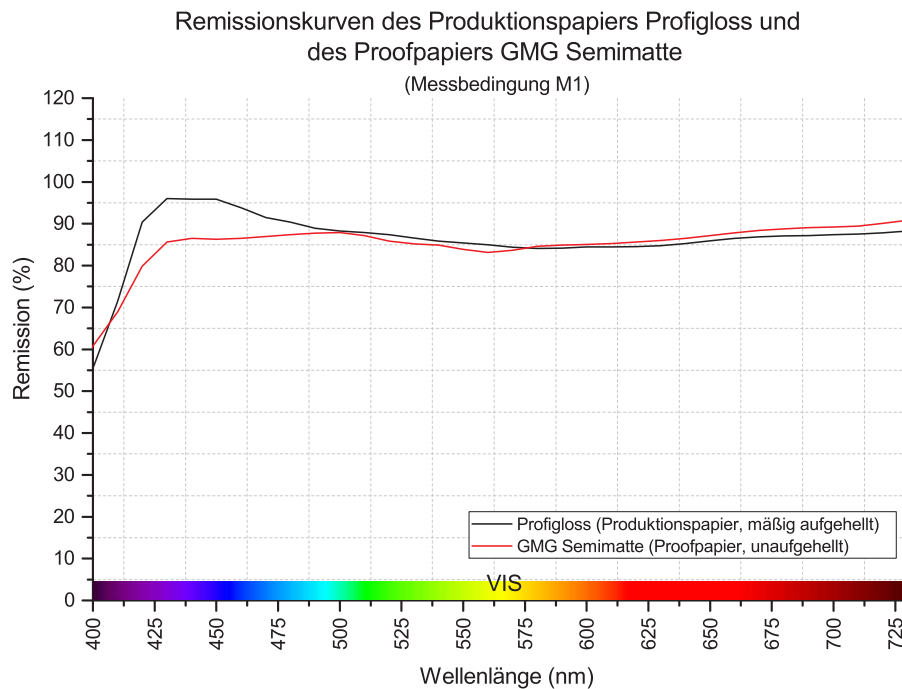


Abbildung 4.13: Remissionskurven des un aufgehellten Proofpapiers GMG Semimatt und des mäßig aufgehellten Produktionspapiers Profigloss bei  $D50_{30\%}^{UV}$  (Typischer UV-Anteil zu Zeiten von ISO 3664:2000). Deutlich sichtbar ist die mäßig ausgeprägte Emission des Produktionspapiers. Das Proofpapier zeigt bedingt durch das Fehlen von optischen Aufhellern keinerlei Emission (in Anlehnung an *Bohn*<sup>[14]</sup>).

In Abbildung 4.13 sind die Remissionskurven des für das Jahr 2000 typisch aufgehellten Papiers Profigloss und des un aufgehellten Proofpapiers GMG Semimatt dargestellt. Wie zu erwarten, führt

Tabelle 4.1: Aufhellerkategorien nach ISO 12647-7:2016<sup>[66]</sup>.

Papierindustrie $\Delta B$ ( $UV/UV_{ex}$ )	Druckindustrie		Aufhellung
	$\Delta b^*$ ( $M2 - M1$ )	$\Delta b^*$ ( $M2 - M0$ )	
0 bis $\leq 1$	0 bis $\leq 0,5$	0 bis $\leq 0,3$	keine
$> 1$ bis $\leq 4$	$> 0,5$ bis $\leq 1,8$	$> 0,3$ bis $\leq 1,2$	schwach
$> 4$ bis $\leq 8$	$> 1,8$ bis $\leq 3,6$	$> 1,2$ bis $\leq 2,4$	gering
$> 8$ bis $\leq 14$	$> 3,6$ bis $\leq 6,3$	$> 2,4$ bis $\leq 4,2$	mäßig
$> 14$ bis $\leq 25$	$> 6,3$ bis $\leq 11,1$	$> 4,2$ bis $\leq 7,5$	stark

ein UV-Anteil  $D50_{30\%}^{UV}$  zu keinerlei Emission im Falle des unaufgehellten Proofpapiers. Das Papier Profigloss zeigt hingegen eine deutlich sichtbare, wenn auch schwach ausgeprägte Emission bei  $\approx 425\text{nm}$ .

Ein UV-Anteil  $D50_{30\%}^{UV}$  führt im hier gezeigten Fall zu einem  $\Delta E_{00}^*$  von 3,96 zwischen dem Produktions- und dem Proofpapier. Jedoch führte die zunehmend hohe OBA-Konzentration in Papieren zu stetig steigenden OBA-induzierten Farbdifferenzen<sup>[15]</sup>. Ein heute typisch aufgehelltes Produktionspapier (Heaven42; Eingeführt im Jahr 2007)<sup>[1]</sup> führt für den Fall  $D50_{30\%}^{UV}$  bereits zu einem  $\Delta E_{00}^*$  von 6,53<sup>[14]</sup>. Gleichzeitig hat die Industrie relativ schnell realisiert, dass gedruckte Produkte von Endkunden nicht immer unter Normbedingungen abgemustert werden, sondern häufig unter Tageslicht oder einer anderweitig nicht normierten Beleuchtungssituation<sup>[101]</sup>. Speziell die Tageslichtsituation besitzt einen oft deutlich höheren (und vor allem variablen) UV-Anteil<sup>[14][15]</sup>.

*Zusammengefasst stellt Bohn heraus, dass ein zu Zeiten von ISO 3664:2000 gültiger ICC-Proof-Prozess nur bedingt zuverlässig unter Normlicht funktionieren konnte. Gleichzeitig konnte eine Abmusterung unter Normlicht keine realen Lichtsituationen abbilden.*

### ISO 3664:2009

Als Lösung wurde mit ISO 3664:2009 und ISO 13655:2009 sowie ISO 12647 nicht nur der UV-Bereich zahlenmäßig deutlich enger gefasst (53% - 148% UV-Anteil) und entsprechend neue Messbedingungen eingeführt (vgl. Kapitel 3.1.1, Seite 7), sondern auch neue Papierklassen hinsichtlich der Fluoreszenzintensität von Proof- und Auflagenpapieren definiert (vgl. Tabelle 4.1)<sup>[66]</sup>.

Parallel wurden durch die *Fogra* neue Farbprofile entwickelt (Fogra51 und Fogra52)<sup>[72]</sup>. Waren bis ISO 3664:2000 Proofpapiere unaufgehellt, sollen diese nun einen ähnlich hohen Aufhelleranteil aufweisen, wie es das zu simulierende Produktionspapier besitzt.

Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 4.14 die Remissionskurven des stark aufgehellten Papiers Heaven42 und des ebenfalls stark aufgehellten Proofpapiers GMG OBA Matt 150. Zusätzlich ist das mäßig aufgehellte Papier Speed glow 90 dargestellt. Abbildung 4.14 zeigt, dass ein hoher UV-Anteil ( $D50_{100\%}^{UV}$ ) bei einem heute typisch stark aufgehellten Papier zu einer sehr ausgeprägten Emission führt (115% Remission bei 435 nm). Ähnlich hoch fällt die Emission des stark aufgehellten Proofpapiers aus. Entsprechend ergibt sich ein  $\Delta E_{00}^*$  von 1,46, dass somit als verhältnismäßig klein einzustufen ist. Allerdings stimmt die Emission des mäßig aufgehellten Produktionspapiers Speed glow 90 nur bedingt mit der Emission des stark aufgehellten Proofpapiers überein. Hier liegt ein  $\Delta E_{00}^*$  von 4,96 vor. Entsprechend wäre hier nach *Bohn* also ein mäßig aufgehelltes Proofpapier

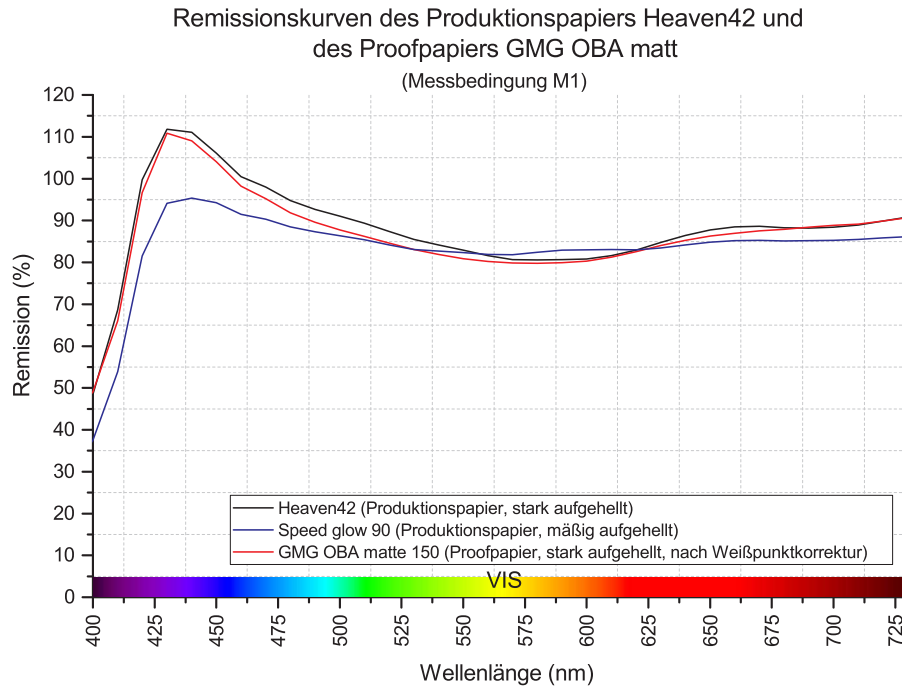


Abbildung 4.14: Remissionskurven des stark aufgehellten Proofpapiers GMG OBA Matt 150, des mäßig aufgehellten Produktionspapiers Speed glow 90 und des stark aufgehellten Produktionspapiers Heaven42 bei  $D50_{100\%}^{UV}$  (M1, ISO 3660:2009). Deutlich sichtbar ist die gute Korrelation der Aufhelleremission des Proof- und des Heaven42-Papiers. Die Aufhelleremission vom Proofpapier und vom Papier Speed glow 90 zeigen keine gute Übereinstimmung (in Anlehnung an *Bohn*<sup>[14]</sup>).

passender und ist auch so durch ISO 12647 vorgesehen<sup>[14]</sup>.

Vor diesem Hintergrund wurde festgestellt, dass der durch ISO 12647, bzw. der *Fogra*, vorgeschlagene Ansatz allgemein sinnvoll ist und zu einer relativ guten Übereinstimmung zwischen Proof- und Auflagenpapier führen kann<sup>[14]</sup>. Allerdings gibt es eine Reihe Einschränkungen: So konnte *Orths* zeigen, dass die Übereinstimmung von Proof- und Produktionspapier erst dann sinnvoll gegeben ist, wenn mindestens drei unterschiedlich stark aufgehellte Proofpapiere zur Verfügung stehen, um die Vielzahl an unterschiedlich stark aufgehellten Produktionspapieren im Markt adäquat simulieren zu können<sup>[88]</sup>. Selbst in diesem Fall wird die Aufhelleremission in den wenigsten Fällen ideal simuliert. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die verbleibenden Aufhellerunterschiede je nach Szenario zu erheblichen  $\Delta E_{00}^*$ -Werten führen können. Wird beispielsweise für  $D50_{53\%}^{UV}$  in der Messbeleuchtung ein  $\Delta E_{00}^*$  von 2 ermittelt, das Proof- und Produktionspapier jedoch mit  $D50_{148\%}^{UV}$  abgemustert, steigt das  $\Delta E_{00}^*$  auf 4,5<sup>[88]</sup>.

Die Schlussfolgerung aus dieser Untersuchung ist, dass eine ideale Lichtartunabhängigkeit erst dann gegeben ist, wenn die Aufhelleremission zweier Papiere bei einer gegebenen, UV-haltigen Beleuchtung genau übereinstimmen. Entsprechend müsste eine Vielzahl an unterschiedlich stark aufgehellten Proofpapieren jeweils vorrätig gehalten werden.

Dieser Umstand führt in der Praxis zu einer Reihe Herausforderungen:

1. Eine Vielzahl an Proofpapieren muss ständig vorrätig gehalten werden.
2. Für jeden Produktionsdruck muss das jeweils passende Proofpapier mit dem jeweils passenden

Aufhelleranteil ausgewählt werden.

3. Für jede Produktionspapier-Proofpapier-Kombination muss jeweils das zugehörige Profil gewählt bzw. erstellt werden.

Punkt 1 führt nach *Bohn* zu hohen Kosten durch Anschaffung und Lagerung<sup>[14]</sup>. Punkt 2 und 3 sind jedoch ungleich kritischer: Für jeden zu simulierenden Job muss das jeweils passende Proofpapier mit dem jeweils passenden Profil gewählt werden. Das heißt, dass i.d.R. die Proofpapier-Rolle durch einen Mitarbeiter händisch getauscht und das passende Profil manuell gewählt oder erstellt werden muss. Dies kostet nicht nur Zeit, sondern birgt auch ein erhebliches Fehlerrisiko. Wird das falsche Papier und/oder Profil gewählt, sind schlechte Simulationsergebnisse vorprogrammiert<sup>[14]</sup>.

Selbst wenn lediglich zwei Proofpapiere (und damit einhergehende Einbußen bei der Simulationsqualität) vorrätig gehalten werden, ist ein automatisierter Ablauf nicht mehr realisierbar, sofern nicht zwei oder mehr Proofdrucker zur Verfügung stehen<sup>[101]</sup>.

Idealerweise muss die Aufhelleremission eines Proof- und eines gegebenen Produktionspapiers ideal übereinstimmen. Dabei sollte aus praktischer Sicht idealerweise lediglich ein einziges Proofpapier zum Einsatz kommen<sup>[14]</sup>.

*Im Jahr 2016 stellte der Verfasser dieser Arbeit erstmals einen Ansatz vor, welcher beide Kriterien durch das flächendeckungsvariable Verdrucken von optischen Aufhellern im Inkjetverfahren vereint<sup>[17]</sup>. Dieses wird im Kapitel 6.4.3 (Seite 120ff) detailliert vorgestellt, entwickelt und diskutiert.*

# Kapitel 5

## Methodischer Teil

*In diesem Kapitel werden genutzte Messmethoden und Messabläufe vorgestellt. Relevante Geräteparameter sowie gewählte Einstellungen sind in Anhang B (168) zusammengefasst. Zunächst werden im folgenden Abschnitt die verwendeten Stoffe und Substrate charakterisiert.*

### 5.1 Verwendete Stoffe und Substrate

#### 5.1.1 Optische Aufheller und Fluorophore

Im Rahmen dieser Arbeit werden drei kommerziell erhältliche optische Aufheller analysiert. Die Grundsubstanz ist dabei in jedem Fall 4,4'-Diaminostilben (vgl. Kapitel 4.1.2, Seite 52). Entsprechend der Anzahl an Sulfogruppen werden diese als Di-, Tetra- und Hexa-Typ bezeichnet. Aufgrund der jeweiligen molaren Masse im Vergleich zum Grundtyp (vgl. Tabelle 5.1) müssen alle betrachteten OBAs zu einem erheblichen Grad um funktionale Gruppen erweitert sein. Diese sind jedoch nicht bekannt und wurden durch den Hersteller auch nicht offen gelegt. Tabelle 5.1 benennt die allgemeinen Eigenschaften der drei OBAs:<sup>35</sup>

Tabelle 5.1: Eigenschaften verwendeter Fluorophore

<i>Bezeichnung</i>	<i>Massenbereich</i> [g · mol <sup>-1</sup> ]	<i>Erscheinungsbild</i>	<i>Aggregatzustand</i>
Di-Typ	≈1000-1100	bräunlich	flüssig
Tetra-Typ	≈1100-1300	bräunlich	flüssig
Hexa-Typ	≈1400-1600	bräunlich	flüssig
Anthracen	178,23	gelblich	fest (Pulver)
4,4'-Diamino-2,2'-Di-Typ	370,4	gelblich	fest (Pulver)

Darüber hinaus sind in Tabelle 5.1 die relevanten Eigenschaften eines im chemischen Teil dieser Arbeit verwendeten Stilbenoids mit der Bezeichnung 4,4'-Diamino-2,2'-Di-Typ aufgeführt. Dieser Stoff entspricht der Grundform der verwendeten kommerziellen Aufheller und der im Kapitel 4.1.2

<sup>35</sup>Anmerkung: Da im Rahmen dieser Arbeit auch Untersuchungen zur Struktur der genutzten OBAs angestellt werden, wird auf eine Benennung des Handelsnamens auf Wunsch des Herstellers verzichtet. Aus demselben Grund ist nicht die tatsächliche molare Masse angegeben, sondern ein Massenbereich. Damit lassen sich immer noch notwendige Aussagen treffen, ohne die Herkunft der Aufheller Di-, Tetra- und Hexa-Typ zu benennen.

benannten 4,4'-Diamino-2,2'-Stilbene-Di-Sulfonsäure (vgl. Kapitel 4.1.2, Seite 52). Das im Grundzustand vorliegende cis-trans-Verhältnis ist nicht bekannt.

Des Weiteren sind die Eigenschaften des Fluorophores Anthracen angegeben. Dieser wird im weiteren Verlauf der Arbeit als Fluoreszenzstandard zur Ermittlung von  $\Phi_F$  eingesetzt.

### 5.1.2 Carrier

Eine Vielzahl an Stoffen können als Carrier dienen (vgl. Kapitel 4.2.1, Seite 54). Im Rahmen dieser Arbeit sind eine Reihe Grundeigenschaften dieser Substanzen in Bezug auf das eingesetzte Druckverfahren (Inkjetdruck) von großer Bedeutung. Entsprechend sollte der Carrier

1. wasserlöslich sein,
2. kompatibel mit den eingesetzten OBAs sein,
3. die Viskosität nur soweit erhöhen, dass die jeweilige Tintenmischung noch verdruckbar ist (vgl. Kapitel 3.1.5, Seite 18) und
4. im sichtbaren Bereich des Spektrums farblos sein.

Darüber hinaus darf der zu verwendende Carrier aus analytischer Sicht keine relevante Absorption im Emissions- und Absorptionsbereich der untersuchten OBAs aufweisen.

Wie bereits im Kapitel 4.2.1 (Seite 54) beschrieben wurde, sind eine Vielzahl an Stoffen bekannt, welche als Carrier oder auch als Booster wirken und dementsprechend in der Papierherstellung eingesetzt werden. Einer dieser Stoffe ist Polyethylenglycol (PEG), wengleich in der Literatur als nicht sehr effektiv im Zusammenspiel mit OBAs beschrieben. PEG, aber auch das nicht polymerisierte Grundmolekül Ethylenglycol (EG), weist gegenüber gängigen Carriern, wie z.B. Polyvinylalkohol (PVA), drei bedeutende Vorzüge auf:

- PEG lässt sich, anders als PVA, auch in sehr hohen Konzentrationen in Wasser lösen ( $\geq 90\%$ ).
- PEG, gleich welcher Kettenlänge (bzw. molaren Masse), verändert die Viskosität einer PEG-Wassermischung *vergleichsweise* geringfügig. Während 10% PVA 6-98 zu einer hohen Viskosität von 140 mPas führt, ergibt sich für PEG 1000 lediglich eine Viskosität von 2,1 mPas. Da im Rahmen dieser Arbeit niedrigviskos arbeitende Inkjet-Systeme zur Applikation von Aufheller-Wasser-Carrier-Mischungen eingesetzt werden sollen, ist PEG demnach beim Verdrucken im Inkjetverfahren von Vorteil (vgl. dazu auch Kapitel 3.1.5, Seite 18).
- PEG weist, im Gegensatz zu PVA und den meisten anderen Carrier-Substanzen, keinerlei Absorption im relevanten Wellenlängenbereich von 310 nm - 780 nm auf (vgl. Abbildung 5.1)<sup>36</sup>. Damit kommt es nicht zu ungewollten Effekten wie z.B. konkurrierenden Absorptionen zwischen PEG und Aufhellern. Eine Erhebung von Fluoreszenzquantenausbeuten von OBA-PEG-Mischungen wird dadurch deutlich vereinfacht (vgl. Kapitel 6.3.1, Seite 85).

---

<sup>36</sup>Anmerkung: Das in Abbildung 5.1 gezeigte Absorptionsspektrum von PEG 2000 steht stellvertretend für sämtliche genutzten PEG-Kettenlängen. Die Information, dass PVA in Wasser gelöst im relevanten UV-Bereich signifikant absorbiert ist aus *Haas* entnommen<sup>[48]</sup>.

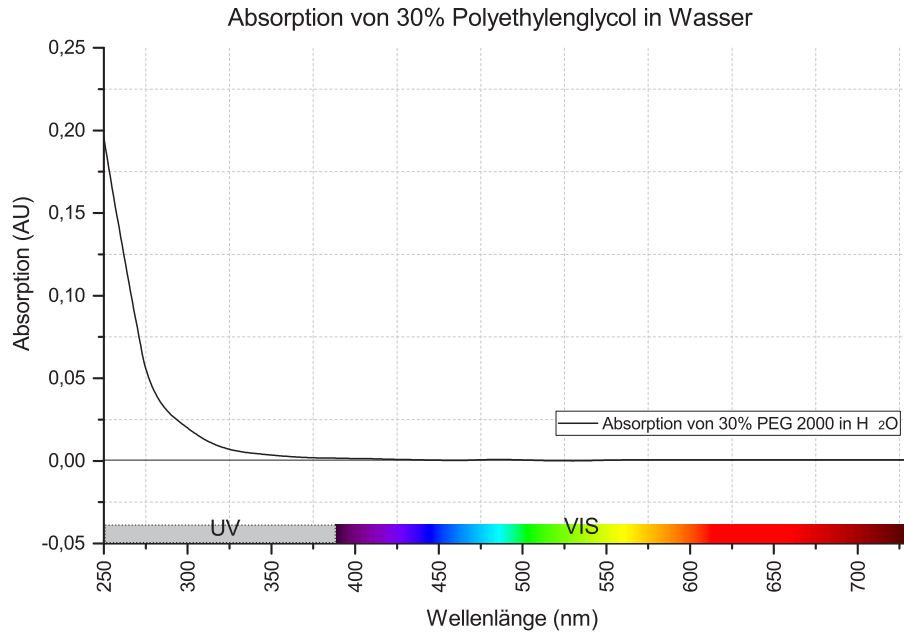


Abbildung 5.1: Absorption von 30% (Massenanteil) PEG 2000 in  $H_2O$ . Weder im sichtbaren Bereich (380 nm - 730 nm), noch im relevanten UV-Bereich des Spektrums (310 nm - 379 nm) liegt eine signifikante Absorption vor.

Vor diesem Hintergrund wurde (P)EG gewählt, da (speziell) dieser Carrier sämtliche geforderten Eigenschaften erfüllt. Das gewünschte Verhalten gilt dabei für alle verwendeten molaren Massen und Konzentrationen. Tabelle 5.2 listet eingesetzte (P)EGs und deren Eigenschaften auf. Abbildung 5.2 zeigt darüber hinaus die chemischen Strukturformeln von EG, PEG 200 und PEG 400. Deutlich sichtbar ist die Zunahme der Kettenlänge mit der molaren Masse.

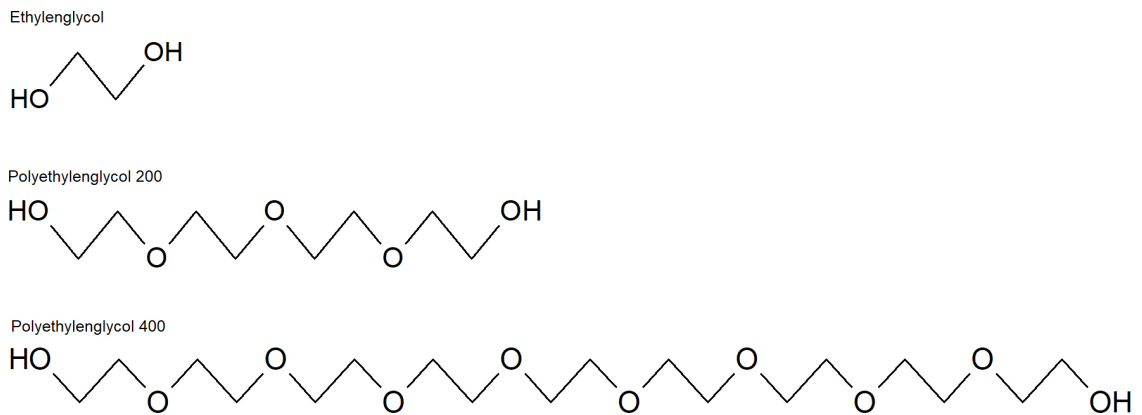


Abbildung 5.2: Darstellung der chemischen Struktur von EG, PEG 200 und PEG 400.

Darüber hinaus führt PEG als Carrier, anders als in der Literatur dargestellt, mit zu den stärksten beobachteten Emissionen, wie *Stiene* belegen konnte<sup>[116]</sup>.

Tabelle 5.2 gibt einen Überblick über verwendete P(EG)s und relevante Eigenschaften.

Tabelle 5.2: Übersicht über verwendete (Poly-)Ethylenglycole und relevante Eigenschaften

Bezeichnung	Kurzbezeichnung	mittlere molare Masse [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	Aggregatzustand	Erscheinungsbild
Ethylenglycol	EG	62,07	flüssig	farblos, transparent
Polyethylenglycol 200	PEG 200	200	flüssig	farblos, transparent
Polyethylenglycol 400	PEG 400	400	flüssig	farblos, transparent
Polyethylenglycol 1000	PEG 1000	1000	fest, wachsartig	farblos
Polyethylenglycol 2000	PEG 2000	2000	fest, Schuppen	farblos

### 5.1.3 Substrate

Wie bereits in Kapitel 3.1.4 (Seite 16) aufgezeigt, ist das molekulare Umfeld Papier in seiner chemischen Zusammensetzung in den meisten Fällen (weitgehend) unbekannt. Gleichzeitig hat u.a. *Liu* gezeigt, dass die jeweilige Papierbeschaffenheit einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Wirkung von OBAs hat (vgl. dazu Kapitel 4.2.1, Seite 54). Vor diesem Hintergrund ist es notwendig, auf Basis von im Kapitel 6.2.2 (Seite 81) und Kapitel 6.3 (Seite 83) erstellter Aufhellermischungen bezüglich einer Serie unterschiedlicher Substrate, die Wirkung von OBAs zu analysieren.

Aufgrund der Ergebnisse zweier im Kontext dieser Arbeit vorgelegten Thesen von *Stiene*<sup>[116]</sup> und *Roos*<sup>[100]</sup> sind die in Tabelle 5.3 gezeigten Papiere für genauere Untersuchungen ausgewählt worden. Die Proofpapiere GMG Semimatt und Epson SPP 205 sind gestrichen und unaufgehellt. Sie unterscheiden sich optisch und haptisch kaum, jedoch konnten deutliche Unterschiede im Zusammenwirken mit OBAs ermittelt werden<sup>[100]</sup>. Das Proofpapier EFI 9120XF ist ungestrichen und bereits schwach aufgehellt. Damit unterscheidet sich dieses Papier sowohl optisch als auch haptisch von den zuvor benannten Papieren. Das Papier BioTop ist ungestrichen und unaufgehellt. Dieses Papier ist besonders aus analytischer Sicht wertvoll, da dieses auch im UV-Bereich lediglich eine geringe Absorption aufweist<sup>[116]</sup>.

Abbildung 5.3 zeigt die zugehörigen Remissionskurven.



Tabelle 5.3: Übersicht über Papiere, die für das Bedrucken mit OBAs gewählt wurden.

Bezeichnung	Art	Grammatur [ $\frac{g}{m^2}$ ]	Glanz	Strich	Aufhellung
GMG Semimatt	Proof	250	semimatte	gestrichen	keine
Epson SPP 205	Proof	205	semimatte	gestrichen	keine
EFI 9120XF	Proof	120	matt	ungestrichen	schwach
BioTop 3	Produktion	150	matt	ungestrichen	keine

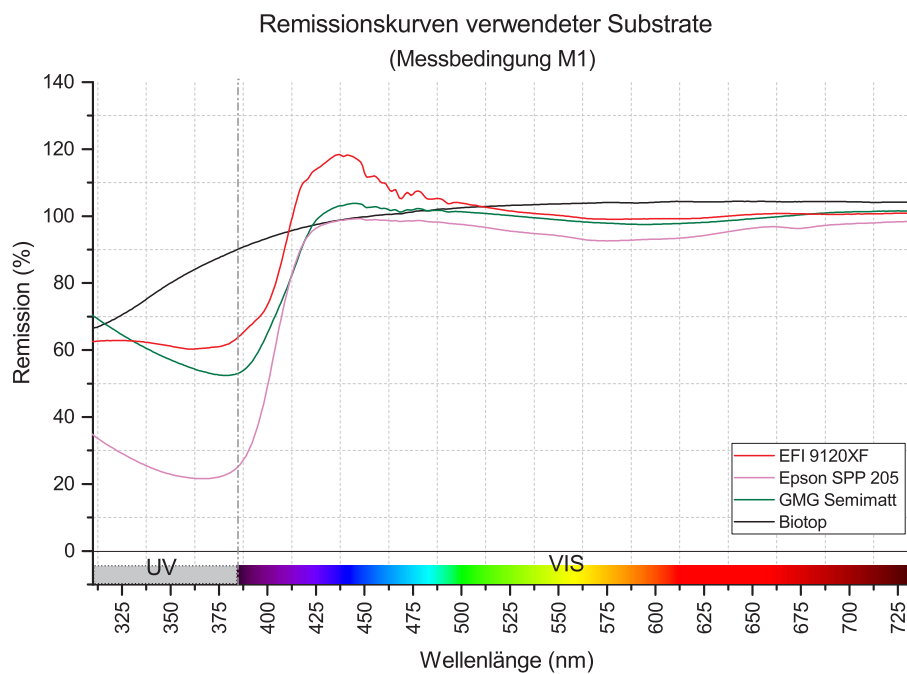


Abbildung 5.3: Remissionskurven von vier Proof- und Produktionspapieren bei einem UV-Anteil von 148%.

Daneben werden 40 typische, unterschiedlich stark aufgehellte Produktionspapiere für die Abschätzung von Einflüssen bedingt durch Toleranzen in ISO 3664:2009 herangezogen (vgl. Kapitel 6.1, Seite 72).

## 5.2 Ermittlung von Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren

### 5.2.1 Ermittlung von Absorptionsspektren in Flüssigkeiten

Absorptionsmessungen von in Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen gelösten OBAs bieten den Vorteil, dass die erhobenen Daten unabhängig vom molekularen Umfeld Papier betrachtet

werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Absorptionsspektren von OBAs und eines Fluoreszenzstandards ermittelt. Diese werden zum Einen zur Ermittlung von Floreszenzquantenausbeuten ( $\Phi_F$ ) benötigt (vgl. Kapitel 5.3, Seite 67 und Kapitel 6.3.1, Seite 85) und dienen zum Anderen zur Untermauerung von aufgestellten Hypothesen.

Für diese Messungen wurde ein *Varian Cary 50 UV-Vis Spektralphotometer* von Agilent Technologies in Kombination mit einer 10 mm Quarzglasküvette eingesetzt. Sämtliche Proben wurden auf 21°C ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) temperiert. Zur Referenzierung wurde das jeweils verwendete Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch gemessen.

Damit es nicht zu ungewollten Interaktionen von Aufhellermolekülen untereinander kommt, wurden sämtliche Proben mittels einer seriellen Verdünnungsreihe<sup>37</sup> soweit verdünnt, dass Absorptionen im Bereich von  $\leq 0,1$  resultierten.

### 5.2.2 Ermittlung von Anregungs- und Emissionsspektren in Flüssigkeiten

Für sämtliche (Flüssig-) Proben, die Absorptionsmessungen unterzogen wurden, erfolgte in einem zweiten Schritt eine fluoreszenzspektroskopische Analyse. Dadurch konnten analog zu jeder Absorptionsmessung Anregungs- und Emissionsspektren ermittelt werden. Als Messsystem wurde ein *Cary Eclipse Fluoreszenzspektrometer* von der Firma Agilent Technologies mit einer 10 mm Quarzglasküvette eingesetzt.

Hervorzuheben ist die für Emissionsspektren gewählte Anregungswellenlänge von 340 nm. Die Gründe für die Auswahl genau dieser Wellenlänge werden in Kapitel 6.3.1 (Seite 85) erläutert.

### 5.2.3 Ermittlung von Emissionsspektren im Aufsichtverfahren

Eigens für die hier vorliegende Arbeit wurde im Rahmen einer Master-Projektarbeit von *Javadinejad* und einer Bachelor-Thesis von *Mende* ein Monochromator zur Ermittlung von Emissionsspektren konstruiert<sup>[68]</sup> und motorisiert<sup>[82]</sup>. Mit diesem System, in Kombination mit einem UV-Vis-Spektralphotometer (vgl. Kapitel 5.4, Seite 68), können Emissionsspektren bezüglich einer frei einstellbaren Anregungswellenlänge von aufgehellten bzw. mit OBAs bedruckten Papieren ermittelt werden ( $45^\circ/0^\circ$ -Messgeometrie).

Abbildung 5.4 zeigt den Monochromator mit eingekoppelter Lichtquelle (300W Xenon Dauerlichtlampe).

---

<sup>37</sup>Anmerkung: Unter einer seriellen Verdünnungsreihe wird in der Chemie ein Vorgehen zur Verdünnung von Mischungen verstanden.

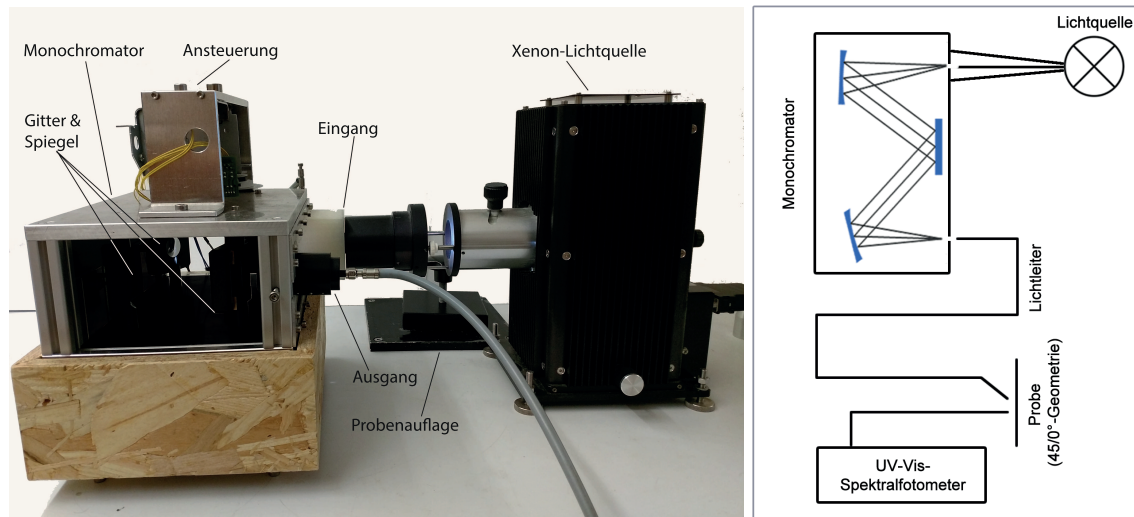


Abbildung 5.4: Monochromator mit eingekoppelter Xenon-Lichtquelle. Zur besseren Visualisierung sind die Seitenverkleidungen des Monochromators entfernt (links). Rechts ist die Einkopplung des Monochromators in das UV-Vis-Spektralsystem schematisch dargestellt.

Bei der hier vorliegenden Arbeit wurde, analog zu Absorptions- und Emissionsmessungen von Flüssigkeiten, 340 nm als Anregungswellenlänge gewählt. Da, wie im Kapitel 3.2.2 (Seite 31) erläutert, die Emission unabhängig von der Anregungswellenlänge ist (innerhalb des Anregungsbereiches des Fluorophors), ist die relativ breite Anregung von 10 nm unkritisch.

Sämtliche im Auflichtverfahren ermittelte Emissionsspektren werden bezüglich der Wellenlänge der maximalen Emission normalisiert. Entsprechend kann kein Rückschluss auf die Emissionsintensität gezogen werden. Die relativ ungenaue Wellenlängenreproduzierbarkeit von  $\pm 2$  nm ist deshalb vernachlässigbar.

### 5.3 Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute

Eine allgemeine Definition der Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$  findet sich in Kapitel 3.2.3 (Seite 37). Praktisch wird  $\Phi_F$  im Rahmen dieser Arbeit unter Verwendung von Gleichung (5.1) ermittelt:

$$\Phi_F^x = \Phi_F^{ST} \left( \frac{Grad_x}{Grad_{ST}} \right) \left( \frac{n_x}{n_{ST}} \right)^2 \quad (5.1)$$

Wobei:

- $\Phi_F^X$  : Fluoreszenzquantenausbeute einer unbekanntem Substanz in Lösung
- $\Phi_F^{ST}$  : Bekannte Fluoreszenzquantenausbeute eines Fluoreszenzstandards
- $Grad_x$  : Geradensteigung einer unbekanntem Substanz für eine Serie Absorptionen ( $\leq 0,1$ )
- $Grad_{ST}$  : Geradensteigung eines Fluoreszenzstandards für eine Serie Absorptionen ( $\leq 0,1$ )
- $n_x$  : Brechungsindex des Lösungsmittels von  $x$
- $n_{ST}$  : Brechungsindex des Lösungsmittels von  $St$

Die praktische Ermittlung von  $\Phi_F$  auf Basis dieser Gleichung ist ein allgemein akzeptiertes Vorgehen und u.a. durch *Grabolle* beschrieben<sup>[44]</sup>.  $\Phi_F$  einer unbekanntem Substanz  $x$  in Lösung kann

demnach relativ zu  $\Phi_F$  eines sogenannten Fluoreszenzstandards  $St$  gebildet werden. Dabei müssen die folgenden Anforderungen erfüllt sein:

1.  $\Phi_F$  des verwendeten Fluoreszenzstandards  $St$  muss bekannt und hinsichtlich der Bedingungen, unter denen er charakterisiert wurde, gut dokumentiert sein.
2. Da  $\Phi_F$  von der Temperatur abhängt, muss diese bei der unbekannt Probe  $x$  und des Fluoreszenzstandards  $St$  für vergleichbare Ergebnisse übereinstimmen.
3. Das Absorptions- bzw. Anregungsspektrum von  $St$  und  $x$  muss für eine gewünschte Anregungswellenlänge hinreichend übereinstimmen.
4. Das Emissionsspektrum von  $St$  und  $x$  muss hinreichend übereinstimmen.

Schließlich wird  $\Phi_F^x$  über eine Serie von Verdünnungen für Absorptionen von 0,1 bis 0,01 (im Rahmen dieser Arbeit bezüglich 340 nm) die jeweils ermittelte Absorption gegen die zugehörige, integrierte Emission aufgetragen. Für jeden zu analysierenden Stoff wird auf dieser Basis die resultierende Geradensteigung berechnet. Die Erwartung ist, dass die resultierenden Geraden jeweils durch den Nullpunkt verlaufen, da keine Absorption zu keinerlei Emission führen kann. Dieses Vorgehen stellt sicher, dass kleinere Fehler beim Erstellen der Verdünnungsreihen weitgehend kompensiert und gleichzeitig systematische Fehler (z.B. Verunreinigung des Lösungsmittels) ausgeschlossen werden können. Das gewählte Verfahren ist höchst zeitintensiv, daher wurden für den Di-, Tetra- und Hexa-Typ in reinem Wasser jeweils nur fünf Verdünnungsreihen erzeugt und vermessen. Für OBA-Wasser-PEG-Mischungen lediglich drei. Die zugehörige Fehlerdiskussion ist in Anhang A.1 (Seite 162) gegeben.

## 5.4 Bestimmung der Aufhellerwirkung im Auflichtverfahren

Fluoreszenzquantenausbeuten von aufgehellten Papierproben lassen sich nicht ohne erheblichen Aufwand ermitteln und sind für unterschiedliche Papiere nur bedingt miteinander vergleichbar. Anders als bei der Ermittlung von Fluoreszenzquantenausbeuten von in Lösungsmitteln gelösten Fluorophoren stehen hier keine Proben mit bekannter Fluoreszenzquantenausbeute zur Verfügung. Selbst wenn eine beliebig aufgehellte Probe als Referenz definiert werden würde, würde ein Wechsel des Papiers bzw. eine Variation der Tintenmischung unweigerlich zu nicht vergleichbaren Ergebnissen führen. Gründe hierfür sind u.a. Unterschiede in der Topologie oder auch das Tinteneindringverhalten verschiedener Substrate.

Vor diesem Hintergrund wurden lediglich *farbmetrische Aufhellerwirkungen* und für analytische Zwecke *normierte Emissionsspektren* (vgl. Kapitel 5.2.3, Seite 66) ermittelt.

Die farbmetrische Aufhellerwirkung lässt sich aus zwei Spektralmessungen, einmal mit und einmal ohne UVCut-Filter ableiten. Dazu wird von beiden Messungen der  $L^*a^*b^*$ -Wert ( $D50, 2^\circ$ ) ermittelt und jeweils  $\Delta_b^*$ , bzw.  $\Delta_{b00}^*$  berechnet (vgl. Formel (5.2))<sup>[17]</sup>.

$$\Delta_{b74}^* = \sqrt{(b_{M2}^*)^2 + (b_{Mx}^*)^2} \quad (5.2)$$

Wobei  $b_{M2}^*$  einer Messung mit UVCut-Filter (Ausschluss der Aufhellerwirkung) entspricht und  $b_{Mx}^*$  das Ergebnis einer Messung mit einem beliebigen (Ziel-) UV-Anteil ist. Analog werden auch  $\Delta b_{00}^*$ -Werte im Rahmen dieser Arbeit ermittelt.

Der  $\Delta_b^*$ -Wert spiegelt somit Aufhellerwirkungen farbmtrisch wieder. Der  $L^*$ -Wert von OBA-haltigen Papieren ändert sich demgegenüber i.d.R. lediglich geringfügig ( $\approx 0,2 - 0,4 \Delta_L^*$ ). Zwar ändert sich auch der  $a^*$ -Wert deutlich, jedoch immer proportional zum  $b^*$ -Wert. Deshalb werden zur Beschreibung der Aufhellerwirkung in der vorliegenden Arbeit lediglich  $\Delta b_{00}^*$ - bzw.  $\Delta b_{74}^*$ -Werte angegeben.

## 5.5 Bestimmung der Viskosität und Oberflächenspannung

Entwickelte aufhellerhaltige Tinten müssen allgemein verdruckbar sein (vgl. Kapitel 6.2.2, Seite 81). Neben der erzielbaren Emission von als nutzbar identifizierten Tinten (Kapitel 6.4.5, Seite 137) wird zusätzlich aus verfahrenstechnischer Sicht geprüft, ob diese auch zuverlässig verdruckbar sind (vgl. Kapitel 6.4.5, Seite 137).

Dazu ist es notwendig, neben der Viskosität auch die Oberflächenspannung einer Reihe von Tintemischungen zu analysieren.

(Dynamische) **Viskositäten** wurden dabei mittels eines *Physica MCR 101* Rheometers der Firma *Anton Paar* ermittelt. Die Geräteeigenschaften und die gewählten Messparameter sind im Anhang B.4 (Seite 169) aufgeführt.

**Oberflächenspannungen** wurden mittels des Blasentensiometers *Sita pro line t15* der Firma *Sita* ermittelt. Geräteeigenschaften und gewählte Parameter sind im Anhang B.5 (Seite 170) aufgeführt.

## 5.6 Farbmtrische Datenerhebungen

Für sämtliche farbmtrischen Datenerhebungen wird eine  $45^\circ/0^\circ$ -Messgeometrie genutzt. Als Messhinterlegung wird ein ISO 13655:2009-konformes weißes Backing genutzt.

Allgemein werden zwei Spektralphotometer eingesetzt: Für **analytische Zwecke** wird ein UV-Vis-Laborspektralphotometer *MultiSpecPro* von der Firma *Tec5* in Kombination mit einer 300W-Xenon Dauerlichtlampe genutzt. Dieses Messsystem besitzt mit 1 nm eine hohe spektrale Auflösung und erlaubt darüber hinaus auch Messungen im für OBAs wichtigen UV-Bereich. Des Weiteren steht eine Reihe optischer Filter der Firma *Schott* zur Verfügung, mit welchen der UV-Anteil der Xenon-Beleuchtung gezielt verändert werden kann. Damit eignet sich dieses System gut zur Analyse von optisch aufgehellten Papierproben. Wie bereits in Kapitel 5.2.3 (Seite 66) erläutert, wird dieses UV-Vis-Messsystem auch in Kombination mit einem Monochromator betrieben. Abbildung 5.5 zeigt die relative spektrale Verteilung der Xenon-Lichtquelle. Geräteeigenschaften und gewählte Parameter sind im Anhang B.6 (Seite 170) aufgeführt.

Für **farbmtrische Datenerhebungen** (Kapitel 6.4.3, Seite 120) und das Kapitel *Validierung* (Kapitel 7, Seite 149) wird ein *Konica-Minolta FD-9 Einzugsspektralphotometer (KM FD-9)* ge-

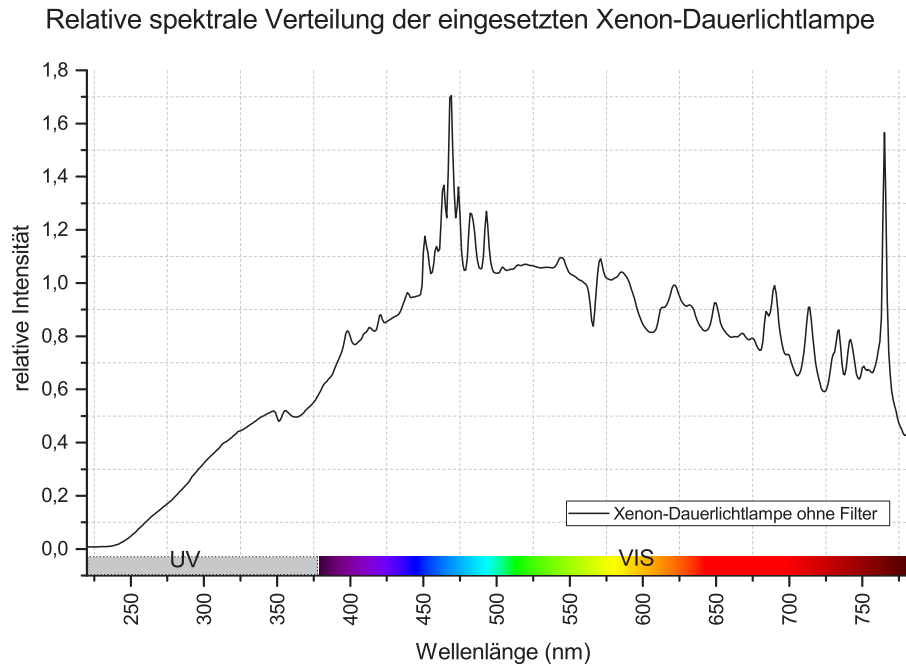


Abbildung 5.5: Relative spektrale Verteilung der eingesetzten Xenon-Dauerlichtlampe Wellenlängenbereich 225 nm - 780 nm.

nutzt. Zusätzlich zu der Möglichkeit eine Vielzahl an Messfeldern in kurzer Zeit zu messen, ermöglicht dieses System, neben den Messbedingungen M0, M1 und M2, auch die Hinterlegung beliebiger relativer Spektralwertkurven (und somit Beleuchtungen). Dies wird möglich durch eine im System implementierte Donaldson-Matrix. *Konica Minolta* nennt diesen Ansatz *Virtual Fluorescent Standard*. Geräteeigenschaften und gewählte Parameter sind im Anhang B.7 (Seite 170) aufgeführt.

## 5.7 Verwendetes Inkjetsystem

Zum Verdrucken von OBA-haltigen Inkjettinten wird ein *Canon PIXMA iX6850* eingesetzt. Dieses Bürodrucksystem bietet nicht nur ein ausreichend großes Druckformat (A3+), sondern zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass leere Farbkartuschen der Firma *Octopus Concept* genutzt werden können (vgl. Abbildung 5.6).



Abbildung 5.6: Verwendeter Drucker (Canon IX6850) zum Verdrucken von Labortinten<sup>[23]</sup>.

Konkret wurde der Gelbkanal für das Verdrucken der selbst erstellten Tintennmischungen genutzt. Dieser Farbkanal kann als einziger (anders als z.B. der Magentakanal) so angesteuert werden, dass 100% nominelle Yellow-Flächendeckung einer reinen Gelbausgabe einspricht, ohne dass Farbe aus

anderen Kanälen mit ausgestoßen wird.

Die anderen Farbkanäle wurden durch Kartuschen mit reinem Wasser befüllt, um ein Eintrocknen der nicht genutzten Kanäle zu vermeiden.

Testcharts wurden dementsprechend immer mit Yellow in unterschiedlichen Flächendeckungen angelegt. 100% Yellow bedeutet demnach 100% OBA-Flächendeckung und z.B. 15% Yellow 15% OBA-Flächendeckung (jeweils nominell).

In der Druckeransteuerung wurde als Druckqualität "hoch" gewählt, was laut *Canon* einer Druckauflösung von 9.600 x 2.400 dpi entspricht.

*Weitere Informationen zu diesem Drucksystem liefert der Hersteller auf seiner Webseite<sup>[23]</sup>.*

# Kapitel 6

## Das flächendeckungsvariable Verdrucken von optischen Aufhellern

### 6.1 Ausgangssituation

Im Kapitel *Einfluss von Aufhellern auf den Colormanagement-Prozess* (Kapitel 4.2.4, Seite 57) wurde bereits der auf ISO 3664:2009 basierende Ansatz der *Fogra* bzw. des *PSO* zur Berücksichtigung gesteigerter Aufhelleranteile in Produktionspapieren kritisch hinterfragt.

Vor diesem Hintergrund wird in diesem Kapitel zunächst eine Abschätzung des Einflusses des zulässigen UV-Toleranzbereiches von ISO 3664:2009 und daraus resultierende Defizite für die praktische Nutzbarkeit betrachtet. Der Fokus richtet sich dabei speziell auf den hochqualitativen Proofbereich.

Dieser Betrachtung wird eine repräsentative Auswahl an grafischen Papieren<sup>38</sup> zugrunde gelegt. Dabei ist es nebensächlich, dass lediglich grafische Papiere der Papierkategorie 1 bzw. 5 (und damit konform zu ISO 12647) herangezogen werden. Vielmehr wird der *potentielle* Einfluss unterschiedlicher UV-Anteile der jeweiligen Mess- bzw. Abmusterungsbeleuchtung auf die Aufhellerwirkung betrachtet.

Abbildung 6.1 zeigt die resultierenden  $\Delta b_{00}^*$ -Werte von 40 Papieren für die Konditionen  $D50_{53\%}^{UV}$ ,  $D50_{100\%}^{UV}$  und  $D50_{148\%}^{UV}$ .

Aus dieser Abbildung lassen sich zwei wesentliche Erkenntnisse ableiten:

1. In der Praxis finden sich sowohl unaufgehellte als auch sehr stark aufgehellte Produktionspapiere. Mit im Mittel  $\Delta b_{00}^* = 6,09$  (bezogen auf  $D50_{100\%}^{UV}$ ) ist das Aufhellungsniveau insgesamt hoch.
2. Für vom Ideal ( $D50_{100\%}^{UV}$ ) abweichende UV-Anteile der Mess- bzw. Abmusterungsbeleuchtung (welche jedoch immer noch innerhalb der Toleranzen von ISO 3664:2009 liegen) kommt es mit zunehmender Aufhellung zu wachsenden Differenzen des  $\Delta b_{00}^*$ -Wertes zwischen  $D50_{53\%}^{UV}$  und  $D50_{148\%}^{UV}$  (in der Folge mit  $\Delta\Delta b_{00}^*$  bezeichnet). Im Mittel findet sich ein  $\Delta\Delta b_{00}^*$  von 3,36.

Zur besseren Veranschaulichung von Punkt 1) zeigt Abbildung 6.2 resultierende Weißpunktverschiebungen im  $a^*b^*$ -Diagramm<sup>39</sup> für ausgewählte Papiere. Dabei sind aus Gründen der Übersichtlichkeit repräsentativ nur die Papiere APCO II/II (unaufgehellte), Chromolux (schwach aufgehellte), Heaven 42 (stark aufgehellte) und Maxi preprint (stark aufgehellte) namentlich benannt.

<sup>38</sup>Anmerkung: Die betrachteten grafischen Papiere umfassen Digital- und Offsetpapiere.

<sup>39</sup>Der  $L^*$ -Wert wird nicht dargestellt, da dieser sich bei Messungen mit und ohne UVCut Filter nur geringfügig ändert und praktisch keinen Einfluss auf die Bewertung der Papiere hat



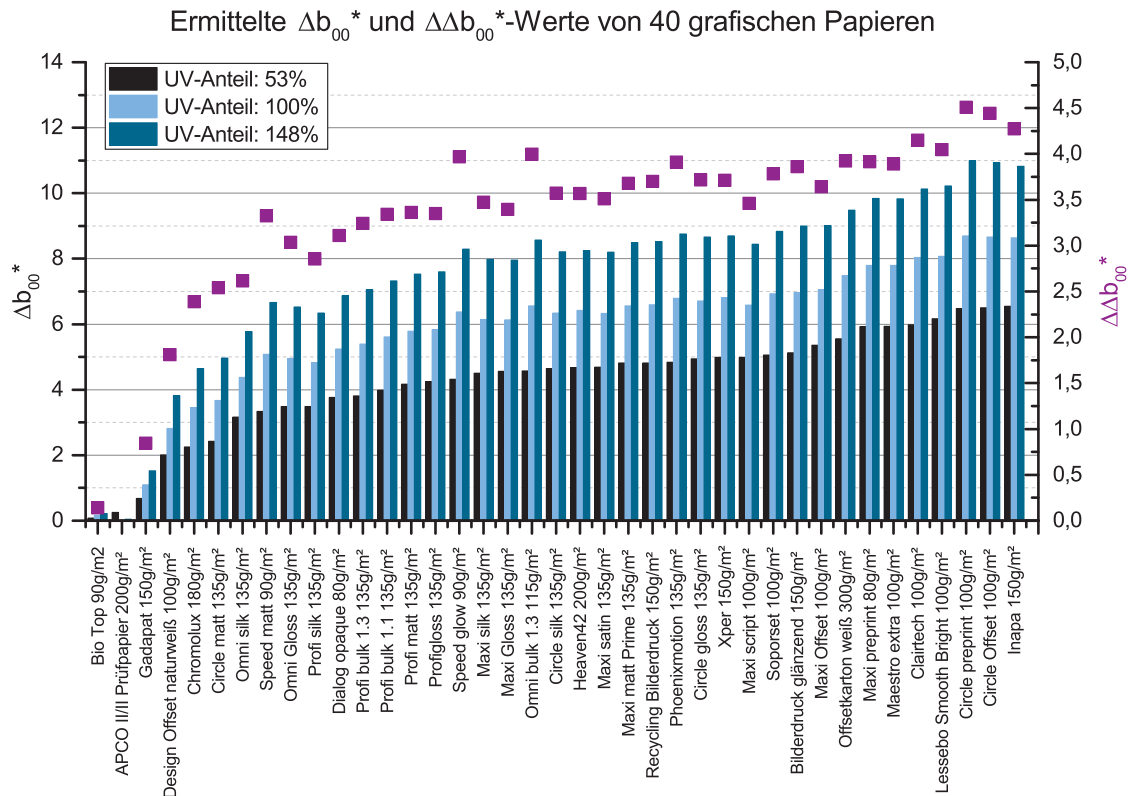


Abbildung 6.1: Visualisierung des Einflusses unterschiedlicher, normkonformer UV-Anteile bezüglich 40 Offset- und Digitaldruckpapieren ( $\Delta b_{00}^*$ ). Zusätzlich sind resultierende  $\Delta\Delta b_{00}^*$ -Werte angegeben. Es kann gezeigt werden, dass der Einfluss des zulässigen Toleranzbereichs (UV-Anteil) einen großen Einfluss auf resultierende  $\Delta b_{00}^*$ -Werte hat. Insgesamt ist das Aufhellungsniveau als hoch einzustufen.

Die resultierenden Weißpunktverschiebungen sind hier konkret für den Fall  $D50_{0\%}^{UV}$  zu  $D50_{100\%}^{UV}$  dargestellt.

Es ist ersichtlich, dass typische grafische Papiere sowohl schwach als auch stark aufgehellt sein können. Allgemein lässt sich aus Abbildung 6.2 ableiten, dass eine aufhellerinduzierte Weißpunktverschiebung immer zu einer starken Zunahme des  $b^*$ - und einer moderaten Zunahme des  $a^*$ -Wertes führt. Das Verhältnis des  $a^*$ - und  $b^*$ -Wertes ändert sich dabei weitgehend proportional zueinander. Der weißpunktgebende Papierton (welcher durch eine Messung mit M2 ermittelt wird), führt zu abweichenden „Startpunkten“. Dadurch sind sämtliche Vektoren parallel zueinander und unterscheiden sich lediglich in ihrer Länge. Es ist hervorzuheben, dass der Startpunkt in keinem Zusammenhang mit der resultierenden Aufhellerwirkung steht. Dies wird insbesondere beim Vergleich der Papiere Heaven42 und Maxi preprint deutlich.

Speziell Punkt 2) kann in realen Mess- und Abmusterungssituationen kritisch sein. Konkret bedeutet dies beispielsweise für das Produktionspapier Heaven42, dass mit einem Messgerät  $A$  ( $D50_{53\%}^{UV}$ ) ein  $\Delta b_{00}^*$  von 4,87 und mit einem zweiten, ebenfalls normkonformen Messgerät  $B$  ( $D50_{148\%}^{UV}$ ) ein  $\Delta b_{00}^*$  von 8,25 ermittelt werden kann. Ein ideal-normkonformes Messgerät  $C$  ( $D50_{100\%}^{UV}$ ) führt hingegen zu einem  $\Delta b_{00}^*$  von 6,48. Entsprechend ergibt sich für den Fall  $D50_{53\%}^{UV}$  zu  $D50_{148\%}^{UV}$  ein  $\Delta\Delta b_{00}^*$  von 3,51. Analog können die Messgeräte  $A$ ,  $B$  und  $C$  auch Abmusterungskabinen darstellen.

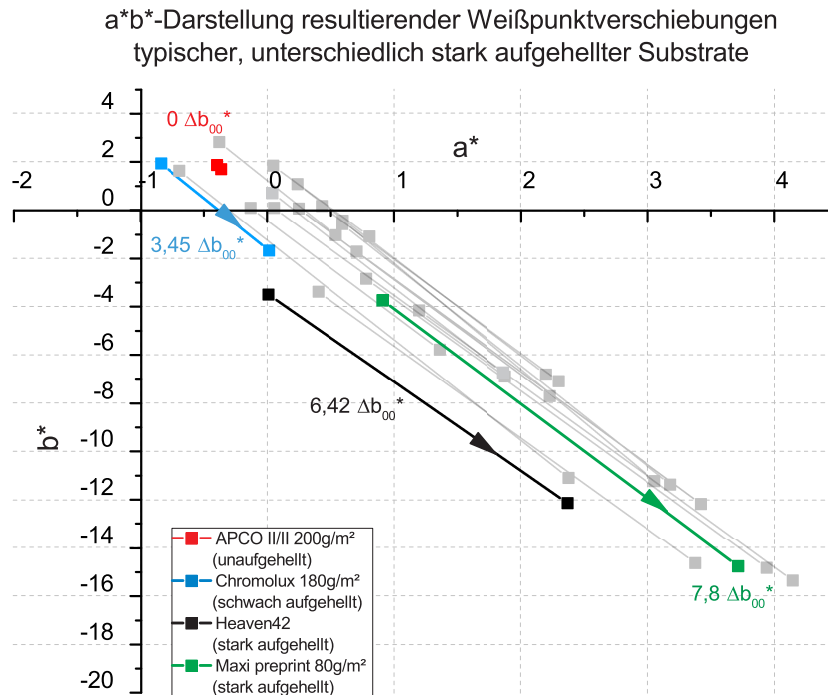


Abbildung 6.2: Darstellung resultierender Weißpunktverschiebungen für den Fall  $D50_{0\%}^{UV}$  zu  $D50_{100\%}^{UV}$ . Die Papiere APCO II/II  $200g/m^2$  (unaufgehellt), Chromolux  $180g/m^2$  (schwach aufgehellt), Heaven42  $200g/m^2$  (stark aufgehellt) und Maxi preprint  $80g/m^2$  (stark aufgehellt) sind repräsentativ für unterschiedliche Aufhellerwirkungen herausgestellt. Deutlich sichtbar ist, dass sämtliche Vektoren in dieselbe Richtung weisen. Unterschiede finden sich vor allem im Startpunkt und der Vektorlänge.

Weitere mögliche Mess- bzw. Amusterungsszenarien wurden im Rahmen eines Vortrags dargestellt, welcher dieser Dissertation anhängig ist<sup>[15]</sup>.

In realen Proof-Situationen kann in den meisten Fällen nicht das Produktionspapier nicht als Proofpapier verwendet werden. Deshalb muss hinsichtlich der allgemeinen spektralen Reflexion und speziell bezogen auf die Aufhellerwirkung, ein jeweils „passendes“ Proofpapier zur Simulation gewählt werden. Bezogen auf aufhellerinduzierte Einflüsse würde sich ein Papier anbieten, das eine identische Aufhellung im Vergleich zum Produktionspapier aufweist.

In der Praxis ist es - nicht zuletzt aus logistischen Gründen - kaum möglich, eine der Auswahl von Produktionspapieren entsprechende Anzahl an unterschiedlich stark aufgehellten Proofpapieren vorrätig zu halten<sup>[17]</sup>. Real stehen deshalb meist nur einige wenige Proofpapiere zur Verfügung. In hoch automatisierten Betrieben teils sogar nur ein einziges.

Wegen dieser Limitierung und der zulässigen UV-Anteile in Mess- und Abmusterungsbeleuchtungen ergeben sich für Proofprozesse gravierende Herausforderungen. Abbildung 6.3 zeigt resultierende  $\Delta E_{00}^*$ -Werte für das zu simulierende stark aufgehellte Produktionspapier Heaven42 bezüglich drei unterschiedlich stark aufgehellten Proofpapieren<sup>40</sup> für UV-Anteile von  $D50_{0\%}^{UV}$ ,  $D50_{53\%}^{UV}$ ,  $D50_{100\%}^{UV}$

<sup>40</sup>Anmerkung: Für dieses Beispiel wurden drei synthetisch aufgehellte Proofpapiere auf Basis des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verfahrens herangezogen. Damit kann sichergestellt werden, dass sich ausschließlich der Aufhelleranteil ändert.

und  $D50_{148\%}^{UV}$ <sup>41</sup>.

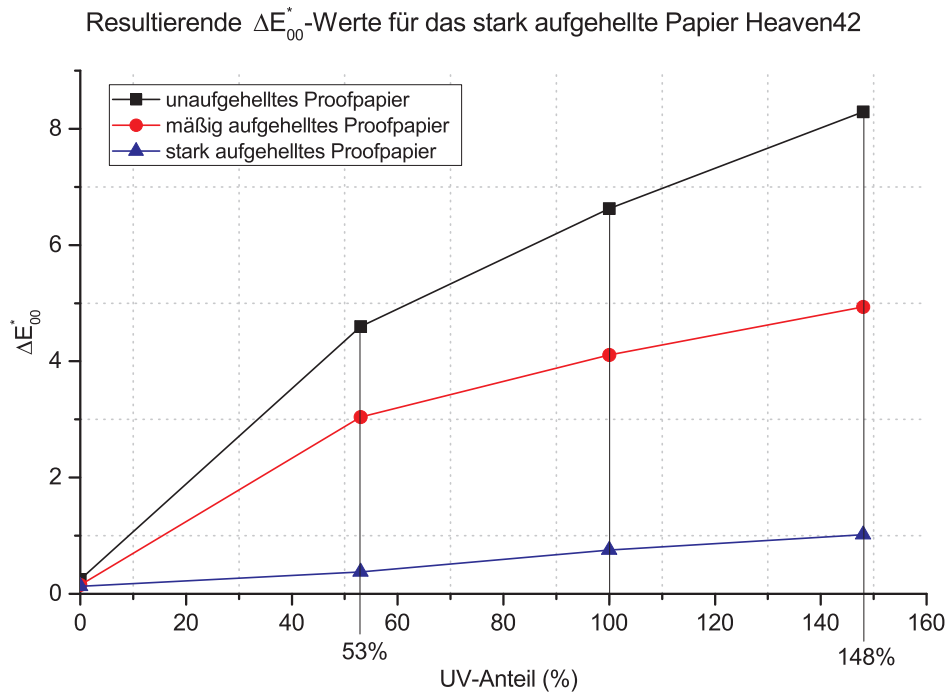


Abbildung 6.3: Einfluss des Aufhellungsgrades von drei unterschiedlich stark aufgehellten Proofpapieren auf resultierende  $\Delta E_{00}^*$ -Werte bezüglich des Produktionspapiers Heaven42 und vier UV-Anteilen ( $D50_{0\%}^{UV}$ ,  $D50_{53\%}^{UV}$ ,  $D50_{100\%}^{UV}$  und  $D50_{148\%}^{UV}$ ).

Aus Abbildung 6.3 ist ersichtlich, dass das stark aufgehellte Produktionspapier Heaven42 mit dem stark aufgehellten Proofpapier weitgehend unabhängig vom UV-Anteil simuliert werden kann. Da sich aber beide Papiere dennoch leicht in ihrem Aufhelleranteil unterscheiden (nicht gezeigt), finden sich gleichwohl mit zunehmenden UV-Anteil wachsende  $\Delta E_{00}^*$ -Werte.

Im Gegensatz dazu zeigen die beiden anderen Proofpapiere deutlich größere  $\Delta E_{00}^*$ -Werte. Auch findet sich hier eine deutlich größere Abhängigkeit zum UV-Anteil in der Beleuchtung. Für das unaufgehellte Proofpapier wurde für den Fall  $D50_{148\%}^{UV}$  ein  $\Delta E_{00}^*$ -Wert von 8,27 ermittelt.

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass sich lediglich das stark aufgehellte Proofpapier für eine Simulation des Produktionspapiers Heaven42 eignet, da es aufgrund seines vergleichbaren Aufhellungsgrades eine relativ beleuchtungsunabhängige Weißpunktübereinstimmung zeigt.

<sup>41</sup> Anmerkung: Alle drei Proofpapiere wurden durch eine allgemeine Papiertonangleichung mit der Messbedingung M2 auf das Produktionspapier Heaven42 angeglichen. Deshalb finden sich für den Fall  $D50_{0\%}^{UV}$  nur minimale  $\Delta E_{00}^*$ -Werte.

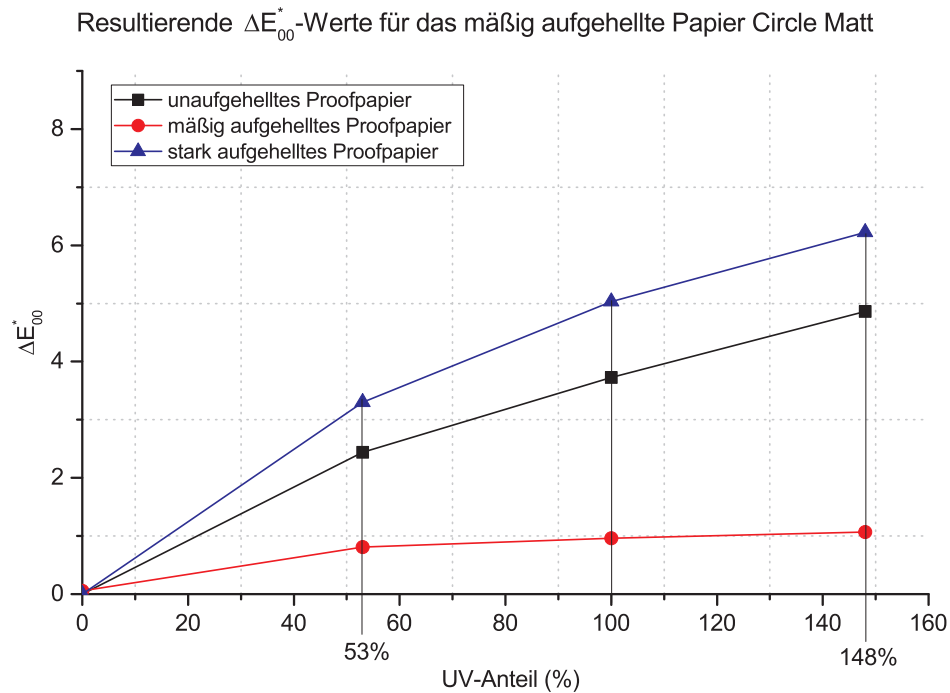


Abbildung 6.4: Einfluss des Aufhellungsgrades von drei unterschiedlich stark aufgehellten Proofpapieren auf resultierende  $\Delta E_{00}^*$ -Werte bezüglich des Produktionspapiers Circle Matt und vier UV-Anteilen ( $D50_{0\%}^{UV}$ ,  $D50_{53\%}^{UV}$ ,  $D50_{100\%}^{UV}$  und  $D50_{148\%}^{UV}$ ).

Dem gegenüber zeigt Abbildung 6.4 dasselbe Szenario für das leicht aufgehellte Produktionspapier *Circle Matt*. In dieser Situation eignet sich lediglich das mäßig aufgehellte Proofpapier für eine adäquate Simulation. Die anderen beiden Proofpapiere sind nicht geeignet. Auch hier findet sich eine deutliche Abhängigkeit vom UV-Anteil in der Beleuchtung.

Somit ist anhand von Abbildung 6.3 in Kombination mit Abbildung 6.4 exemplarisch gezeigt, dass ein einziges Proofpapier nicht für eine adäquate Simulation von unterschiedlich stark aufgehellten Produktionspapieren geeignet ist. Die Forderung nach Nutzung eines einzigen Proofpapiers kann somit aufhellerbedingt nicht erfüllt werden.

Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 6.5 für 40 Produktionspapiere die zu erwartenden  $\Delta b_{00}^*$ -Werte für den Worst-Case-Fall  $D50_{148\%}^{UV}$  bei Nutzung eines unaufgehellten Proofpapiers.

Rot markiert ist dabei der  $\Delta b_{00}^*$ -Wert und somit die Aufhellung des unaufgehellten Proofpapiers, welches zur Simulation sämtlicher Produktionspapiere herangezogen wurde. Wie zu erwarten ergeben sich für ähnlich stark aufgehellte Produktionspapiere verhältnismäßig kleine  $\Delta b_{00}^*$ - und somit  $\Delta E_{00}^*$ -Werte. Für Papiere, die einen deutlich höheren Aufhellungsgrad besitzen, ergeben sich deutlich größere Abweichungen.

In diesem Fall ergibt sich ein mittleres  $\Delta E_{00}^*$  von 8,22 und ein Maximum von 14,25. Diese verhältnismäßig großen farbmetrischen Abweichungen resultieren vor allem aus dem Umstand, dass die meisten Auflagenpapiere insgesamt eine große Aufhellerwirkung aufweisen.

Betrachtet man nun ein mäßig aufgehelltes Proofpapier als Basis, verbessert sich die Simulationsqualität erheblich (vgl. Abbildung 6.6). In diesem Szenario sinkt das mittlere  $\Delta E_{00}^*$  auf 4,36, das

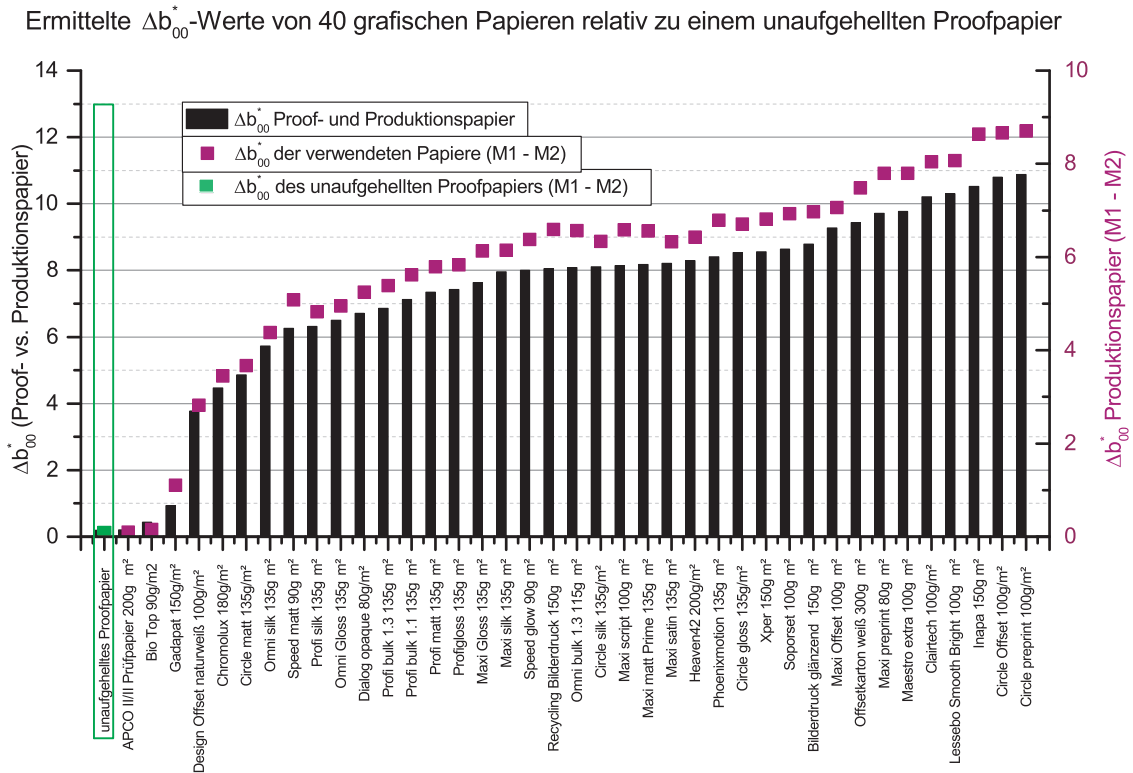


Abbildung 6.5: Simulationsqualität bei Nutzung eines einzigen, unaufgehellten Proofpapiers bezüglich 40 unterschiedlich stark aufgehellten Produktionspapieren für den Fall  $D50_{148\%}^{UV}$ .

maximale  $\Delta E_{00}^*$  ist mit 9,84 jedoch immer noch sehr hoch.

Wird nun ein stark aufgehelltes Proofpapier herangezogen, sinkt das mittlere  $\Delta E_{00}^*$  auf 3,52 (vgl. Abbildung 6.7). Jedoch steigt das maximale  $\Delta E_{00}^*$  auf 13,07. Zwar können stark aufgehellte Produktionspapiere nunmehr adäquat simuliert werden, die Simulation versagt allerdings bei mäßig-, schwach- und unaufgehellten Produktionspapieren.

Zusammengefasst ist somit gezeigt, dass ein einziges Proofpapier (gleich welcher Aufhellung) nicht ausreichend ist, um beliebige Produktionspapiere lichtartunabhängig adäquat zu simulieren.

Vor diesem Hintergrund wird im Folgenden exemplarisch die Simulationsqualität auf Basis von zwei Proofpapieren (mäßig und stark aufgehell) durchgeführt (vgl. Abbildung 6.8). Dabei wurde jeweils das Proofpapier gewählt, welches zum kleinsten  $\Delta b_{00}^*$  für das jeweilige Produktionspapier führt.

Wie Abbildung 6.8 zeigt, verbessert sich die Simulationsqualität in diesem Szenario zwar erheblich, ist aber nicht in jedem Fall optimal. Das mittlere  $\Delta E_{00}^*$  fällt auf 2,06, während das maximale  $\Delta E_{00}^*$  mit 4,69 vergleichsweise niedrig ausfällt.

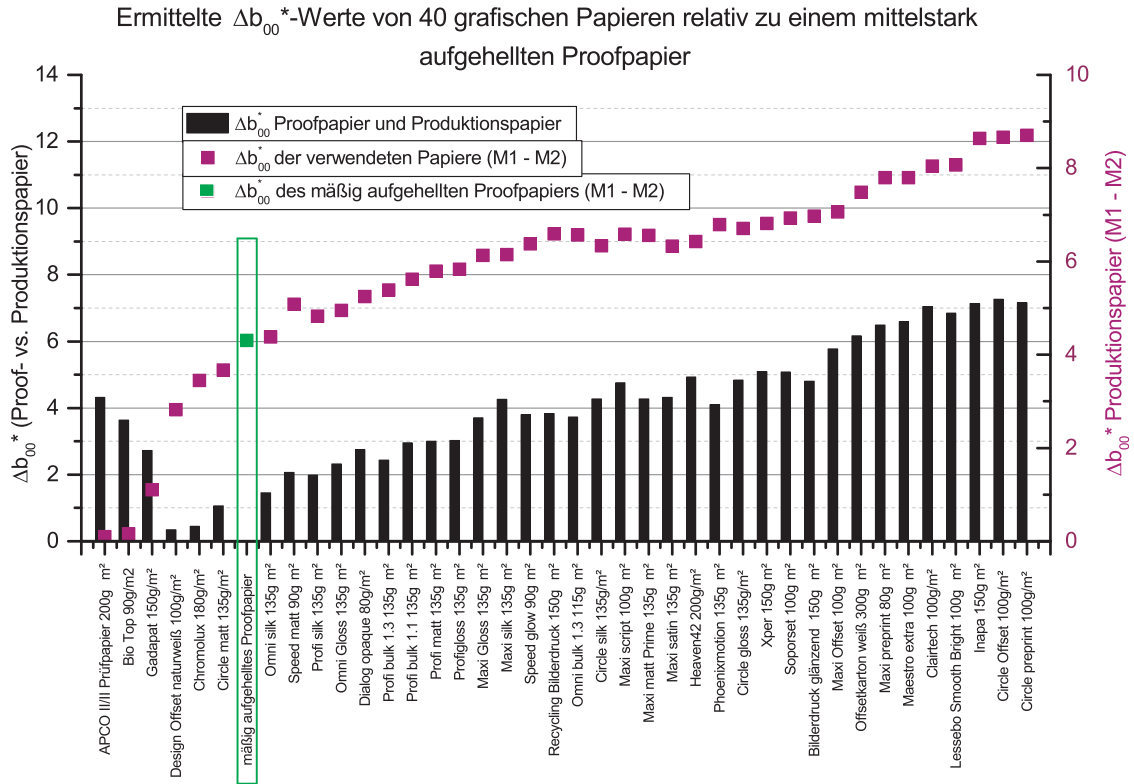


Abbildung 6.6: Simulationsqualität bei Nutzung eines einzigen mäßig aufgehellten Proofpapiers bezüglich 40 unterschiedlich stark aufgehellten Produktionspapieren für den Fall  $D50_{148\%}^{UV}$ .

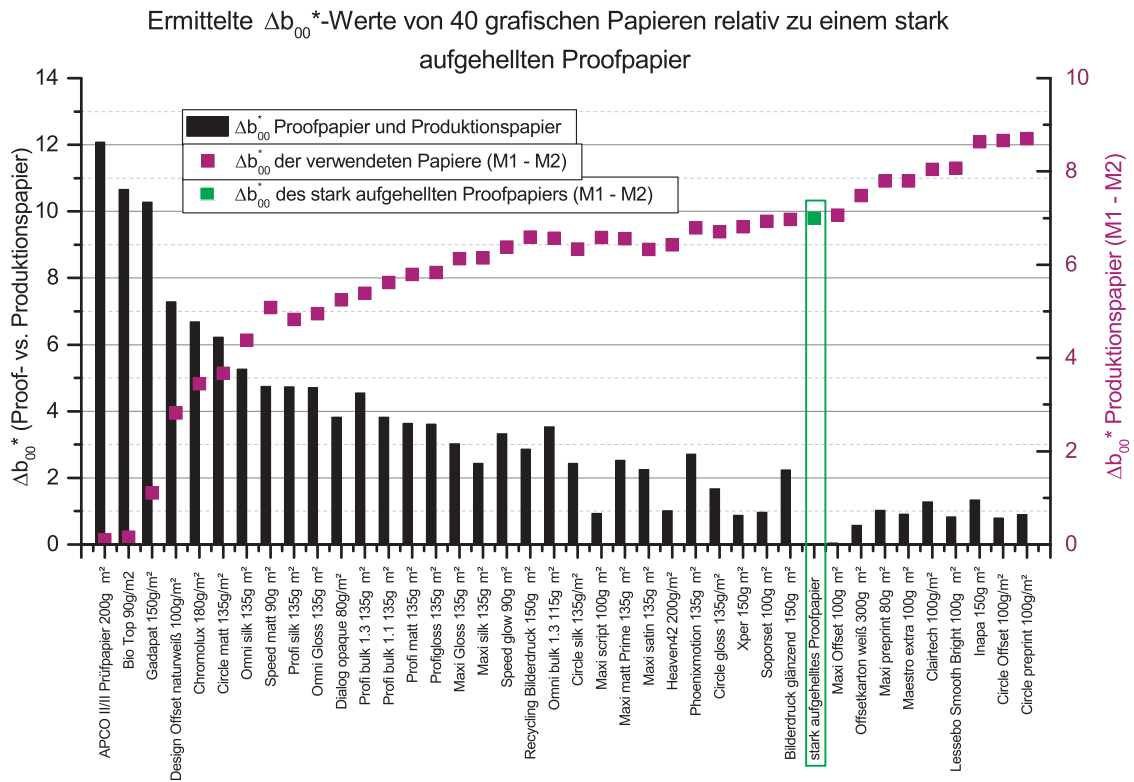


Abbildung 6.7: Simulationsqualität bei Nutzung eines einzigen stark aufgehellten Proofpapiers bezüglich 40 unterschiedlich stark aufgehellten Produktionspapieren für den Fall  $D50_{148\%}^{UV}$ .

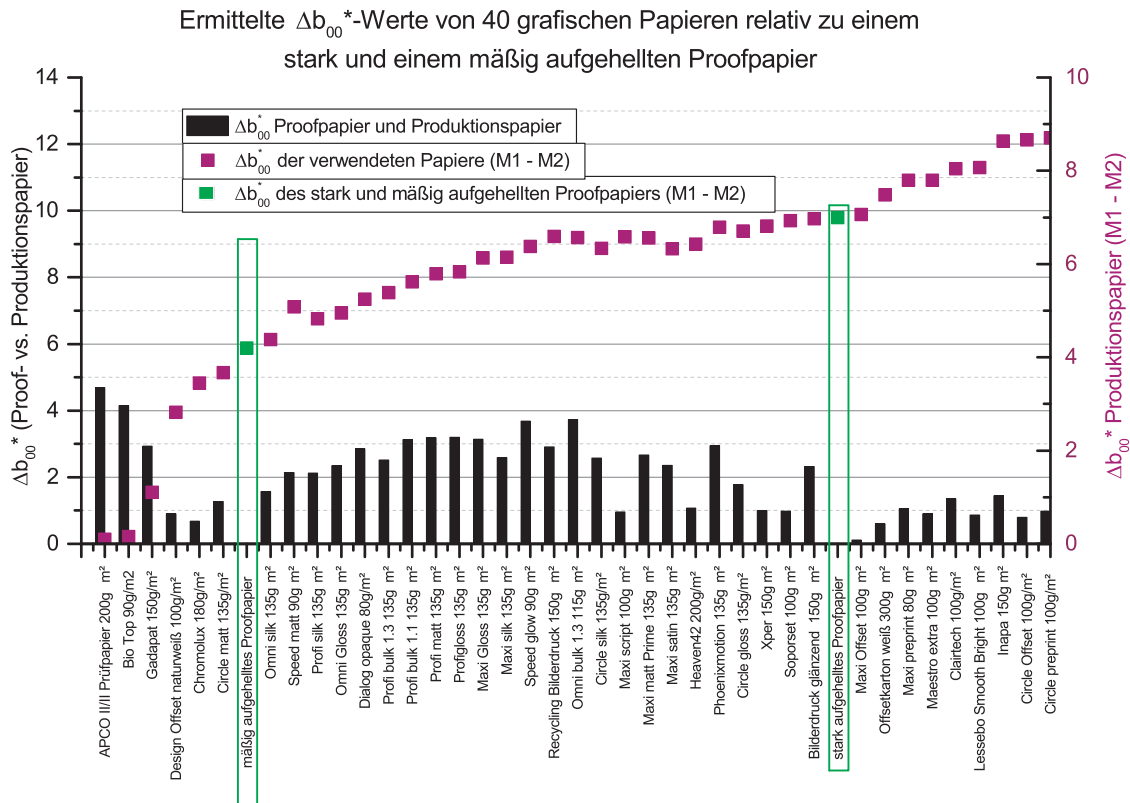


Abbildung 6.8: Simulationsqualität bei Nutzung von zwei unterschiedlich stark aufgehelltem Proofpapieren (mäßig und stark aufgehellt) bezüglich 40 unterschiedlich stark aufgehelltem Produktionspapieren für den Fall  $D50_{148\%}^{UV}$ .

Tabelle 6.1: Ermittelte  $\Delta E_{00}^*$ -Werte für unterschiedliche Beleuchtungssituationen auf Basis von ISO 12647. Grüne Markierungen zeigen an, dass die Toleranzen der ISO 12647 eingehalten werden, Rote Markierungen, dass die Toleranzen nicht eingehalten werden.

farbmetrischer Abstand	unaufgehelltes Proofpapier	mäßig aufgehelltes Proofpapier	stark aufgehelltes Proofpapier	mäßig und aufgehelltes Proofpapier	nicht, mäßig und stark aufgehelltes Proofpapier
$D50_{148\%}^{UV}$					
Mittelwert ( $\Delta E_{00}^*$ )	8,21	4,63	3,51	2,06	0,63
Max ( $\Delta E_{00}^*$ )	14,25	9,83	13,06	4,69	3,25
$D50_{100\%}^{UV}$					
Mittelwert ( $\Delta E_{00}^*$ )	6,56	3,82	2,87	1,71	0,58
Max ( $\Delta E_{00}^*$ )	11,68	8,39	10,24	3,34	2,49
$D50_{53\%}^{UV}$					
Mittelwert ( $\Delta E_{00}^*$ )	4,53	2,78	1,98	1,27	0,55
Max ( $\Delta E_{00}^*$ )	8,27	6,28	6,64	2,17	1,92

Abschließend kann festgestellt werden, dass mit dem Ansatz nach ISO 12647 und der Fogra durchaus annehmbare Ergebnisse erzielt werden können. Jedoch sind mindestens zwei unterschiedlich stark aufgehellte Proofpapiere notwendig, um zulässige Toleranzen nach ISO 12647 (maximales  $\Delta E_{00}^*$ : 2,5) in 88% der Fälle für die betrachteten Produktionspapiere einzuhalten. Wie Tabelle 6.1 zeigt, führt eine Erhöhung auf drei Proofpapiere nur noch zu einer moderaten Verbesserung. Eine Nutzung von mehreren Proofpapieren ist jedoch aus praktischer Sicht, speziell im hochqualitativen Proofprozess, kritisch.

## 6.2 Prinzip & Zielsetzung

Im vorhergehenden Kapitel wurde aufgezeigt, dass ein abweichender Aufhelleranteil im Proof- und Produktionspapier zu unerwünschten Abweichungen führen kann. Folglich ist ein jeweils identischer Aufhelleranteil zum zu simulierenden Produktionspapier bei Nutzung eines einzigen Proofpapiers wünschenswert. Diesem Gedanken folgend wird nun zunächst das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren dargestellt. Anschließend werden relevante Anforderungen und Zielsetzungen definiert.

### 6.2.1 Das zugrunde liegende Konzept

Das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren basiert auf dem Verdrucken von optischen Aufhellern im Inkjetverfahren auf ein unaufgehelltes Proofsubstrat. Die Simulation einer spezifischen Aufhelleremission eines oder mehrerer Produktionssubstrate soll dabei durch ein flächendeckungsvariables Auftragen von Tinten erfolgen, welche optische Aufheller enthalten. Die Intensität der Aufhelleremission nimmt dabei innerhalb bestimmter Grenzen mit steigender Flächendeckung zu.

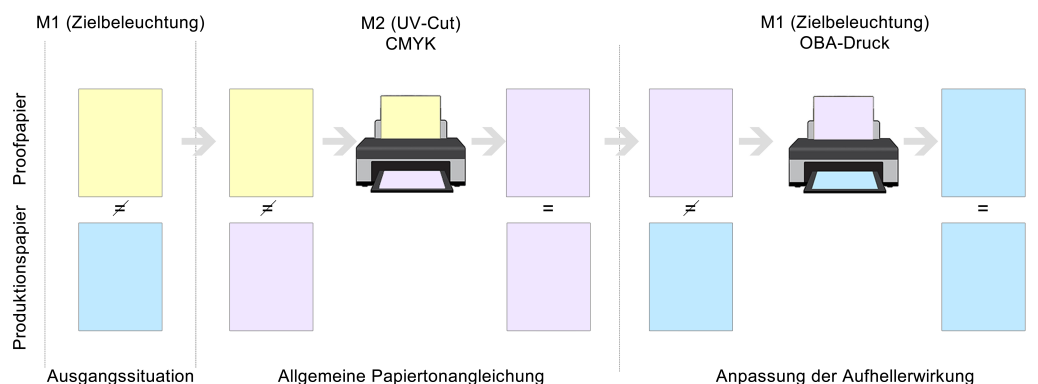


Abbildung 6.9: Schematische Darstellung des dieser Arbeit zugrunde liegenden Prinzips.

Abbildung 6.9 zeigt schematisch das zugrunde liegende Prinzip. Die Basis ist in jedem Fall ein einziges, im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch zu identifizierendes, unaufgehelltes Proofpapier. Dieses stimmt (u.a. aufgrund nicht vorhandener Aufheller) zunächst nicht mit einem beliebig aufgehelltem Produktionssubstrat unter der Beleuchtungsbedingung M1 überein.

In einem ersten Schritt wird die Aufhellerwirkung unter Nutzung einer UV-freien Beleuchtung (M2) unterdrückt. Auf dieser Basis kann nun durch das Applizieren geringerer CMYK-Flächendeckungen<sup>42</sup>

<sup>42</sup>Anmerkung: Typische Proofdrucker verwenden i.d.R. neben CMYK auch noch weitere Sonderfarben wie z.B. Orange und Grün.



der allgemeine Papierton des Proofpapiers auf das zu simulierende Papier eingestellt werden. Für M2 stimmen beide Papiere nun überein.

Unter der Zielbeleuchtung M1 jedoch nicht. Hier wird der Aufheller im Produktionspapier angeregt und führt zu messtechnischen und visuellen Differenzen. Diese sollen nun durch das Verdrucken einer zu ermittelnden Aufhellertintenflächendeckung kompensiert werden. Konkret wird das Proofpapier in seiner spektralen Charakteristik auf die Emissionscharakteristik des Produktionspapiers eingestellt. Dadurch soll eine absolute Lichtartunabhängigkeit ermöglicht werden.

*Für einen zuverlässigen praxistauglichen Einsatz dieses Prinzips werden im Folgenden die Anforderungen an einen Prozess definiert und beschrieben. Das konkrete Vorgehen zur Angleichung von Proof- auf Produktionspapieren wird im Kapitel 6.4.6 (Seite 140) dargestellt.*

## 6.2.2 Zielsetzung und Anforderungen

Der zu entwickelnde Proofprozess auf Basis des flächendeckungsvariablen Verdruckens von optischen Aufhellern soll, im Gegensatz zum Ansatz nach *ISO 12647* bzw. der *Fogra*, absolut lichtartunabhängig sein. Darüber hinaus soll idealerweise ein einziges, unaufgehelltes Proofpapier als Basis zur Simulation beliebig aufgehellter, typischer Offset-Produktionspapiere der Papierkategorien 1 und 5 ausreichen.

### **Anforderungen Aufheller:**

Damit beliebig aufgehellte Produktionspapiere hinsichtlich ihrer Aufhelleremission simuliert werden können, muss die maximal erzielbare Emission einer im Inkjetverfahren aufgetragenen Aufhellertinte möglichst der Emission des am stärksten aufgehellten Produktionspapiers entsprechen. Dazu gilt es einen Aufhellertypen zu identifizieren, welcher

- a) bezogen auf das vorliegende Absorptions- und Emissionsspektrum möglichst gut zu den Absorptions- und Emissionsspektren von typischerweise in grafischen Papieren eingesetzten Aufhellern passt.
- b) wasserlöslich ist, so dass die Verdruckbarkeit mit gängigen Inkjet-Technologien (Piezo und Bubblejet) überhaupt möglich ist.
- c) nach dem Verdrucken eine möglichst intensive Emission (und damit hohe Fluoreszenzquantenausbeute) aufweist, damit, wie oben beschrieben, idealerweise auch am stärksten aufgehellte Produktionspapiere simuliert werden können.

Speziell im Kontext von Punkt c) gilt es zu untersuchen, inwiefern als Carrier bekannte Substanzen (vgl. Kapitel 4.2.1, Seite 54) eingesetzt werden können, um die erzielbare Aufhellerwirkung von handelsüblichen OBAs weiter zu steigern. Wie bereits im Kapitel 4.2.1 dargestellt, basieren bestehende Erklärungsansätze zur Interaktion von Aufhellerinteraktionen mit Carriern auf rein empirisch erhobenen Daten (vgl. Kapitel 4.2.1, Seite 54). Daher ist es zweckmäßig, zugrunde liegende Mechanismen aufzudecken, um fundiert einen passenden Carrier in passender Konzentration für das Ziel dieser Arbeit auszuwählen.

Des Weiteren muss der zu identifizierende Carrier wasserlöslich sein. Außerdem darf er im sichtbaren Bereich des Spektrums keinerlei Absorption aufweisen, damit es nicht zu ungewollten Farbortänderungen des Proofpapiers kommt. Es ist zudem wünschenswert, dass dieser auch im relevanten UV-Bereich keine bzw. lediglich eine vernachlässigbare Absorption aufweist. Dies ist aus zweierlei Gründen relevant: Zum einen erleichtert ein solcher Carrier analytische Messungen und zum anderen kommt es somit nicht zu ungewollten konkurrierenden Absorptionen im Anregungsbereich von optischen Aufhellern.

### **Anforderungen Proofsubstrat:**

Die zu entwickelnde Tintenmischung hängt darüber hinaus vom Proofsubstrat ab. Es sollte

- a) aufhellerfrei sein, um auch unaufgehellte Produktionspapiere simulieren zu können.
- b) eine möglichst hohe Remission über den gesamten sichtbaren Bereich des Spektrums aufweisen, um auch Produktionspapiere mit einer insgesamt hohen Remission hinsichtlich des allgemeinen Papierweißtons angleichen zu können (CMYK-Farbtonangleichung).
- c) möglichst nicht zu ungewünschten Effekten wie z.B. Greening neigen, wenn aufhellerhaltige Tinten aufgetragen werden.

*Im nächsten Kapitel werden zunächst typische Aufheller charakterisiert und deren Interaktion mit einem typischen Carrier, losgelöst vom molekularen Umfeld Papier, betrachtet. Untersuchungen zur Papier-Aufheller-Tinteninteraktion werden im darauf Folgenden Kapitel 6.4.3 (Seite 120) vorgestellt.*

## 6.3 Chemisch-spektroskopische Analyse

Im Kapitel 6.2 (Seite 80) wurden Anforderungen an Aufhellertintenkompositionen und Substrate definiert. Zur Sicherstellung dieser Anforderungen ist es notwendig die Eigenschaften von im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten OBAs sowie deren Interaktion mit Carriern zu analysieren. Da das molekulare Umfeld einen signifikanten Einfluss auf die Wirkung von Fluorophoren und somit OBAs haben kann (vgl. Kapitel 3.2.2, Seite 31), werden im Folgenden Eigenschaften der OBAs zunächst losgelöst vom molekularen Umfeld Papier ermittelt und diskutiert.

Die Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$  ist dabei ein maßgeblicher Parameter zur Beschreibung der erreichbaren Emissionsintensität (vgl. Kapitel 3.2, Seite 21ff). Vor diesem Hintergrund werden die Aufheller Di-, Tetra- und Hexa-Typ (vgl. Kapitel 5, Seite 61) im folgenden Kapitel 6.3.1 zunächst in reinem Wasser, ohne Zugabe eines Carriers, chemisch-spektroskopisch analysiert. Anschließend wird das Lösungsmittel Wasser partiell durch Polyethylenglycol (PEG) bzw. Ethylenglycol (EG) als Carrier substituiert und der Einfluss auf  $\Phi_F$  diskutiert (Kapitel 6.3.2, Seite 88). Eine Interpretation unterschiedlicher  $\Phi_F$  wird anhand erhobener Spektraldaten versucht.

### 6.3.1 Optische Aufheller in Wasser

#### Spektrale Analyse ausgewählter optischer Aufheller

Abbildung 6.10 zeigt die normalisierten Absorptions- und Emissionsspektren der Aufheller Di-, Tetra- und Hexa-Typ in reinem Wasser<sup>43</sup>. Alle drei Aufheller wurden dazu jeweils mittels einer Verdünnungsreihe (vgl. Kapitel 5, Seite 61) soweit verdünnt, dass eine Absorption von  $\leq 0,1$  im betrachteten Wellenlängenbereich ermittelt wurde. Für größere Absorptionen könnte es ansonsten durch Interaktion einzelner Moleküle untereinander zu ungewollten Effekten kommen<sup>[55]</sup>.

Wie sich aus Abbildung 6.10 ablesen lässt, wurde für alle drei OBA-Typen ein gemeinsames Emissionsmaximum bei 435 nm und ein gemeinsames Absorptionsmaximum bei 350 nm gefunden. Einzig für Wellenlängen  $\leq 325$  nm finden sich Unterschiede in der Absorption.

Da das Spektrum des Normlichts D50 (Beleuchtungsbedingung M1) für diese Arbeit maßgebend (vgl. Kapitel 6.1, Seite 72) und für Wellenlängen  $\leq 310$  nm nicht definiert ist (vgl. Kapitel 3.1, Seite 3.1), fallen ermittelte Unterschiede in der Absorption der drei Aufhellertypen für Wellenlängen  $\leq 310$  nm nicht ins Gewicht. Einzig im Wellenlängenbereich 310 nm - 325 nm weist der Di-Typ leichte Unterschiede zu Absorptionen der anderen Typen auf. Für die gewählte Anregungswellenlänge von 340 nm (vgl. Kapitel 5.3, Seite 67) verhalten sich jedoch alle drei Aufhellertypen hinsichtlich ihrer Absorptions- als auch Emissionscharakteristik nahezu identisch.

Im Kapitel 4.1.2 auf Seite 52 wurde bereits erläutert, dass die gewählten OBAs im Vergleich zum Grundmolekül Diaminostilben um funktionale Gruppen substituiert sind. Diese sind nicht bekannt.

<sup>43</sup>Die Normalisierung von Absorptionsmessungen erfolgt relativ zum jeweiligen Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich 310 nm - 425 nm. Emissionsmessungen sind relativ zum Emissionsmaximum im Wellenlängenbereich 375 nm - 600 nm normalisiert.

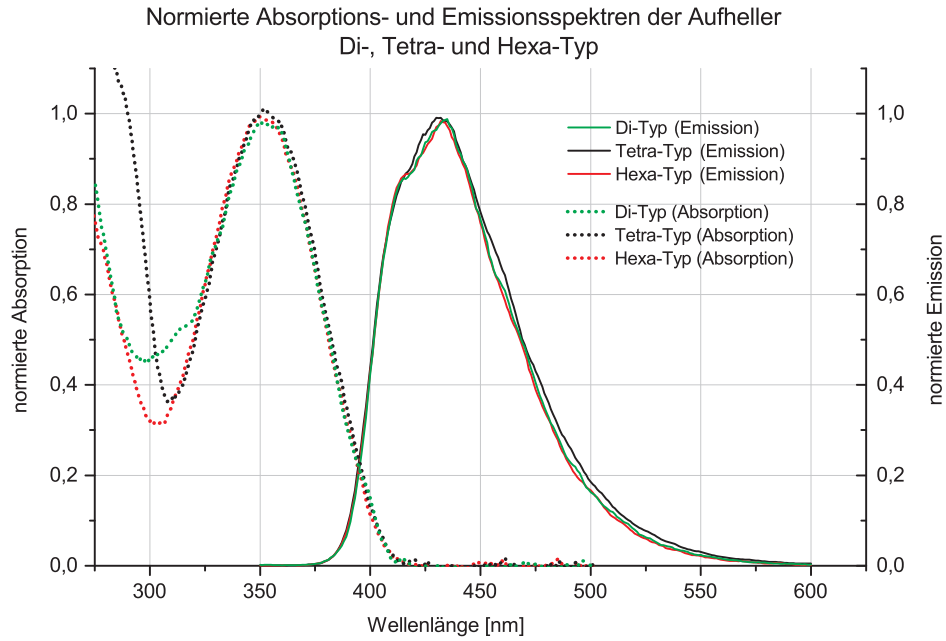


Abbildung 6.10: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der Aufhellertypen Di-, Tetra- und Hexa-Typ in reinem Wasser. Es wurde ein gemeinsames Emissionsmaximum bei 435 nm und ein gemeinsames Absorptionsmaximum bei 353 nm gefunden. Einzig für Wellenlängen  $\leq 325$  nm finden sich Unterschiede in der Absorption.

Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren von 4,4'-Diamino-2,2'-Stilben  
(di-sulfiert) und dem Aufheller Tetra-Typ in Wasser

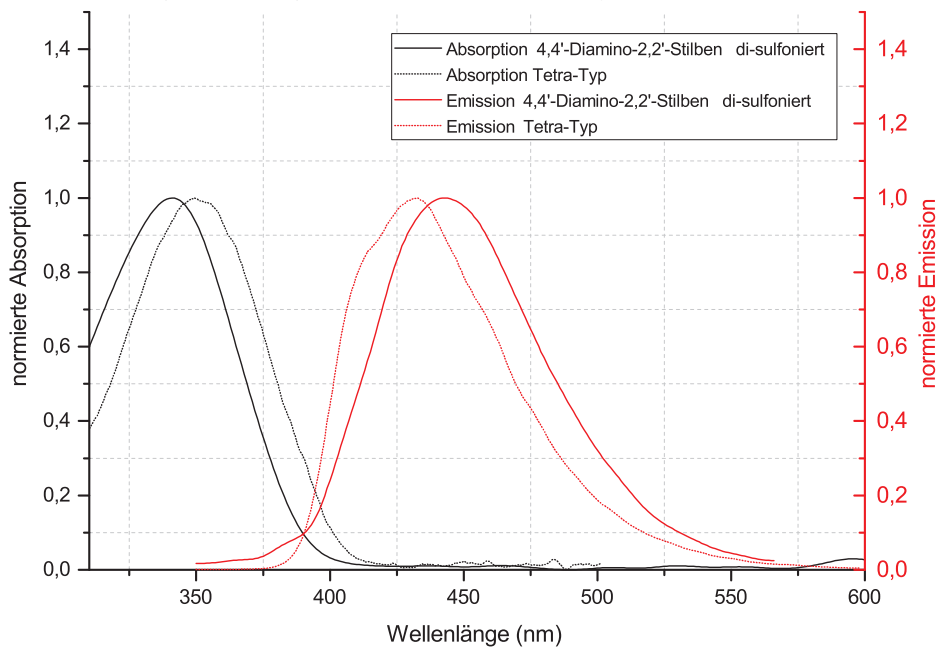


Abbildung 6.11: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren des optischen Aufhellers Tetra-Typ und dem Fluorophor 4,4'-Diamino-2,2'-Stilben di-sulfiert in reinem Wasser. Die jeweils auf das Absorptions- bzw. Emissionsmaximum normierten Spektren weisen eine gute Übereinstimmung in ihrer Charakteristik auf.

Vergleicht man die Emissions- und Absorptionsspektren der hier verwendeten OBAs mit den entsprechenden Spektren von reinen Diaminostilbenen (vgl. Abbildung 6.11) zeigt sich eine leichte

Rot-Verschiebung der Absorptionsspektren (Diaminostilben  $\rightarrow$  Tetra-Typ) sowie eine leichte Blau-Verschiebung der Emissionsspektren (Tetra-Typ  $\rightarrow$  Diaminostilben). Dabei sind die Absorptions- und Emissionscharakteristiken jedoch weitgehend identisch<sup>44</sup>.

Diese Beobachtungen führen zu den folgenden Schlussfolgerungen:

1. Mindestens eine funktionale Gruppe des Tetra-Typs führt zu einer Rot- bzw. Blau-Verschiebung gegenüber dem reinem Diaminostilben.
2. Die für die Rot-Verschiebung verantwortliche(n) funktionale(n) Gruppe(n) liegen für alle drei OBAs in vergleichbarer Art vor. Dies äußert sich in sehr ähnlichen Absorptions- und Emissionsspektren im relevanten spektralen Bereich von 310 nm - 600 nm.
3. Die unterschiedliche Anzahl an Sulfogruppen der drei Aufhellertypen hat keinen praktischen Einfluss auf die Absorptions- und Emissionsspektren im relevanten spektralen Bereich (310 nm - 600 nm).

Folglich können alle drei Aufhellertypen unmittelbar miteinander verglichen und speziell im Hinblick auf  $\Phi_F$  hin untersucht werden.

### **Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute der Aufheller Di-, Tetra- und Hexa-Typ in reinem Wasser**

Die Fluoreszenzquantenausbeuten  $\Phi_F$  wurden relativ zu dem Fluoreszenzstandard Anthracen (CAS: 120-12-7) auf Basis des im Kapitel 5.3 (Seite 67) vorgestellten Vorgehens ermittelt. Anthracen besitzt eine bekannte Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$  von  $0,27 \pm 0,01$  in Ethanol ( $C_2H_6O$ )<sup>[33]</sup> und erfüllt allgemein sämtliche Anforderungen, um als Fluoreszenzstandard genutzt werden zu können (vgl. Kapitel 5.3, Seite 67). Abbildung 6.12 zeigt das Absorptions- und Emissionsspektrum von Anthracen im Vergleich zu den entsprechenden Spektren des Tetra-Typs.

Aus Abbildung 6.12 ist ersichtlich, dass die Anregungs- und Emissionsspektren von Anthracen und des Tetra-Typs in einem vergleichbaren Wellenlängenbereich liegen. Somit ist Anthracen als Fluoreszenzstandard zur Ermittlung von  $\Phi_F$  der hier betrachteten Aufheller geeignet. Auf Basis der ermittelten Spektren wird für alle folgenden Untersuchungen 340 nm als Anregungswellenlänge für Emissionsmessungen gewählt, da Anthracen hier ein lokales Maximum aufweist und nur um 10 nm zur Hauptabsorption der drei zu betrachtenden OBAs verschoben ist (vgl. dazu auch Abbildung 6.10, Seite 84).

Des Weiteren muss der spezifische Brechungsindex  $n$  des jeweils verwendeten Lösungsmittels in Gleichung 5.1 (Seite 67) berücksichtigt werden. Dieser beträgt für Ethanol (Lösungsmittel für Anthracen)  $n=1,3638$  und für reines Wasser (Lösungsmittel für die verwendeten Aufheller)  $n=1,33$ .

Abbildung 6.13 zeigt die ermittelten Absorptionen aufgetragen gegen zugehörige, integrierte Emissionsintensitäten für die Aufheller Di-, Tetra- und Hexa-Typ sowie für Anthracen. Wie aus Ab-

---

<sup>44</sup>Anmerkung: Da die Absorptions- und Emissionsspektren von allen drei Aufhellertypen nahezu identisch sind, gelten die hier getroffenen Aussagen auch jeweils für die nicht explizit benannten Aufheller Di- und Hexa-Typ.

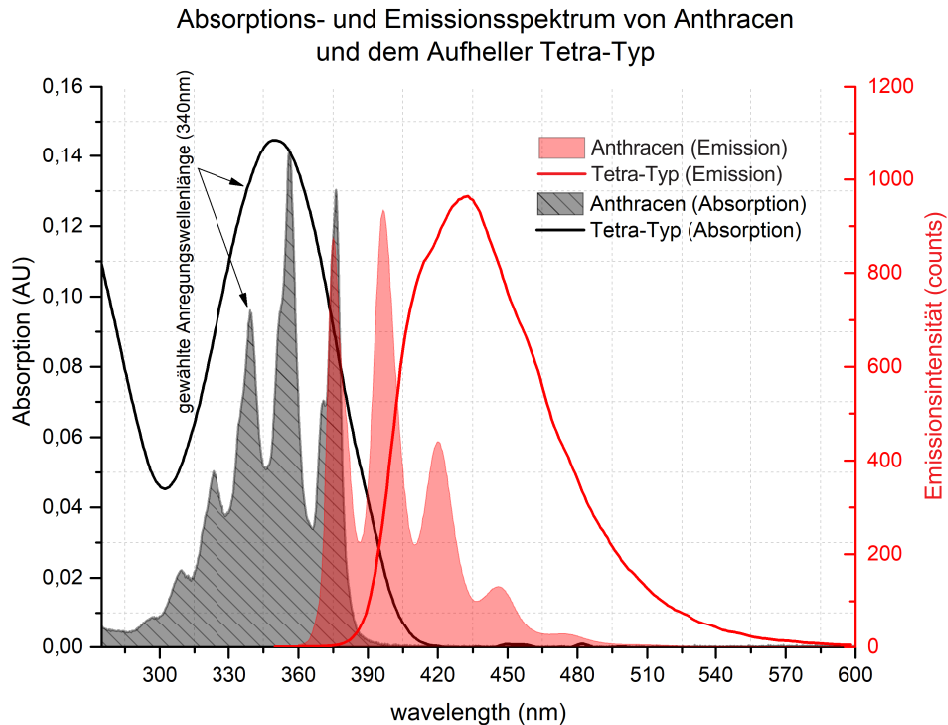
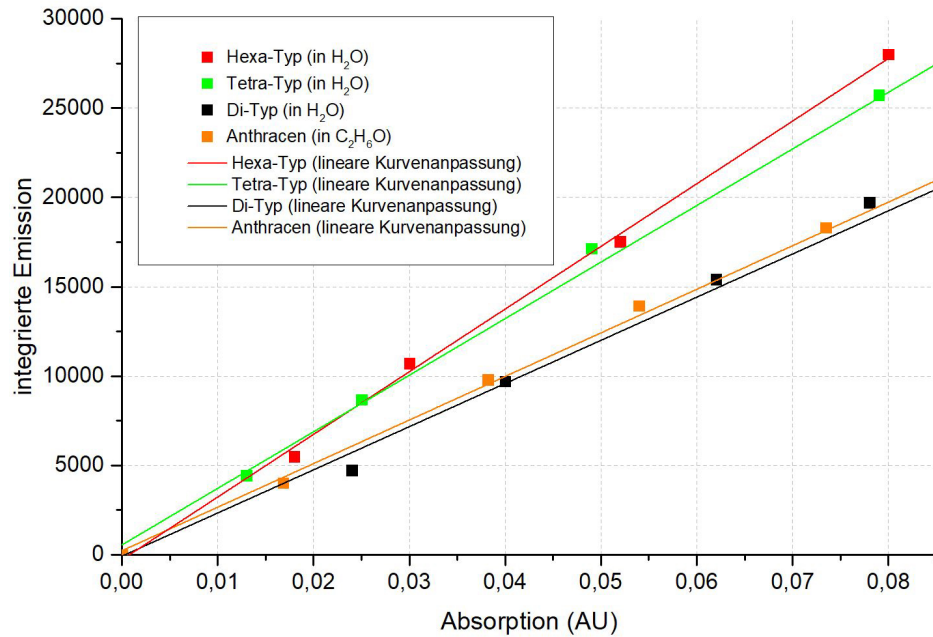


Abbildung 6.12: Gegenüberstellung der Absorptions- und Emissionsspektren von dem Fluoreszenzstandard Anthracen und dem Aufheller Tetra-Typ. Die im Rahmen dieser Arbeit gewählte Anregungswellenlänge ist eingezeichnet (340 nm). Für diese Wellenlänge findet sich ein lokales Maximum in der Absorption von Anthracen, welches mit nur 10 nm zur Hauptabsorption vom Aufheller Tetra-Typ verschoben ist. Allgemein findet sich eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Stoffen im Bezug auf den Absorptions- und Emissionsbereich.

bildung 6.13 ersichtlich ist, verlaufen sämtliche resultierende Geraden weitgehend durch den Nullpunkt. Somit können systematische Fehler ausgeschlossen werden.

Tabelle 6.2 zeigt die relativ zu Anthracen ermittelten Fluoreszenzquantenausbeuten. Dabei weist der Aufheller Di-Typ mit  $\Phi_F = 0,27$  eine vergleichbare Fluoreszenzquantenausbeute wie der Fluoreszenzstandard Anthracen ( $\Phi_F = 0,28$ ) auf. Der Aufheller Tetra-Typ besitzt mit  $\Phi_F = 0,33$  eine deutlich höhere Fluoreszenzquantenausbeute. Der Aufheller Hexa-Typ besitzt mit  $\Phi_F = 0,38$  die höchste Fluoreszenzquantenausbeute aller drei OBAs. Sämtliche Messungen wurden bei einer konstanten Temperatur von  $\vartheta = 21^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die in Tabelle 6.2 gezeigten Abweichungen bei der Ermittlung von  $\Phi_F$  basieren auf der im Anhang befindlichen zugehörigen Fehlerdiskussion (vgl. Anhang A.1, Seite 162).

Gegenüberstellung von Absorptionen und integrierten Emissionen für drei Aufheller und den Fluoreszenzstandard Anthracen



Gleichung	$y = a + b \cdot x$
Bezeichnung	Anthracen in Ethanol
Schnittpunkt	$226,122 \pm 300,763$
Steigung	$243958,727 \pm 5107,458$
R <sup>2</sup>	0,998

Gleichung	$y = a + b \cdot x$
Bezeichnung	Hexa-Typ in Wasser
Schnittpunkt	$-274,822 \pm 381,176$
Steigung	$350789,501 \pm 8386,924$
R <sup>2</sup>	0,998

Gleichung	$y = a + b \cdot x$
Bezeichnung	Di-Typ in Wasser
Schnittpunkt	$-76,849 \pm 554,114$
Steigung	$241676,923 \pm 7969,770$
R <sup>2</sup>	0,995

Gleichung	$y = a + b \cdot x$
Bezeichnung	Tetra-Typ in Wasser
Schnittpunkt	$551,274 \pm 477,889$
Steigung	$316702,277 \pm 8527,156$
R <sup>2</sup>	0,996

Abbildung 6.13: Gegenüberstellung von gemessenen Absorptionen und der jeweils integrierten Emission der optischen Aufheller Di-, Tetra- und Hexa-Typ sowie dem Fluoreszenzstandard Anthracen.

Tabelle 6.2: Fluoreszenzquantenausbeuten verwendeter optischer Aufheller und des Fluoreszenzstandards Anthracen.

Bezeichnung	Lösungsmittel	molare Masse [g · mol <sup>-1</sup> ]	Probentemperatur [°C]	Fluoreszenz- Quantenausbeute
Di-Typ	H <sub>2</sub> O	≈ 1000 - 1100	21 ± 0,1	0,254 ± 0,014
Tetra-Typ	H <sub>2</sub> O	≈ 1100 - 1300	21 ± 0,1	0,333 ± 0,017
Hexa-Typ	H <sub>2</sub> O	≈ 1400 - 1600	21 ± 0,1	0,369 ± 0,018
Anthracen	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	178,23	21 ± 0,1	0,27 ± 0,01

Aufgrund der guten Übereinstimmung, bezogen sowohl auf die Absorptions- als auch auf die Emissionscharakteristik der drei Aufhellertypen, im als relevant definierten spektralen Wellenlängenbereich ist es zunächst nachrangig, welcher der drei Typen für weitere Untersuchungen herangezogen wird. Im Gegensatz zu den anderen beiden Typen wird der Tetra-Typ bei der Papierherstellung universell sowohl im Papierstrich als auch in der Papiermasse eingesetzt. Da im Rahmen dieser Arbeit sowohl ungestrichene als auch gestrichene Papiere mit Aufhellern bedruckt werden sollen, wird dementsprechend der Tetra-Typ für weitere Analysen vorrangig betrachtet.

### 6.3.2 Optische Aufheller in Wasser mit Carrier

Bisher wurden die Aufheller Di-, Tetra- und Hexa-Typ hinsichtlich ihrer Absorptions- und Emissionscharakteristik sowie auf  $\Phi_F$  hin untersucht. Dabei wurde bisher ausschließlich Wasser als Lösungsmittel verwendet. In diesem Kapitel wird der tetra-sulfonierte Aufheller Tetra-Typ auf sein Verhalten in Gegenwart von Carriern hin untersucht (vgl. Kapitel 5, Seite 61). In Kapitel 4.2.1 (Seite 54) wurde bereits beschrieben, dass verschiedene Substanzen als Carrier wirken und empirisch dafür bekannt sind, die Emission von typischen Aufhellern zu verstärken.

Um nun den Einfluss von carriertypischen Substanzen hinsichtlich ihres Einflusses auf  $\Phi_F$  und die spektrale Charakteristik des Aufhellers Tetra-Typ untersuchen zu können, wird ein Teil des Lösungsmittels Wasser durch PEG bzw. EG substituiert (vgl. dazu auch Kapitel 5.1.2, Seite 62). Tabelle 6.3 zeigt verwendete Lösungsmittelkombinationen, die mittleren molaren Massen ( $\frac{g}{mol}$ ) des jeweils verwendeten Carriers und dessen Konzentration (%), zugehörige Viskositäten ( $\eta$ ) (vgl. Kapitel 5.5, Seite 69), Brechungsindizes ( $n$ ) und ermittelte Fluoreszenzquantenausbeuten ( $\Phi_F$ ). Trägt man  $\Phi_F$  jeweils gegen die zugehörige Viskosität  $\eta$  logarithmisch ab, erhält man Abbildung 6.14<sup>45</sup>.

Aus dieser Abbildung lässt sich für die Lösungsmittelgemische EG 10% bis EG 100% eine logarithmische Zunahme von  $\Phi_F$  mit steigender Konzentration des EG-Anteils (und einer damit einhergehenden Zunahme von  $\eta$ ) ablesen. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem im Kapitel 4.1.1 (Seite 51) vorgestellten *Förster-Hoffmann-Gesetz*. Gleichzeitig findet sich für sämtliche PEG-basierte Lösungsmittel ein deutlich abweichendes Verhalten:

1. Es findet sich *kein* logarithmischer Zusammenhang zwischen  $\eta$  und  $\Phi_F$  für  $\eta$  [0;10].
2. Vor allem im Bereich niedriger Viskositäten ( $\eta \leq 2$  mPas) kann eine deutlich erhöhte Zunahme von  $\Phi_f$  gegenüber  $\eta$  festgestellt werden.
3. Ab  $\eta \geq 2$  mPas findet sich eine maximale Fluoreszenzquantenausbeute von  $\approx 0,6$ . Deutlich höhere Fluoreszenzquantenausbeuten wurden auch für deutlich höhere Viskositäten (bis zu  $\eta = 10$  mPas) nicht gefunden.
4. Eine Erhöhung der mittleren molaren Masse (und damit Kettenlänge) von  $62,07 \frac{g}{mol}$  (EG)

<sup>45</sup>Anmerkung: Die für die Carrier PEG 200, PEG 400 und PEG 1000 gezeigten Verbindungslinien dienen ausschließlich der Visualisierung eines *nicht* linearen Verhaltens. Einzig für EG 10% bis EG 100% wurde eine Gerade als Ausgleichsfunktion gewählt.



Tabelle 6.3: Übersicht über hergestellte Lösungsmittelgemische mit jeweils ermittelten Eigenschaften.

Bezeichnung	Bezeichnung Substituent	mittlere molare Masse [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	P(EG) [%]	H <sub>2</sub> O [%]	Viskosität [ $mPa \cdot s$ ]	Quantenausbeute [ $\Phi_F$ ]	Brechungsindex [ $n$ ]	Proben-temperatur [ $^{\circ}C$ ]
EG 10%	EG	62,07	10	90	1,34	0,382	1,347	21 ± 0,1
EG 30%	EG	62,07	30	70	2,64	0,48	1,381	21 ± 0,1
EG 50%	EG	62,07	50	50	3,95	0,55	1,401	21 ± 0,1
EG 100%	EG	62,07	100	0	10,1	0,70	1,451	21 ± 0,1
PEG 200, 2,5%	PEG	200	2,5	97,5	1,08	0,38	1,335	21 ± 0,1
PEG 200, 5%	PEG	200	5	95	1,27	0,42	1,338	21 ± 0,1
PEG 200, 10%	PEG	200	10	90	1,66	0,52	1,342	21 ± 0,1
PEG 200, 30%	PEG	200	30	70	4,08	0,62	1,377	21 ± 0,1
PEG 400, 2,5%	PEG	400	2,5	97,5	1,25	0,44	1,336	21 ± 0,1
PEG 400, 5%	PEG	400	5	95	1,4	0,49	1,334	21 ± 0,1
PEG 400, 10%	PEG	400	10	90	1,75	0,56	1,344	21 ± 0,1
PEG 400, 30%	PEG	400	30	70	5,1	0,65	1,376	21 ± 0,1
PEG 1000, 2,5%	PEG	1000	2,5	97,5	1,56	0,54	1,339	21 ± 0,1
PEG 1000, 10%	PEG	1000	10	90	2,04	0,61	1,345	21 ± 0,1
PEG 1000, 30%	PEG	1000	30	70	8,32	0,66	1,391	21 ± 0,1

über  $400 \frac{g}{mol}$  (PEG 400) bis zu  $1000 \frac{g}{mol}$  (PEG 1000) führt zu jeweils höheren Fluoreszenzquantenausbeuten bei ähnlichen Werten für  $\eta$  (gilt bis 10% (P)EG-Konzentration).

Zeigt sich über *alle* untersuchten PEG-Carrier-Konzentrationen (2,5% - 30%) kein lineares Verhalten zwischen  $\eta$  und  $\Phi_F$ , findet sich dieses jedoch für  $\eta \leq 2$  mPas. Dies wird deutlich, wenn die 30%-igen PEG-Konzentrationen nicht berücksichtigt werden (vgl. Abbildung 6.15). Vergleicht man Abbildung 6.14 und 6.15, ist ersichtlich, dass mit  $\Phi_F \approx 0,7$  eine Sättigung bezogen auf die maximal erreichbare Fluoreszenzquantenausbeute erreicht wird. Eine weitere Zunahme der Viskosität ( $\eta \geq 2$  mPas) führt zu keiner weiteren Erhöhung von  $\Phi_F$ . Gleichzeitig können mit Zunahme der mittleren molaren Masse, bei gleichzeitig niedrigeren PEG-Konzentrationen, höhere Fluoreszenzquantenausbeuten erzielt werden.

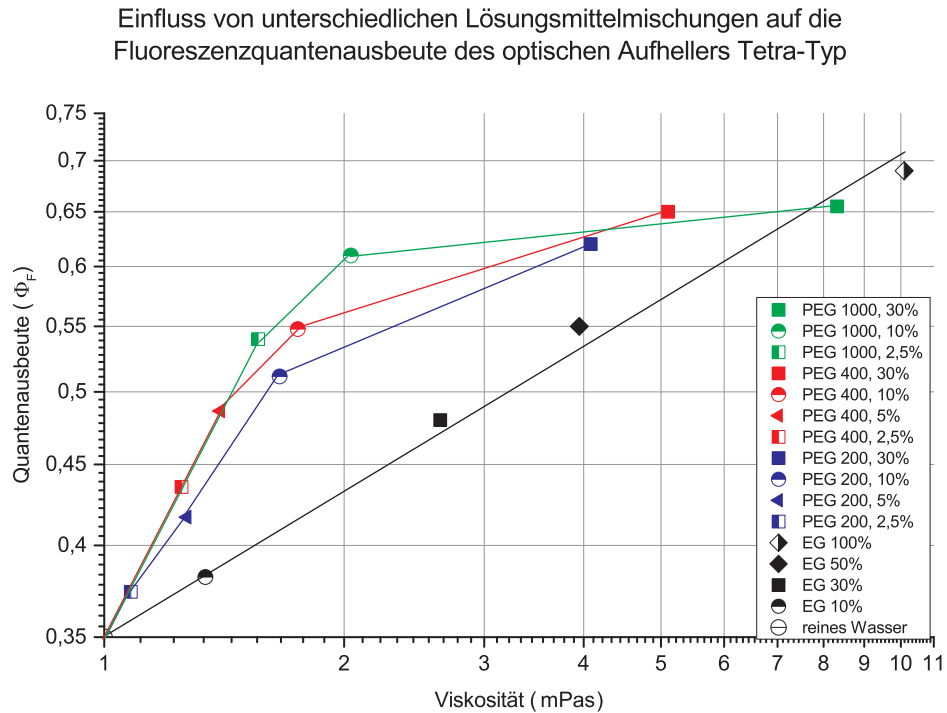


Abbildung 6.14: Visualisierung des Zusammenhangs zwischen der logarithmisch abgetragenen Viskosität ( $\eta$ ) und der jeweils zugehörigen Fluoreszenzquantenausbeute ( $\Phi_F$ ) des Tetra-Typ-Aufhellers, gruppiert nach der mittleren molaren Masse ( $\frac{g}{mol}$ ) und somit der mittleren Kettenlänge von Ethylenglycol und Polyethylenglycol. Für Ethylenglycolmischungen wurde eine lineare Zunahme von  $\Phi_F$  mit steigendem  $\eta$  gefunden. Für Polyethylenglycolmischungen nicht.

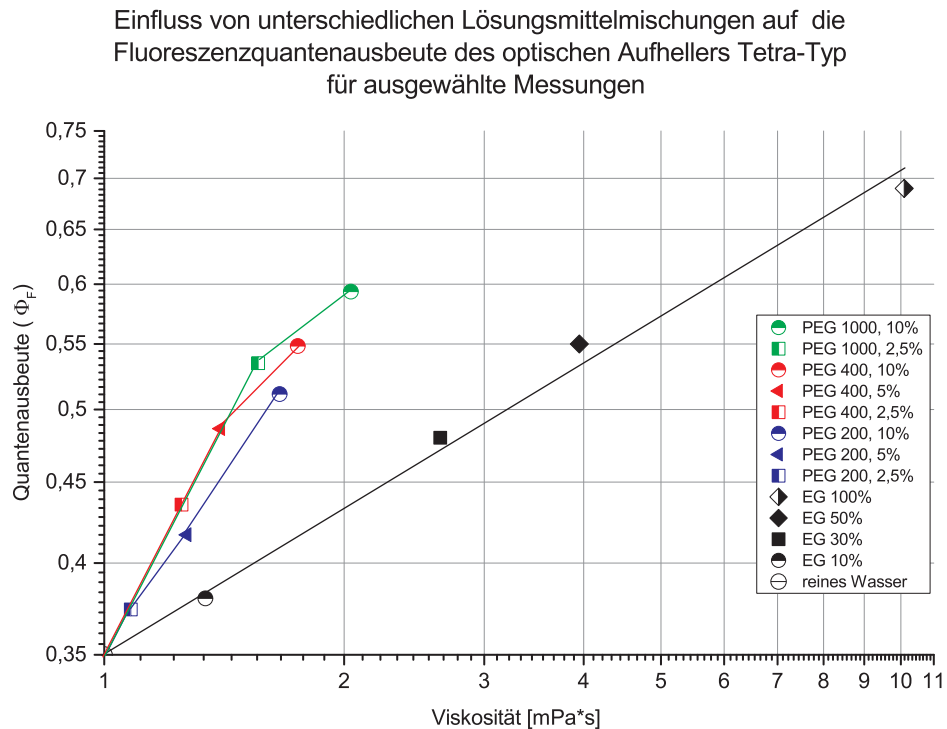


Abbildung 6.15: Visualisierung des Zusammenhangs zwischen der logarithmisch abgetragenen Viskosität ( $\eta$ ) und der jeweils zugehörigen Fluoreszenzquantenausbeute ( $\Phi_F$ ) des Tetra-Typ-Aufhellers, gruppiert nach der mittleren molaren Masse ( $\frac{g}{mol}$ ) und somit mittleren Kettenlänge von Ethylenglycol und Polyethylenglycol. Ausschließlich Datenpunkte, welche eine logarithmische Zunahme von  $\Phi_F$  mit steigendem  $\eta$  aufweisen, sind dargestellt.

Insbesondere fällt auf, dass mit dem Vorhandensein von Ketten (gleich welcher Länge) signifikante Steigerungen von  $\Phi_F$  gegenüber ethylenglycol-basierten Lösungsmittelmischungen verzeichnet werden können. Dies wird besonders deutlich, wenn ausschließlich 10%-ige Konzentrationen aller genutzten Carrier-Lösungsmittel-Mischungen miteinander verglichen werden (vgl. Abbildung 6.16). Konkret kann gezeigt werden, dass für sehr ähnliche Viskositäten von  $\eta = 1,66$  mPas für PEG 200 (10%),  $\eta = 1,75$  mPas für PEG 400 (10%) und  $\eta = 2,04$  mPas für PEG 1000 (10%) deutlich höhere Fluoreszenzquantenausbeuten resultieren, als dies für 10%-iges EG ( $\eta = 1,34$  mPas) der Fall ist.

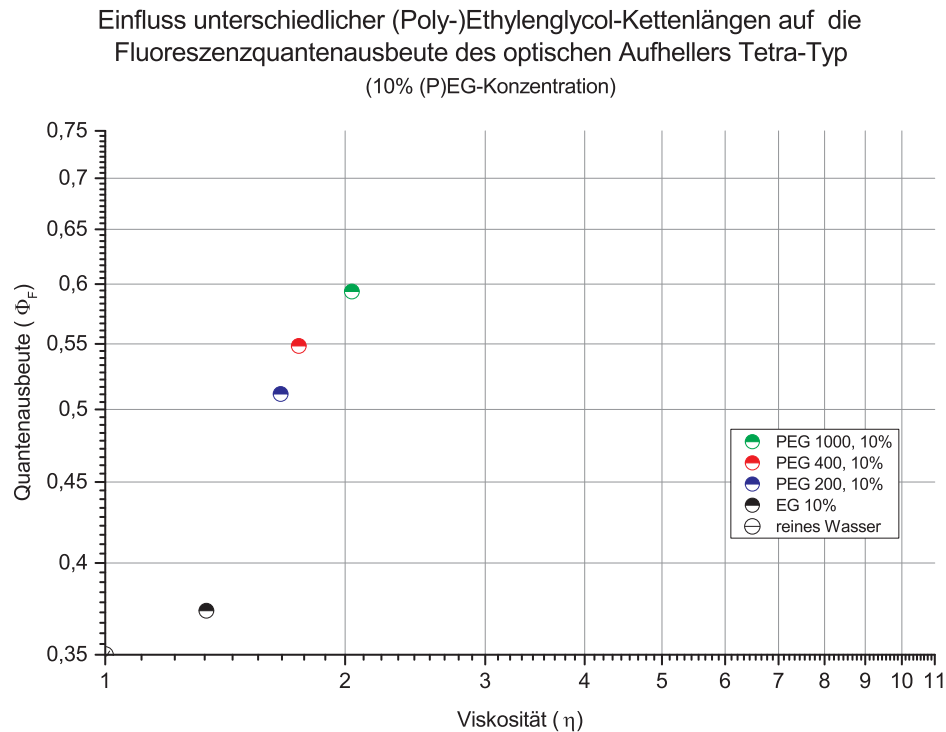


Abbildung 6.16: Einfluss der molaren Masse von Polyethylenglycol 200, 400 und 1000 sowie Ethylenglycol bei einer Carrier-Konzentration von 10% auf die erzielbare Fluoreszenzquantenausbeute für einen ähnlichen Viskositätsbereich von 1,34 - 2,04 mPas.

Aus diesen Beobachtungen lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen:

1. Die jeweilige mittlere molare Masse von (P)EG hat einen Einfluss auf die Viskosität. Je höher die mittlere molare Masse, desto höher fällt die jeweilige Viskosität aus. Dabei ist der Einfluss auf die Viskosität, insbesondere für niedrige (P)EG-Konzentrationen ( $\leq 10\%$ ), als gering einzustufen.
2. Die Viskosität hat in Gegenwart von Ketten, gleich welcher Länge, einen untergeordneten Einfluss auf  $\Phi_F$ .
3. Je länger die (P)EG-Kettenlänge, desto größer ist die erzielbare Fluoreszenzquantenausbeute bei gleichbleibender Carrier-Konzentration.
4. Je länger die PEG-Kettenlänge, desto größere  $\Phi_F$  werden für ähnliche  $\eta$  gefunden.
5. Die durch Viskositätssteigerung und Kettenlänge maximal erzielbare Fluoreszenzquantenausbeute beträgt  $\approx 0,6$ .

Vor dem Hintergrund dieser Feststellungen stellt sich die Frage, weshalb längerkettiges PEG ein zu Wasser-Ethylenglycol-Mischungen abweichendes Verhalten im Bezug auf  $\Phi_F$  aufweist und führt zu der folgenden Hypothese:

**Hypothese 1** *Das Vorhandensein von langkettigen PEG-Molekülen führt zu einer gesteigerten physikalischen Behinderung des Isomerisierungsprozesses und demnach gesteigerter Fluoreszenzquantenausbeute. Dabei gilt: Je größer die jeweilige Kettenlänge, desto ausgeprägter ist dieser Zusammenhang, da sich die Molekülketten, gleich einem Netz, gegenseitig behindern. Dieser »Verstärkungseffekt« hängt zusätzlich von der Lösungsmittelkonzentration ab.*

*Diese Hypothese leitet sich aus den zuvor beobachteten Ergebnissen ab und soll in der Folge anhand von Zusammenhängen aus dem Stand der Forschung und in Kombination mit weiteren spektralen Betrachtungen erhärtet werden.*

**Substituenten:** Gegenüber reinen und definiert substituierten Stilbenoiden ist der hier verwendete Aufheller Tetra-Typ in seiner Struktur weitgehend unbekannt. Zwar ist bekannt, dass das Tetra-Molekül grundsätzlich auf dem Molekül Diaminostilben basiert jedoch sind mögliche herstellerepezifische funktionale Gruppen weitgehend unbekannt. Dennoch lässt die molare Masse des Tetra-Moleküls ( $\approx 1200 \frac{g}{mol}$ ) den Schluss zu, dass das Molekül stark substituiert ist. Abbildung 4.12 (Seite 53) zeigt eine typische Ausprägung eines substituierten Aufhellermoleküls (Tinopal DMS-X) im Vergleich zur chemischen Struktur von 4,4'-Diamino-2,2'-Stilben (Di-Sulfoniert).

Bereits *Kaschig* hat gezeigt, dass Substituenten die Isomerisierungsgeschwindigkeit reduzieren (vgl. Kapitel 4.1.2, Seite 52). Demnach ist im Umkehrschluss zu erwarten, dass bei einem stark substituierten Stilben wie vom Tetra-Molekül angenommen deutlich höhere Fluoreszenzquantenausbeuten erzielt werden, als es bei einem diaminostilbenoiden Grundmolekül der Fall ist. Es bleibt also faktisch mehr Zeit für die strahlungsgebundene Deaktivierung von angeregten Aufhellermolekülen. Diese Erwartung deckt sich mit der zuvor ermittelten Fluoreszenzquantenausbeute des Tetra-Typs ( $\Phi_F=0,35$ ) gegenüber ermittelten Fluoreszenzquantenausbeuten ( $\Phi_F = 0,04$ ) eines 4,4'-Diamino-2,2'-Stilben (Di-Sulfoniert) Grundmoleküls (vgl. *Kaschig*<sup>[69]</sup>).

**Isomer-Anteil:** Neben der weitgehend unbekanntem Struktur des Tetra-Moleküls ist auch die prozentuale Zusammensetzung hinsichtlich des cis-trans-Verhältnisses unbekannt.

So weist ein direkter Vergleich der Tetra-Typ-Emissionscharakteristik mit der des trans-Isomers von reinem Stilben allgemein eine gute Übereinstimmung auf (vgl. Abbildung 6.17). Jedoch ist die Trans-Typ-Emission deutlich breitbandiger. Dies kann u.a. darauf zurückgeführt werden, dass der Tetra-Typ, wie bereits beschrieben, deutlich mehr funktionale Gruppen besitzt und somit mehr Schwingungsfreiheitsgrade als das einfache trans-Isomer aufweist (vgl. dazu auch Kapitel 3.2.1, Seite 26). Auch kann das jeweilige Lösungsmittel die Breite der Emissionsbande beeinflussen. Ein Vergleich der cis-isomeren Emission mit der Emission des Tetra-Typs weist hingegen keine Übereinstimmung auf.

Somit lässt ein Vergleich der Emissionscharakteristik des Tetra-Moleküls mit den in Hexan ermittelten cis- und trans- Emissionsspektren zunächst nicht den Schluss eines bedeutenden Emissionsanteils durch cis-Isomere zu (vgl. Abbildung 6.17).

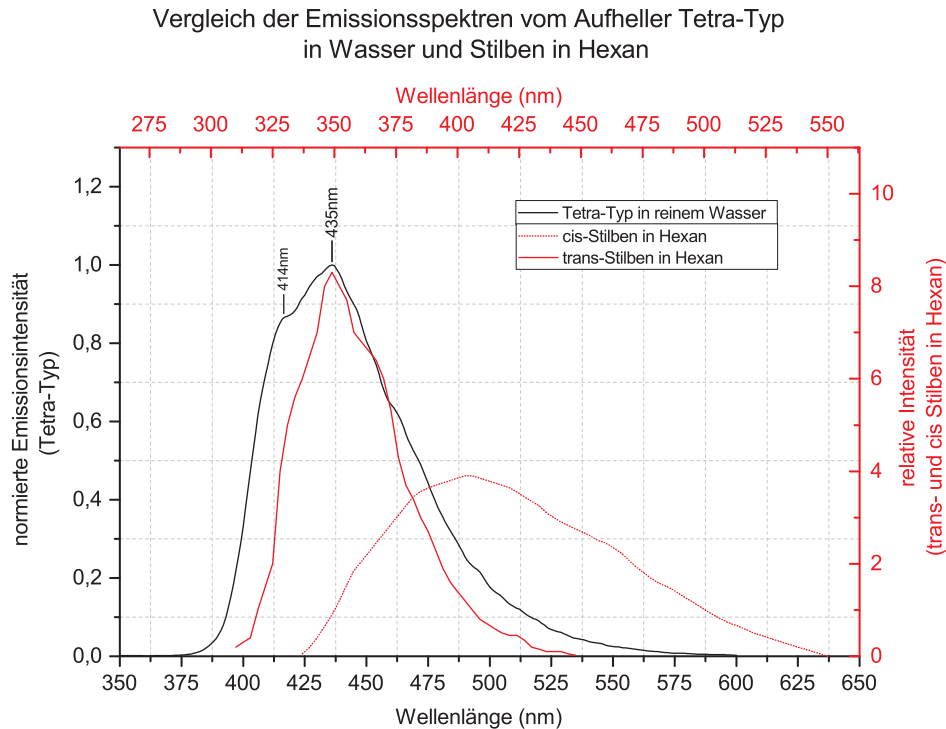


Abbildung 6.17: Vergleich der Emissionsspektren vom Aufheller Tetra-Typ (Lösungsmittel: Wasser) und von trans-Stilben (Lösungsmittel: Hexan) (vgl. dazu Kapitel 4.1.1, Seite 44ff).

Betrachtet man nun die resultierenden Emissionsspektren des Tetra-Typs für die Lösungsmittelgemische in  $H_2O$ , PEG 1000-2,5%, PEG 1000-5%, PEG 1000-10% und PEG 1000-30%, zeigt sich, dass sich mit zunehmender PEG-Konzentration bei  $\approx 414$  nm ein lokales Maximum ausprägt. Gleichzeitig kommt es mit zunehmender PEG-Konzentration zu einer leichten Blau-Verschiebung im Wellenlängenbereich 450 nm - 550 nm (vgl. Abbildung 6.18).

Fügt man den in Abbildung 6.18 gezeigten Spektren als Referenz Emissionsmessungen von bei  $-197^\circ\text{C}$  gemessenen trans-Stilbenen hinzu (vgl. dazu *Petek*<sup>[93]</sup>), zeigt sich, dass der sich ausbildende Peak bei  $\approx 414$  nm gut mit der Emissionsstruktur von trans-Stilben übereinstimmt (vgl. Abbildung 6.19). Vor diesem Hintergrund lassen sich zwei Schlussfolgerungen ziehen:

1. Die (leichte) Blau-Verschiebung weist auf eine (leichte) Abnahme der cis-Konzentration mit steigender PEG-Konzentration hin.
2. Wegen (1) resultiert der sich ausbildende Peak bei 420 nm weniger aus einer (starken) Verschiebung des cis-trans-Verhältnisses zum trans-Isomer, sondern vielmehr deutet die Ausprägung der Struktur auf eine starke physikalische Behinderung des trans-Isomers hin (gleich einer Reduzierung der Temperatur).

Analog zur Blau-Verschiebung der Emission führt eine Steigerung der PEG-Konzentration zu einer zunehmenden Rot-Verschiebung des Absorptionsmaximums (vgl. Abbildung 6.20).

Diese Verschiebung weist auf eine leichte Änderung des cis-trans-Verhältnisses zugunsten des trans-Isomers hin.

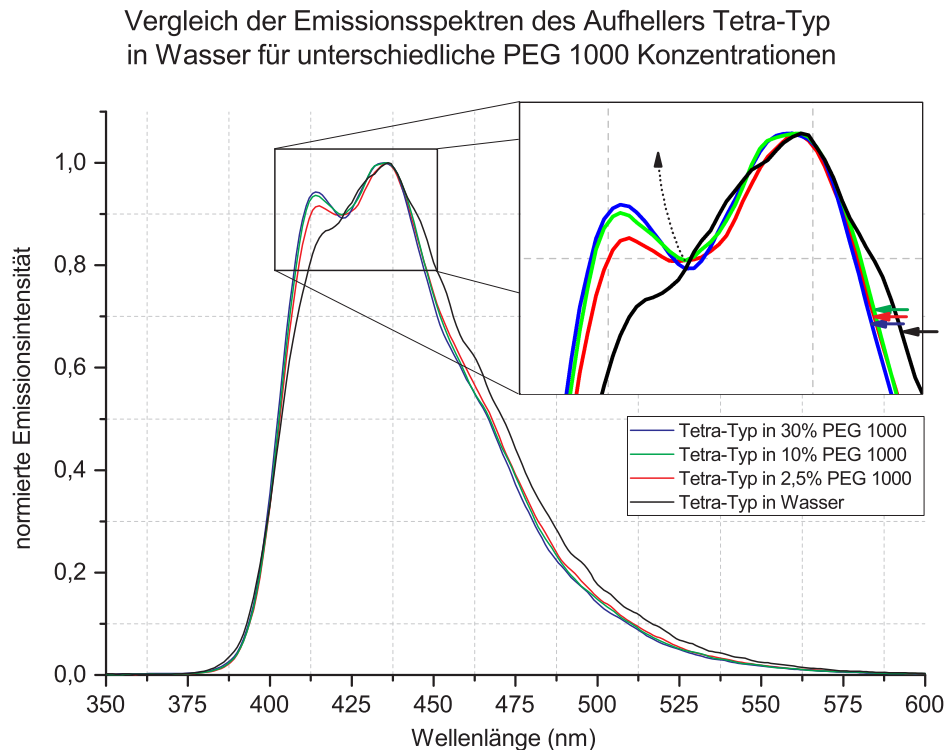


Abbildung 6.18: Vergleich der Emissionsspektren des Tetra-Typs bezüglich der Lösungsmittel Wasser, PEG 1000-2,5%, PEG 1000-10% und PEG 1000-30%.

Betrachtet man nun für eine gleichbleibende (P)EG Konzentration von 10% die resultierenden Emissionsspektren bezüglich EG, PEG 200, PEG 400 und PEG 1000, findet sich ein ähnliches Verhalten wie es bereits zuvor für eine konstante Kettenlänge in unterschiedlichen Konzentrationen gefunden wurde (vgl. Abbildung 6.21).

Offensichtlich führt potentiell nicht nur eine Erhöhung der PEG-Konzentration zu einer zunehmenden Behinderung der  $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -Isomerisierung, sondern auch eine Erhöhung der Kettenlänge. Die Behinderung der  $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -Isomerisierung ist somit eine Funktion aus PEG-Konzentration und Lösungsmittelkettenlänge. Damit wird die Hypothese gestützt, dass die Isomerisierung durch ineinander verschränkte Molekülketten behindert und damit verlangsamt wird.

Die Erhöhung von  $\Phi_F$  resultiert somit scheinbar aus zwei Effekten:

1. Der Zeitraum, in welchem sich ein  $\text{trans}$ -Isomer im angeregten Zustand  $S_1$  befindet, wird durch die Behinderung durch PEG-Ketten verlängert. Deshalb und wegen des Umstandes, dass die Lebenszeit des angeregten Zustands  $S_1$  des  $\text{cis}$ -Isomers allgemein um den Faktor 60 geringer ist (aufgrund des Nichtvorhandenseins eines lokalen Potentialmaximums), verschiebt sich das  $\text{cis}$ - $\text{trans}$ -Verhältnis zugunsten des  $\text{trans}$ -Isomeranteils (für eine Wellenlänge von 340 nm).
2. Der zweite Effekt basiert auf der durch größere Kettenlängen induzierten Erhöhung der Viskosität. Wie bereits gezeigt, führt eine Erhöhung der Viskosität jedoch nur zu moderaten Steigerungen von  $\Phi_F$ , wie beispielhaft bei Ethylenglycol sichtbar ist.

Vergleich der Emissionsspektren des Aufhellers Tetra-Typ im Vergleich zur Emission von trans-Isomeren bei  $-196^{\circ}\text{C}$

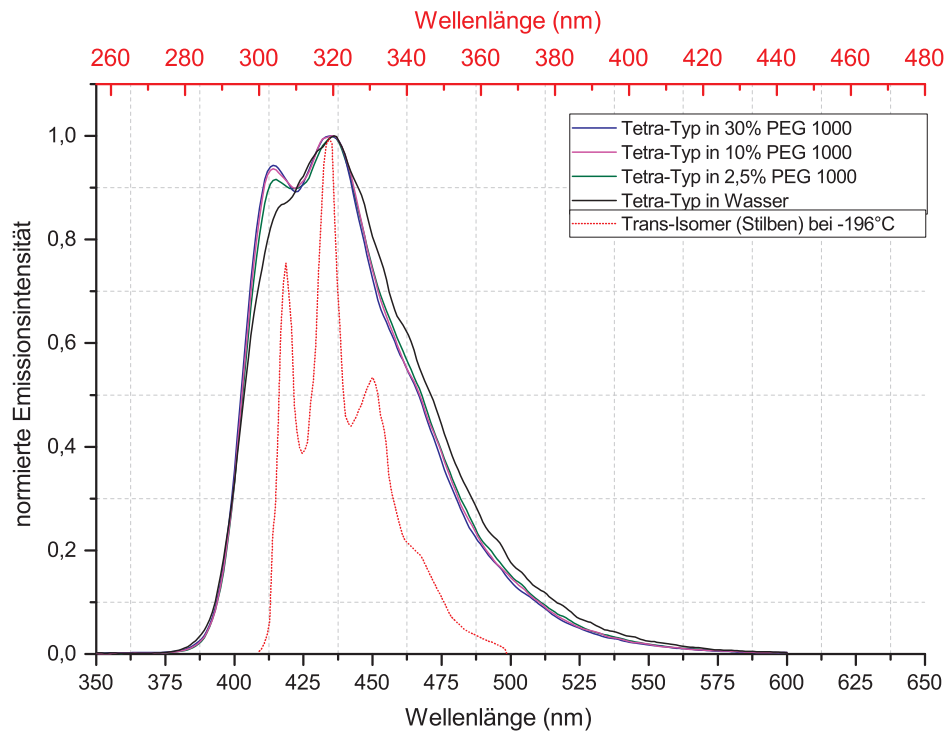


Abbildung 6.19: Vergleich der Emissionsspektren des Tetra-Typs bezüglich der Lösungsmittel Wasser, PEG 1000-2,5%, PEG 1000-10% und PEG 1000-30% in Kombination mit dem Emissionsspektrum von trans-Stilben in MCH bei  $-196^{\circ}\text{C}$ .

Vergleich der Absorptionsspektren vom Aufheller Tetra-Typ in Wasser für unterschiedliche PEG 1000 Konzentrationen

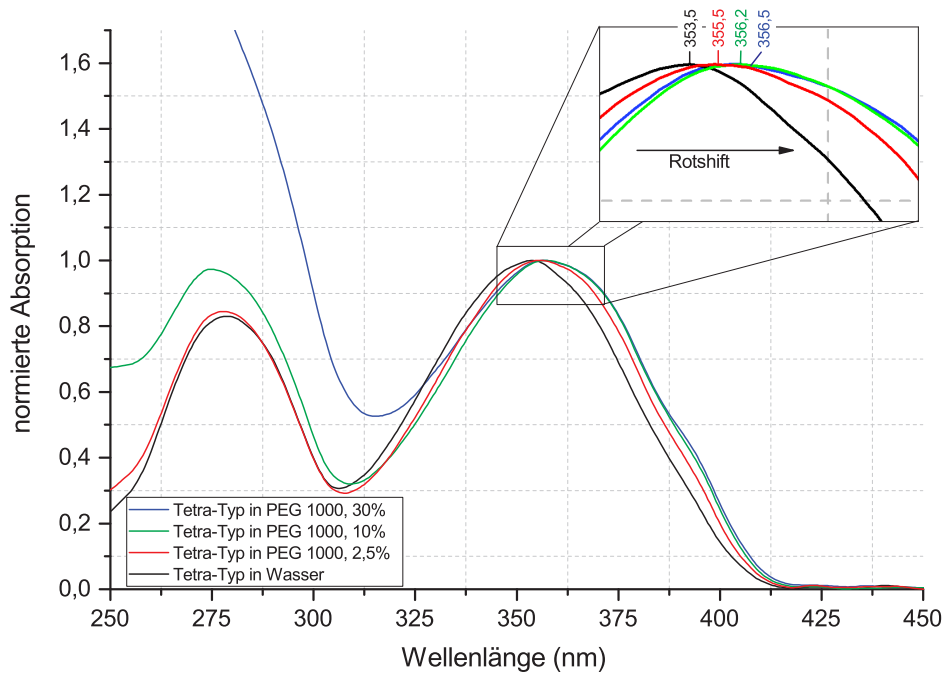


Abbildung 6.20: Vergleich der Absorptionsspektren des Tetra-Typs in Wasser und mit unterschiedlichen PEG 1000 Konzentrationen.

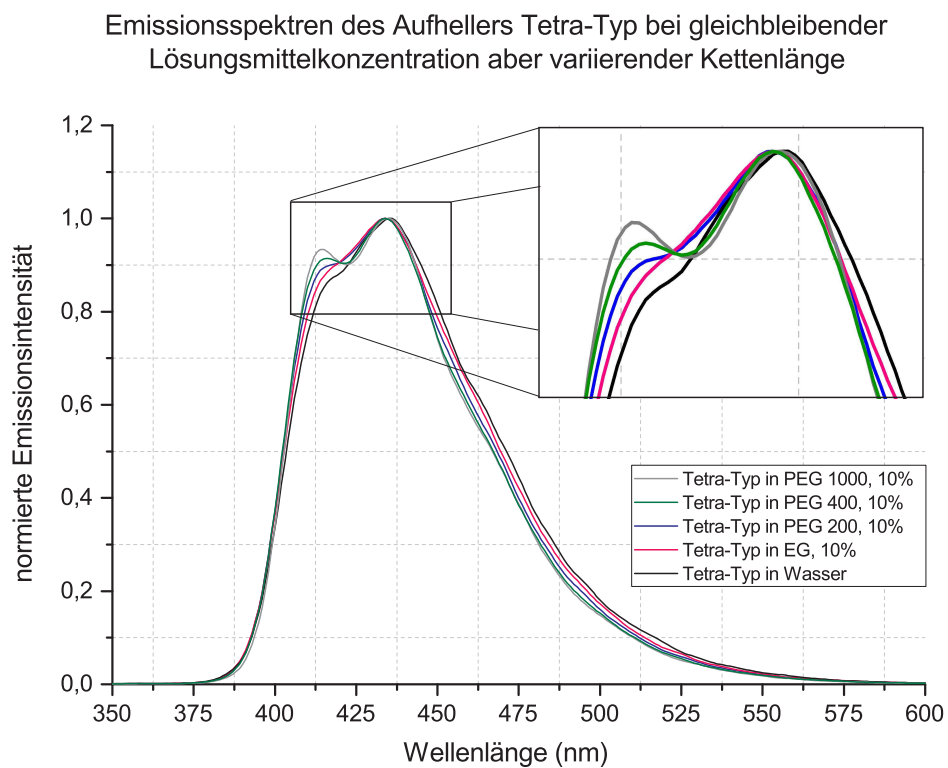


Abbildung 6.21: Resultierende Emissionsspektren des Aufhellers Tetra-Typ bei gleichbleibender Lösungsmittelkonzentration aber variierender Kettenlängen.



### 6.3.3 Diskussion

Das Hauptziel dieses Kapitels war es, den Einfluss von carrierähnlichen Substanzen auf die Fluoreszenzquantenausbeute von handelsüblichen optischen Aufhellern zu ermitteln. So konnte anhand des Carriers (P)EG gezeigt werden, dass dieser die Fluoreszenzquantenausbeute von typischen diamino-Stilben-basierten Aufhellern deutlich steigern kann. Zudem wurde dargelegt, dass nicht ausschließlich die (P)EG-Konzentration und die damit einhergehende Viskositätssteigerung zu einer erhöhten Fluoreszenzquantenausbeute führt, sondern vor allem die vorliegende PEG-Kettenlänge. Bei gleicher Konzentration führt eine höhere Kettenlänge zu erheblichen Steigerungen von  $\Phi_F$ . Damit wurde das Ziel dieses Kapitels erreicht.

Darüber hinaus wurde eine Hypothese als Erklärungsansatz des gefundenen Verhaltens aufgestellt. Diese besagt, dass langkettige PEG-Moleküle sich ineinander verschränken und so einen hohen physischen Widerstand aufbauen, der die Isomerisierung behindert. Es wurde geschlussfolgert, dass die Isomerisierungsgeschwindigkeit *abnimmt*. Als Indiz für die Behinderung der Isomerisierung wurden gezeigt, dass sich das Emissionsspektrum »schärfer« abbildet, als ob die Lösungsmittelmischung stark gekühlt wäre und es somit weniger Molekülschwingungen gäbe.

Gleichzeitig wurde anhand der spektralen Charakteristik von trans-Stilbenen, im Vergleich mit Tetra-Typ Stilbenen, gezeigt, dass der Hauptanteil der Emission von trans-Isomeren des Tetra-Typs zu resultieren scheint. Eine leichte Blau-Verschiebung der Emission und auch eine leichte Rot-Verschiebung der Absorption weisen zudem auf eine leichte Änderung des cis-trans-Verhältnisses zugunsten des trans-Isomers hin.

Diese Untersuchungen liefern zwar eine Reihe an Hinweisen zur Bestätigung des vorgestellten Verhaltens und der damit im Zusammenhang aufgestellten Hypothese, jedoch sind weitere Untersuchungen zur Absicherung dieser notwendig. Dazu erscheint es zweckmäßig, nicht nur den Reaktionsparameter  $\Phi_F$ , sondern auch die tatsächliche Isomerisierungsrate  $k_{iso}$  und sonstige Prozessraten (z.B.  $k_{ic}$ ) zu ermitteln. Dies war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich und sollte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein (vgl. Kapitel 9, Seite 159).

*Damit ist die chemische Grundlage für das Verdrucken des Aufhellers Tetra-Typ gelegt. Auf Basis der gezeigten Untersuchungen erscheint es zusammengefasst zweckmäßig eine möglichst hohe PEG-Kettenlänge zur Realisierung einer möglichst stark ausgeprägten Emission zu wählen. Ob und inwiefern sich die gezeigten Zusammenhänge auch beim Verdrucken von OBAs mit und ohne Carrier zeigen, wird in den folgenden Kapiteln untersucht.*

*Des Weiteren lassen die durchgeführten Untersuchungen Aussagen verschiedener Autoren (vgl. dazu Kapitel 4.2, Seite 53) hinsichtlich des Verhaltens von Carriern in Papieren auf die Wirkungsweise von optischen Aufhellern als fraglich erscheinen und werden vor dem Hintergrund der Ergebnisse dieses Kapitels im Folgenden diskutiert.*

Dean benennt eine Reihe Stoffe, welche als Carrier fungieren können. Dazu zählt auch PEG, wobei diesem lediglich eine eingeschränkte Wirksamkeit zugesprochen wird (vgl. Kapitel 4.2, Seite 53).

Im Kontrast dazu wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass PEG sehr wohl zu sehr hohen Fluoreszenzquantenausbeuten führen kann sofern eine ausreichend hohe molare Masse (und damit Kettenlänge) sowie Konzentration vorliegt. Dass diese Beobachtungen auch auf Papier weitgehend übertragbar sind wird im Kapitel 6.4.3 (Seite 120) gezeigt.

Auch *Blechschmidt* stellt heraus, dass Carrier die Wirkung von optischen Aufhellern positiv beeinflussen können. Dabei wird davon ausgegangen, dass Carrier einen Wechsel von der "optisch aktiven" trans-Form in die "optisch inaktive" cis-Form vermeiden. Im Kontrast dazu wurde im Stand der Forschung (Kapitel 4.7, Seite 46) gezeigt, dass die cis-Form durchaus optisch aktiv *sein kann*. Jedoch sind beobachtete Fluoreszenzquantenausbeuten im Vergleich zur trans-Form sehr gering. Des Weiteren konnten aus der Literatur typische cis-Emissionsspektren entnommen werden. Diese weisen im Gegensatz zu trans-Emissionen keine blaue, sondern eine grünliche Emission auf. Jedoch zeigt keine der in dieser Arbeit untersuchten Mischungen eine signifikant grünliche Emission, während gleichzeitig große Unterschiede in der erzielbaren Fluoreszenzquantenausbeute beobachtet wurden. Ob dennoch eine Behinderung des Wechsels der trans- in die cis-Form vorliegt und wie sich diese auf erzielbare Fluoreszenzquantenausbeuten auswirkt (speziell in Bezug auf Aufheller in Papieren) wird u.a. im Kapitel 6.4.4, Seite 126 diskutiert.

*Volkel* geht davon aus, dass "der Einsatz von OBAs [...] nur dann zum optimalen Erfolg führt, wenn diese in einer optimalen Struktur, Konformation und Verteilung vorliegen".

In diesem Kapitel wurden sowohl OBAs pur in Wasser gelöst als auch im Zusammenspiel mit (P)EG betrachtet. Obwohl demnach keine feste Oberfläche, welche eine optimale Struktur, Konformation und Verteilung erzeugen könnte vorliegt, wurden hohe Fluoreszenzquantenausbeuten ermittelt. Demnach erscheint Volkels Erklärung als nicht haltbar.

*Zusammengefasst wurde das Verhalten von OBAs losgelöst vom molekularen Umfeld Papier diskutiert und ein mögliche Hypothese zur Wechselwirkung von OBAs und Carrieren aufgestellt und diskutiert. Darüber hinaus wurden verschiedene Aussagen aus dem Stand der Forschung auf Basis der Ergebnisse dieses Kapitels kritisch hinterfragt. Vor diesem Hintergrund werden im folgenden Kapitel verschiedene Aufhellermischungen verdruckt und analysiert.*

## 6.4 Analyse von verdruckten Aufhellermischungen

*Aufbauend auf den Ergebnissen des Kapitels Chemisch-spektroskopische Analyse erläutert das folgende Kapitel die farbmtrische und spektroskopische Analyse von verdruckten Aufhellermischungen auf Basis des Tetra-Typs, teils mit, teils ohne (Poly-)Ehtylenglycol auf eine Auswahl an Proof- und Auflagensubstraten. Zunächst wird Greening spektral charakterisiert und eine Systematik zur Bewertung entwickelt.*

### 6.4.1 Bewertung des Greenings

Im Kapitel 4.2 (ab Seite 53) wurden bereits grundlegende, der Literatur zu entnehmende Eigenschaften von OBAs beschrieben. U.a. wurde auch das sogenannte Greening benannt (vgl. Kapitel 4.2.3, Seite 56). Zwar ist es nicht das Ziel der hier vorliegenden Arbeit, die Gründe für Greening tiefgreifend zu analysieren, jedoch ist dies ein relevanter (unerwünschter) Effekt, der beim Verdrucken von optischen Aufhellern auftreten kann, wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird (vgl. dazu auch *Bohn*<sup>[17]</sup>). Damit die Ausprägung von beobachteten Greening-Effekten bewertet werden kann, ist es notwendig, eine Systematik zur Ermittlung des hier eingeführten Greening-Grades ( $G_F$ ) zu entwickeln. Zunächst wird Greening zu diesem Zweck spektral analysiert.

Abbildung 6.22 zeigt die *nicht* normierten Emissionsspektren von fünf Laborpapieren, welche aus reinem Zellstoff bestehen und sich ausschließlich in ihrem Aufhelleranteil unterscheiden. Unterschiede im Aufhelleranteil wurden dabei auf Basis des Verdruckens von optischen Aufhellern realisiert. Das Papier H1<sup>46</sup> ist dabei unaufgehellt, während die Papiere H2, H3, H4 und H5 unterschiedliche Aufhellerkonzentrationen enthalten (vgl. Tabelle 6.4).

Tabelle 6.4: Eigenschaften von Laborpapieren.

<i>Bezeichnung</i>	<i>Grammatur</i> [ $\frac{g}{m^2}$ ]	<i>Art</i>	<i>Aufhellerkonzentration</i> [%]
Papier H1	80	Zellstoff	0
Papier H2	80	Zellstoff	0,5
Papier H3	80	Zellstoff	3,2
Papier H4	80	Zellstoff	6,4
Papier H5	80	Zellstoff	15
Papier H6	80	Zellstoff	20

Wie zu erwarten, weist das unaufgehellte Papier H1 keinerlei Emission auf (nicht gezeigt). Die Papiere H2 - H6 besitzen eine ausgeprägte Emission im Wellenlängenbereich 400 nm - 650 nm. Allgemein kann eine Zunahme der Emissionsintensität mit steigender Aufhellerkonzentration beobachtet

<sup>46</sup>Anmerkung: Das unaufgehellte Papier H1 ist in der zugehörigen Abbildung nicht mit dargestellt, da dieses keinerlei Emission aufweist.

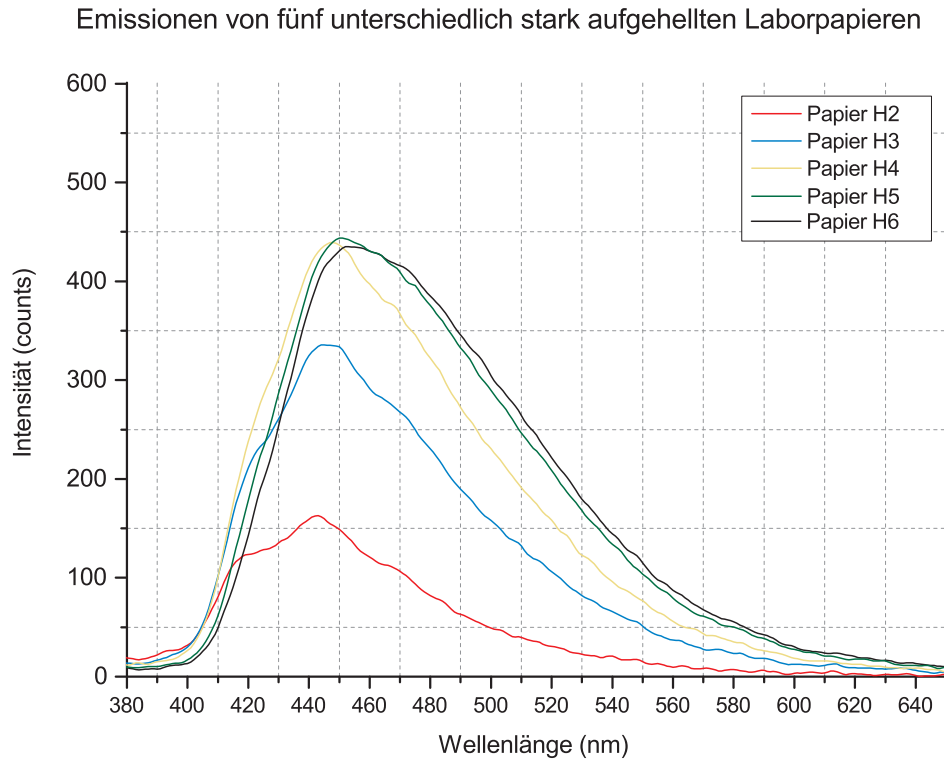


Abbildung 6.22: Emissionsspektren von fünf Laborpapieren, welche sich ausschließlich in ihrer Aufhellkonzentration unterscheiden (H2 = 0,5%, H3 = 3,2%, H4 = 6,4%, H5 = 15% und H6 = 20%). Deutlich sichtbar ist eine Zunahme der Emissionsintensität mit steigender Aufhellkonzentration.

werden. So besitzt Papier H2 (0,5% OBA-Konzentration) eine maximale Emissionsintensität von 150 Counts<sup>47</sup>. Eine Erhöhung der Aufhellkonzentration auf 3,2% führt zu einer deutlich höheren maximalen Emission von 340 Counts. Eine Verdoppelung auf 6,4% führt zu einem weiteren, mäßigen Anstieg auf 440 Counts. Wird die Konzentration zusätzlich gesteigert (Papier H5, 15%) kann beobachtet werden, dass die maximale Emission nicht weiter steigt. Eine weitere Erhöhung auf 20% (Papier H6) führt in der Folge sogar zu einem leichten Abfall der maximalen Emissionsintensität. Gleichzeitig kann eine Zunahme der Emission im Wellenlängenbereich 460 nm - 600 nm beobachtet werden.

Um nun diese Veränderungen der spektralen Charakteristik losgelöst von der Emissionsintensität analysieren zu können, ist es zweckmäßig, die gemessenen Emissionsspektren jeweils relativ zu der Wellenlänge mit der höchsten Emissionsintensität zu normieren. Daraus folgt Abbildung 6.23.

Abbildung 6.23 zeigt, dass es mit zunehmender OBA-Konzentration zu einer leichten Rot-Verschiebung kommt. Weist das Papier H2 ein Maximum bei 442 nm auf, besitzt das Papier H6 ein Maximum bei 452 nm. Darüber hinaus bildet sich, ebenfalls mit zunehmender Aufhellkonzentration, das bei Papier H2 sichtbare lokale Maximum bei ca. 422 nm zurück. Besonders auffällig ist jedoch die Zunahme an Emissionsintensität im Wellenlängenbereich 460 nm - 610 nm, welche vor allem

<sup>47</sup>Anmerkung: Counts ist eine dimensionslose Größe, welche von der Anzahl durch ein CCD-Element registrierten Photonen und der gewählten Integrationszeit abhängt. Das verwendete Messsystem MultiSpec von Tec5 besitzt einen Dynamikumfang von 65000 counts.

Normierte Emissionen von fünf unterschiedlich stark aufgehellten Laborpapier-Proben

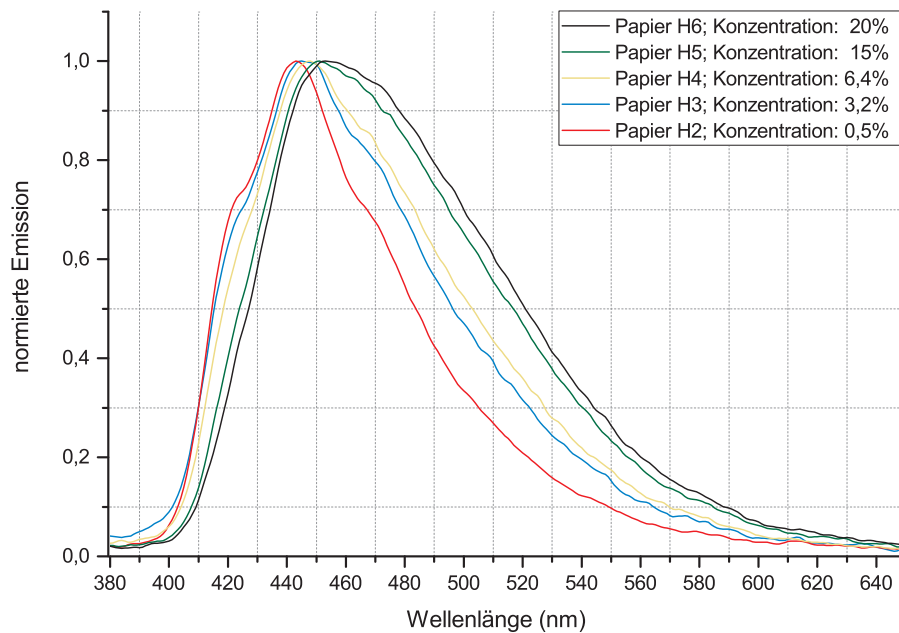


Abbildung 6.23: Jeweils auf die Wellenlänge mit der maximalen Emission normierte Emissionsspektren der Papiere H2 - H6. Deutlich sichtbar ist eine Rot-Verschiebung der Emission mit zunehmender Aufhellerkonzentration.

mit dem grünen Bereich des Spektrums assoziiert ist. Offensichtlich führt dieser konzentrationsabhängige Anstieg der Emission in Kombination mit der beobachteten leichten Rot-Verschiebung zu einem Wechsel der ursprünglich blauen- zu einer blau-grünlichen-Emission. Diese blau-grünliche Emission ist somit die Ursache von Greening.

Polychromatische Messungen mit der Beleuchtungsbedingung M1 derselben Proben und eine anschließende Berechnung zugehöriger  $L^*a^*b^*$ -Werte (vgl. Tabelle 6.5) stützen diese (spektralen) Beobachtungen. So führt eine Zunahme der Konzentration zunächst zu einer Zunahme des negativen  $b^*$ -Wertes (und somit einer farbmtrischen Blau-Verschiebung) und einem leichten Anstieg des  $a^*$ -Wertes. Ab einer Konzentration von 6,4% stagniert der  $b^*$ -Wert jedoch, während der  $a^*$ -Wert sogar wieder abnimmt (Richtung Grün im  $L^*a^*b^*$ -Farbraum). Somit kann eine Vergrünlichung der ursprünglich reinen blauen Emission auch farbmtrisch beobachtet werden (vgl. Abbildung 6.24).

 Tabelle 6.5:  $L^*a^*b^*$ -Werte für sechs Laborpapiere

Bezeichnung	$L^*$	$a^*$	$b^*$	OBA-Konzentration [%]
Papier H1	92	1,4	2	0
Papier H2	92,3	2,5	-3,2	0,5
Papier H3	92,5	2,4	-4,1	3,2
Papier H4	92,5	2,1	-3,9	6,4
Papier H5	92	0,6	-3	15
Papier H6	92,1	-0,9	-1,1	20

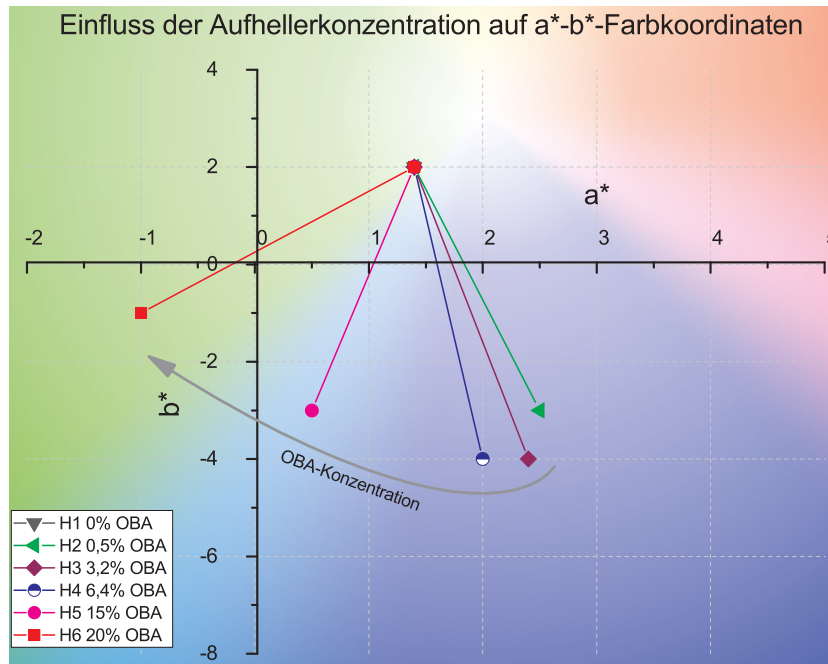


Abbildung 6.24: Einfluss unterschiedlicher Aufhellerkonzentrationen auf  $a^*b^*$ -Farbkoordinaten im Falle eines aus reinem Zellstoff bestehenden Laborpapiers.

Zwar kann, wie soeben beschrieben, ein  $a^*b^*$ -Diagramm genutzt werden, um eine Zunahme des Greening-Effektes abzubilden, jedoch kann für eine einzelne Probe weder schlüssig sichergestellt werden *ob* noch in *welchem Ausmaß* Greening vorliegt. Auch für die in Abbildung 6.23 gezeigten normalisierten Emissionsspektren kann bisher nicht endgültig gesagt werden, ob das Papier H2 (0,5%) bereits Greening aufweist oder nicht. Es kann lediglich bestimmt werden, dass das Papier H2 *weniger* Greening aufweist als die Papiere H3 - H6.

Um nun zu einer absoluten Aussage zum Greening zu kommen, ist es zweckmäßig, die Emissionsmessungen von OBAs aus Kapitel 6.3 (ab Seite 83) heranzuziehen. Wie dort bereits dargelegt wurde, sind diese derart stark verdünnt, dass eine Interaktion der Moleküle untereinander gänzlich vermieden wird und somit die bestmögliche blaue Emission ermittelbar ist.

Abbildung 6.25 zeigt die bereits gezeigten normierten Emissionsmessungen der Papiere H2 bis H6, ergänzt durch die normierte Emissionsmessung desselben optischen Aufhellers in einer Wasser-PEG 1000-Mischung.

Hier zeigt sich, dass die Emissionskurve des Tetra-Typs in Wasser eine ähnliche Charakteristik wie derselbe OBA auf Papier besitzt. Dabei weist die Tetra-Typ-Emission eine geringfügige Blau-Verschiebung um 3 nm zur Emission des Papiers H2 auf. Außerdem ist das lokale Maximum bei  $\approx 420$  nm bei der Tetra-Typ-Emission deutlich ausgeprägter. Des Weiteren ist die Tetra-Typ-Emission im grünen Bereich des Spektrums deutlich flacher als die Emission des Papiers H2.

Somit kann geschlussfolgert werden, dass bereits das Papier H2, obwohl es nur eine geringe Aufhellerkonzentration besitzt, Greening aufweist.

Damit ist Greening spektral beschrieben. Außerdem lässt sich aus diesen empirischen Beobach-

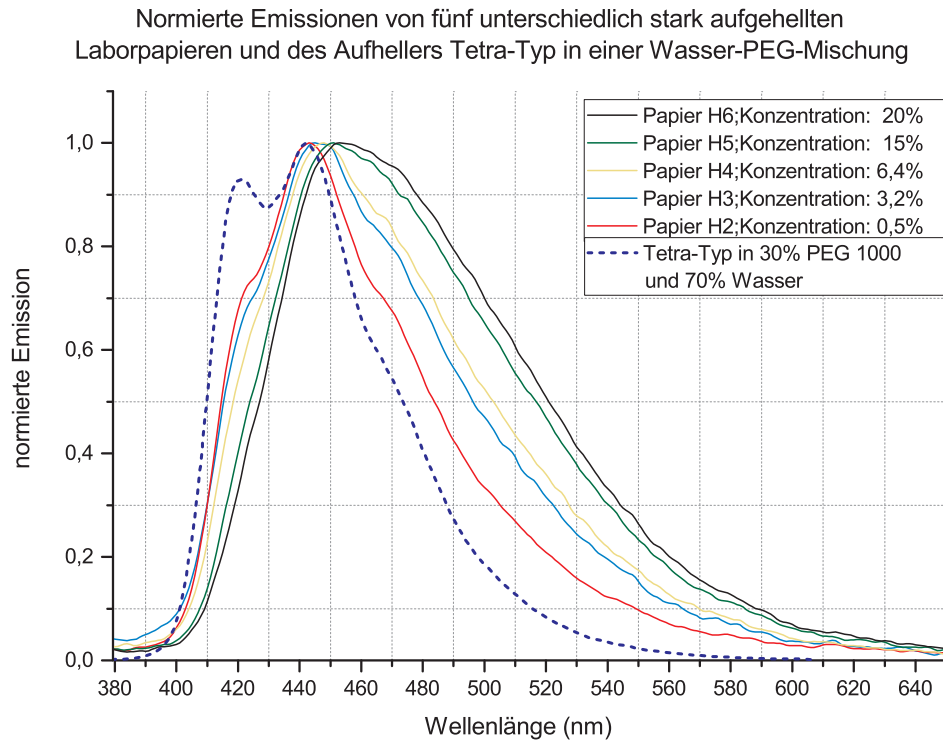


Abbildung 6.25: Jeweils auf die Wellenlänge mit der maximalen Emission normierte Emissionsspektren der Papiere H2 - H6. Als Referenz ist die Emission des Tetra-Typ OBAs in einer Wasser-PEG 1000-Mischung zusätzlich dargestellt.

tungen nun eine Systematik zur Quantifizierung des Greenings für normierte, monochromatische Emissionsmessungen von aufgehellten Papiersubstraten, relativ zu einer idealen Probe (Tetra-Typ-Emission in Wasser), ableiten.

In dieser Arbeit wird als Systematik zur Bewertung von Greening die Spektralwertmetrik von *Dattner*<sup>[30]</sup> herangezogen und für den konkreten Anwendungsfall uminterpretiert:

**Definition 1 (Spektralwert-Metrik)** Seien  $\beta(\lambda)$  und  $\widehat{\beta}(\lambda)$  jeweils auf das Maximum normierte Emission, dann ist durch

$$\Delta E_s := \sum_{\lambda} \left( \beta(\lambda) - \widehat{\beta}(\lambda) \right)^2 = G_F \quad (6.1)$$

deren spektraler Abstand  $\Delta E_s$  und damit der Greening-Grad  $G_F$  definiert, wobei im Rahmen dieser Arbeit eine Diskretisierungsschrittweite von 1 nm gewählt wurde.

Dabei entspricht  $\beta(\lambda)$  der normalisierten Emission eines spezifischen OBAs in Wasser (für Absorptionen  $\leq 0,1$ ) und  $\widehat{\beta}(\lambda)$  der normalisierten Emission einer Papierprobe, welche mit demselben OBA aufgehellt ist.

Mittels dieser Systematik lässt sich nunmehr für die oben gezeigten Papierproben H2 bis H6  $G_F$  ermitteln. Demnach weist das Papier H2 das geringste Greening auf, während die größte Differenz zu einer ideal blauen Emission bei dem Papier H6 vorliegt (vgl. Tabelle 6.6).

## 6.4. Analyse von verdruckten Aufhellermischungen

Tabelle 6.6:  $L^*a^*b^*$ - und  $G_F$ -Werte für sechs Laborpapiere.

<i>Bezeichnung</i>	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$G_F$
Papier H1	92	1,4	2	n.a.
Papier H2	92,3	2,5	-3,2	30,54
Papier H3	92,5	2,4	-4,1	43,6
Papier H4	92,5	2,1	-3,9	50,35
Papier H5	92	0,6	-3	65,49
Papier H6	92,1	-0,9	-1,1	71,67

Ob und inwieweit die so berechneten Werte farbmetrisch relevant sind, lässt sich nicht unmittelbar ableiten. Jedoch wird eine *relative* Einschätzung möglich, ob Greening vorliegt und ob dieses stark oder schwach ausgeprägt ist. Vor allem kann auf dieser Basis im weiteren Verlauf der Arbeit untersucht werden, ob durch den Zusatz von Carriern Greening beeinflusst werden kann.

*Damit sind alle notwendigen Grundlagen zur Analyse und Bewertung von im Inkjetverfahren applizierten, aufhellerhaltigen Tintenmischungen geschaffen.*

### 6.4.2 Analyse des Aufhellers Tetra-Typ ohne Carrier

Für die Analyse von verdruckten Aufhellern des Tetra-Typs werden die in Tabelle 6.7 gezeigten Aufhellermischungen zunächst mit einer Aufhellerflächendeckung von 100% im Inkjetverfahren auf vier unterschiedliche Substrate appliziert. Dabei sind die Substrate GMG Semimatt und Epson SPP 205 jeweils gestrichene, semimatte Proofpapiere ohne Aufhellung. Das Proofpapier EFI 9120XF ist hingegen ungestrichen, matt und besitzt eine geringe Aufhellung. Das Produktionspapier Biotop ist matt, ungestrichen und besitzt keine Aufhellung (vgl. Kapitel 5.1.3, Seite 64).

Tabelle 6.7: Verwendete Aufhellermischungen ohne Zugabe von (Poly)-Ethylenglycol.

<i>Bezeichnung Tintenmischung</i>	<i>verwendeter Aufhellertyp</i>	<i>Massenbereich [g · mol<sup>-1</sup>]</i>	<i>Lösungsmittel</i>	<i>Aufhellerkonzentration [%]</i>
Tetra-0005-0	Tetra-sulfoniert	≈ 1100 - 1300	H <sub>2</sub> O	0,05%
Tetra-002-0	Tetra-sulfoniert	≈ 1100 - 1300	H <sub>2</sub> O	0,2%
Tetra-008-0	Tetra-sulfoniert	≈ 1100 - 1300	H <sub>2</sub> O	0,8%
Tetra-032-0	Tetra-sulfoniert	≈ 1100 - 1300	H <sub>2</sub> O	3,2%
Tetra-064-0	Tetra-sulfoniert	≈ 1100 - 1300	H <sub>2</sub> O	6,4%
Tetra-200-0	Tetra-sulfoniert	≈ 1100 - 1300	H <sub>2</sub> O	20%



### **Proofsubstrat *GMG Semimatt***

Abbildung 6.26 zeigt für das Proofpapier *GMG Semimatt* resultierende Spektralwertkurven des unbedruckten Substrates für unterschiedliche applizierte Aufhellerkonzentrationen im Wellenlängenbereich 310 nm - 650 nm. Sämtliche Messungen wurden mit einer M1-konformen Messbeleuchtung durchgeführt.

Aus dieser Abbildung kann zunächst die allgemeine Remissionscharakteristik des unbedruckten Substrats abgelesen werden (schwarze, gestrichelte Linie). Demnach weist dieses Papier eine konstant hohe Remission von im Mittel 98% auf (425 nm - 650 nm). Erst für Wellenlängen  $\leq 425$  nm findet sich ein Abfall der Remission mit einem Minimum von 53% bei 380 nm. Für höhere Frequenzen steigt die Remission auf 70% bei  $\approx 310$  nm wieder leicht an.

Betrachtet man nun die resultierende Remissionskurve desselben Papiers, jedoch diesmal bedruckt mit einer 1%-igen Aufhellermischung (FD = 100%), zeigt sich ein abweichendes Verhalten. So findet sich im Wellenlängenbereich 310 nm bis  $\approx 410$  nm eine deutliche Abnahme der Remission auf bis zu 35% bei 370 nm. Dieser Abfall kann mit einer durch den Aufheller induzierten Absorption assoziiert werden. Analog dazu findet sich im Wellenlängenbereich von  $\approx 410$  nm bis 550 nm eine Zunahme der Remission. Diese Zunahme resultiert aus der Emission des optischen Aufhellers. Bereits diese 1%-ige Aufhellermischung führt zu einer Remission von bis zu 123% bei 435 nm.

Wird die Aufhellerkonzentration nun schrittweise erhöht, zeigt sich eine weitere Abnahme der Remission (und damit eine weitere Zunahme der Absorption) im UV-Bereich des Spektrums, während die Emission stetig zunimmt. Im Falle des hier betrachteten Proofpapiers *GMG Semimatt* findet sich für die 20%-ige Aufhellermischung ein Emissionsmaximum von 153% Remission. Wird die Aufhellerkonzentration auf 30% gesteigert, kommt es zu einem abweichenden Verhalten: Zwar kann eine weitere (leichte) Abnahme der Remission im UV-Bereich des Spektrums beobachtet werden, jedoch sinkt die Remission und damit auch die Emission bei 435 nm mit ca. 140% deutlich gegenüber der 20%-igen Mischung. Gleichzeitig kommt es für Wellenlängen  $\geq 460$  nm zu keinem deutlichen Abfall der Emission. Teilweise ( $\approx 490$  nm bis 550 nm) nimmt die Emission weiter zu.

Des Weiteren zeigt sich, dass es mit zunehmender Aufhellerkonzentration zu einer Rot-Verschiebung der Absorptionsgrenze kommt (vgl. Abbildung 6.26, Vergrößerung).

Berechnet man nun aus diesen Spektralwertkurven  $L^*a^*b^*$ -Farbkoordinaten und stellt diese in einem  $a^*b^*$ -Diagramm dar, ist der Einfluss der beschriebenen Effekte auf die Weißpunktverschiebung sichtbar. Dazu ist jede  $a^*b^*$ -Farbkoordinate jeder Aufhellermischung jeweils mit der  $a^*b^*$ -Farbkoordinate des unbedruckten Papierweiß aus Visualisierungsgründen verbunden (vgl. Abbildung 6.27).

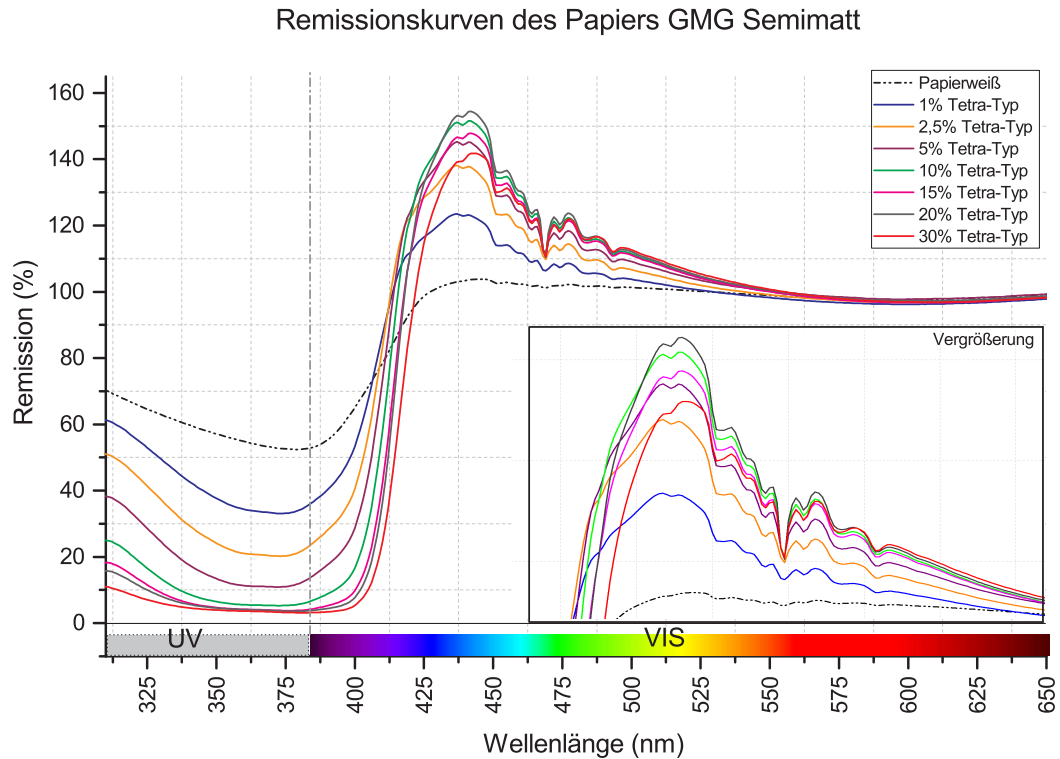


Abbildung 6.26: Einfluss auf die Remission des Papiers GMG Semimatt durch unterschiedliche Aufhellerkonzentrationen. Gezeigt ist neben der aufhellerkonzentrationsabhängigen Zunahme der Remission im sichtbaren Bereich des Spektrums auch die ebenfalls aufhellerkonzentrationsabhängige Abnahme der Remission im UV-Bereich des Spektrums.

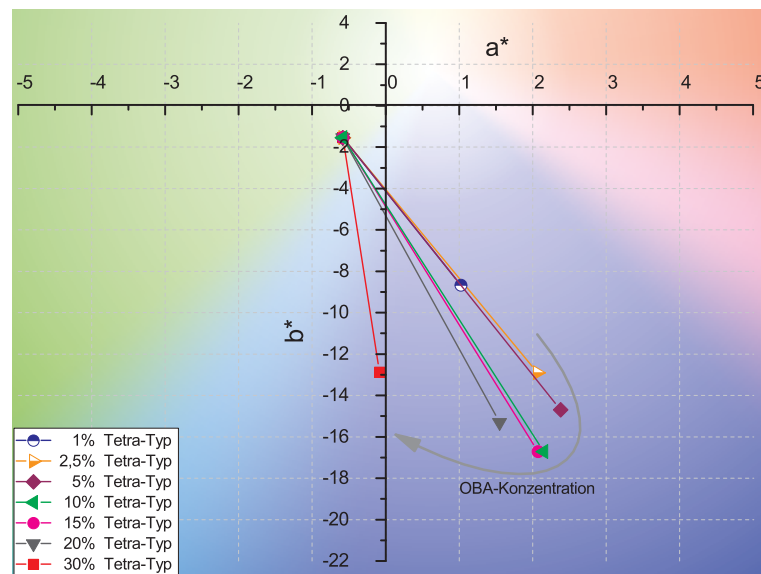


Abbildung 6.27:  $a^*b^*$ -Farbkoordinaten für unterschiedliche Aufhellermischungen für das Proofpapier GMG Semimatt (Messbedingung M1). Für Aufhellerkonzentrationen von 1% bis 5% findet sich eine lineare Zunahme der  $b^*$ - und der  $a^*$ -Werte. Für höhere Konzentrationen kann ein einsetzendes Greening abgelesen werden.

Im resultierenden Diagramm (Abbildung 6.27) findet sich der Weißpunkt des Proofpapiers GMG Semimatt bei  $a^* = -0,7$  zu  $b^* = -1,2$ . Damit ist dieses Proofpapier relativ nahe am Unbuntpunkt und somit neutral weiß. Bereits die 1%-ige Aufhellermischung führt zu einer deutlichen aufhellerindu-

zierten Weißpunktverschiebung in Richtung Blau.

Eine Erhöhung der Aufhellerkonzentration auf 2,5% führt zu einer weiteren, nahezu gleichmäßigen Erhöhung des  $a^*$ - als auch des  $b^*$ -Wertes. Die blaue Emission ist somit bei dieser Mischung (wie es bereits aus den Spektralwertkurven abgelesen werden konnte) deutlich stärker ausgeprägt. Eine Verdoppelung der Aufhellerkonzentration auf 5% führt zwar zu einer weiteren gleichmäßigen Erhöhung des  $a^*$  als auch des  $b^*$ -Wertes, jedoch fällt diese nur noch vergleichsweise gering aus.

Wird die Aufhellerkonzentration ein weiteres mal auf 10% verdoppelt, zeigt sich ein abweichendes Verhalten. Zwar nimmt der  $b^*$ -Wert weiter ab, jedoch sinkt nunmehr der  $a^*$ -Wert leicht.  $a^*$  und  $b^*$  entwickeln sich also nicht mehr proportional zueinander. In der Folge findet sich für diese Mischung zwar eine weitere Zunahme der Emission, jedoch ist diese nicht mehr vom selben Blauton, sondern leicht grünlich. Ab einer Aufhellerkonzentration von 20% wird dieser Effekt zunehmend dominant. So nimmt der  $a^*$ -Wert nicht nur weiter ab, sondern der  $b^*$ -Wert wird zusätzlich größer.

Dieses Verhalten findet seine maximale Ausprägung in den Farbkoordinaten der verdruckten 30%-igen Aufhellerkonzentration. Mit  $a^*$ : -0,08 und  $b^*$ : -12,87 hat der  $a^*$ -Wert deutlich abgenommen, während der  $b^*$ -Wert erheblich größer geworden ist. In der Folge ist die verbleibende Emission deutlich grünlicher als die Emission der Aufhellerkonzentrationen 1%, 2,5% und 5%, bei denen sich der  $a^*b^*$ -Wert jeweils proportional entwickelt hat.

Zusammengefasst führt die 5%-ige Aufhellerkonzentration zu einem Optimum hinsichtlich einer maximal erzielbaren (rein) blauen Emission. Größere Konzentrationen führen hingegen offensichtlich zu einem leichten bis mäßig ausgeprägten Greening. Ob die Aufhellerkonzentrationen 1%, 2,5% und 5% tatsächlich keinerlei Greening besitzen, lässt sich auf Basis der alleinigen Betrachtung der  $a^*b^*$ -Werte nicht sicherstellen (vgl. dazu Kapitel 6.4.1, Seite 99).

Betrachtet man vor diesem Hintergrund nun die reinen, jeweils auf das Emissionsmaximum normierten Aufhelleremissionen bei monochromatischer Anregung (340 nm) sämtlicher verdruckter Aufhellermischungen relativ zu der Emission desselben Aufhellers in Wasser als Referenz (gestrichelte, schwarze Linie), lässt sich ein mögliches Greening leicht erkennen (vgl. Abbildung 6.28).

So zeigt insbesondere die 30%-ige Aufhellermischung bezüglich dieses Papiers eine deutliche Differenz zur Referenz. Insbesondere im Wellenlängenbereich 450 nm bis 600 nm (grüner Bereich des Spektrums) ist die Emission deutlich ausgeprägter. Gleichzeitig fällt die Emissionsintensität im blauen Bereich des Spektrums (400 nm - 435 nm) erheblich geringer aus. Die Folge ist das bereits beobachtete Greening. Die 30%-ige Aufhellermischung besitzt ein  $G_F$  von 34,91 bezogen auf dieses Substrat.

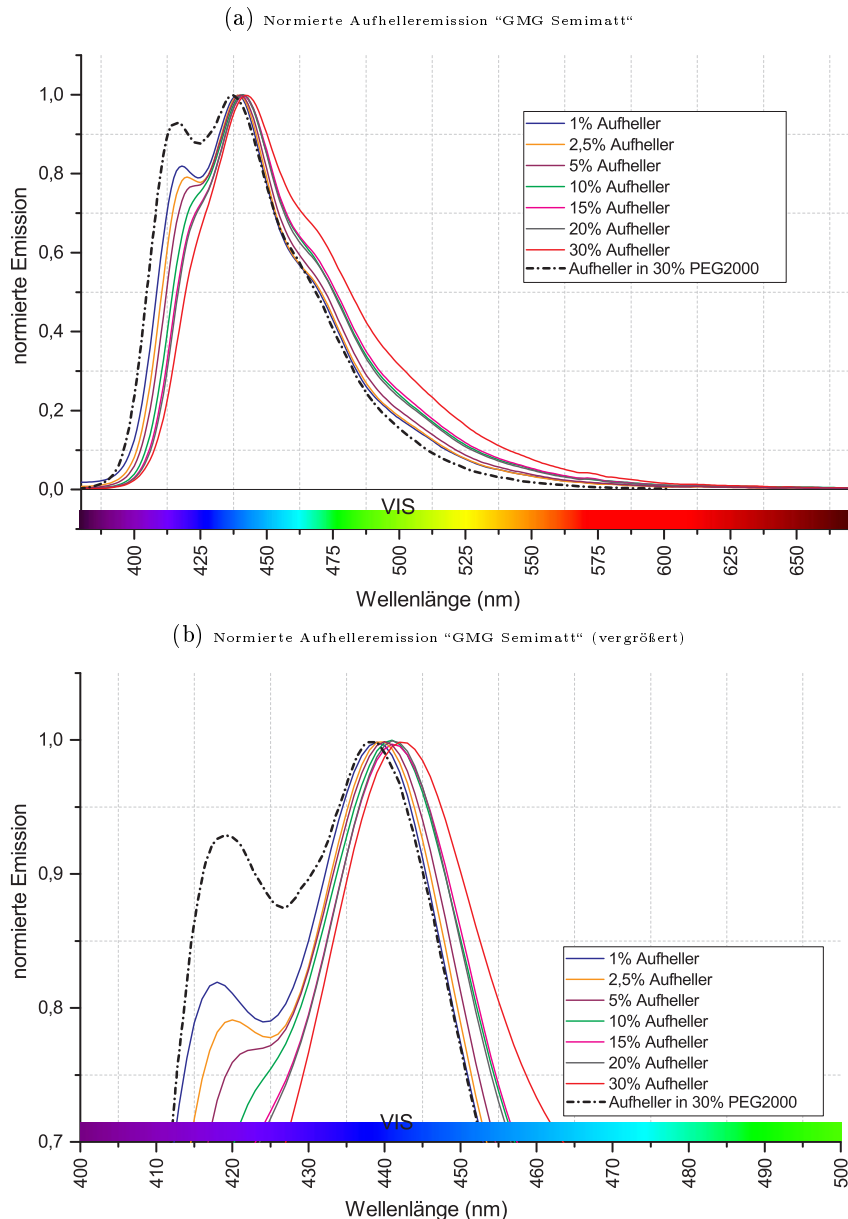


Abbildung 6.28: (a) Normierte Emission unterschiedlicher verdruckter Aufhellermischungen des Tetra-Typs bei monochromatischer Anregung (Anregung: 360 nm; Papier: GMG Semimatt). (b) zeigt dieselben Messungen wie (a), jedoch vergrößert auf Emissionen im Bereich 400 nm bis 500 nm. Deutlich sichtbar ist ein aufhellerkonzentrationsinduziertes Greening.

Im Gegensatz dazu findet sich eine gute Übereinstimmung für die 1%-ige Aufhellermischung. Jedoch weist bereits diese Mischung mit  $G_F = 12,59$  keine ideal-blaue Emission auf. Insbesondere bei  $\approx 420$  nm finden sich spektral deutliche Unterschiede.

Analysiert man nun analog dazu die 2,5%- und die 5%-ige Mischung, zeigt sich bei dieser Betrachtungsweise, dass auch diese ein leichtes Greening aufweisen. Mit  $G_F = 14,92$  bzw.  $17,81$  hat das Greening gegenüber der 1%-igen Mischung allerdings kaum zugenommen.

Zusätzlich kann aus dieser monochromatischen Betrachtungsweise abgelesen werden, dass das Emissionsmaximum mit zunehmender Konzentration einer Rot-Verschiebung von bis zu 10 nm unterliegt (Referenz vs. 30%-ige Konzentration; vgl. Abbildung 6.28b.)

Tabelle 6.8 zeigt sämtliche ermittelten  $L^*a^*b^*$ -Farbkoordinaten, sowie zugehörige  $\Delta a^*$ -,  $\Delta b^*$ - und  $G_F$ -Werte.

Tabelle 6.8: Ermittelte  $L^*a^*b^*$ -,  $\Delta a^*$ -,  $\Delta b^*$ - und  $G_F$ -Werte für verschiedene Aufhellerkonzentrationen bezogen auf das Proofpapier GMG Semimatt.

Bezeichnung	$L$	$a$	$b$	$\Delta a_{00}$	$\Delta b_{00}$	$(\Delta a_{74})$	$(\Delta b_{74})$	$G_F$
<i>Papierweiß</i>	99,59	-0,58	-1,55	0	0	0	0	n. z.
1% Tetra-Typ	99,86	1,03	-8,68	2,38	5,79	1,61	7,13	12,59
2,5% Tetra-Typ	100,2	2,07	-12,91	3,83	8,57	2,65	11,36	14,92
5% Tetra-Typ	100,38	2,38	-14,7	4,25	9,63	2,97	13,15	17,81
10% Tetra-Typ	100,79	2,15	-16,72	3,94	10,75	2,73	15,17	23,94
15% Tetra-Typ	100,75	2,07	-16,72	3,83	10,75	2,66	15,17	26,20
20% Tetra-Typ	100,6	1,55	-15,3	3,12	9,97	2,13	13,76	25,19
30% Tetra-Typ	100,82	-0,08	-12,87	0,73	8,55	0,5	11,33	34,91

### Proofsubstrat *Epson SPP 205*

Abbildung 6.29 zeigt für das Proofpapier Epson SPP 205 resultierende Spektralwertkurven für die Aufhellermischungen, die bereits in der Analyse des Proofsubstrats GMG Semimatt eingesetzt wurden.

Zunächst kann die allgemeine Remissionscharakteristik des unbedruckten Substrats abgelesen werden (schwarze, gestrichelte Linie). Demnach weist dieses Proofpapier eine (ebenfalls) konstant hohe Remission von im Mittel 96% auf (425 nm - 650 nm). Im Gegensatz zu dem zuvor betrachteten Papier findet sich in diesem Fall jedoch ein deutlich ausgeprägter Rückgang der Remission im UV- und im nahen sichtbaren Bereich des Spektrums.

Betrachtet man nun die resultierende Remissionskurve desselben Papiers, jedoch diesmal bedruckt mit der 1%-igen Aufhellermischung ( $FD = 100\%$ ), zeigt sich das bereits bekannte Verhalten. So findet sich im UV-Bereich des Spektrums eine deutliche Abnahme der Remission (aufhellerinduzierte Absorption). Analog dazu findet sich bei  $\approx 435$  nm eine Zunahme der Remission (aufhellerinduzierte Emission) auf bis zu 112% bei 435 nm. Damit ist im Falle des hier betrachteten Proofpapiers zwar ebenfalls eine deutliche Emission beobachtbar, jedoch ist diese im Vergleich zum Substrat GMG Semimatt deutlich schwächer ausgeprägt.

Wird die Aufhellerkonzentration nun erneut schrittweise erhöht, zeigt sich, wie schon zuvor festgestellt, eine weitere Abnahme der Remission im UV-Bereich des Spektrums, während die Emission gleichzeitig stetig zunimmt. In diesem Fall findet sich jedoch bereits für die 10%-ige Aufhellermischung ein Emissionsmaximum, welches mit 138% bei 435 nm vergleichsweise niedrig ausfällt. Höhere Konzentrationen führen zu einer *Abnahme* der maximalen Emission, jedoch steigt diese um  $\approx 480$  nm stetig weiter. Bereits in dieser Darstellungsform kann somit Greening identifiziert werden.

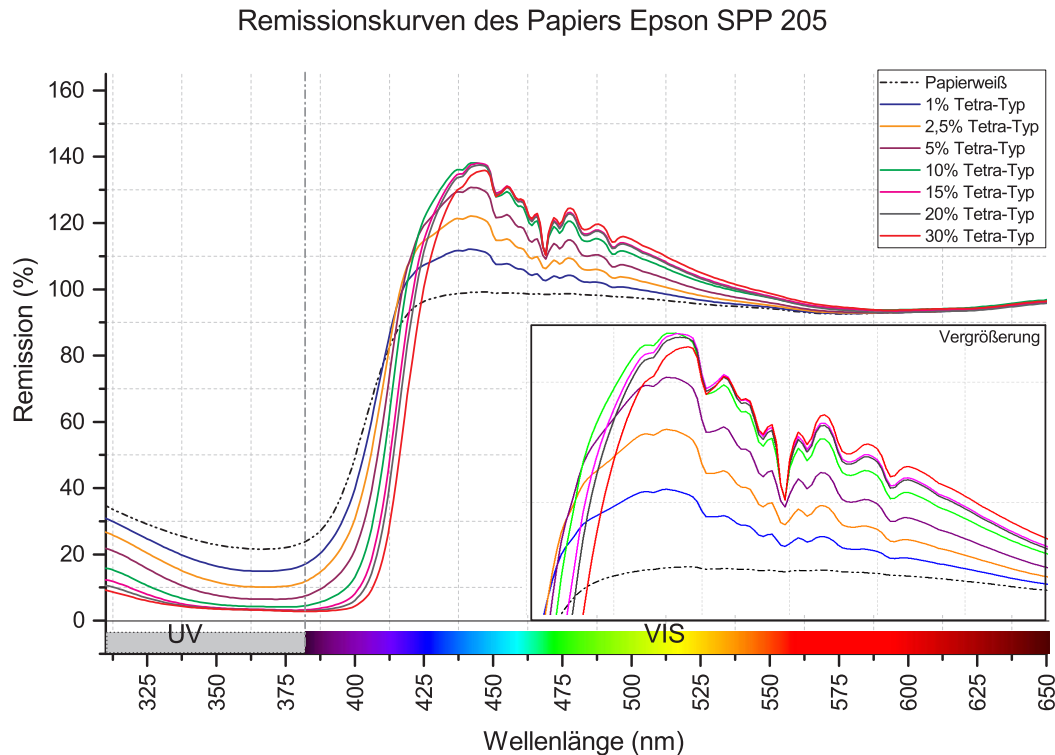


Abbildung 6.29: Einfluss auf die Remission des Papiers Epson SPP 205 durch unterschiedliche Aufhellerkonzentrationen. Gezeigt ist neben der aufhellerkonzentrationsabhängigen Zunahme der Remission im sichtbaren Bereich des Spektrums auch die ebenfalls aufhellerkonzentrationsabhängige Abnahme der Remission im UV-Bereich des Spektrums.

Des Weiteren zeigt sich auch für dieses Substrat, dass es mit zunehmender OBA-Konzentration zu einer Rot-Verschiebung der Absorptionsgrenze kommt (vgl. Abbildung 6.29).

Im zugehörigen  $a^*b^*$ -Diagramm (Abbildung 6.30) findet sich der Weißpunkt des Papiers Epson SPP 205 bei  $a^*$ : -0,18 zu  $b^*$ : -2,26. Damit ist dieses Proofpapier ebenfalls relativ nahe am Unbuntpunkt und somit neutral weiß.

Bereits die 1%-ige Aufhellermischung führt zu einer aufhellerinduzierten Weißpunktverschiebung in Richtung Blau. Diese ist jedoch, wie es die zugehörige Spektralwertkurve vermuten lässt, vergleichsweise schwach ausgeprägt.

Eine Erhöhung der Aufhellerkonzentration auf 2,5% führt zu einer weiteren Verschiebung des  $b^*$ -Wertes ins Negative. Allerdings entwickelt sich der  $a^*$ -Wert, anders als beim zuvor betrachteten Papier, nicht proportional mit. Die blaue Emission weist somit bei dieser Mischung bereits ein erstes, wenn auch leichtes, Greening auf.

Diese Unproportionalität verstärkt sich mit zunehmender Konzentration. Für die 10%-ige Mischung findet sich schließlich ein maximal negativer  $b^*$ -Wert von -14,69, jedoch weist die Emission mit  $a^* = 0,65$  bereits einen signifikanten Grünanteil auf. Für die 30%-ige Mischung findet sich schließlich ein ausgeprägtes Greening und eine deutliche Abnahme des  $b^*$ -Wertes.

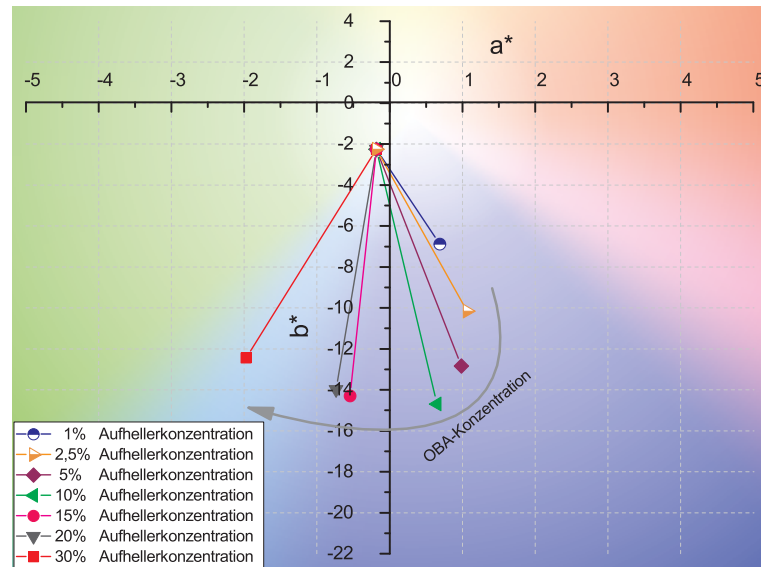


Abbildung 6.30:  $a^*b^*$ -Farbkoordinaten für unterschiedliche Aufhellermischungen (ohne PEG) für das Proofpapier Epson SPP 205 (Messbedingung M1). Bereits ab einer Aufhellermischung von 2,5% lässt sich eine nichtproportionale Zunahme des  $b^*$ -Wertes zum  $a^*$ -Wert feststellen. Für höhere Konzentrationen kann ein deutliches Greening abgelesen werden.

Zusammengefasst lassen die erhobenen Daten den Schluss zu, dass es bei diesem Substrat bereits bei geringen Aufhellermischungen zu Greening kommt. Im Folgenden werden vor diesem Hintergrund sämtliche Mischungen hinsichtlich des Greening-Effektes klassifiziert.

Abbildung 6.31 zeigt, dass bereits die Emission der 1%-igen Aufhellermischung eine deutliche Differenz zur Referenzemission aufweist. Mit zunehmender Aufhellermischung verstärkt sich dieser Unterschied. Für die 30%-ige Aufhellermischung findet sich schließlich eine maximale Abweichung, wobei die Emission insbesondere im grünen Bereich des Spektrums deutlich ausgeprägter ist als die Referenz. Gleichzeitig ist die resultierende Emission bei  $\approx 420$  nm deutlich abgeschwächt. Im Ergebnis weist die mit der 30%-igen Aufhellermischung bedruckte Probe eine deutlich grünliche Emission auf.

Dies spiegelt sich auch in den zugehörig ermittelten Greening-Werten wider. So weist die 1%-ig bedruckte Probe bereits ein  $G_F$  von 21,69 auf. Die 30%-ig bedruckte Probe führt zu  $G_F = 53,53$ . Damit neigt dieses Papier deutlich stärker zu Greening als das Papier GMG Semimatt.

Zusätzlich kann aus dieser monochromatischen Betrachtungsweise (erneut) abgelesen werden, dass das Emissionsmaximum mit zunehmender Konzentration einer Rot-Verschiebung unterliegt. Diese ist hier mit bis zu 20 nm zur Referenz jedoch deutlich ausgeprägter, als sie im Falle des Proofpapiers GMG Semimatt gefunden wurde (vgl. Abbildung 6.31b).

Tabelle 6.9 zeigt sämtliche ermittelten  $L^*a^*b^*$ -Farbkoordinaten, sowie zugehörige  $\Delta a^*$ -,  $\Delta b^*$ - und  $G_F$ -Werte.

## 6.4. Analyse von verdruckten Aufhellermischungen

Tabelle 6.9: Ermittelte  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  und  $G_F$ -Werte für verschiedene Aufhellerkonzentrationen bezogen auf das Proofpapier Epson SPP 205.

Bezeichnung	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta a^*_{00}$	$\Delta b^*_{00}$	$(\Delta a^*_{74})$	$(\Delta b^*_{74})$	$G_F$
Papierweiß	97,79	-0,18	-2,26	0	0	0	0	n. z.
1% Tetra-Typ	98,15	0,69	-6,88	1,29	3,86	0,87	4,62	21,69
2,5% Tetra-Typ	98,47	1,07	-10,16	1,82	6,17	1,25	7,9	27,2
5% Tetra-Typ	98,90	0,99	-12,84	1,71	7,90	1,17	10,58	32,74
10% Tetra-Typ	99,30	0,65	-14,69	1,23	9,00	0,83	12,43	37,92
15% Tetra-Typ	99,75	-0,54	-14,30	0,53	8,77	0,36	12,04	45,94
20% Tetra-Typ	99,75	-0,74	-13,99	0,81	8,59	0,56	11,73	45,81
30% Tetra-Typ	100,02	-1,98	-12,45	2,51	7,65	1,79	10,18	53,53

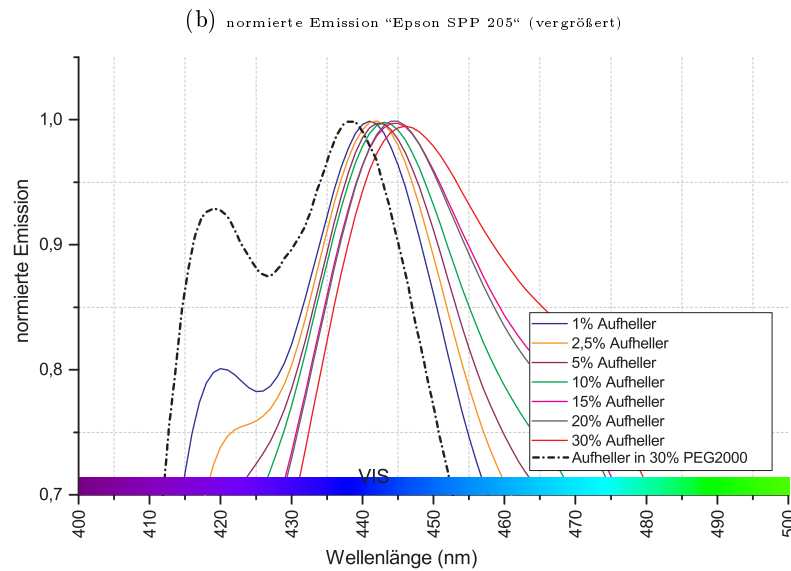
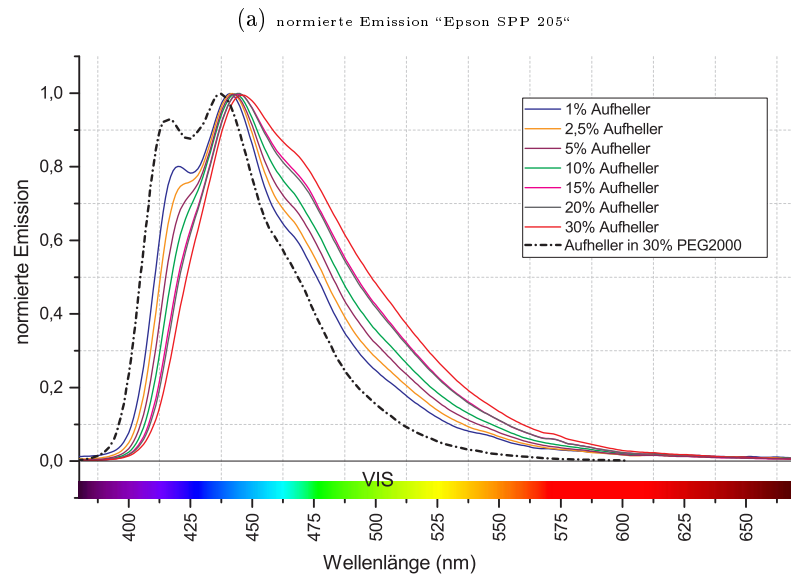


Abbildung 6.31: Normierte Emission unterschiedlicher Konzentrationen des Aufhellers Tetra-Typ bei monochromatischer Anregung (Papier: Epson SPP 205; Anregungswellenlänge: 360 nm).



**Proofsubstrat *EFI 9120XF***

Abbildung 6.32 zeigt für das Proofpapier *EFI 9120XF* resultierende Spektralwertkurven bezüglich der bereits zuvor verdruckten Aufhellermischungen.

Aus Abbildung 6.32 kann zunächst die allgemeine Remissionscharakteristik des unbedruckten Substrats abgelesen werden (schwarze, gestrichelte Linie). Demnach weist auch dieses Papier eine hohe Remission von im Mittel 99% auf (425 nm - 650 nm). Wie schon bei dem Papier Epson SPP 205 findet sich ein deutlich ausgeprägter Rückgang der Remission im UV- und im nahen sichtbaren Bereich des Spektrums. Darüber hinaus weist bereits die Papierweißmessung eine aufhellertypische Emission auf.

Betrachtet man nun die resultierende Remissionskurve desselben Papiers, diesmal jedoch bedruckt mit der 1%-igen Aufhellermischung (FD = 100%), zeigt sich erneut das bereits bekannte Verhalten. So findet sich im UV-Bereich des Spektrums eine deutliche Abnahme der Remission (aufhellerinduzierte Absorption). Analog dazu findet sich bei  $\approx 435$  nm eine Zunahme der Remission (aufhellerinduzierte Emission) auf bis zu 130% bei 435 nm. Damit ist im Falle des hier betrachteten Papiers zwar ebenfalls eine deutliche Emission beobachtbar, jedoch ist diese im Vergleich zum Substrat *GMG Semimatt* erneut deutlich schwächer ausgeprägt.

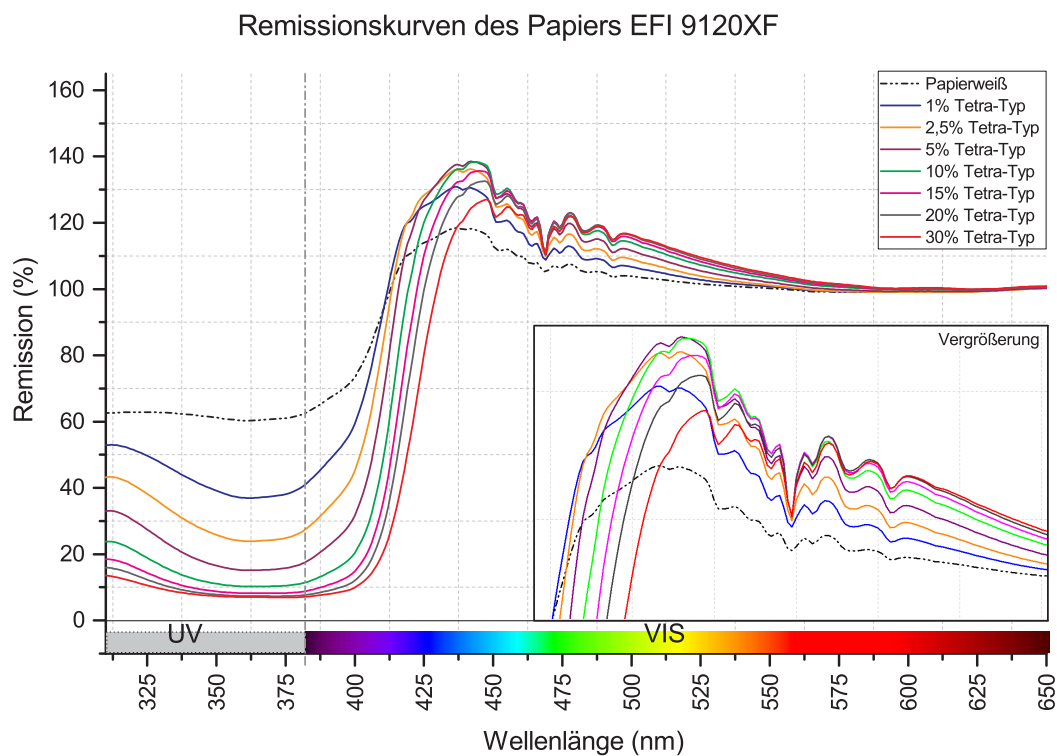


Abbildung 6.32: Einfluss auf die Remission des Papiers *EFI 9120XF* durch unterschiedliche Aufhellerkonzentrationen. Gezeigt ist neben der aufhellerkonzentrationsabhängigen Zunahme der Remission im sichtbaren Bereich des Spektrums auch die ebenfalls aufhellerkonzentrationsabhängige Abnahme der Remission im UV-Bereich des Spektrums.

Wird die Aufhellerkonzentration nun schrittweise erhöht, zeigt sich, wie schon zuvor festgestellt, eine weitere Abnahme der Remission im UV-Bereich des Spektrums, während die Emission gleichzeitig stetig zunimmt. In diesem Fall findet sich bereits für die 10%-ige Aufhellermischung ein

Emissionsmaximum, welches mit 138% bei 435 nm vergleichsweise niedrig ausfällt. Höhere Konzentrationen führen zu einer *Abnahme* der maximalen Remission bei 435 nm, jedoch steigt diese um 480 nm stetig weiter an. Bereits in dieser Darstellungsform kann somit erneut Greening festgestellt werden. Dieses ist dabei deutlich ausgeprägter als bei den zuvor diskutierten Papieren.

Des Weiteren zeigt sich auch für dieses Substrat, dass es mit zunehmender Aufhellerkonzentration zu einer Rot-Verschiebung der Absorptionsgrenze kommt (vgl. Abbildung 6.32).

Im zugehörigen  $a^*b^*$ -Diagramm (Abbildung 6.33) findet sich der Weißpunkt des matten Proofpapiers EFI 9120XF bei  $a^*$ : 1,05 zu  $b^*$ : -6,26. Damit ist dieses Proofpapier *nicht* neutral weiß.

Bereits die 1%-ige Aufhellermischung führt zu einer (zusätzlichen) aufhellerinduzierten Weißpunktverschiebung in Richtung Blau. Diese ist jedoch, wie es die zugehörige Spektralwertkurve vermuten lässt, vergleichsweise schwach ausgeprägt.

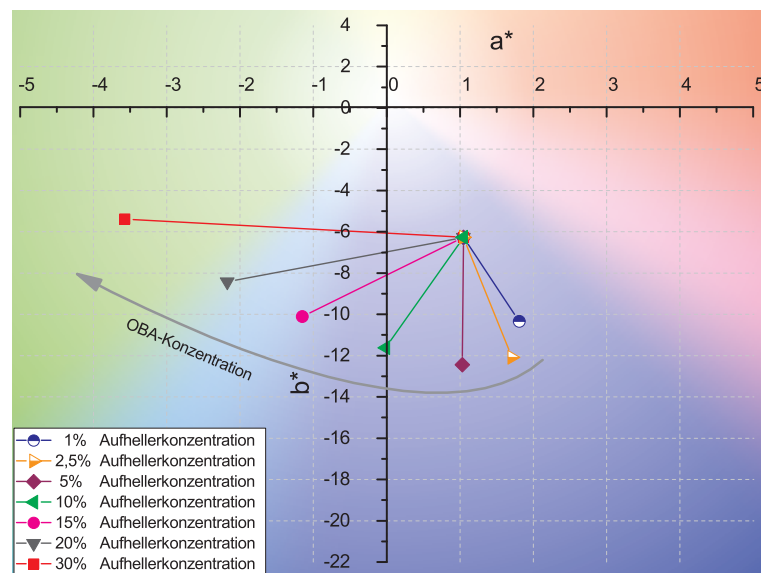


Abbildung 6.33:  $a^*b^*$ -Farbkoordinaten für unterschiedliche Aufhellermischungen (ohne PEG) für das Proofpapier EFI 9120XF (Messbedingung M1). Bereits ab einer Aufhellerkonzentrationen von 2,5% lässt sich eine nicht proportionale Zunahme des  $b^*$ -Wertes zum  $a^*$ -Wert feststellen. Für höhere Konzentrationen kann ein deutliches Greening abgelesen werden.

Eine Erhöhung der Aufhellerkonzentration auf 2,5% führt zu einer weiteren Verschiebung des  $b^*$ -Wertes ins Negative. Allerdings nimmt der  $a^*$ -Wert schon bei dieser geringen Konzentration deutlich ab. Die blaue Emission weist somit ein erstes, deutlich ausgeprägtes Greening auf.

Dieses Verhalten wird mit zunehmender Konzentration immer dominanter. Bereits die 5%-ige Mischung führt zu einem maximal negativen  $b^*$ -Wert von -12,45. Jedoch zeigt sich hier mit  $a^* = 1,03$  schon für diese Konzentration eine signifikante grünliche Emission. Für die 30%-ige Mischung findet sich schließlich ein massiv ausgeprägtes Greening und eine deutliche Abnahme des  $b^*$ -Wertes, welcher mit  $b^* = -5,38$  noch geringer ist als es bei der 1%-igen Mischung der Fall ist ( $b^* = -10,34$ ).

Zusammengefasst lassen die erhobenen Daten den Schluss zu, dass es bei diesem Substrat bereits bei geringen Aufhellerkonzentrationen zu Greening kommt. Im Folgenden werden vor diesem Hintergrund sämtliche Mischungen hinsichtlich ihrer Emission auf Basis einer monochromatischen Anregung bei 360 nm betrachtet, um die Ausprägung des Greening-Effektes klassifizieren zu können.

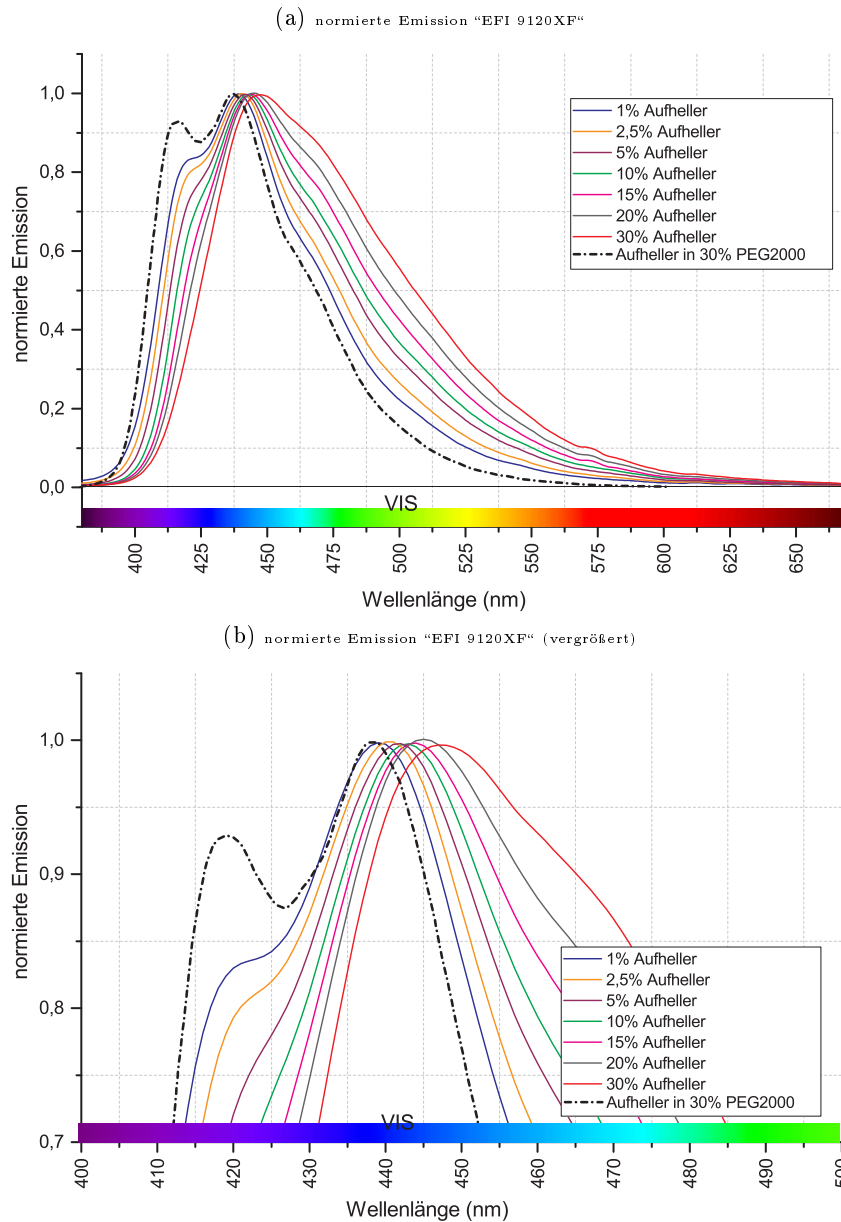


Abbildung 6.34: Normierte Emission unterschiedlicher Aufhellerkonzentrationen des Aufhellers Tetra-Typ bei monochromatischer Anregung (Papier: EFI 9120XF; Anregungswellenlänge: 360 nm)

Dies spiegelt sich auch in den zugehörig ermittelten Greening-Werten wider. So weist die 1%-ig-bedruckte Probe bereits ein  $G_F$  von 16,23 auf. Die 30%-ig-bedruckte Probe führt zu  $G_F = 60,32$ . Damit neigt dieses Papier stärker zu Greening als die Papiere GMG Semimatt und Epson SPP 205.

Abbildung 6.34 zeigt, dass bereits die Emission der 1%-igen Aufhellermischung eine deutliche Dif-

ferenz zur Referenzemission aufweist (im Kontrast zur ermittelten Emission auf Basis des Proofpapiers GMG Semimatt). Mit zunehmender Aufhellerkonzentration verstärkt sich dieser Unterschied. Für die 30%-ige Aufhellermischung findet sich schließlich eine maximale Abweichung, wobei die Emission insbesondere im grünen Bereich des Spektrums deutlich ausgeprägter ist als die Referenz. Gleichzeitig ist die resultierende Emission um 420 nm deutlich abgeschwächt. Im Ergebnis weist die mit der 30%-igen Aufhellermischung bedruckte Probe eine deutlich grünliche Emission auf.

Zusätzlich kann aus dieser monochromatischen Betrachtungsweise (erneut) abgelesen werden, dass das Emissionsmaximum mit zunehmender Aufhellerkonzentration einer Rot-Verschiebung unterliegt. Diese ist hier mit bis zu 20 nm zur Referenz jedoch deutlich ausgeprägter als im Falle des Proofpapiers GMG Semimatt (vgl. Abbildung 6.34b und 6.28b).

Tabelle 6.10 zeigt sämtliche ermittelten  $L^*a^*b^*$ -Farbkoordinaten, sowie zugehörige  $\Delta a^*$ -,  $\Delta b^*$ - und  $G_F$ -Werte.

Tabelle 6.10: Ermittelte  $L^*a^*b^*$ -,  $\Delta a^*$ -,  $\Delta b^*$ - und  $G_F$ -Werte für verschiedene Aufhellerkonzentrationen bezogen auf das Proofpapier EFI 9120XF

Bezeichnung	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta a_{00}^*$	$\Delta b_{00}^*$	$(\Delta a_{74}^*)$	$(\Delta b_{74}^*)$	$G_F$
Papierweiß	100,23	1,05	-6,26	0	0	0	0	15,12
1% Tetra-Typ	100,57	1,81	-10,34	1,04	2,97	0,76	4,08	16,23
2,5% Tetra-Typ	100,84	1,71	-12,09	0,91	4,12	0,66	5,83	22,53
5% Tetra-Typ	101,25	1,03	-12,45	0,02	4,35	0,01	6,18	30,87
10% Tetra-Typ	101,53	-0,02	-11,62	1,54	3,82	1,06	5,35	37,38
15% Tetra-Typ	101,73	-1,15	-10,11	3,25	2,81	2,20	3,85	44,51
20% Tetra-Typ	101,88	-2,17	-8,43	4,68	1,63	3,22	2,17	51,51
30% Tetra-Typ	101,90	-3,57	-5,38	6,51	0,70	4,62	0,88	60,32

### Produktionspapier Biotop

Abbildung 6.35 zeigt für das Produktionspapier Biotop resultierende Spektralwertkurven bezüglich der bereits zuvor verdruckten Aufhellermischungen.

Aus dieser Abbildung kann die allgemein Remissionscharakteristik des unbedruckten Substrats abgelesen werden (schwarze, gestrichelte Linie). Demnach weist auch dieses Papier eine hohe Remission von im Mittel 98% auf (425 nm - 650 nm). Im Gegensatz zu den zuvor betrachteten Papieren findet sich in diesem Fall lediglich ein leichter Abfall der Remission im blauen Bereich des Spektrums. Aus analytischer Sicht wertvoll ist der Umstand, dass dieses Papier auch im UV-Bereich eine verhältnismäßig hohe Remission aufweist. Damit kommt es zu einer relativ geringen konkurrierenden Absorption. Darüber hinaus ist dieses Papier aufhellerfrei.

Betrachtet man nun die resultierende Remissionskurve desselben Papiers, diesmal jedoch bedruckt mit der 1%-igen Aufhellermischung ( $FD = 100\%$ ), zeigt sich erneut das bereits bekannte Verhalten. Im Falle des hier betrachteten Papiers ergibt sich zwar ebenfalls eine deutliche Emission, jedoch ist diese im Vergleich zu den zuvor betrachteten Papieren deutlich schwächer ausgeprägt.

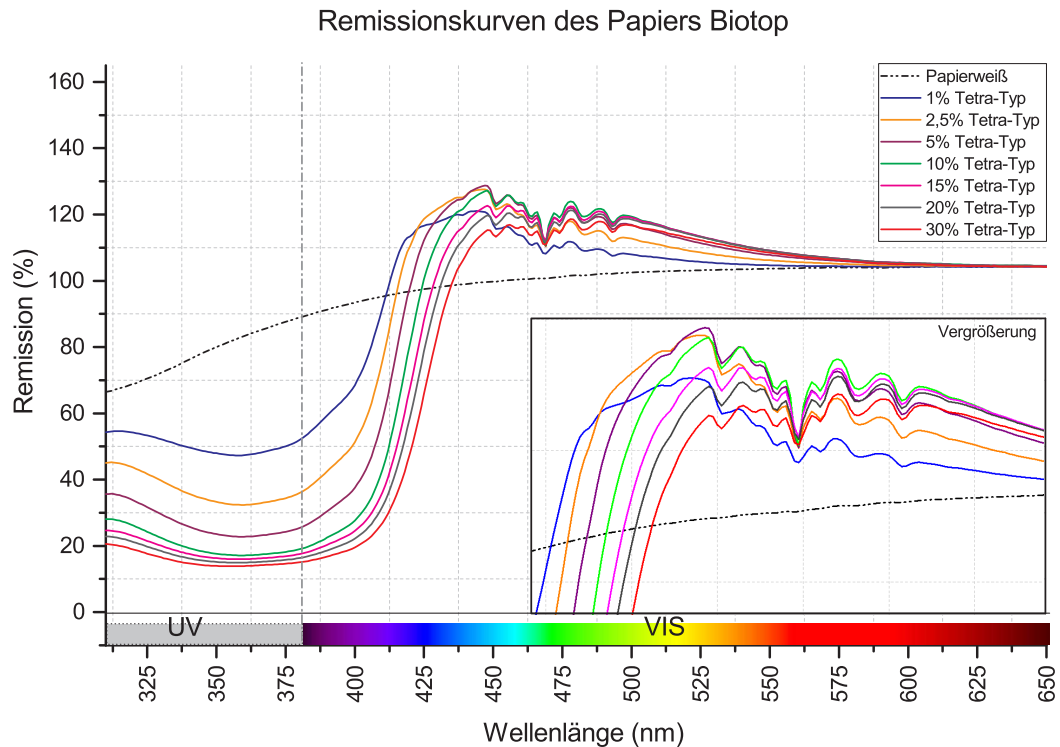


Abbildung 6.35: Einfluss auf die Remission des Papiers Biotop durch unterschiedliche Aufhellerkonzentrationen. Gezeigt ist neben der aufhellerkonzentrationsabhängigen Zunahme der Remission im sichtbaren Bereich des Spektrums auch die ebenfalls aufhellerkonzentrationsabhängige Abnahme der Remission im UV-Bereich des Spektrums.

Wird die Aufhellerkonzentration nun schrittweise erhöht, zeigt sich, wie schon zuvor festgestellt, eine weitere Abnahme der Remission im UV-Bereich des Spektrums, während die Emission gleichzeitig stetig zunimmt. Bereits die 2,5%-ige Aufhellermischung führt zu einem Emissionsmaximum, welches jedoch vergleichsweise niedrig ausfällt. Höhere Konzentrationen führen zu keiner weiteren Zunahme der Hauptemission bei 445 nm, jedoch steigt diese um 480 nm stetig weiter an. Bereits in dieser Darstellungsform kann somit ein deutliches Greening festgestellt werden.

Im zugehörigen  $a^*b^*$ -Diagramm (Abbildung 6.36) findet sich der Weißpunkt des ungestrichenen Produktionspapiers Biotop bei  $a^*$ : -0,4 zu  $b^*$ : 2,1. Damit ist dieses Papier relativ neutral weiß.

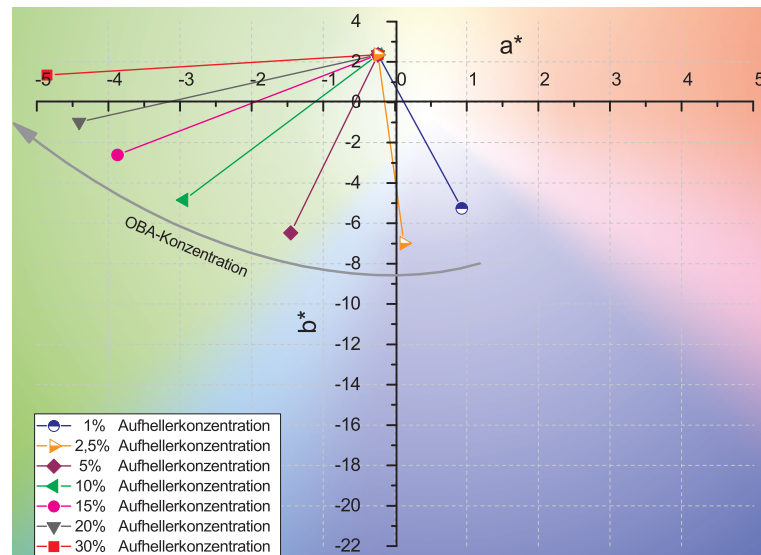


Abbildung 6.36:  $a^*b^*$ -Farbkoordinaten für unterschiedliche Aufhellermischungen (ohne PEG) für das Papier Biotop (Messbedingung M1). Ab einer Aufhellerkonzentration von 2,5% lässt sich eine nicht proportionale Zunahme des  $b^*$ -Wertes zum  $a^*$ -Wert feststellen. Für höhere Konzentrationen kann ein sehr deutliches Greening abgelesen werden.

Bereits die 1%-ige Aufhellermischung führt zu einer (zusätzlichen) aufhellerinduzierten Weißpunktverschiebung in Richtung Blau. Diese ist jedoch vergleichsweise schwach ausgeprägt.

Eine Erhöhung der Aufhellerkonzentration auf 2,5% führt zu einer weiteren, leichten Verschiebung des  $b^*$ -Wertes ins Negative. Allerdings nimmt der  $a^*$ -Wert bereits bei dieser geringen Konzentration wieder ab. Die blaue Emission weist somit bereits hier ein deutlich ausgeprägtes Greening auf.

Dieses Verhalten wird mit zunehmender Konzentration immer dominanter. Die 30%-ige Konzentration führt schließlich zu einem sehr stark ausgeprägtem Greening.

Zusammengefasst lassen die erhobenen Daten den Schluss zu, dass es bei diesem Substrat bereits bei geringen Aufhellerkonzentrationen zu Greening kommt. Im Folgenden werden vor diesem Hintergrund sämtliche Mischungen hinsichtlich ihrer Emission auf Basis einer monochromatischen Anregung bei 360 nm betrachtet.

Dies spiegelt sich auch in den zugehörig ermittelten Greening-Werten wider. So weist die 1%-ig bedruckte Probe bereits ein  $G_F$  von 24,79 auf. Die 30%-ig bedruckte Probe führt zu  $G_F = 85,01$ . Damit zeigt dieses Papier das am stärksten ausgeprägte Greening sämtlicher betrachteter Substrate.

Abbildung 6.37a zeigt, dass bereits die Emission der 1%-igen Aufhellermischung eine deutliche Differenz zur Referenzemission aufweist. Mit zunehmender Aufhellerkonzentration verstärkt sich dieser Unterschied. Für die 30%-ige Aufhellermischung findet sich schließlich eine maximale Abweichung, wobei die Emission insbesondere im grünen Bereich des Spektrums deutlich ausgeprägter ist als die Referenz. Gleichzeitig ist die resultierende Emission um 420 nm deutlich abgeschwächt.

Im Ergebnis weist die mit der 30%-igen Aufhellermischung bedruckte Probe eine deutlich grünliche Emission auf.

Zusätzlich kann aus dieser monochromatischen Betrachtungsweise (erneut) abgelesen werden, dass das Emissionsmaximum mit zunehmender Konzentration einer Rot-Verschiebung unterliegt. Diese ist hier mit bis zu 30 nm zur Referenz sehr stark und um ein Vielfaches ausgeprägter, als sie z.B. im Falle des Proofpapiers GMG Semimatt ermittelt wurde (vgl. Abbildung 6.31b).

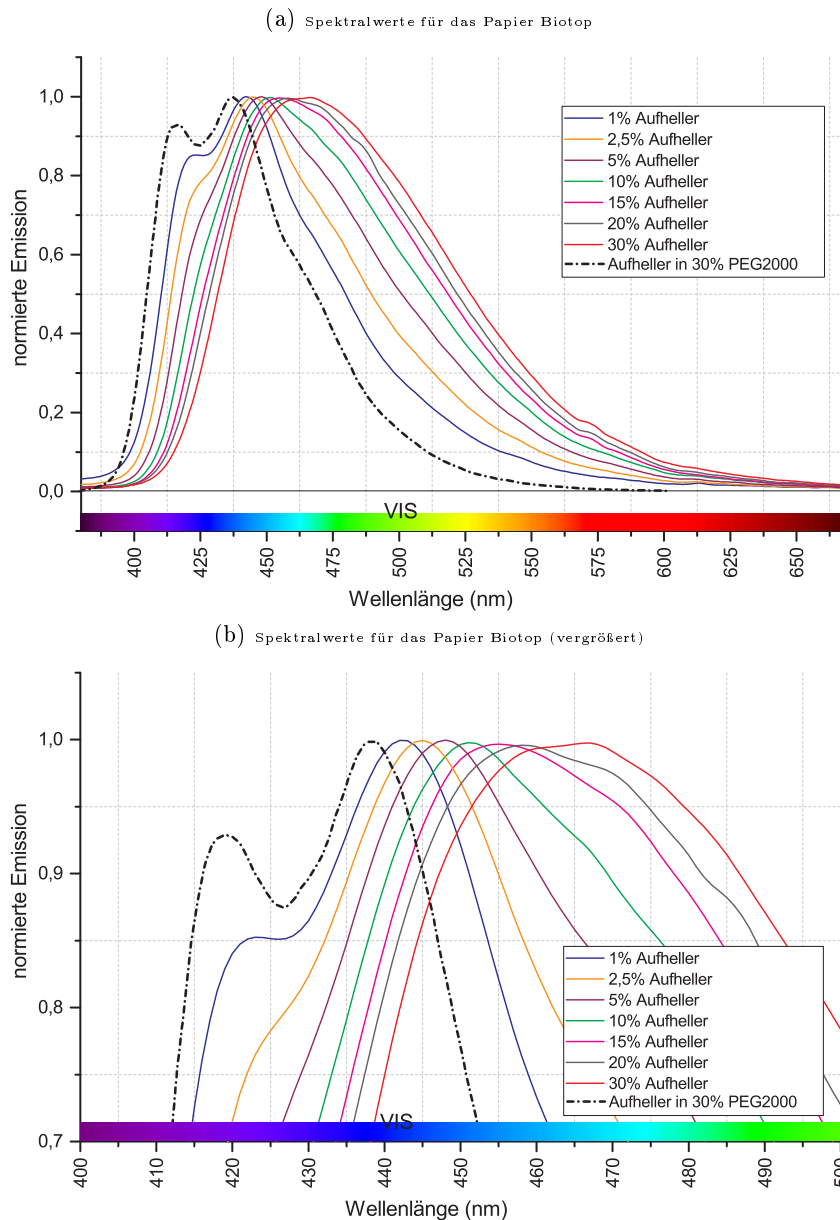


Abbildung 6.37: Normierte Emission unterschiedlicher Aufhellerkonzentrationen des Tetra-Typs bei monochromatischer Anregung (Papier: Biotop)

Tabelle 6.11 zeigt sämtliche ermittelten  $L^*a^*b^*$ -Farbkoordinaten, sowie zugehörige  $\Delta a^*$ -,  $\Delta b^*$ - und  $G_F$ -Werte.

## 6.4. Analyse von verdruckten Aufhellermischungen

Tabelle 6.11: Ermittelte  $L^*a^*b^*$ -,  $\Delta a^*$ -,  $\Delta b^*$ - und  $G_F$ -Werte für verschiedene Aufhellerkonzentrationen bezogen auf das Papier Biotop.

Bezeichnung	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta a_{00}^*$	$\Delta b_{00}^*$	$(\Delta a_{74}^*)$	$(\Delta b_{74}^*)$	$G_F$
Papierweiß	101,37	-0,4	2,1	0	0	0	0	n. z.
1% Tetra-Typ	101,97	0,93	-5,26	1,72	7,12	1,17	7,63	24,79
2,5% Tetra-Typ	102,58	0,12	-7	0,54	8,52	0,36	9,36	38,65
5% Tetra-Typ	103,16	-1,45	-6,48	1,73	8,11	1,22	8,84	52,22
10% Tetra-Typ	103,55	-2,95	-4,85	3,67	6,78	2,71	7,21	64,19
15% Tetra-Typ	103,53	-3,87	-2,61	4,79	4,8	3,64	4,98	73,31
20% Tetra-Typ	103,48	-4,41	-0,98	5,41	3,24	4,17	3,35	78,31
30% Tetra-Typ	103,22	-4,86	1,35	5,92	0,94	4,62	1,02	85,01

### 6.4.3 Analyse des Aufhellers Tetra-Typ mit (Poly-)Ethylenglycol als Carrier

Wurde im vorherigen Kapitel der Einfluss der Aufhellerkonzentration analysiert, wird in diesem Kapitel der Einfluss von (Poly-)Ethylenglycol auf die Aufhellwirkung betrachtet. Wie bereits im Kapitel 6.3.2 (Seite 88) dargelegt wurde, konnte für einen in Wasser gelösten OBA gezeigt werden, dass durch Zugabe von PEG signifikante Erhöhungen der Fluoreszenzquantenausbeute erzielt werden können. Diese hängt von der PEG-Kettenlänge und -Konzentration ab.

Dementsprechend wird in diesem Kapitel der Einfluss von (P)EG auf die Aufhelleremission beim Verdrucken von OBAs analysiert. Als Basis werden Aufhellermischungen mit 5% bzw. 20% OBA-Anteil herangezogen. Einen vollständigen Überblick über betrachtete Tintenmischungen findet sich in Tabelle 6.12.

Abbildung 6.38 zeigt am Beispiel des Papiers Biotop, dass PEGs mit großer molarer Masse auch im gedruckten Zustand in einer Erhöhung der Aufhellwirkungen resultiert. Dabei führt die Tinte "5% Tetra, 5% PEG 400" zwar zu einem maximal negativen  $b^*$ -Wert, jedoch fällt das Greening mit  $G_F = 55,1$  relativ stark aus. Die Tintenmischung "5% Tetra, 5% PEG 2000" führt ebenfalls zu einem großen negativen  $b^*$ -Wert, jedoch ist das Greening mit  $G_F = 35,3$  signifikant schwächer ausgeprägt (vgl. dazu auch Abbildung 6.39).



Tabelle 6.12: Aufhellermischungen mit (Poly)-Ethylen glycol

Bezeichnung Tintenmischung	verwendeter Aufhellertyp	Carrier [g · mol <sup>-1</sup> ]	Aufheller [g · mol <sup>-1</sup> ]	Anteil H <sub>2</sub> O [%]	Anteil (P)EG [%]	Aufhellerkonzentration [%]
5% Tetra, 5% EG	Tetra-sulfoniert	62,07	1100 -1300	90	5	5
5% Tetra, 5% PEG 200	Tetra-sulfoniert	200	1100 -1300	90	5	5
5% Tetra, 5% PEG 400	Tetra-sulfoniert	400	1100 -1300	90	5	5
5% Tetra, 5% PEG 1000	Tetra-sulfoniert	1000	1100 -1300	90	5	5
5% Tetra, 5% PEG 2000	Tetra-sulfoniert	2000	1100 -1300	90	5	5
5% Tetra, 1% PEG 2000	Tetra-sulfoniert	2000	1100 -1300	94	1	5
5% Tetra, 2% PEG 2000	Tetra-sulfoniert	2000	1100 -1300	93	2	5
5% Tetra, 4% PEG 2000	Tetra-sulfoniert	2000	1100 -1300	91	4	5
5% Tetra, 6% PEG 2000	Tetra-sulfoniert	2000	1100 -1300	89	6	5
5% Tetra, 8% PEG 2000	Tetra-sulfoniert	2000	1100 -1300	87	8	5
5% Tetra, 12% PEG 2000	Tetra-sulfoniert	2000	1100 -1300	83	12	5
5% Tetra, 16% PEG 2000	Tetra-sulfoniert	2000	1100 -1300	79	16	5
20% Tetra, 1% PEG 2000	Tetra-sulfoniert	2000	1100 -1300	79	1	20
20% Tetra, 2% PEG 2000	Tetra-sulfoniert	2000	1100 -1300	78	2	20
20% Tetra, 4% PEG 2000	Tetra-sulfoniert	2000	1100 -1300	76	4	20
20% Tetra, 6% PEG 2000	Tetra-sulfoniert	2000	1100 -1300	74	6	20
20% Tetra, 8% PEG 2000	Tetra-sulfoniert	2000	1100 -1300	72	8	20
20% Tetra, 12% PEG 2000	Tetra-sulfoniert	2000	1100 -1300	68	12	20
20% Tetra, 16% PEG 2000	Tetra-sulfoniert	2000	1100 -1300	64	16	20

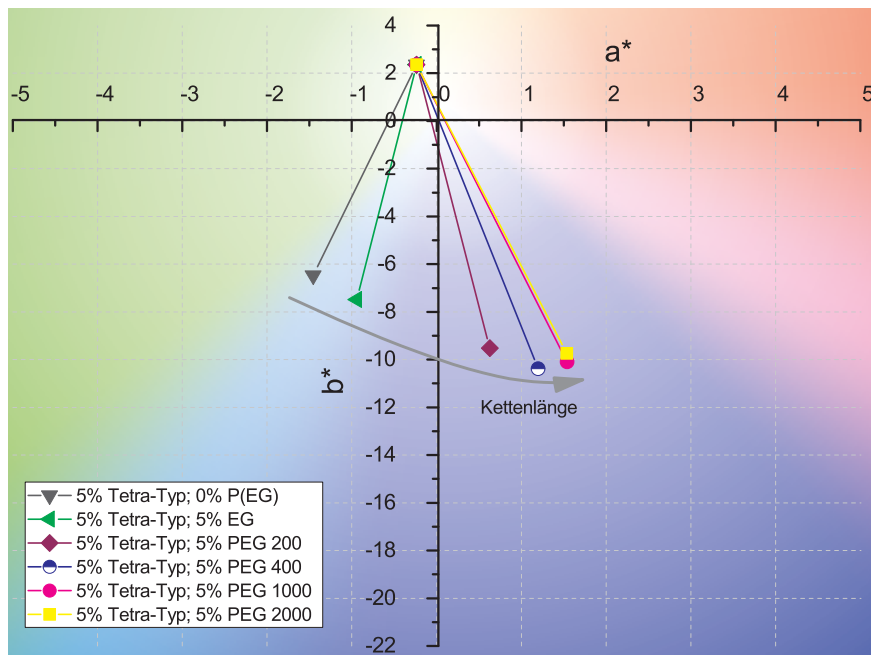


Abbildung 6.38: Einfluss der PEG-Kettenlänge auf a\*b\*-Farbkoordinaten für das Papier Biotop (Messbedingung M1).

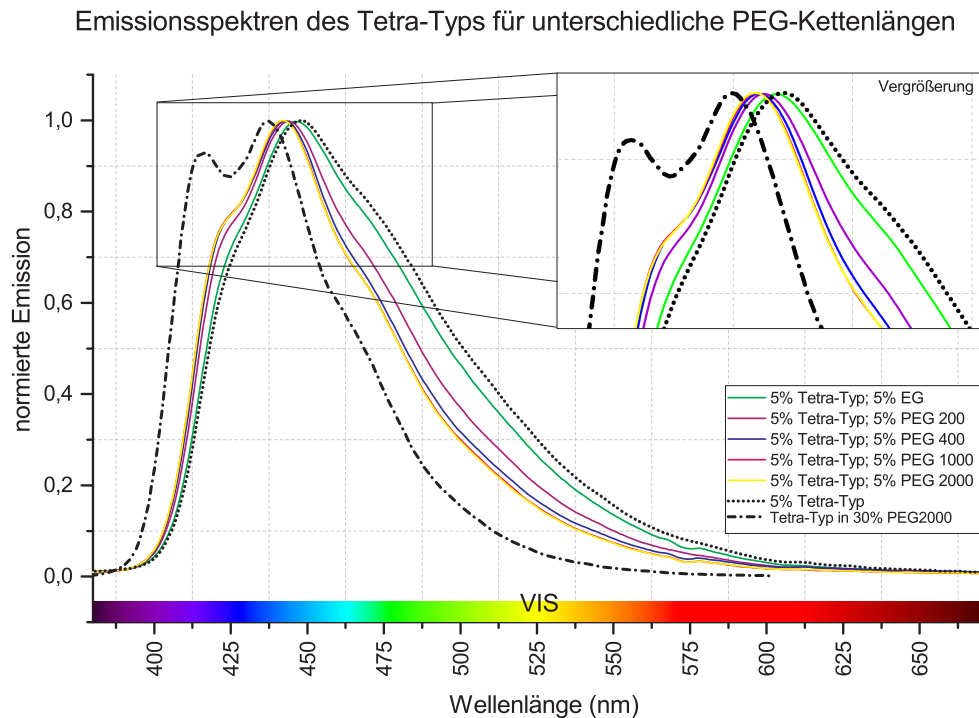


Abbildung 6.39: Normierte Emission für unterschiedliche PEG-Kettenlängen mit jeweils 5% des Tetra-Typ-Aufhellers bei monochromatischer Anregung (Papier: Biotop).

Als Ergebnis kann festgestellt werden, dass PEG 2000 nicht nur zu einer erheblichen Emissionssteigerung führt, sondern gleichzeitig Greening deutlich reduziert werden kann. Analog dazu durchgeführte Untersuchungen bezüglich der Substrate GMG Semimatt, Epson SPP 205 und EFI 9120XF zeigen ein vergleichbares Verhalten (vgl. Anhang C.1, Seite 171). Vor diesem Hintergrund wird im weiteren Verlauf ausschließlich PEG 2000 als Carrier eingesetzt.

### 5%-ige OBA-Tinte

Abbildung A.3 (a bis d) zeigt den Einfluss unterschiedlicher PEG 2000-Konzentrationen (0% - 16%) auf  $a^*b^*$ -Verschiebungen im Falle einer 5%-igen OBA-Tinte appliziert auf die bereits im vorherigen Kapitel verwendeten Substrate. Für sämtliche Papiere kann ein vergleichbares Verhalten festgestellt werden: Mit steigender PEG-Konzentration wird der  $b^*$ -Wert zunehmend negativer, während Greening (soweit signifikant vorhanden) deutlich reduziert wird. Einzig das Papier *Biotop* zeigt bereits für 8% PEG den größten (negativen)  $b^*$ -Wert. Das schwächste Greening ( $G_F = 13,51$ ) wird jedoch durch Zugabe von 16% PEG erzielt.

Im Falle des Papiers **GMG Semimatt** (a), führt die Zugabe von PEG 2000 16% lediglich zu einer leichten Vergrößerung des  $b^*$ -Wertes (zwei  $b^*$ -Einheiten). Das sowieso schon relativ gering ausgeprägte Greening nimmt minimal weiter ab. Dazu passt, wie in Abbildung 6.41a dargestellt, dass bereits die 5%-ige OBA-Tinte ohne PEG sehr ähnlich im Vergleich zur Referenz ist. Damit war von vornherein wenig Optimierungspotential zu erwarten (vgl. Anhang Tabelle C.1, Seite 173).

Das Papier **Epson SPP 205** (b) ist optisch und haptisch ähnlich im Vergleich zu dem Papier GMG Semimatt. Dennoch finden sich farbmtrisch und spektral erhebliche Unterschiede. So weist

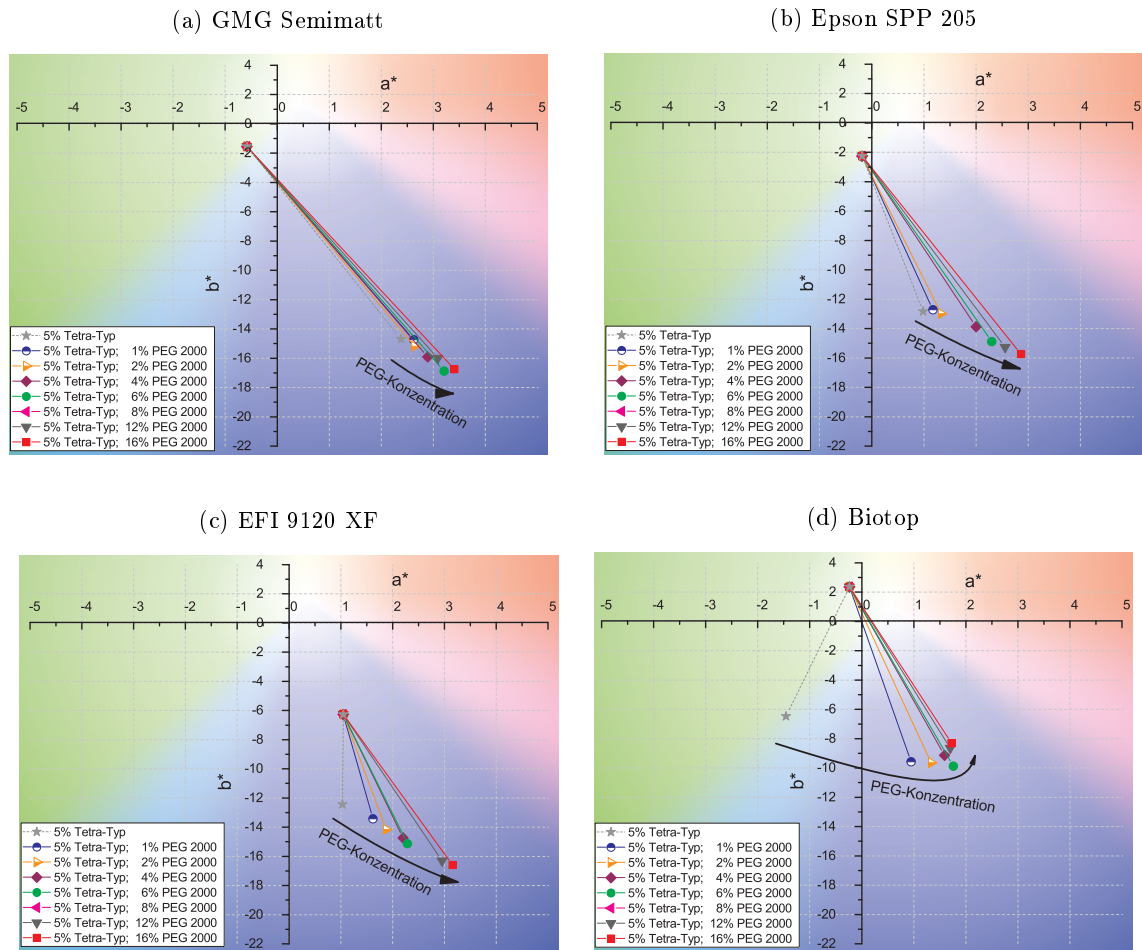


Abbildung 6.40: Einfluss der PEG 2000-Konzentration auf resultierende  $a^*b^*$ -Farbkoordinaten für eine 5%-ige Aufhellerkonzentration bezüglich vier verschiedener Papiere (Messbedingung M1).

die 5%-ige Mischung (ohne PEG) ein vergleichsweise erhebliches Greening auf ( $G_F = 21,69$ ). Dies wird vor allem bei monochromatischer Betrachtung deutlich (vgl. Abbildung 6.41b). Eine schrittweises Erhöhung der PEG-Konzentration hat hier einen signifikanten Einfluss. Zum Einen wird das Greening mit steigender PEG-Konzentration deutlich reduziert und zum Anderen wird der  $b^*$ -Wert deutlich negativer (vgl. Anhang Tabelle C.2, Seite 173).

Die Papiere **EFI 9120XF** und **Biotop** verhalten sich ähnlich, jedoch sind die erzielbaren  $\Delta_b^*$ -Werte deutlich kleiner. Auch kann das Greening nicht in dem Maße reduziert werden, wie es im Falle der Proofpapiere GMG Semimatt und Epson SPP 205 möglich ist (vgl. Anhang Tabelle C.3, Seite 173 und C.4, Seite 174).

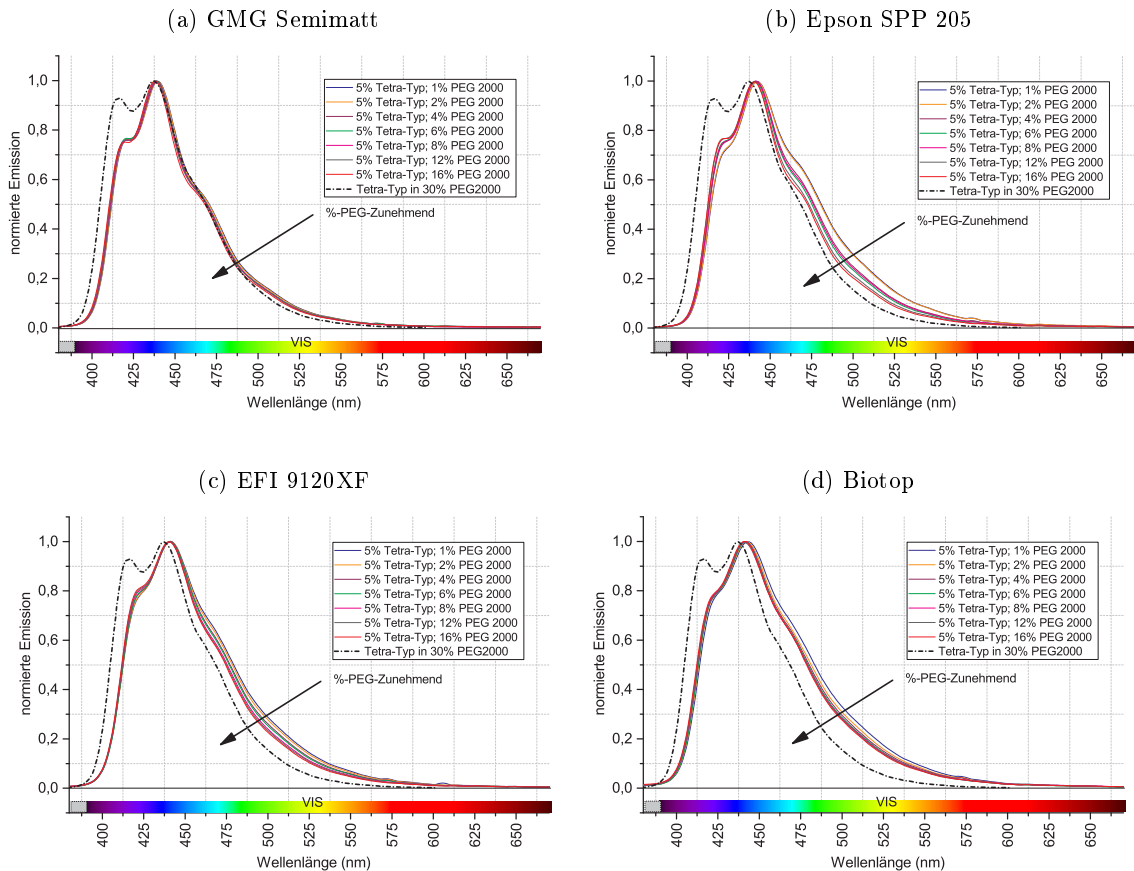


Abbildung 6.41: Normierte Emissionen für unterschiedliche PEG-2000-Carrierkonzentrationen mit jeweils 5% des Tetra-Typ-Aufhellers bei monochromatischer Anregung

### 20%-ige OBA-Tinte

Abbildung 6.42 (a bis d) zeigt den Einfluss unterschiedlicher PEG 2000-Konzentrationen für eine 20%-ige OBA-Tinte. Die Aufhellerkonzentration ist hier also viermal höher als in dem zuvor betrachteten Fall. Für sämtliche Papiere kann ein vergleichbares Verhalten festgestellt werden: Mit steigender PEG-Konzentration wird der  $b^*$ -Wert zunehmend negativer, während Greening deutlich reduziert wird. Die Erhöhung des negativen  $b^*$ -Wertes ist dabei teilweise sehr stark.

Im Falle des Papiers **GMG Semimatt** (a) führt bereits die Zugabe von 1% PEG 2000 zu einer deutlichen negativen Vergrößerung des  $b^*$ -Wertes. Das für die reine 20%-OBA-Mischung beobachtete Greening wird signifikant reduziert (vgl. dazu Abbildung 6.43a). Ein PEG-Anteil von 16% führt zu einem  $b^*$ -Maximum von -20,84. Hier findet sich mit  $G_F = 19,91$  gleichzeitig, trotz der sehr hohen Tetra-Typ-Konzentration, ein sehr geringes Greening (vgl. Anhang Tabelle C.5, Seite 174).

Das Papier **Epson SPP 205** (b) zeigt deutliche Unterschiede im Vergleich zum Papier GMG Semimatt. So hat in diesem Fall eine 1%-ige PEG-Konzentration nur einen schwachen Einfluss auf den  $b^*$ - und den  $a^*$ -Wert. Auch das Greening wird kaum reduziert. Dies zeigt sich auch bei monochromatischer Betrachtung (vgl. Abbildung 6.43b).

Mit steigender PEG-Konzentration wird der Einfluss durch das PEG zunehmend signifikant. Im Falle einer 12%-igen PEG 2000-Konzentration wird ein ähnlich negativer  $b^*$ -Wert erzielt, wie er schon beim dem Papier GMG Semimatt ermittelt wurde. Gleichzeitig kann das Greening erheblich reduziert werden ( $G_F = 21,23$ ) und ist damit vergleichbar zum Greening bei dem Papier GMG Semimatt (vgl. Anhang Tabelle C.6, Seite 174).

Die anderen beiden Papiere **EFI 9120XF** (c) und **Biotop** (d) verhalten sich ähnlich, jedoch sind die erzielbaren  $\Delta_b^*$ -Werte erneut deutlich kleiner. Auch kann das Greening nicht in dem Maße reduziert werden, wie es im Falle der Proofpapiere GMG Semimatt und Epson SPP 205 möglich ist. Vor allem beim Papier Biotop kann das Greening lediglich auf  $G_F = 35,44$  gesenkt werden und ist damit nach wie vor signifikant (vgl. Anhang Tabelle C.7, Seite 175 und C.8, Seite 175).

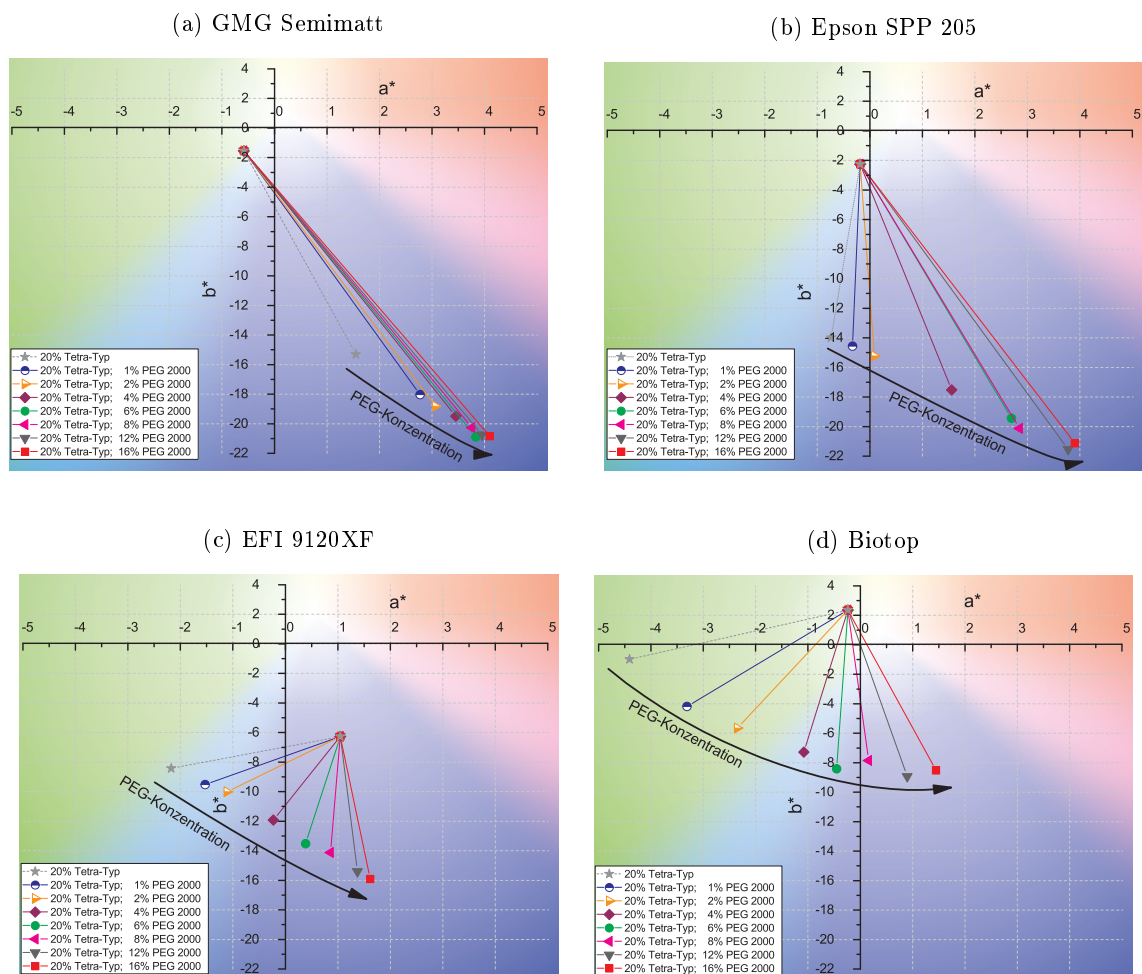


Abbildung 6.42: Einfluss der PEG-2000-Konzentration auf resultierende  $a^*b^*$ -Farbkoordinaten für eine 20%-ige Aufhellerkonzentration bezüglich vier verschiedener Papiere (Messbedingung M1).

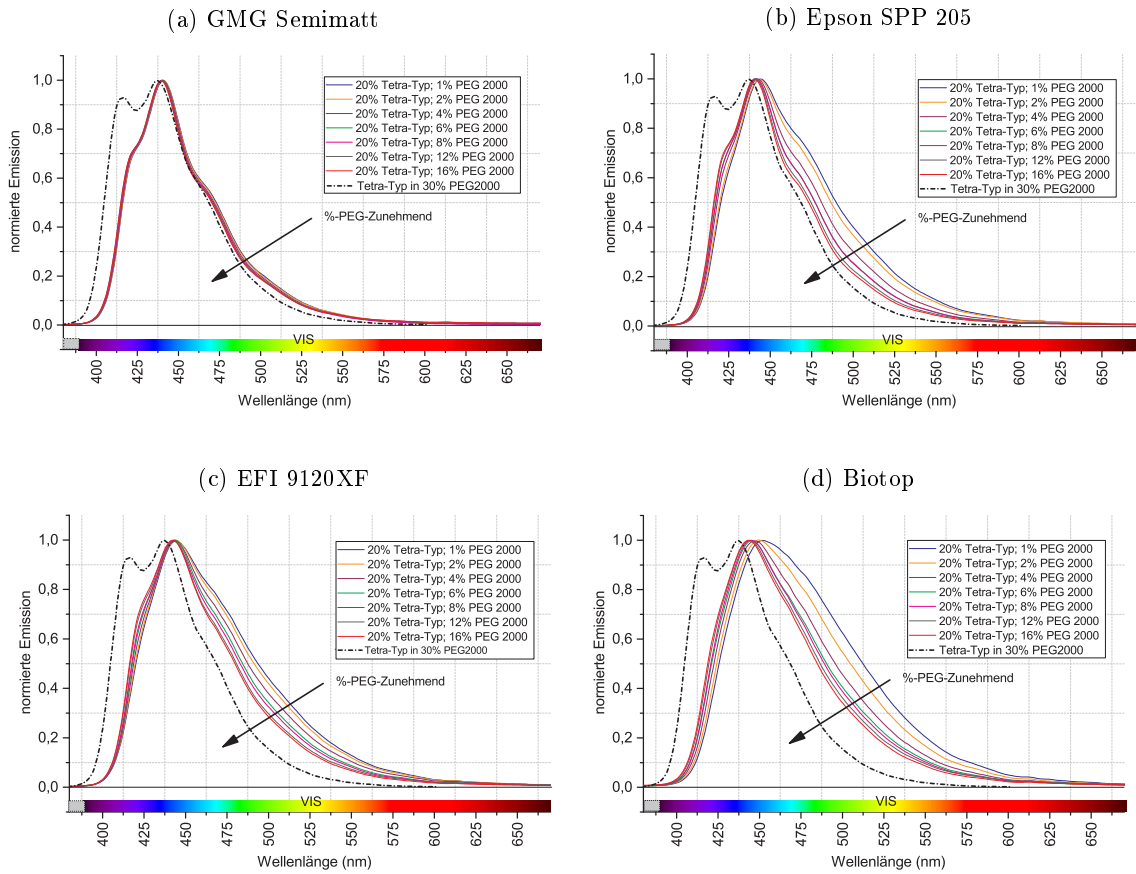


Abbildung 6.43: Normierte Emissionen für unterschiedliche PEG-2000-Carrierkonzentrationen mit jeweils 20% des Tetra-Typs bei monochromatischer Anregung.

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass das substrat- und OBA-konzentrationsabhängige Greening ( $G_F$ ) sowie die erzielbare maximale Emission ( $\Delta_b^*$ ) durch die Zugabe von PEG 2000 deutlich beeinflusst werden kann. Allgemein gilt:

1. Je größer die verfügbare Anzahl an Aufhellermolekülen, desto eher tritt Greening auf.
2. Je größer die Anzahl an Aufhellermolekülen, desto größer ist die erzielbare Emissionssteigerung durch Zugabe einer ausreichenden Menge an PEG.
3. (1) und (2) sind dabei stark substratabhängig.

#### 6.4.4 Diskussion und Bestimmung eines geeigneten Substrates

Bei den in den vorherigen Kapiteln untersuchten Substraten wurde eine Reihe von Effekten beobachtet, welche nicht nur auf den verdruckten Aufheller allein, sondern auch auf das molekulare Umfeld Papier zurückzuführen sind. Diese Beobachtungen werden im folgenden Kapitel aufgegriffen und mit Verweis auf den chemisch-spektroskopischen Teil interpretiert und diskutiert.

**Diskussion**

Sämtliche betrachteten Papiere weisen deutliche Weißpunktverschiebungen auf, wenn OBAs auf diese aufgedruckt werden. Im Falle einer 5%-igen Tetra-basierten OBA-Tinte (ohne Carrier) kommt es in jedem Fall zu einer deutlichen Vergrößerung des negativen  $b^*$ -Wertes (vgl. Abbildung 6.44).

Resultierende Weißpunktverschiebungen durch den Aufheller 5%-Tetra-Typ

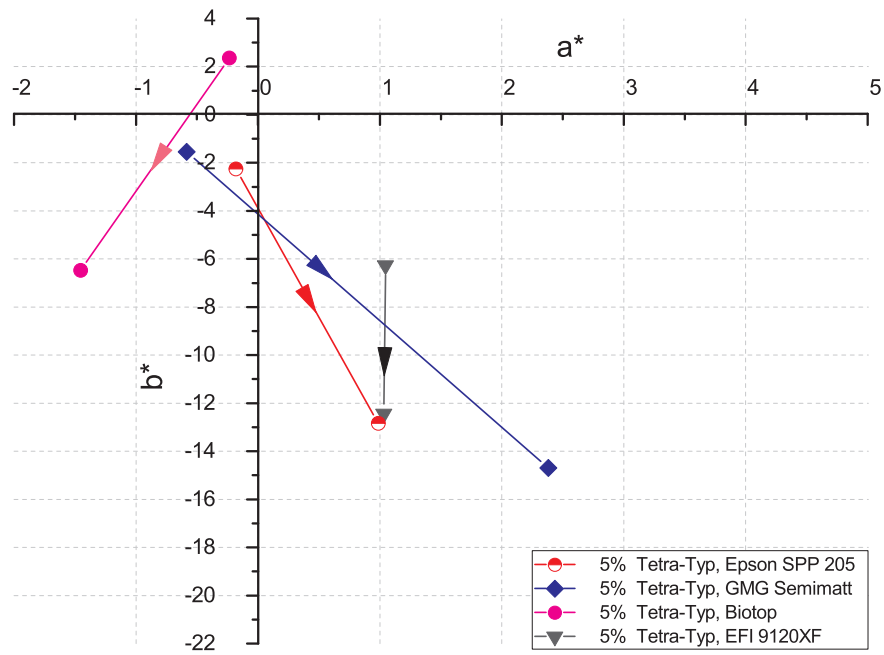


Abbildung 6.44: Einfluss unterschiedlicher Substrate auf die Wirkung einer 5%-igen Tetra-Typ-Tintenmischung (Messbedingung M1).

Allerdings zeigt Abbildung 6.44 auch, dass sich der  $a^*$ -Wert substratabhängig unterschiedlich verändert. Dieses Verhalten wurde bereits mit Greening in Verbindung gebracht. Darüber hinaus variiert die Länge der vektoriellen Verschiebung teils erheblich.

Wird nun im Vergleich die verdruckte “5% Tetra, 16% PEG 2000“-Mischung ausgewertet, zeigt sich ein deutlicher Einfluss durch das PEG. Sämtliche Vektoren weisen nunmehr annähernd in dieselbe Richtung. Gleichzeitig sind sämtliche Vektoren länger, was deutlich größeren Farbortverschiebungen entspricht (vgl. Abbildung 6.45). Insgesamt weist das Papier GMG Semimatt mit  $\Delta b_{00}^* = 10,76$  die größte Aufhellerwirkung auf.

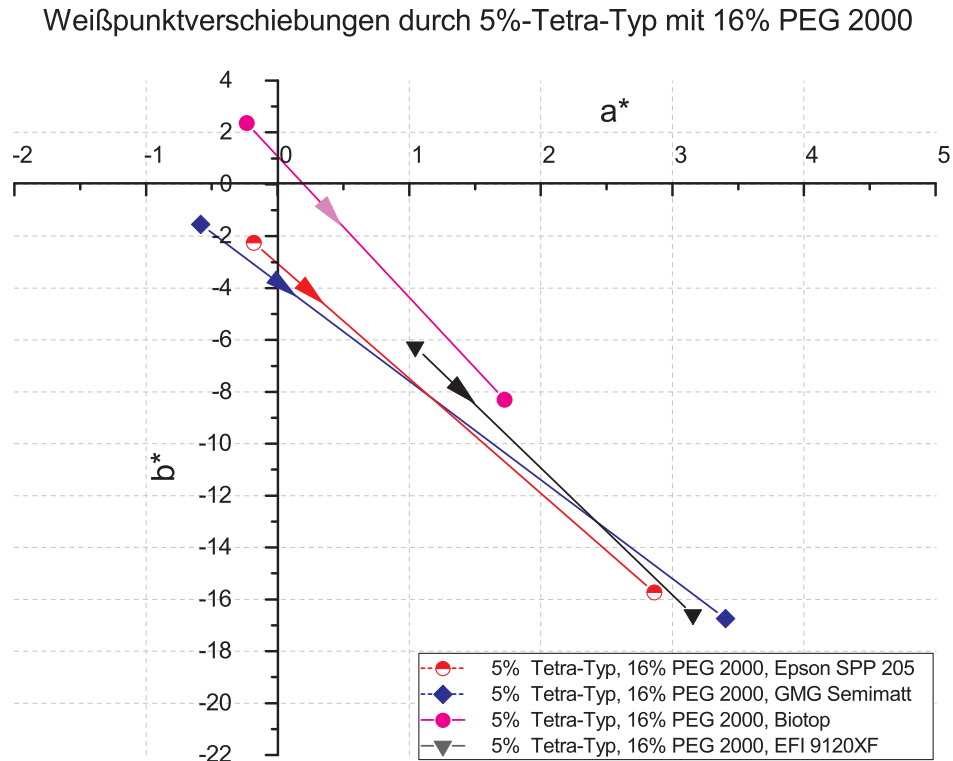


Abbildung 6.45: Einfluss unterschiedlicher Substrate auf die Wirkung einer 5%-igen Tetra-Typ Tintenmischung unter Zugabe von 16% PEG 2000 (Messbedingung M1).

Damit ist empirisch gezeigt, dass durch die Zugabe von PEG 2000 nicht nur Greening teils vermieden werden kann, sondern auch, dass die Aufhellere Wirkung insgesamt gesteigert wird. Eine Hypothese, wie PEG Greening vermeidet und gleichzeitig zu einer Emissionssteigerung führt, wird im Folgenden diskutiert:

In Abbildung 6.17 (Seite 93) wurden die reinen Emissionsspektren von trans- und cis-Isomeren gezeigt. Aus dieser Grafik ist ersichtlich, dass eine stark grüne Emission zu erwarten ist, wenn ausschließlich cis-Isomere vorliegen. Würden hingegen ausschließlich trans-Isomere vorliegen, ergäbe sich eine blaue Emission.

In der Praxis liegen beide Isomeren-Typen *nie* in Reinform vor. Tatsächlich ist das cis-trans-Verhältnis des kommerziell erhältlichen Tetra-Typs unbekannt (vgl. Kapitel 6.3.2, Seite 92). Betrachtet man vor diesem Hintergrund das bezüglich des Papiers Biotop ermittelte Emissionsspektrum einer 5%-Tetra-Mischung (ohne PEG) im Vergleich zum zugehörigen Spektrum einer identischen Mischung mit 16% PEG 2000, ergibt sich Abbildung 6.46. Offensichtlich kommt es durch Zugabe von PEG 2000 zu einer Blau-Verschiebung. Gleichzeitig bildet sich bei  $\approx 420$  nm ein lokales Maximum aus. Darüber hinaus ist die Bandbreite des Emissionsspektrums der "5%-Tetra-Typ, 16%-PEG 2000"-Mischung insgesamt schmäler.

Alle diese Punkte weisen darauf hin, dass

- der reine Tetra-Typ zu einem erheblichen Anteil cis-Isomere aufweist.



- PEG, wie schon im chemischen Teil dieser Arbeit geschlussfolgert, die Lebenszeit des angeregten Zustands  $S_1$  des trans-Isomers erheblich verlängert. Dadurch erreichen weniger trans-Isomere den Phantom-state ( $P^*$ ). Entsprechend verlagert sich das cis-trans-Verhältnis positiv zum trans-Anteil, wodurch die Emission Richtung Blau verschoben wird.

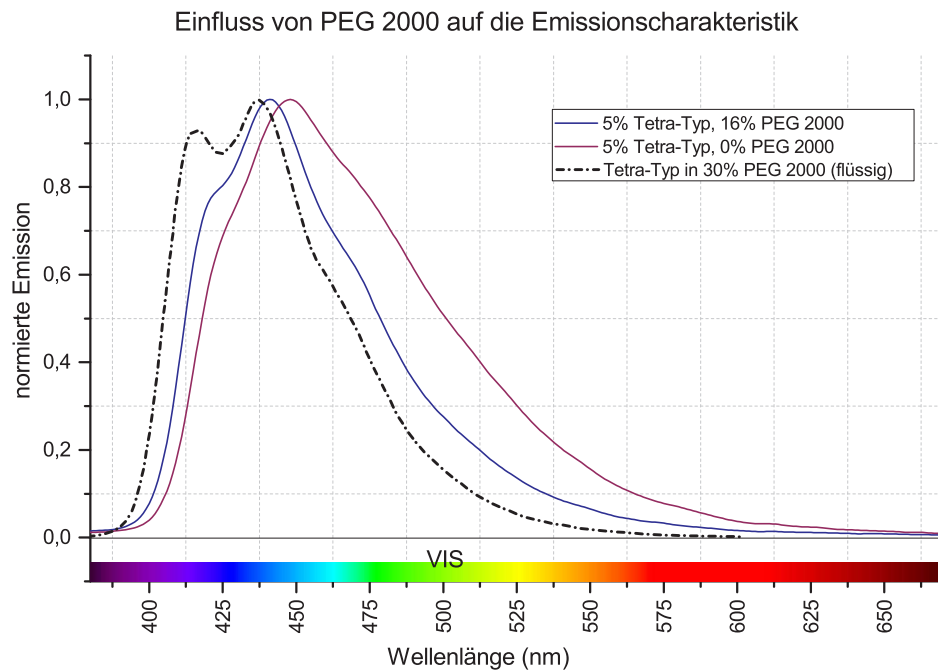


Abbildung 6.46: Visualisierung der normierten Emissionen einer 5%-igen Tetra-basierten Aufhellermischung mit und ohne 16% PEG 2000 bezüglich des Substrats Biotop.

Dass trans-Isomere, wie im chemischen Teil geschlussfolgert (vgl. Kapitel 6.3.2, Seite 92), insgesamt in ihrem Freiheitsgrad behindert werden, zeigt sich auch hier wieder: Es bildet sich ein lokales Maximum bei  $\approx 420$  nm aus.

Des Weiteren konnte bereits gezeigt werden, dass die Stärke des Greenings allgemein von der Konzentration des OBAs abhängt (vgl. Kapitel 6.4.1, Seite 99). Somit liegen mit steigender Aufhellerkonzentration zum Zeitpunkt 0 mehr cis- als trans-Isomere vor. Wird zusätzlich Abbildung 6.47 herangezogen, wird deutlich, dass diese Abhängigkeit zudem vom Substrat beeinflusst wird. Aufheller auf dem Papier Biotop liegen demnach bei einer gegebenen Aufhellerkonzentration (30%) zu einem größeren Anteil als cis-Isomer vor als es beispielsweise beim Papier GMG Semimatt der Fall ist.

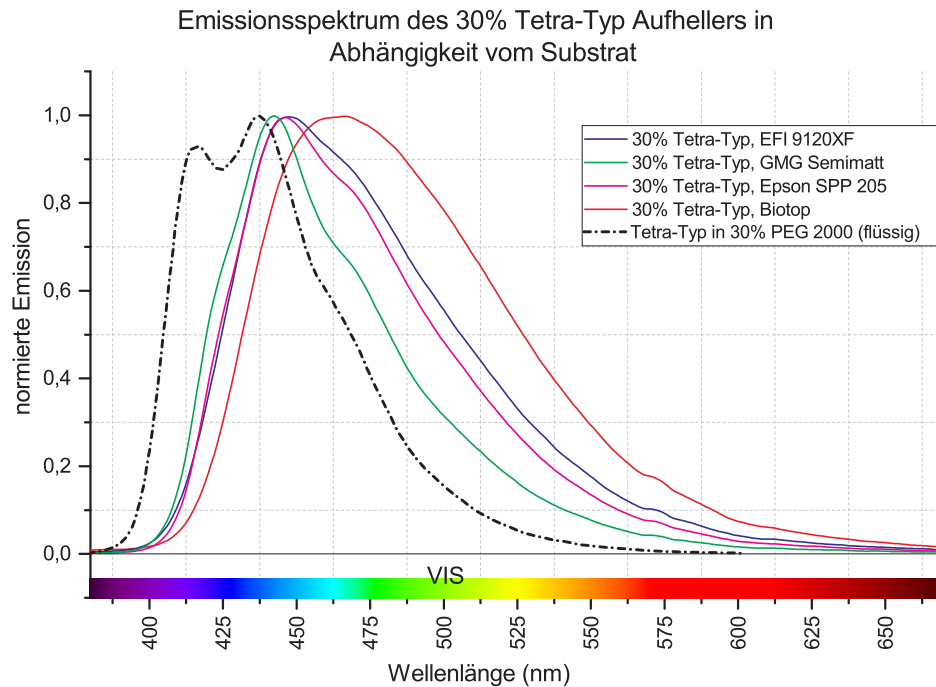


Abbildung 6.47: Visualisierung der normierten Emissionen einer 30%-igen Tetra-basierten Aufhellermischung mit 16% PEG 2000 bezüglich vier unterschiedlichen Substraten.

Anhand der Emission des Papiers Biotop bei einer 30%-igen Aufhellerkonzentration kann geschlossen werden, dass der Tetra-Typ ursprünglich zu einem erheblichen Anteil in Form von cis-Isomeren vorliegen muss. Andere Papiere weisen jedoch auf eine geringere cis-Konzentration hin (z.B. GMG Semimatt). Demnach beeinflusst das molekulare Umfeld Papier die unter Lichteinstrahlung resultierende, *spontane*  $\text{cis} \rightleftharpoons \text{trans}$  Umwandlung erheblich. Offensichtlich muss eine ausreichende Anzahl an geeigneten Carriersubstanzen im Substrat vorliegen. Dies ist demnach bei dem Papier GMG Semimatt und in eingeschränkter Form bei den Papieren Epson SPP 205 und EFI 9120XF der Fall. Das Papier Biotop besitzt anscheinend kaum carrierähnliche Substanzen.

Dass das molekulare Umfeld Papier zu einer verhältnismäßig hohen Population an trans-Isomeren führt, zeigt sich besonders gut im Falle des Papiers GMG Semimatt (vgl. Abbildung 6.48). Hier entspricht die Emissionskurve einer Aufhellerkonzentration von 10% (ohne PEG) bereits weitgehend dem Referenzspektrum (welches einer sehr hohen trans-Konzentration entspricht). Insbesondere fällt auf, dass sich bei  $\approx 420$  nm ein lokales Maximum zeigt, welches bereits zuvor als das Ergebnis einer physikalischen Behinderung der Molekülschwingung des trans-Isomers interpretiert wurde.

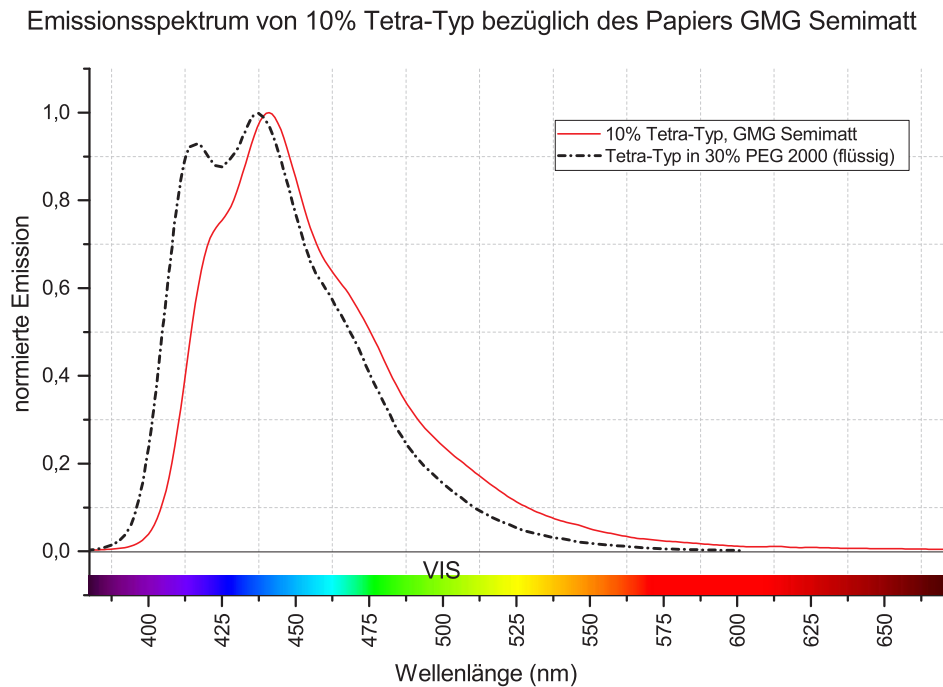


Abbildung 6.48: Visualisierung der normierten Emissionen einer 10%-igen Tetra-basierten Aufhellermischung ohne PEG bezüglich des Papiers GMG Semimatt im Vergleich zur Emission des Tetra-Typs in Wasser.

Es muss jedoch kritisch hinterfragt werden, ob tatsächlich zunächst eine hohe cis-Population vorliegt und diese erst durch das molekulare Umfeld Papier bzw. durch Zugabe von PEG beeinflusst wird. Es gilt somit zu prüfen, ob sich PEG auf die Emissionscharakteristik *direkt* oder *indirekt* (durch eine Beeinflussung der Isomerisation) auswirkt.

Dazu wurde eine Papierprobe (Epson SPP 205), bedruckt mit 15%-iger Aufhellerkonzentration, über einen Zeitraum von 24 Stunden UV-Strahlung ausgesetzt. Wie Abbildung 6.49 zeigt, verschiebt sich die ursprünglich grünliche Emission kontinuierlich ins Blaue. Diese wird dabei schmalbandiger und bildet bei  $\approx 420$  nm das bereits zuvor beobachtete lokale Maximum aus.

Da hier keinerlei PEG zugesetzt und das molekulare Umfeld Papier somit unverändert geblieben ist, kann eindeutig gezeigt werden, dass das nach 24 Stunden ermittelte Spektrum aus einer größeren Population an trans-Isomeren entstanden ist. Somit beeinflusst PEG die Emissionscharakteristik *indirekt*.

Allerdings wirft dieser Versuch neue Fragen auf: Warum dauert es  $>24$  Stunden um die cis-Isomere in trans-Isomere umzuwandeln? Weshalb findet sich in Gegenwart von carrierähnlichen Substanzen *unmittelbar* eine deutliche trans-Emission?

Es ist zu vermuten, dass die ursprünglich große cis-Population (ohne PEG) zu einer hohen lokalen Konzentration an cis-Isomeren im Substrat führt. Nach dieser Vorstellung liegen die cis-Isomere eng beieinander. Dies kann zu einer Behinderung der cis  $\rightarrow$  trans Isomerisierung führen. Im Falle von PEG ist es vorstellbar, dass ein Abstand zwischen den Isomeren erzeugt wird. Denkbar ist in

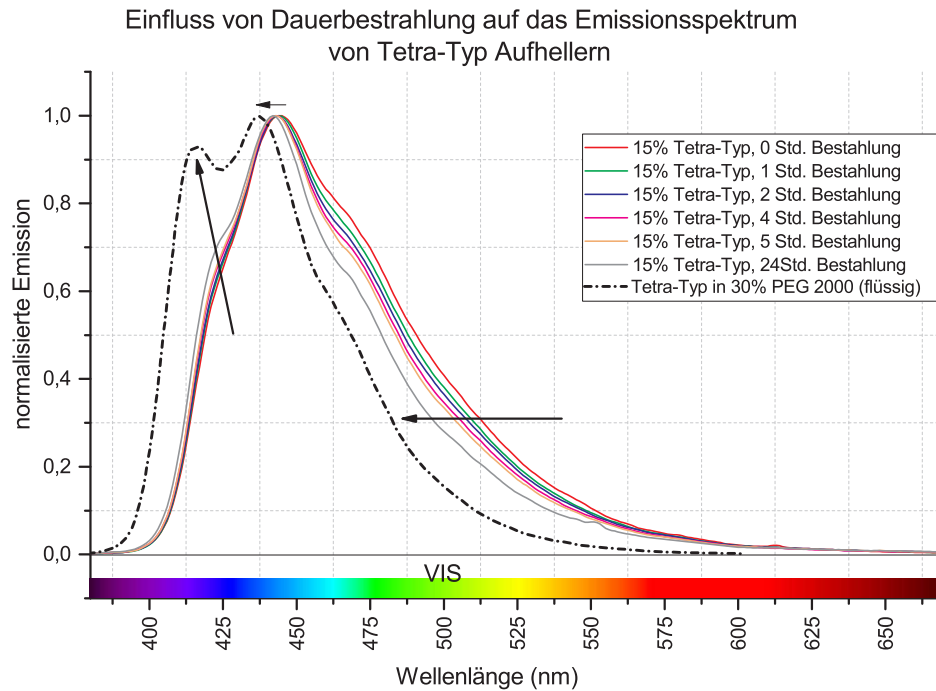


Abbildung 6.49: Einfluss einer kontinuierlichen UV-Bestrahlung auf die Emission des Tetra-Typs (ohne PEG) für das Substrat Epson SPP 205.

diesem Kontext, dass das auch als Feuchthaltemittel bekannte PEG Wasser bindet und somit eine Art Hydrosphäre ausbildet. Dadurch wird zwar nach wie vor die Isomerisierung behindert, jedoch nur noch eingeschränkt. Da die Lebenszeit des angeregten Zustands von cis-Isomeren (wie im Kapitel 4.1.1, Seite 50 durch *Hochstrasser* gezeigt) ca. 60 mal kürzer ist als die von trans-Isomeren, kann sich somit spontan eine trans-Population aufbauen. Diese trans-Population ist dann durch die behinderte trans- nach cis-Isomerisierung und die 60 mal längere Lebenszeit von  $S_1$  stabil.

Diese Vermutung kann im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter erhärtet werden und ist somit Gegenstand zukünftiger Untersuchungen.

*In diesem Kapitel wurde eine Hypothese für das Auftreten von Greening aufgestellt. Auch wurde untersucht und erläutert, wie dieses vermieden bzw. verringert werden kann und wie PEG 2000 die resultierende Emissionsintensität gleichzeitig steigert. Damit kann nunmehr auf Basis von diesem und dem vorherigen Kapitel ein geeignetes Substrat zur Simulation von beliebigen Produktionspapieren identifiziert werden.*

### Proofpapierauswahl

Im farbmetrischen Teil dieser Arbeit wurden drei grundlegende Beobachtungen gemacht:

- Je höher die Aufhellerkonzentration, desto größer die zu erwartende blaue Emission.
- Ab einer bestimmten Aufhellerkonzentration schlägt die blaue Emission zunehmend in eine unerwünschte grünliche Emission um.
- Eine auftretende grünliche Emission kann durch die Zugabe einer ausreichenden Menge PEG

kompensiert werden. Gleichzeitig nimmt die Emissionsintensität zu.

Alle drei Aussagen sind dabei stark substratabhängig und besitzen keine Allgemeingültigkeit.

Dies lässt sich besonders gut anhand der optisch und haptisch sehr ähnlichen Papiere Epson SPP 205 und GMG Semimatt zeigen.

So zeigt ein direkter Vergleich dieser beiden Papiere für eine 20%-ige Aufhellermischung, dass das Proofpapier Epson SPP 205 zu einem deutlich stärkeren Greening neigt und gleichzeitig eine deutlicher geringere (blaue) Emission hervorruft als das Proofpapier GMG Semimatt (vgl. Abbildung 6.50 und 6.51). Dabei weist das Papier Epson SPP 205 bereits bei einer geringen Aufhellerkonzentration von 5% ein deutliches Greening auf, während das Papier GMG Semimatt hier kaum Greening zeigt.

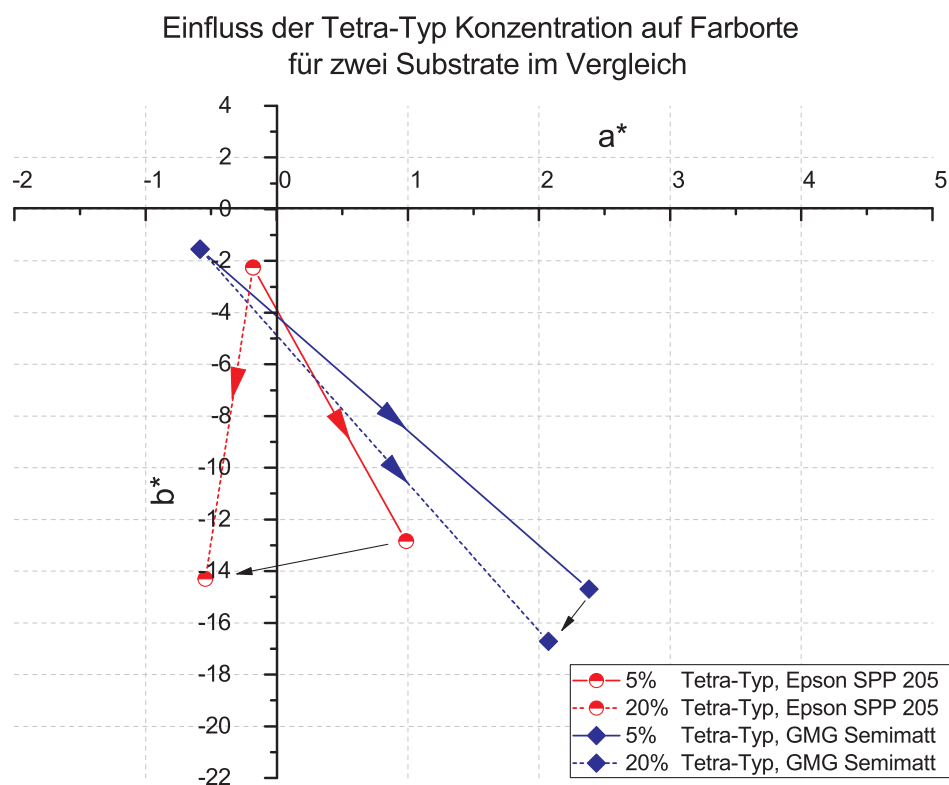


Abbildung 6.50: Einfluss der Tetra-Typ-Konzentration auf resultierende Weißpunkte für die Substrate GMG Semimatt und Epson SPP 205 im Vergleich (Messbedingung M1).

Wird die 20%-ige bzw. die 5%-ige Mischung nun um jeweils 16% PEG 2000 ergänzt, reduziert sich das sowieso schon geringe Greening im Falle des Papiers GMG Semimatt nur noch wenig (vgl. Abbildung 6.52). Gleichzeitig kann das signifikant ausgeprägte Greening im Falle des Papiers Epson SPP 205 erheblich reduziert werden (vgl. Abbildung 6.53).

Ausprägung des Greenings für zwei Tetra-Typ Konzentrationen und zwei Substrate

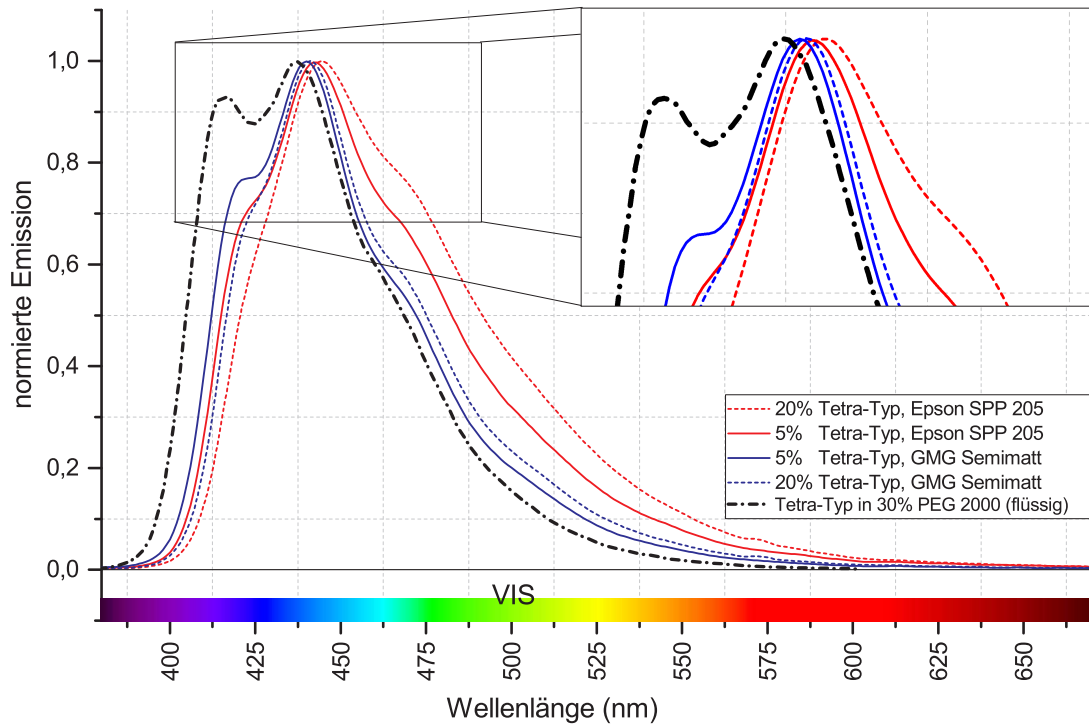


Abbildung 6.51: Einfluss der Tetra-Typ-Konzentration auf die resultierende Emissionscharakteristik für die Substrate GMG Semimatt und Epson SPP 205 im Vergleich.

Einfluss von Polyethylenglykol auf das Greening im Falle des Papiers GMG Semimatt

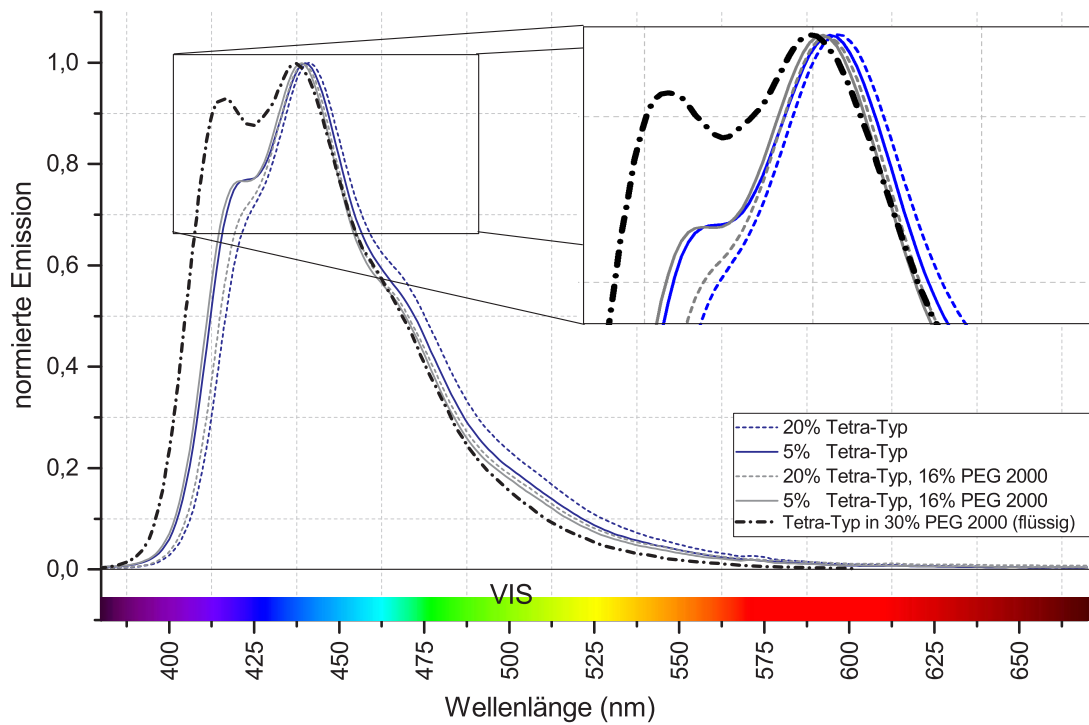


Abbildung 6.52: Einfluss der Tetra-Typ-Konzentration (mit und ohne 16% PEG 2000) auf die resultierende Emissionscharakteristik für das Substrat GMG Semimatt.

## Einfluss von Polyethylenglykol auf das Greening im Falle des Papiers Epson SPP 205

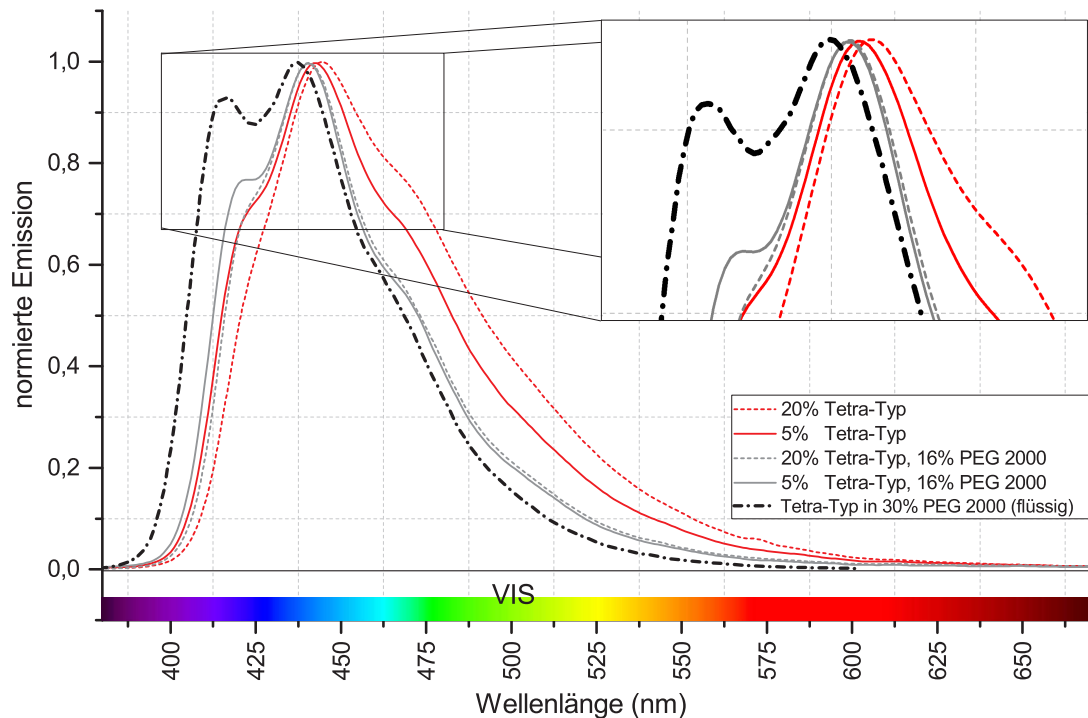


Abbildung 6.53: Einfluss der Tetra-Typ-Konzentration (mit und ohne 16% PEG 2000) auf die resultierende Emissionscharakteristik für das Substrat Epson SPP 205.

Dieses Verhalten in Bezug auf das Greening zeigen auch die  $a^*b^*$ -Diagramme 6.54 und 6.55. Darüber hinaus wird hier auch deutlich, dass die Aufhelleremissionsintensität (negativer  $b^*$ -Wert) in beiden Fällen erheblich verstärkt werden kann.

Abschließend kann festgestellt werden, dass mit dem Papier GMG Semimatt ein maximales  $\Delta b_{00}^*$  von 12,82 und mit dem Papier Epson SPP 205 ein  $\Delta b_{00}^*$  von 12,35 erzielt werden kann. Damit eignen sich vor diesem Hintergrund zunächst beide Papiere ähnlich gut zur Simulation von Emissionen beliebig aufgehellter Produktionspapiere.

Da die Zugabe von hohen PEG-Konzentrationen erwartungsgemäß zu kritischen Viskositäten in Bezug auf den Inkjetdruck führt, bietet das Papier GMG Semimatt eine bessere Ausgangsbasis. Diese Schlussfolgerung resultiert aus der Feststellung, dass dieses Papier bereits ohne PEG zu deutlich weniger Greening und gleichzeitig starken Emissionen neigt. Erwartungsgemäß wird demnach für eine noch zu ermittelnde, finale Tintenmischung weniger PEG benötigt. Dadurch wird die Viskosität verhältnismäßig niedrig gehalten.

Außerdem weist das Papier GMG Semimatt eine insgesamt höhere allgemeine Remission auf (vgl. Abbildung 5.3, Seite 65). Somit bietet dieses Papier einen im Vergleich zum Papier Epson SPP 205 größeren Spielraum für die allgemeine Papiertonangleichung auf Basis des Verdrucken von CMYK.

*In diesem Kapitel wurde das Papier GMG Semimatt als ideales Proofssubstrat für das Verdrucken von optischen Aufhellern identifiziert. Wurden lediglich Aufhellermischungen mit 5%- und*

Einfluss von Polyethylenglykol auf Farborte (GMG Semimatt)

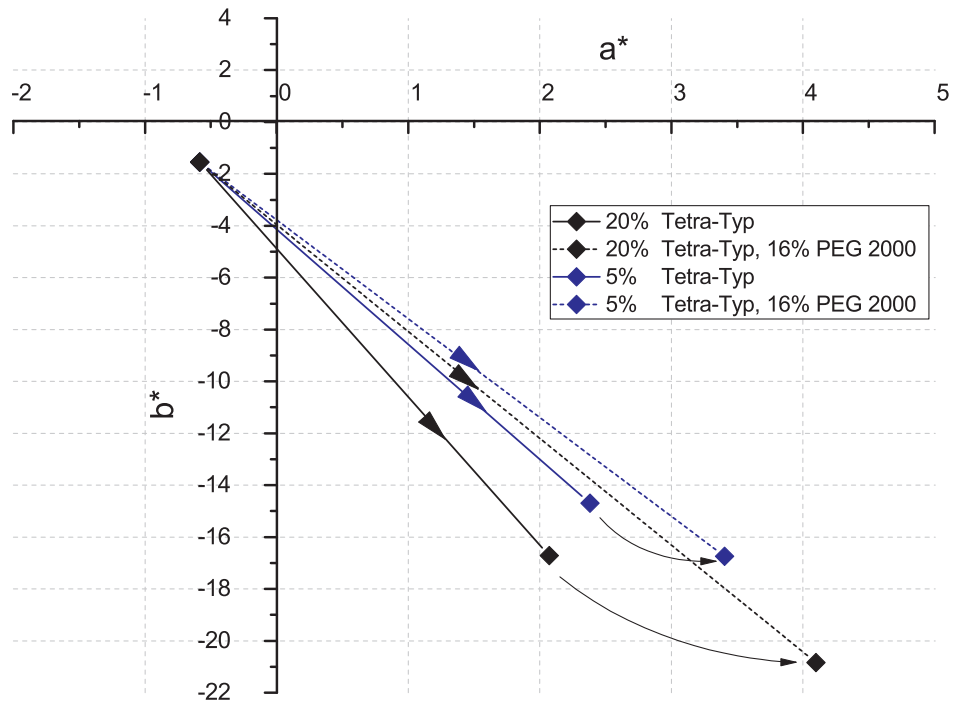


Abbildung 6.54: Einfluss von 16% PEG 2000 auf die Weißpunkte einer 5%- und 20%-igen Tetra-Typ-Mischung im Vergleich (Papier: GMG Semimatt).

Einfluss von Polyethylenglykol auf Farborte (Epson SPP 205)

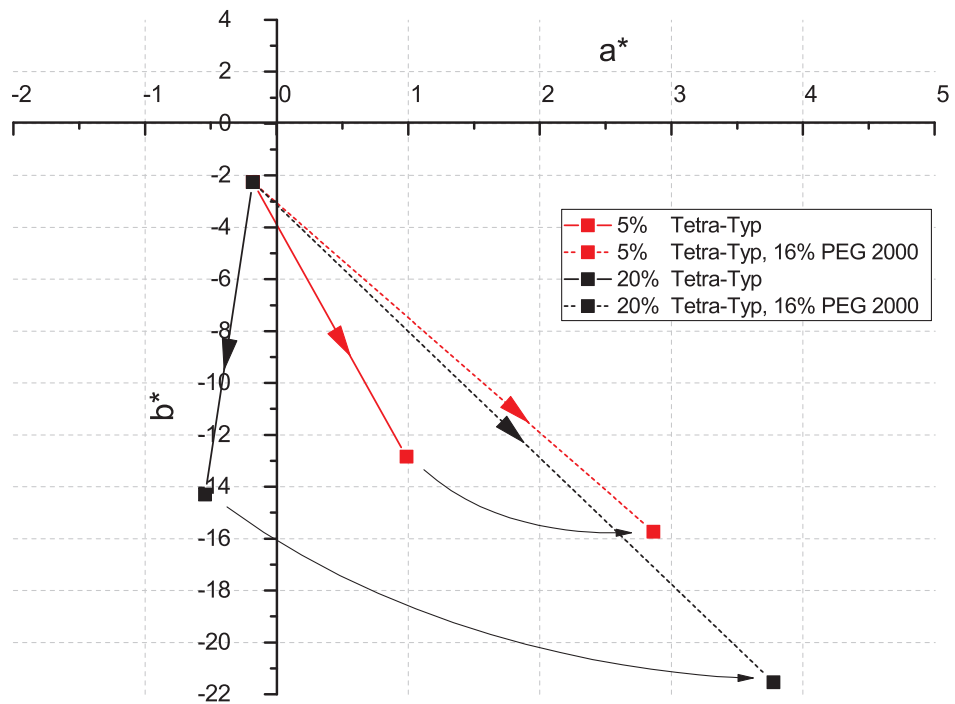


Abbildung 6.55: Einfluss von 16% PEG 2000 auf die Weißpunkte einer 5%- und 20igen Tetra-Typ-Mischung im Vergleich (Papier: Epson SPP 205).



20%-Tetra-Typ (mit und ohne 16% PEG 2000) betrachtet, gilt es im folgenden Kapitel eine ideale Kombination aus Aufheller- und PEG-Konzentration bezüglich des Papiers GMG Semimatt zu ermitteln. Maßgebende Parameter sind dabei die erzielbare Aufhelleremission und als Randbedingungen rheologische Parameter, wie z.B. die Viskosität.

### 6.4.5 Ermittlung einer optimalen Aufhellertintenmischung

Die im Anhang befindliche Tabelle C.9 (Seite 176) zeigt sämtliche analysierten Aufheller-PEG-Mischungen in Bezug auf das zuvor ermittelte Papier GMG Semimatt. Neben der erzielbaren Emission ( $\Delta b_{00}^*$ ) und dem Greening ( $G_F$ ) ist die jeweils zugehörige Viskosität ( $\eta$ ) angegeben. Für ausgewählte Mischungen wurde darüber hinaus die Oberflächenspannung ( $\sigma$ ) ermittelt. Zur besseren Einordnung der ermittelten Oberflächenspannungen und Viskositäten wurden zusätzlich typische Tinten vermessen, welche originär in dem jeweils verwendeten Tintenkanal eingesetzt werden. Es wird davon ausgegangen, dass diese durch den Hersteller für den verwendeten Drucker und damit Druckkopf optimiert sind.

Abbildung 6.56 zeigt in Abhängigkeit von der PEG 2000- und der Tetra-Typ-Konzentration resultierende  $\Delta b^*$ -Werte in Form einer Heatmap-Darstellung. Von Blau nach Rot nimmt das resultierende  $\Delta b^*$  zu, wobei schwarz eingezeichnete Bereiche für die höchsten ermittelten Emissionswerte stehen ( $\Delta b^* \geq 10,5$ ).

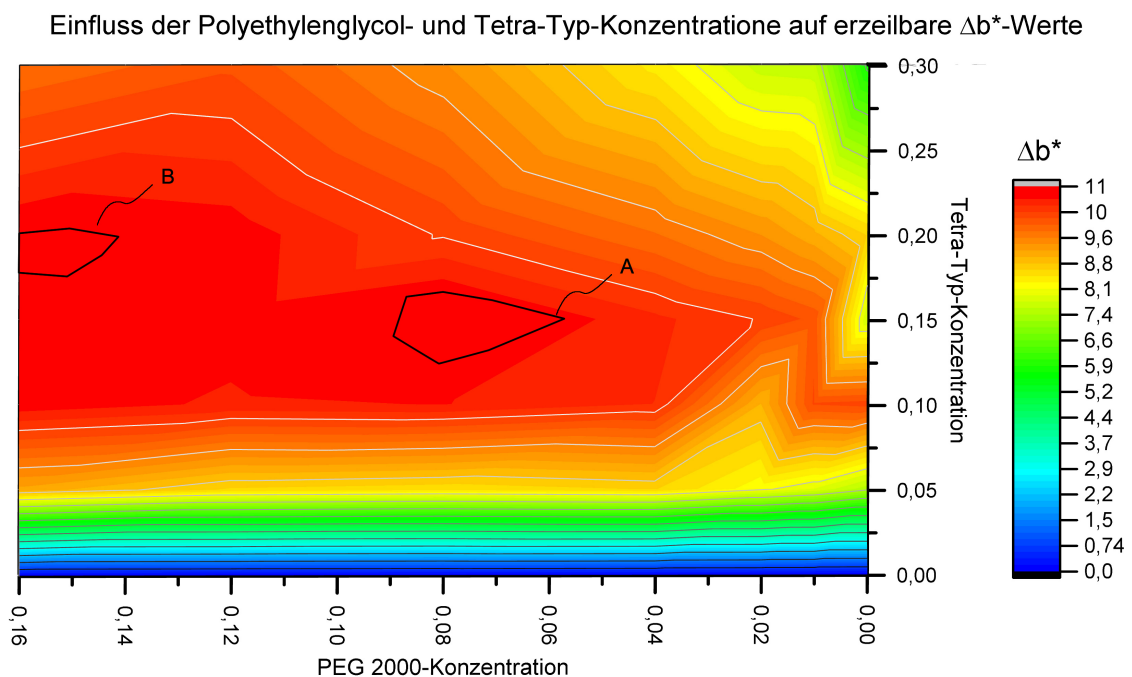


Abbildung 6.56: Einfluss der Tetra-Typ- und PEG 2000-Konzentration auf erzielbare  $\Delta b^*$ -Werte.

Aus dieser Darstellungsform lassen sich zwei besonders geeignete Mischungsverhältnissbereiche A und B für das vorliegende Substrat ableiten. Beide Bereiche führen demnach zu einem Maximum an Emission.

Abbildung 6.57 zeigt zugehörige Greening-Werte ( $G_F$ ). Zusätzlich ist ein praxisrelevanter Greening-Bereich eingezeichnet, welcher sich aus den Greening-Werten der bereits betrachteten Produktionspapiere ergibt (Weiß-schraffiert). Als Grenzen wurde jeweils der größte und der kleinste gefundene Greening-Wert gewählt.

Den erhobenen Daten nach macht es demnach keinen Unterschied, ob der Bereich *A* oder *B* in Bezug auf  $G_F$  gewählt wird.

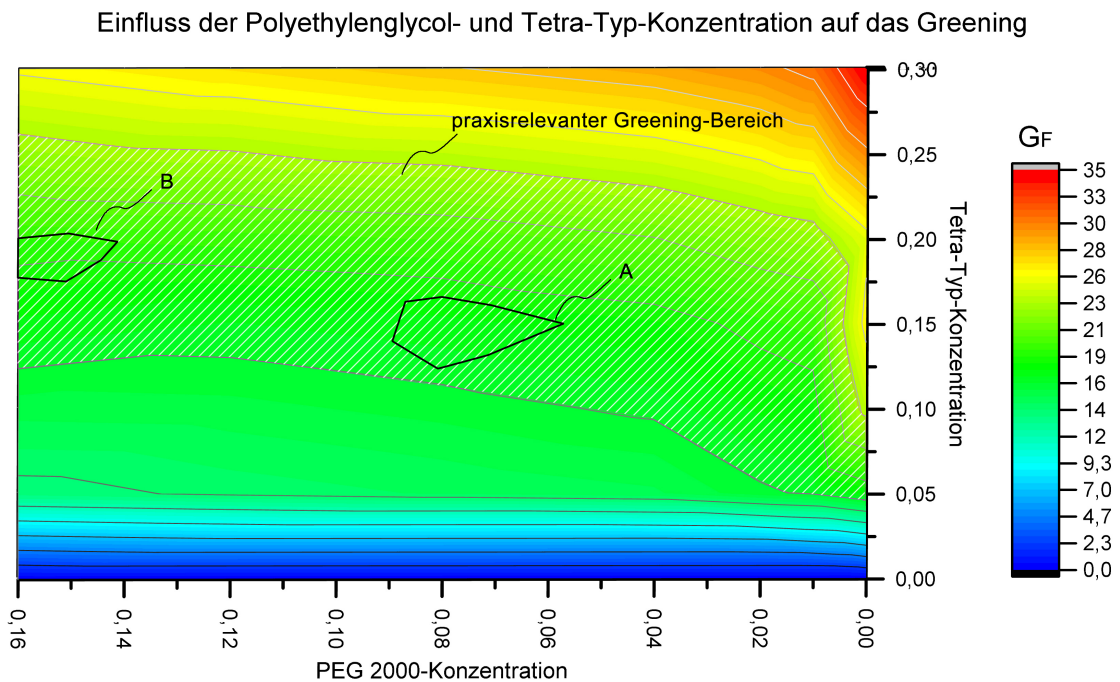


Abbildung 6.57: Einfluss der Tetra-Typ- und PEG 2000-Konzentration auf das Greening  $G_F$ . Zusätzlich ist ein praxisrelevanter Greening-Bereich eingezeichnet (Weiß-schraffiert).

Abbildung 6.58 visualisiert zugehörige Viskositäten. Zusätzlich ist ein Viskositätsbereich eingetragen, welcher sich aus den Viskositäten zweier Tinten ergibt, welche durch *Canon* bzw. *Octopus Office* speziell für diesen Drucker entwickelt wurden (Magenta-schraffiert).

Dabei führen Mischungen des Bereichs *B* zu Viskositäten von  $\approx 6$  mPas. Diese Tinten sind zwar noch verdruckbar, allerdings weit außerhalb des optimalen Bereichs des verwendeten Druckkopfs. Die Viskositäten des Bereichs *A* sind hingegen teilweise innerhalb des optimalen Viskositätsbereiches.

Im Ergebnis stellt eine Aufhellertintenmischung von 15%-Tetra-Typ und 7%-PEG 2000 eine besonders geeignete Mischung dar. Diese führt konkret zu:  $\Delta b_{00}^* = 9,75$ ,  $G_F = 20$  und  $\eta = 2,3$  mPas. Damit ist das Greening verhältnismäßig schwach ausgeprägt, während die erzielbare Emission sehr stark ausfällt. Gleichzeitig ist die Viskosität innerhalb des optimalen Bereichs des verwendeten Druckers (vgl. Abbildung 6.58).

Nicht visualisiert sind Werte für resultierende Oberflächenspannungen (vgl. Tabelle C.9, Seite 176). Allerdings führt selbst die Mischung *T-30-0-PEG* (30% Tetra-Typ ohne PEG 2000) zu  $\sigma = 72,2$  und besitzt damit eine ähnlich hohe Oberflächenspannung wie Wasser. Wie die Mischungen *T-*

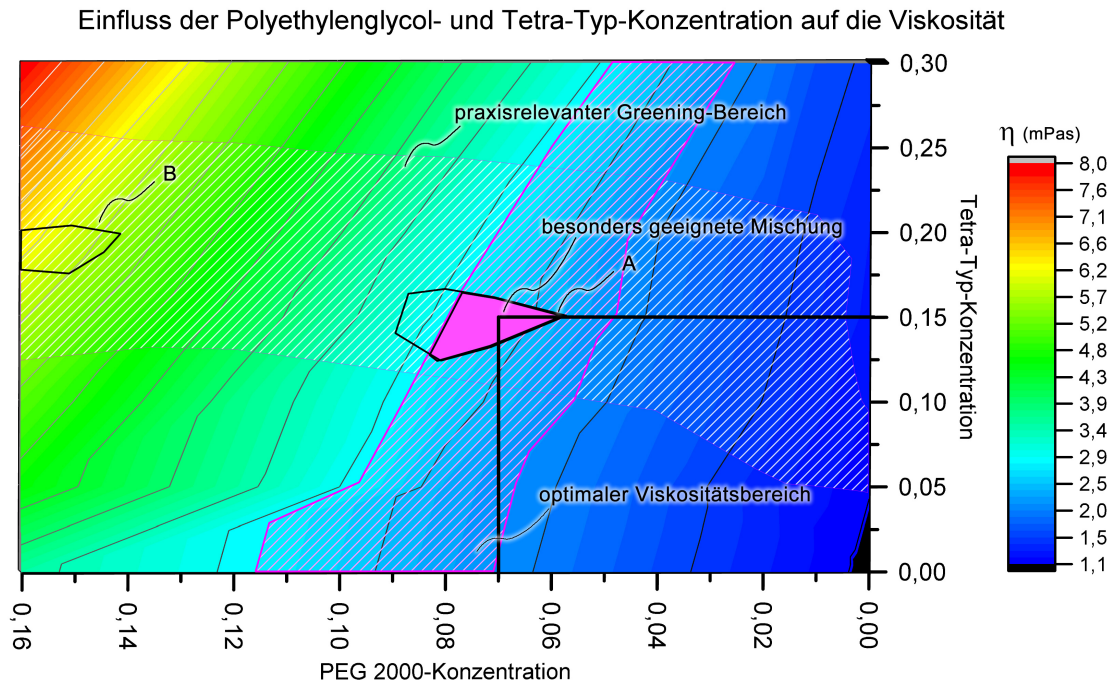


Abbildung 6.58: Einfluss der Tetra-Typ- und PEG 2000-Konzentration auf resultierende Viskositäten ( $\eta$ ). Zusätzlich ist der optimale Viskositätsbereich für den verwendeten Druckkopf eingezeichnet (Magenta-schraffiert).

*15-8-PEG* und *T-30-16-PEG* zeigen, kann  $\sigma$  auf minimal 62,60 durch die Zugabe von PEG 2000 reduziert werden. Da die Originaltinten ein  $\sigma$  von 40,20 bzw. 35,6 aufweisen, sind die erzielbaren Werte abweichend zu den hier hergestellten und betrachteten Tintenmischungen nicht optimal. Allerdings wurden keinerlei Nachteile bei der Verdruckbarkeit festgestellt, so dass hier kein weiterer Handlungsbedarf besteht.

*In diesem Kapitel wurde eine für das Proofssubstrat GMG Semimatt optimale Tintenmischung bezogen auf ein möglichst großes  $\Delta b_{00}^*$  identifiziert. Diese Tinten-Substrat-Kombination wird in der Folge zur Simulation von beliebig aufgehellten Produktionspapieren eingesetzt. Dazu wird im nächsten Kapitel zunächst das konkrete Verfahren und in diesem Kontext der Einfluss unterschiedlicher Aufhellerflächendeckungen vorgestellt.*

### 6.4.6 Workflow zur Simulation von aufhellerinduzierten Weißpunkten

In diesem Kapitel wird ein Workflow skizziert, mit welchem auf Basis der zuvor ermittelten OBA-Tintenmischung (15% Tetra-Typ, 7% PEG 2000) und dem Proofpapier GMG Semimatt ein beliebig aufgehelltes Produktionspapier simuliert werden kann. Dies wird exemplarisch anhand des stark aufgehellten Produktionspapiers Heaven42 gezeigt.

Das Diagramm 6.59 zeigt notwendige Prozessschritte zur Simulation von beliebig aufgehellten Produktionspapieren als BPMN (Business Process Model and Notation) in der Übersicht.

Grundsätzlich gilt es zunächst die Zielemission eines beliebig aufgehellten Auflagenpapiers zu ermitteln (a). Im darauffolgenden Schritt wird das gewählte Proofpapier allgemein in seiner Farbigkeit auf das Zielpapier eingestellt (b). Im folgenden Schritt (c) wird ein OBA-Testchart gedruckt und im Schritt (d) auf erzielbare Emissionen hin ausgewertet. Daraus ergibt sich eine Lookup-Funktion (e) auf deren Basis die eigentliche Simulation (e) stattfindet.

Die einzelnen Prozessschritte a - f werden in den folgenden Diagrammen im Detail betrachtet.

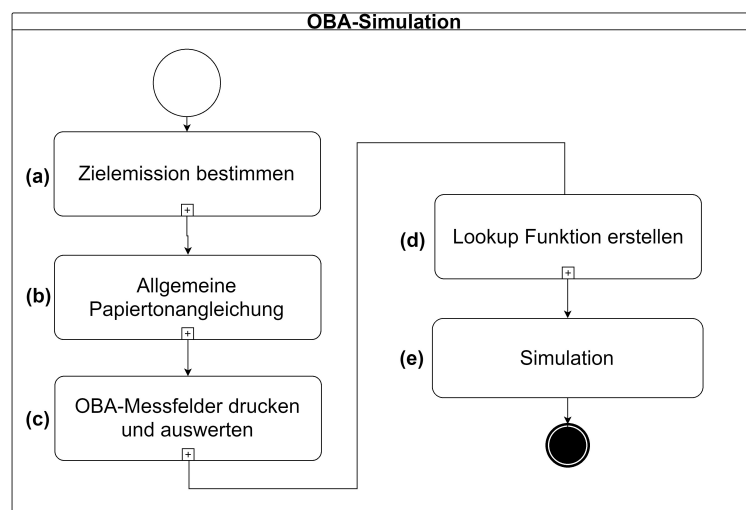


Abbildung 6.59: Überblick über notwendige Prozessschritte zur Simulation beliebig aufgehellter Produktionspapiere durch das Verdrucken von optischen Aufhellern.

In einem ersten Schritt (a) wird zunächst die Ziel-Aufhelleremission (3) eines beliebigen Auflagenpapiers (1) ermittelt. Dazu wird das Auflagenpapier einmal mit der Messbedingung M1 und M2 spektral vermessen und die jeweils zugehörigen  $L^*a^*b^*$ -Werte berechnet (2a und 2b). Wie bereits im Kapitel 5.4 (Seite 68) dargestellt, ergibt sich der Aufhellungsgrad aus dem resultierenden  $\Delta b_{00}^*$ . Dieses entspricht hier der Ziel-Aufhelleremission (3) (vgl. Abbildung 6.60).

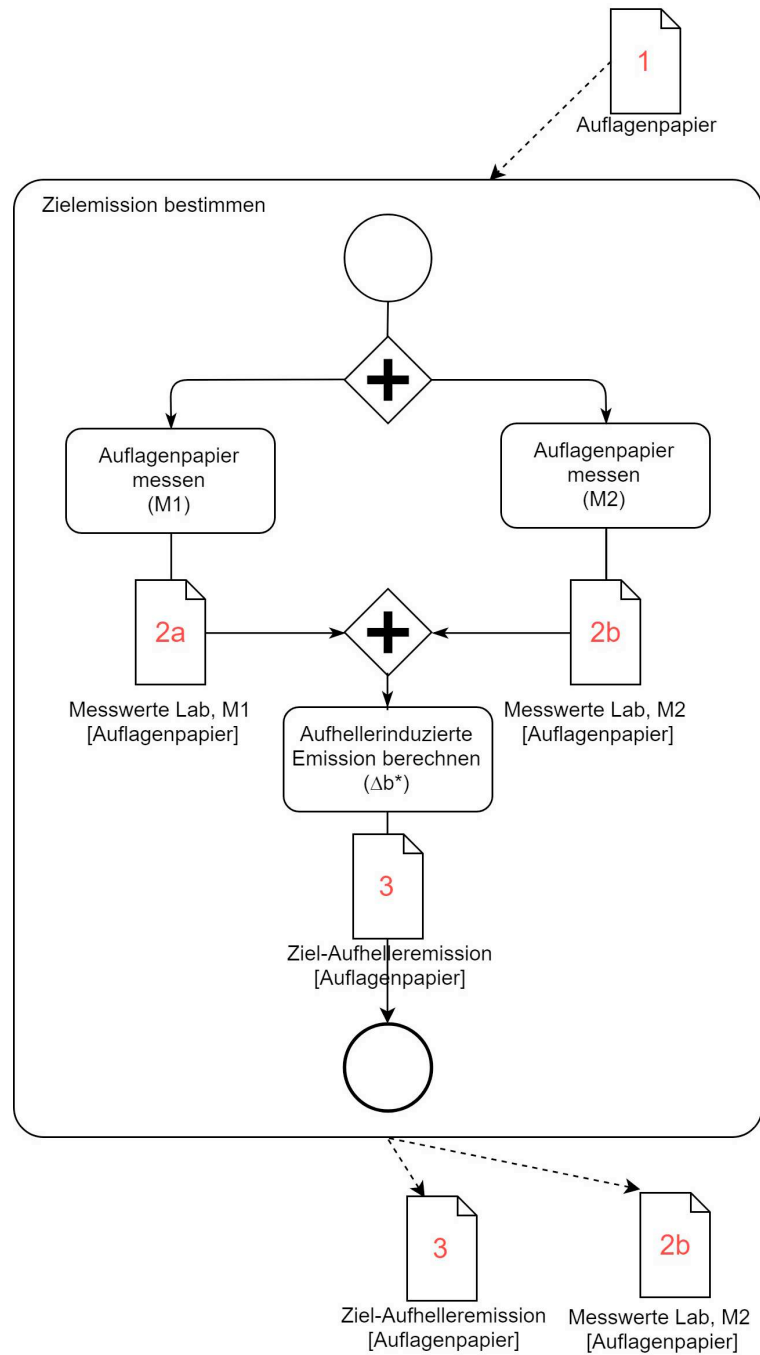


Abbildung 6.60: Prozessschritt: Zielemission bestimmen (a).

Abbildung 6.61 zeigt am Beispiel des Auflagenpapiers Heaven42 die resultierende Remissionskurve und die jeweils ermittelten  $L^*a^*b^*$ -Werte. In diesem Beispiel wurde als Ziel-Aufhelleremission (3) ein  $\Delta b_{00}^*$  von 6,24 ermittelt (für  $D50_{100\%}^{UV}$ ). Damit ist dieses Papier stark aufgehellt.

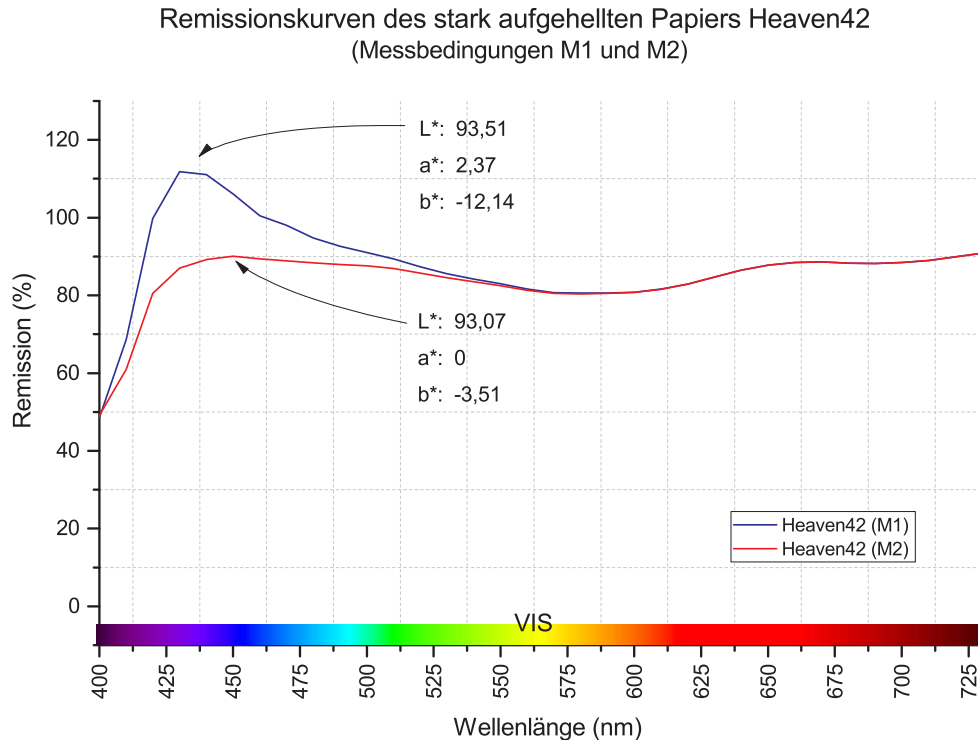


Abbildung 6.61: Remissionskurven und  $L^*a^*b^*$ -Werte des stark aufgehellten Produktionspapiers Heaven42.

In einem zweiten Schritt (b) gilt es eine geeignete CMYK-Flächendeckung für die allgemeine Papier-tonangleichung (unter Ausschluss der Einflüsse durch OBAs) zu bestimmen (6) (vgl. Abbildung 6.62). Dazu werden eine Vielzahl unterschiedlicher CMYK-Flächendeckungen auf das unaufgehellte Proofssubstrat GMG Semimatt aufgedruckt (5). Jedes Messfeld wird in der Folge mit der Messbedingung M1 vermessen und das jeweilige  $\Delta E_{00}^*$  zu den Messwerten des Auflagenpapiers (2b) ermittelt. Ziel ist jene CMYK-Flächendeckung (6) zu ermitteln, welche zu einem minimalen  $\Delta E_{00}^*$ -Wert führt (vgl. Abbildung 6.62). Dieses Vorgehen entspricht dem gängigen Prinzip zur Simulation von Papiertönen im Colormanagement (vgl. Kapitel 3.1.2, Seite 13).

Im konkreten Fall führt eine CMYK-Flächendeckung von C:2%, M:%1, Y:%1 und K:%1 zu einem  $\Delta E_{00}^*$  von 0,11.

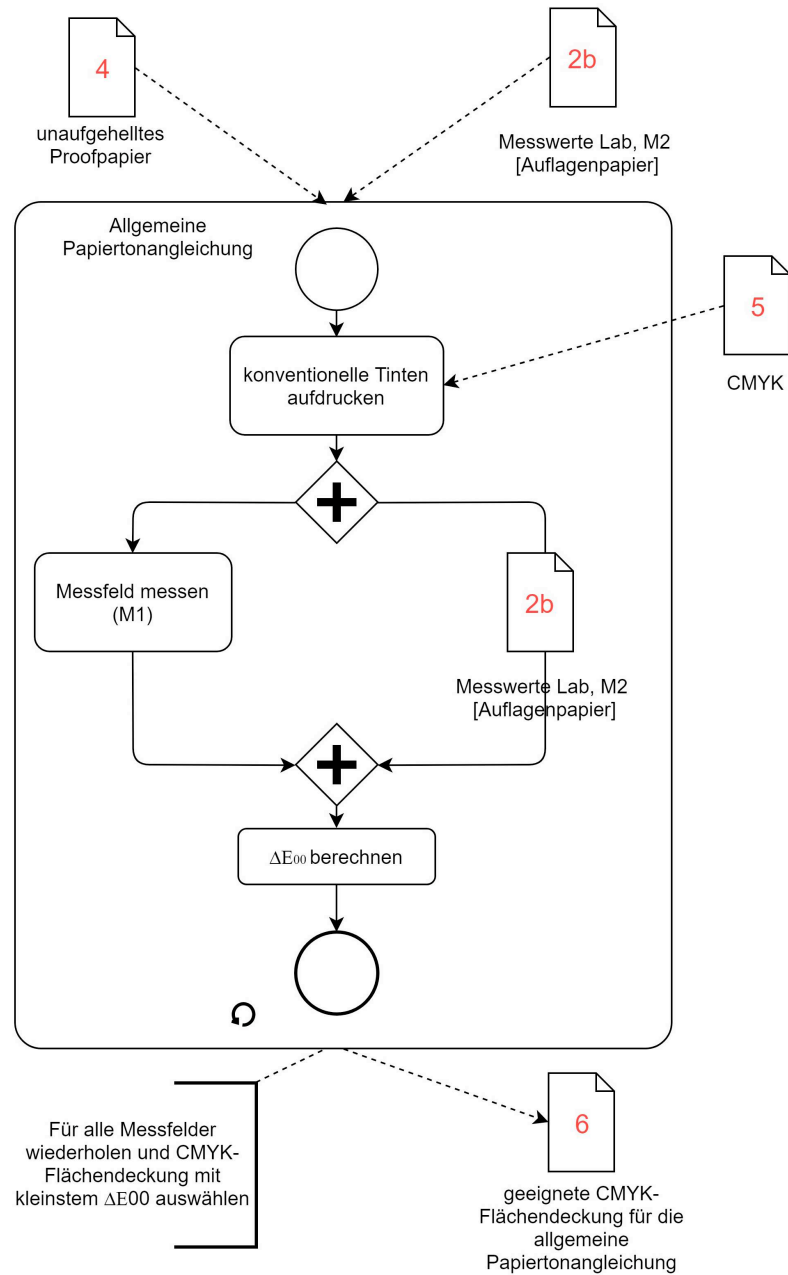


Abbildung 6.62: Prozessschritt: Allgemeine Papiertonangleichung (b).

Im nun folgenden Schritt (c) wird die aufhellerinduzierte Emission (8) in Abhängigkeit von der jeweiligen Aufhellerflächendeckung ermittelt. Dazu wird ein Testchart (7) erstellt. Dieses besteht aus Testfeldern mit OBA-Flächendeckungen von 0% bis 100% in 5%-Schritten. Die dabei verwendete Tinte entspricht der im Kapitel 6.4.5 (Seite 137) ermittelten optimalen Aufhellertintenmischung (15% Tetra-Typ; 7% PEG 2000). Jedes so erzeugte Messfeld wird jeweils mit M1 und M2 vermessen und aus den resultierenden Messdaten (9a und 9b) der jeweilige  $\Delta b_{00}^*$ -Wert ermittelt. Damit erhält man die aufhellerinduzierte Emission in Abhängigkeit von der Flächendeckung (10) (vgl. Abbildung 6.63).

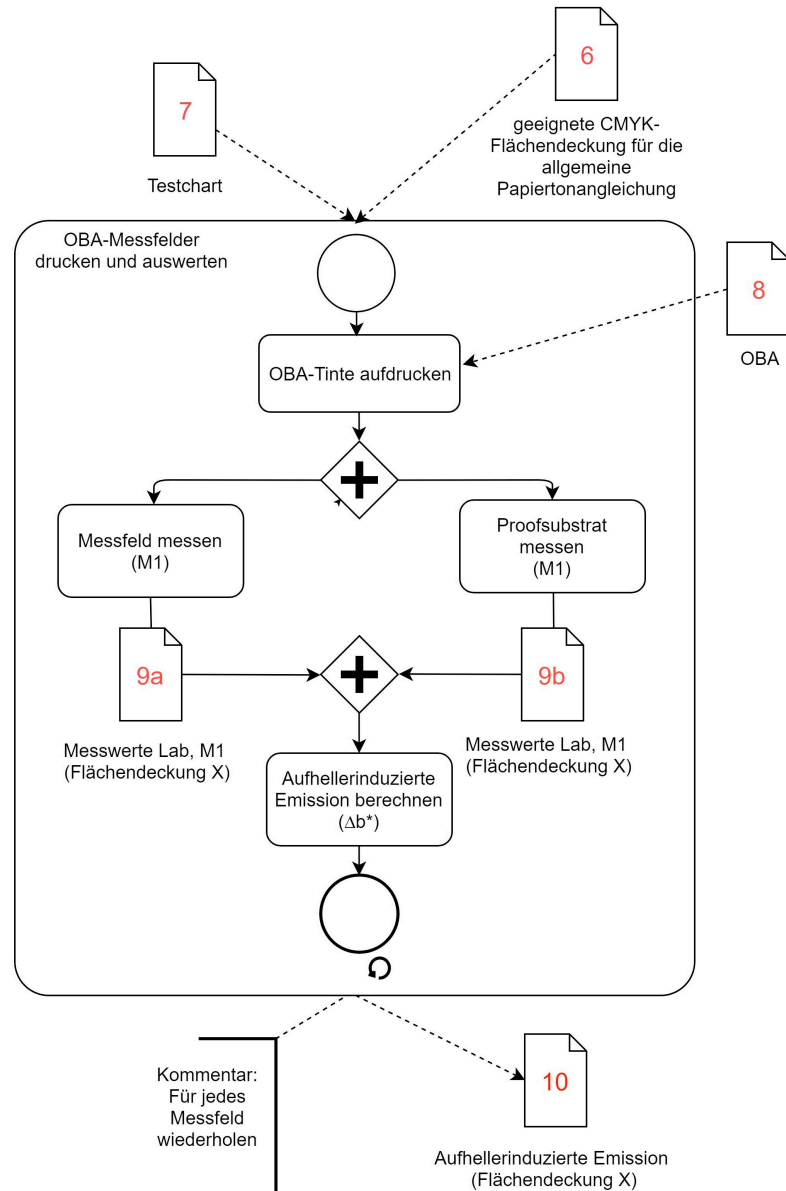


Abbildung 6.63: Prozessschritt: OBA-Messfelder drucken und auswerten (c).

Abbildung 6.64 zeigt die zugehörigen Remissionskurven. Deutlich sichtbar ist der Anstieg der Emission bei 425 nm mit zunehmender Aufhellerflächendeckung.



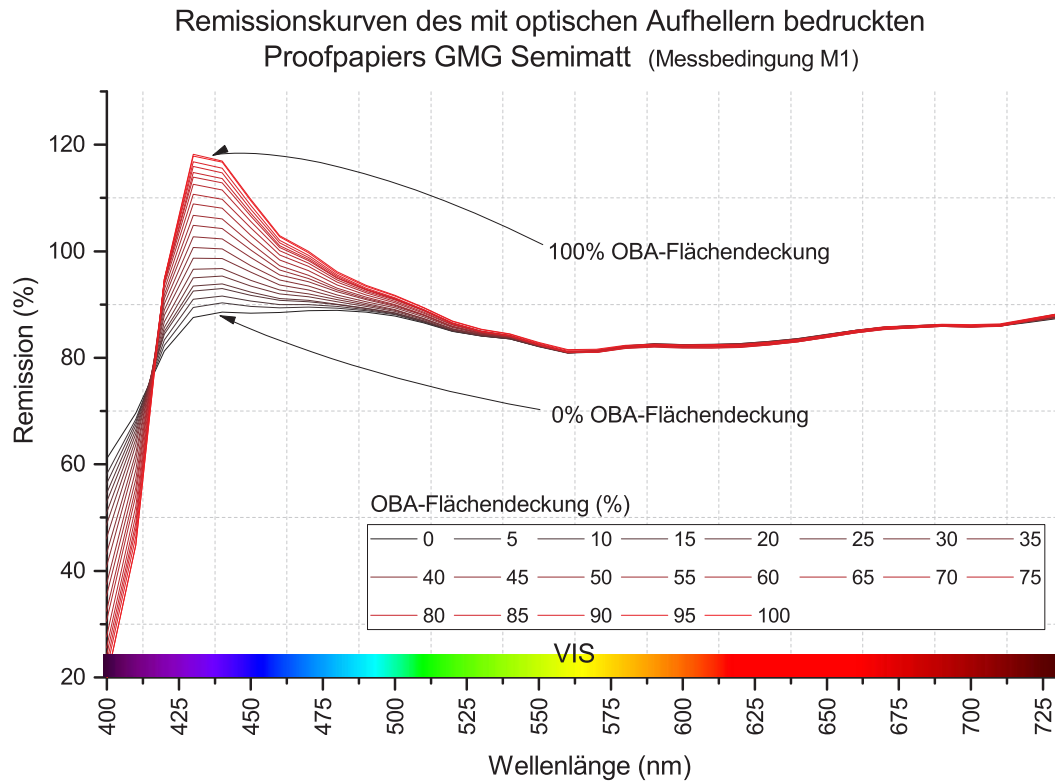


Abbildung 6.64: Remissionskurven des Proofpapiers GMG Semimatt für Aufhellerflächendeckungen von 0% - 100%.

Mit der flächendeckungsabhängigen Emission (10) lässt sich nunmehr ein funktionaler Zusammenhang (d) zwischen der Aufhelleremission ( $\Delta b_{00}^*$ ) und der OBA-Flächendeckung bilden (vgl. Abbildung 6.65). Dazu wird die nominelle Aufhellerflächendeckung gegen die Aufhelleremission abgetragen. Damit erhält man den in Abbildung 6.66 gezeigten Zusammenhang, der für die hier verwendete Tinten-Substrat-Kombination gültig ist.

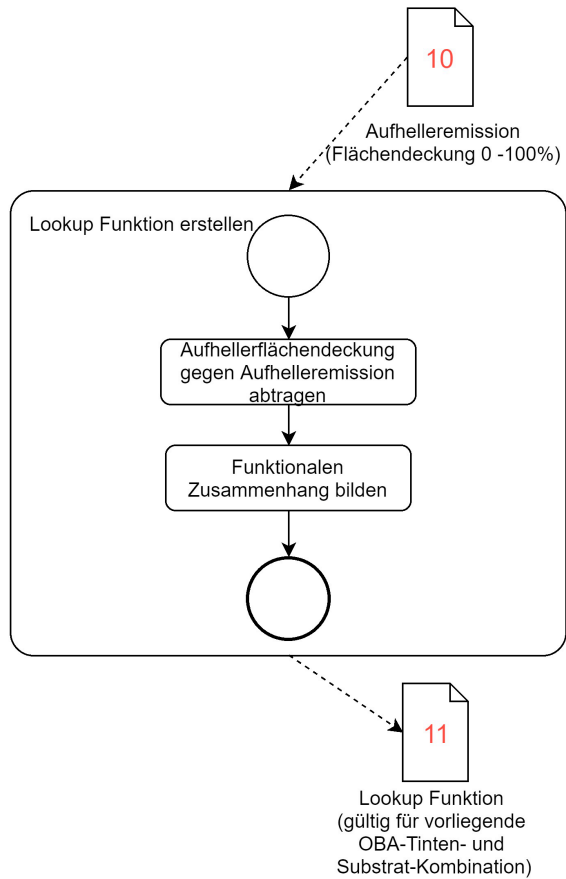


Abbildung 6.65: Prozessschritt: Lookup-Funktion erstellen (d).

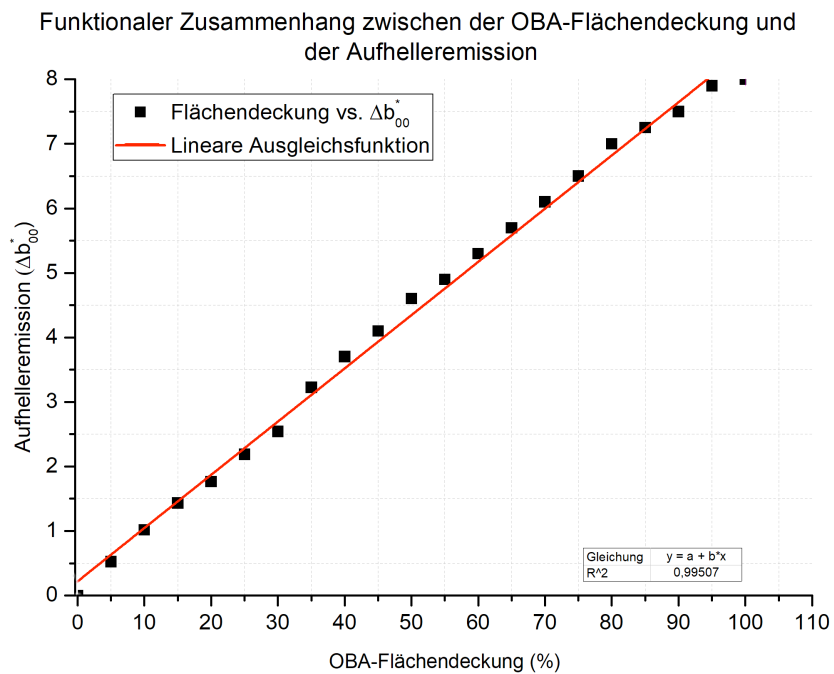


Abbildung 6.66: Darstellung des funktionalen Zusammenhangs „OBA-Flächendeckung und Aufhelleremission“.

Abbildung 6.66 zeigt, dass es mit  $R^2 = 0,99507$  einen deutlichen linearen Zusammenhang zwischen der nominellen Aufhellerflächendeckung und der jeweils zugehörigen Aufhelleremission gibt.

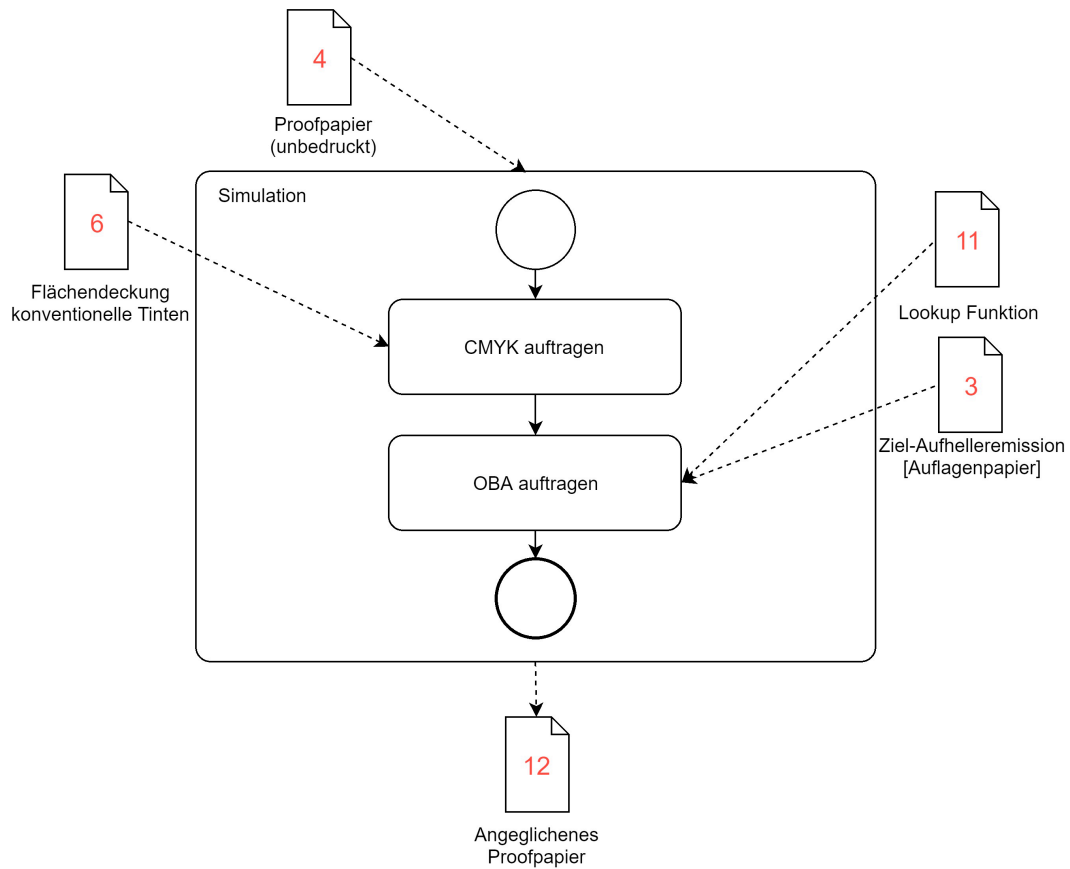


Abbildung 6.67: Prozessschritt: Simulation (e).

Im letzten Schritt (e) wird zunächst die konventionelle CMYK-Tintenflächendeckung (6) gleichmäßig auf das noch unaufgehellte Proofsubstrat GMG Semimatt aufgetragen. Erst danach wird die OBA-Tinte gleichmäßig mit passender Flächendeckung appliziert. Dazu wird entsprechend der Lookup-Funktion (11) eine passende OBA-Flächendeckung mit der bereits ermittelten Ziel-Aufhelleremission des Produktionspapiers (3) aufgetragen (vgl. Abbildung 6.67).

Abbildung 6.68 zeigt die bereits erstellte Lookup-Funktion, wobei diesmal die Aufhelleremission des Papiers Heaven42 eingezeichnet ist. Entsprechend ergibt sich eine notwendige Aufhellerflächendeckung von 73%.

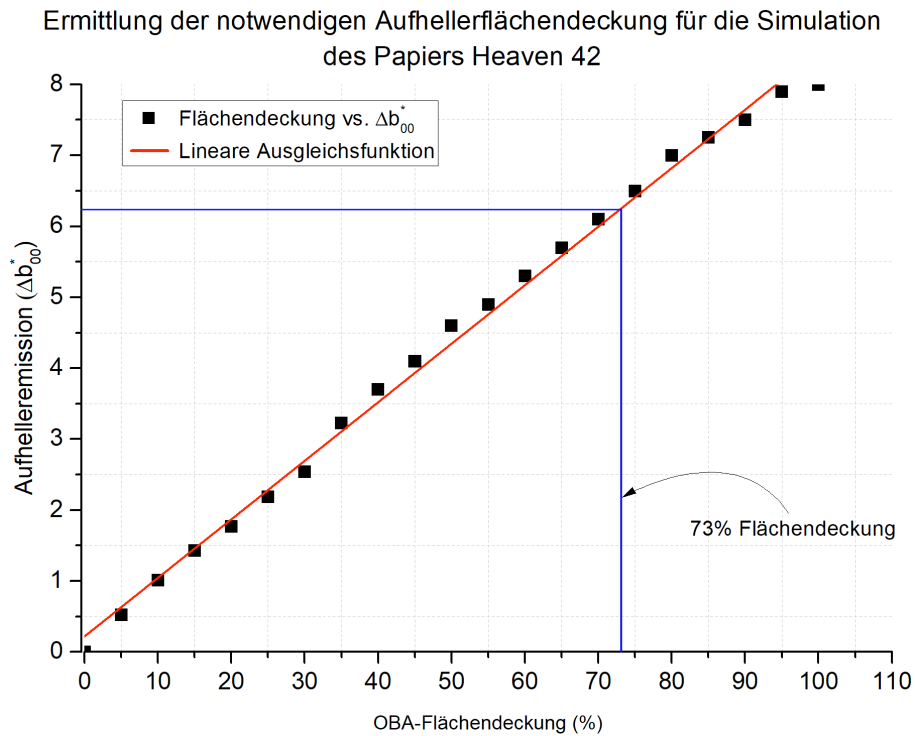


Abbildung 6.68: Ermittlung der benötigten Aufhellerflächendeckung zur Simulation des Produktionspapiers Heaven42.

Abbildung 6.69 zeigt schließlich, dass die Remissionskurve des angelegenen Proofpapiers nunmehr eine gute Übereinstimmung mit dem Papier Heaven42 aufweist. Für den Fall  $D50_{100\%}^{UV}$  findet ergibt sich ein  $\Delta E_{00}^*$  von 0,22.

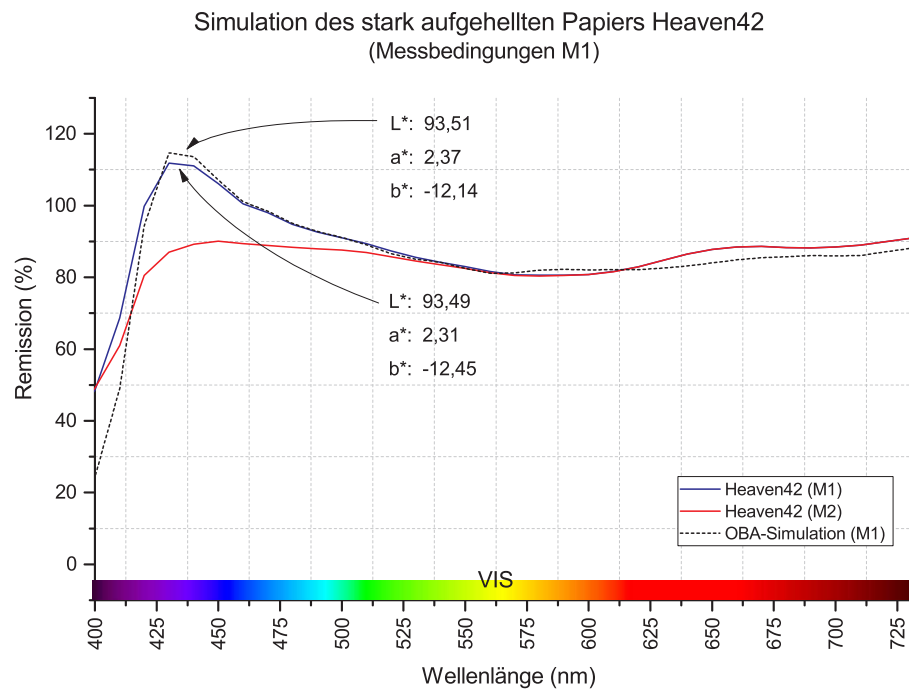


Abbildung 6.69: Remissionskurven des Produktionspapiers Heaven42 und der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern (Messbedingung M1).

# Kapitel 7

## Validierung

Anhand des im Kapitel 6.4.6 (Seite 140) gezeigten Prozessablaufs werden im Folgenden 40 unterschiedlich stark aufgehellte Produktionspapiere simuliert und dem Ansatz nach ISO 12647 bzw. der Fogra gegenübergestellt. Diese 40 Papiere entsprechen dabei den im Kapitel Ausgangssituation (Kapitel 6.1, Seite 72) gezeigten Substraten.

Die Abbildungen 7.1 und 7.2 zeigen die bereits betrachteten Papiere Heaven42 und Circle Matt, wobei diesmal zusätzlich die Simulation durch das Verdrucken von OBAs dargestellt ist.

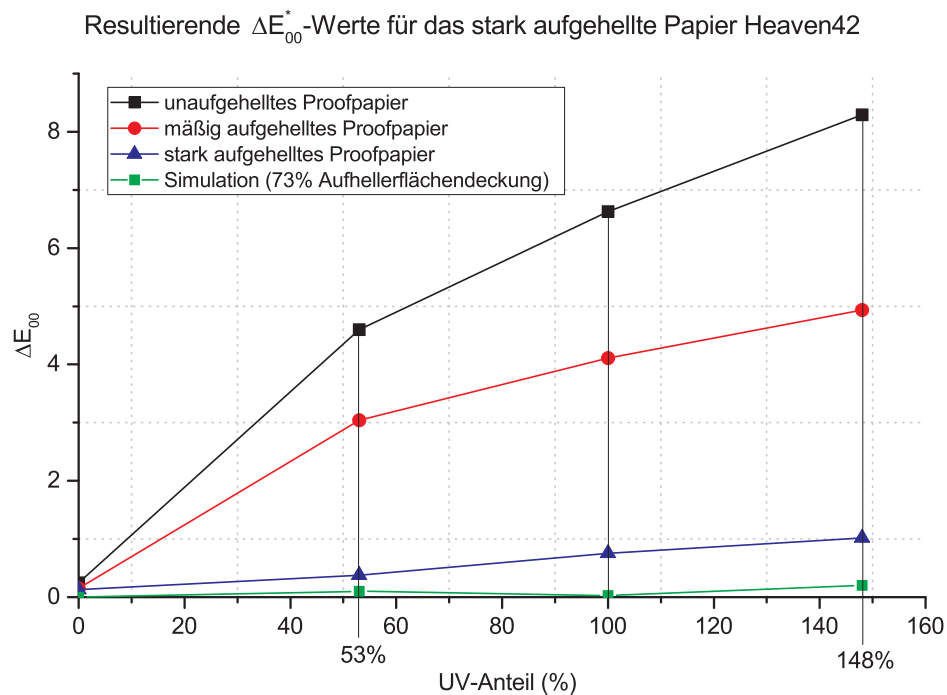


Abbildung 7.1: Einfluss des Aufhellungsgrades von drei unterschiedlich stark aufgehellten Proofpapieren und der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern auf resultierende  $\Delta E_{00}^*$ -Werte bezüglich des Produktionspapiers Heaven42 und vier UV-Anteilen ( $D50_{0\%}^{UV}$ ,  $D50_{53\%}^{UV}$ ,  $D50_{100\%}^{UV}$  und  $D50_{148\%}^{UV}$ ).

Aus Abbildungen 7.1 ist dabei ersichtlich, dass das stark aufgehellte Papier Heaven42 mit der OBA-Simulation von im Mittel 0,2  $\Delta E_{00}^*$  simuliert werden kann. Damit ist die Simulation noch besser als mit dem stark aufgehelltem Proofpapier. Eine Lichtartabhängigkeit lässt sich nicht identifizieren.

Resultierende  $\Delta E_{00}^*$ -Werte für das mäßig aufgehellte Papier Circle Matt

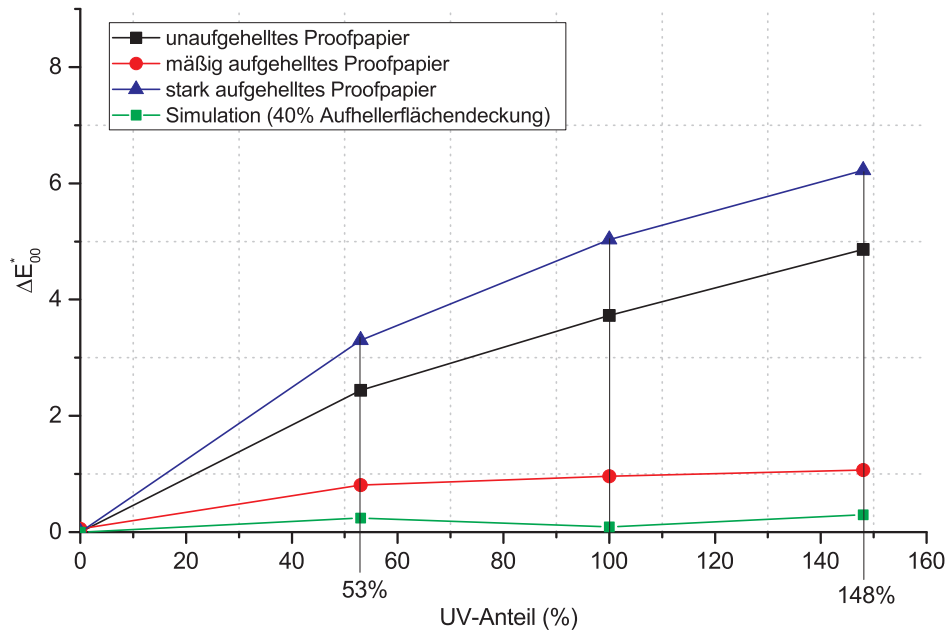


Abbildung 7.2: Einfluss des Aufhellungsgrades von drei unterschiedlich stark aufgehellten Proofpapieren und der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern auf resultierende  $\Delta E_{00}^*$ -Werte bezüglich des Produktionspapiers Circle Matt und vier UV-Anteilen ( $D50_{0\%}^{UV}$ ,  $D50_{53\%}^{UV}$ ,  $D50_{100\%}^{UV}$  und  $D50_{148\%}^{UV}$ ).

Die OBA-Simulation des Papiers Circle Matt führt mit einem  $\Delta E_{00}^*$  von im Mittel 0,25 zu einem ähnlich gutem Ergebnis. Auch hier lässt sich keinerlei Lichtartabhängigkeit erkennen.

Damit ist anhand dieser beiden Papiere gezeigt, dass durch das Verdrucken einer einzigen OBA-Tinte (in unterschiedlichen Flächendeckungen) beliebig aufgehellte Produktionspapiere in ihrem Weißpunkt simuliert werden können. Darüber hinaus ermöglicht der vorgestellte Ansatz erstmals eine absolute Lichtartunabhängigkeit bei der Simulation einer Vielzahl typischer, aufgehellter Offset- und Digitaldruckpapiere.

Vor diesem Hintergrund wird im Folgenden die zu erwartende Simulationsqualität für die zuvor betrachteten 40 Produktionspapiere diskutiert und mit den im Kapitel *Ausgangssituation* (Kapitel 6.1, Seite 72ff) erzielten Simulationsqualitäten auf Basis von ISO 12647 und der *Fogra* verglichen.

Abbildung 7.3 zeigt resultierende  $\Delta b_{00}^*$ -Werte für 40 Produktionspapiere (für den Fall  $D50_{148\%}^{UV}$ ), wenn diese mit einem einzigen Proofpapier (nach dem in dieser Arbeit vorgestelltem Verfahren) simuliert werden.

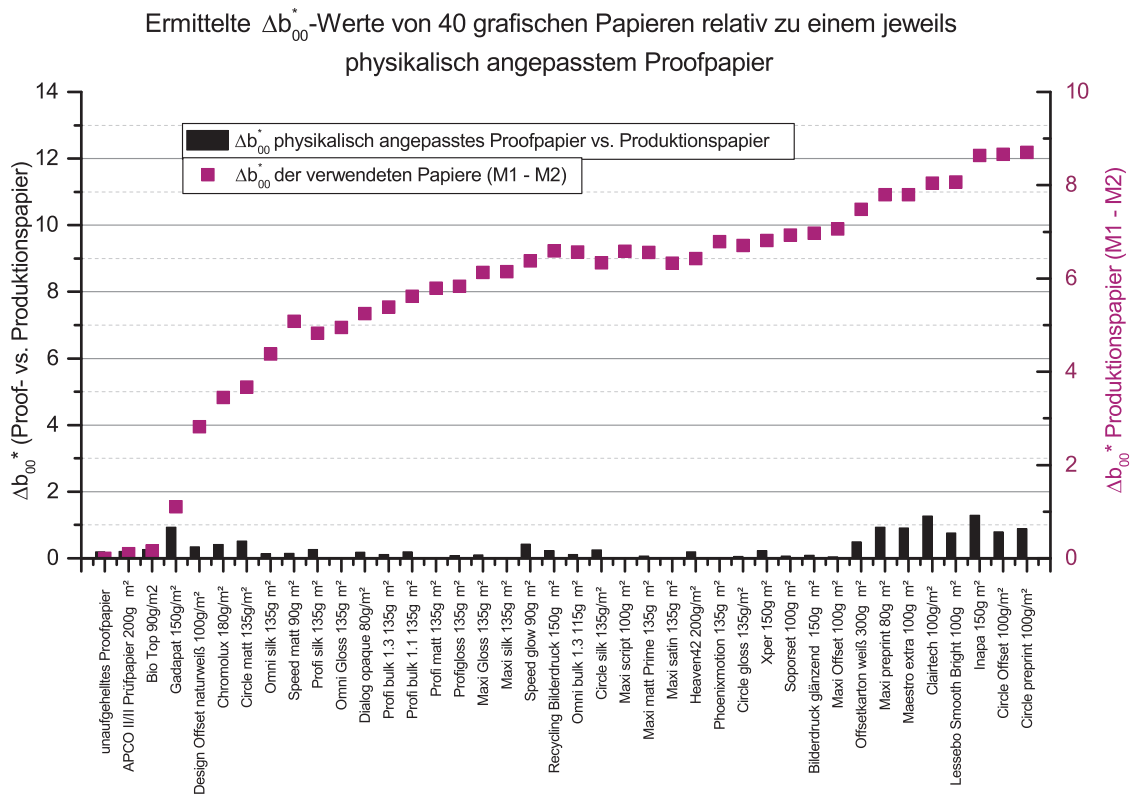


Abbildung 7.3: Resultierende  $\Delta b_{00}^*$ -Werte für 40 Produktionspapiere auf Basis der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern ( $D50_{148\%}^{UV}$ ).

Es zeigt sich, dass weitgehend unabhängig vom jeweiligen Aufhellungsgrad der Produktionspapiere eine gute Simulationsqualität für den Worst-Case-Fall  $D50_{148\%}^{UV}$  erzielt wird. Mit einem mittleren  $\Delta E_{00}^*$  von 0,63 ist die farbmetrische Abweichung um ein Vielfaches kleiner, als es bei den Simulationen mit jeweils einem einzigen Proofpapier (nicht-, mittel- und stark-aufgehellte) der Fall ist. Dies wird besonders deutlich beim Vergleich des mäßig aufgehellten Proofpapiers und der hier gezeigten OBA-Simulation (vgl. Abbildung 7.4).

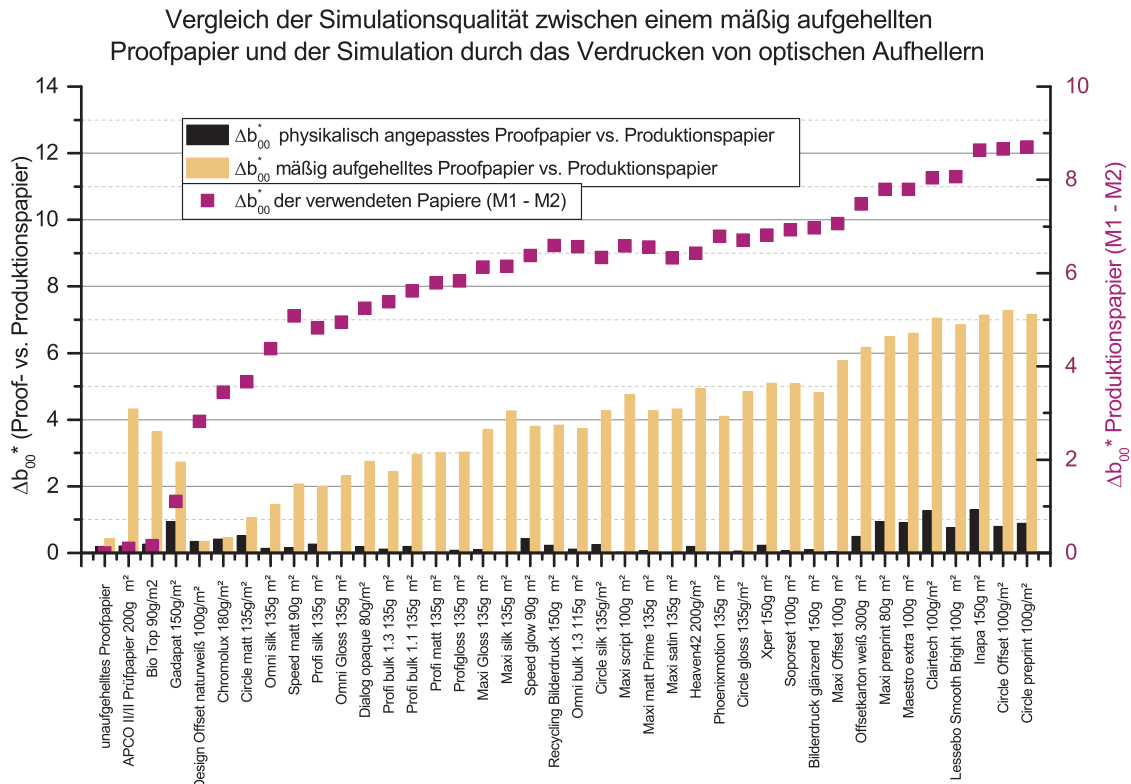


Abbildung 7.4: Resultierende  $\Delta b_{00}^*$ -Werte für 40 Produktionspapiere auf Basis der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern und unter Verwendung eines mäßig aufgehelltem Proofpapiers ( $D50_{148\%}^{UV}$ ).

Abbildung 7.4 zeigt deutlich, dass die Simulation durch das Verdrucken von OBAs immer zu einer Verbesserung führt. Die Simulationsqualität ist meistens um ein Vielfaches besser, als wenn ein einziges mäßig aufgehelltes Proofpapier genutzt wird<sup>48</sup>.

Selbst wenn zwei unterschiedlich stark aufgehellte Proofpapiere zur Simulation genutzt werden (auch wenn dies nicht den Anforderungen eines hoch automatisierten Proofprozesses gerecht wird), führt das Verdrucken von OBAs im Mittel zu deutlich kleineren  $\Delta b_{00}^*$ -Werten (vgl. Abbildung 7.5).

<sup>48</sup> Anmerkung: Weitere Szenarien bezüglich unterschiedlicher UV-Anteile sind im Anhang C.2.4 (Seite 177) dargestellt.



Vergleich der Simulationsqualität zwischen zwei unterschiedlich stark aufgehellten Proofpapieren und der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern

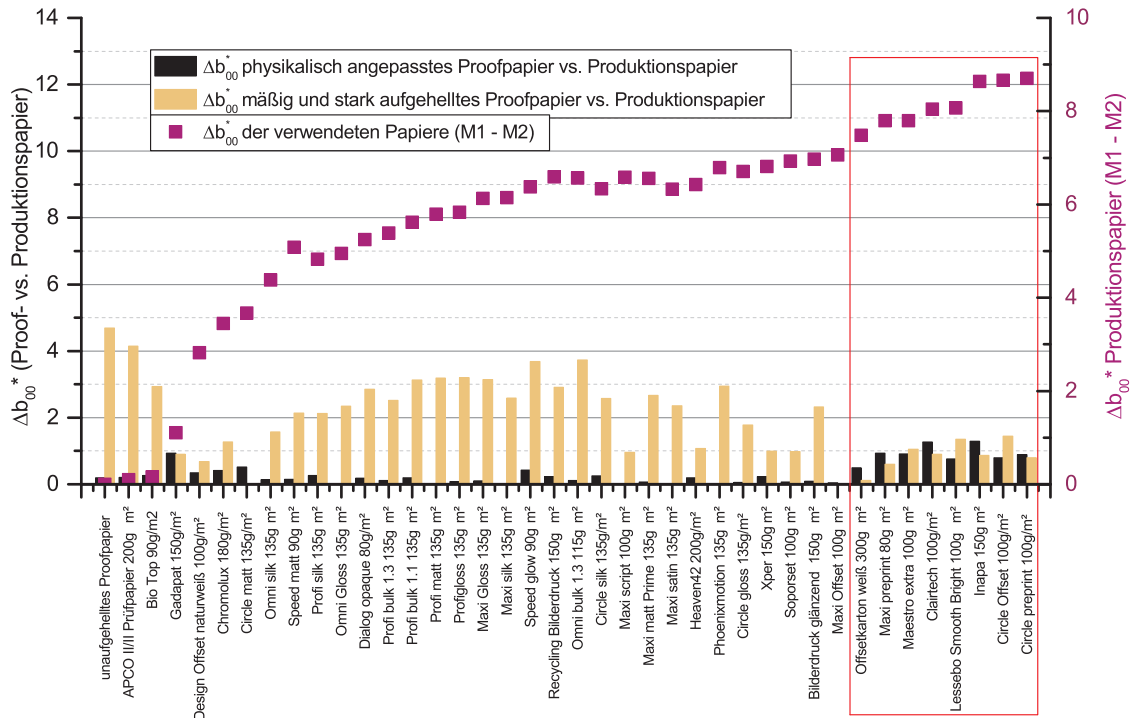


Abbildung 7.5: Resultierende  $\Delta b_{00}^*$ -Werte für 40 Produktionspapiere auf Basis der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern und unter Verwendung eines stark und eines mäßig aufgehellten Proofpapiers ( $D50_{148\%}^{UV}$ ).

Einschränkend kann festgestellt werden, dass die sehr stark aufgehellten Produktionspapiere Offsetkarton weiß  $300 \frac{g}{m^2}$  bis Circle preprint  $100 \frac{g}{m^2}$  (rote Markierung in Abbildung 7.5) zwar hinreichend gut durch das Verdrucken von OBAs simuliert werden können, es jedoch keinen Vorteil gegenüber der Simulation mit zwei Proofpapieren gibt. Der Grund dafür ist, dass diese Papiere so stark aufgehellt sind, dass die Emission dieser Papiere mit der verwendeten OBA-Tintenmischung, trotz 100%-Aufhellerflächendeckung, nicht erreicht wird.

Dies erkennt man besonders deutlich in der folgenden Grafik, in welcher die (UV-)Lichtabhängigkeit beim Simulieren durch das Verdrucken von OBAs dargestellt ist (vgl. Abbildung 7.6).

Ermittelte  $\Delta b_{00}^*$ -Werte von 40 grafischen Papieren relativ zu drei unterschiedlichen UV-Anteilen

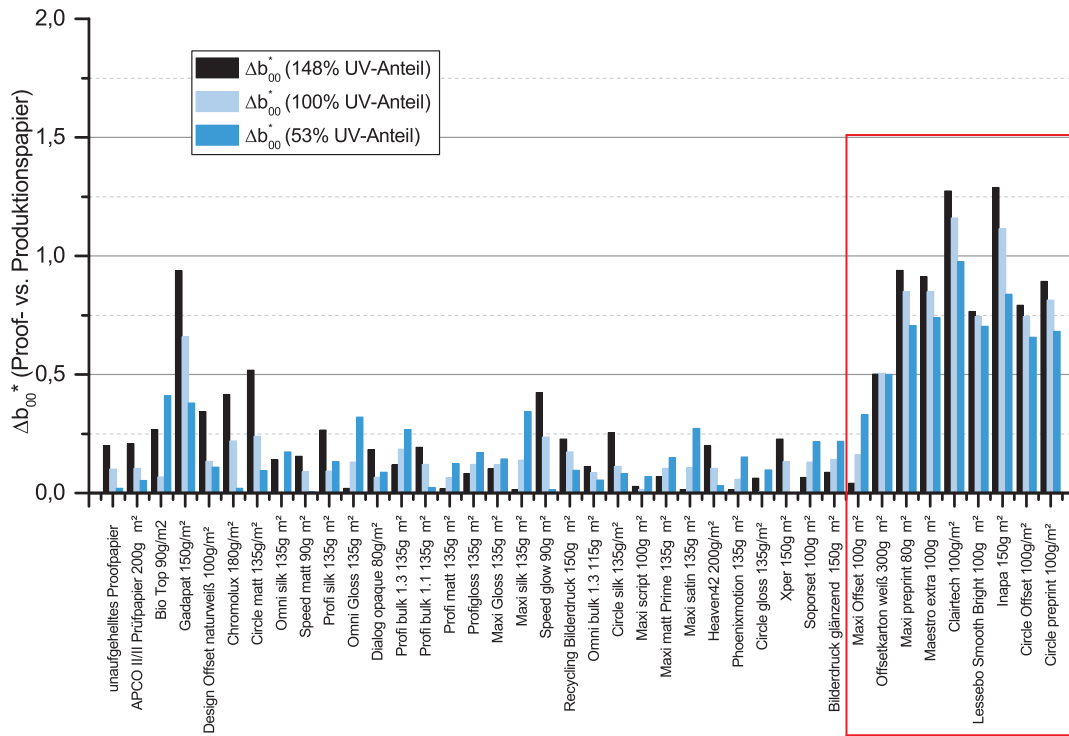


Abbildung 7.6: Resultierende  $\Delta b_{00}^*$ -Werte für 40 Produktionspapiere auf Basis der OBA-Simulation für die Fälle  $D50_{53\%}^{UV}$ ,  $D50_{100\%}^{UV}$  und  $D50_{148\%}^{UV}$ .

Allgemein führt ein UV-Anteil  $D50_{53\%}^{UV}$  in den meisten Fällen zum kleinsten  $\Delta b_{00}^*$ . Es gibt jedoch auch Papiere, bei denen es sich genau umgekehrt verhält (z.B. Maxi Silk 135  $\frac{g}{m^2}$ ). Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist der Umstand, dass die Ziel-Emission durch das Verdrucken von OBAs nicht exakt erreicht werden kann (1%-Schritte beim Verdrucken der OBA-Flächendeckung). Dadurch wird in einem Fall zuviel Aufheller und einem anderen Fall zuwenig Aufheller appliziert. Da die Zielaufhellerflächendeckung auf Basis von  $D50_{100\%}^{UV}$  erfolgt ist, kann ein UV-Anteil von  $D50_{148\%}^{UV}$  in einigen Fällen zu einer positiven Kompensation beitragen. Da der Fehler aber insgesamt sehr klein ist, wird dieser Aspekt nicht weiter betrachtet.

Tabelle 7.1: Ermittelte  $\Delta b_{00}^*$ -Werte für unterschiedliche Beleuchtungssituationen auf Basis des Verdrucksens von optischen Aufhellern und nach ISO 12647.

<i>farbmetrischer Abstand</i>	<i>unaufgehelltes Proofpapier</i>	<i>mäßig aufgehelltes Proofpapier</i>	<i>stark aufgehelltes Proofpapier</i>	<i>mäßig und stark aufgehelltes Proofpapier</i>	<b>OBA- Simulation</b>
<i><math>D50^{UV}_{148\%}</math></i>					
Mittelwert ( $\Delta b_{00}^*$ )	7,69	4,35	3,32	1,98	0,4
Max ( $\Delta b_{00}^*$ )	13,13	9,24	12,08	4,56	2,03
0,95-Quantil ( $\Delta b_{00}^*$ )	10,88	7,26	10,28	3,53	1,29
0,90-Quantil ( $\Delta b_{00}^*$ )	10,52	7,13	6,68	3,03	0,94
<i><math>D50^{UV}_{100\%}</math></i>					
Mittelwert ( $\Delta b_{00}^*$ )	6,11	3,58	2,7	1,51	0,33
Max ( $\Delta b_{00}^*$ )	10,69	7,88	9,51	2,38	1,82
0,95-Quantil ( $\Delta b_{00}^*$ )	8,74	6,03	8,03	2,73	1,16
0,90-Quantil ( $\Delta b_{00}^*$ )	8,51	5,90	5,43	2,49	0,85
<i><math>D50^{UV}_{53\%}</math></i>					
Mittelwert ( $\Delta b_{00}^*$ )	6,11	3,58	2,7	1,51	0,33
Max ( $\Delta b_{00}^*$ )	10,69	7,88	9,51	2,38	1,82
0,95-Quantil ( $\Delta b_{00}^*$ )	6,04	4,36	5,13	1,84	0,98
0,90-Quantil ( $\Delta b_{00}^*$ )	5,90	4,20	3,67	1,81	0,74

Tabelle 7.2: Ermittelte  $\Delta E_{00}^*$ -Werte für unterschiedliche Beleuchtungssituationen auf Basis des Verdrucksens von optischen Aufhellern und nach ISO 12647. Rote Werte bedeuten, dass die zulässige Toleranz von ISO 12647 ( $2,5 \Delta E_{00}^*$ ) überschritten wurde. Grüne Werte bedeuten, dass die Norm eingehalten wurde.

<i>farbmetrischer Abstand</i>	<i>unaufgehelltes Proofpapier</i>	<i>mäßig aufgehelltes Proofpapier</i>	<i>stark aufgehelltes Proofpapier</i>	<i>mäßig und stark aufgehelltes Proofpapier</i>	<i>OBA- Simulation</i>
<hr/>					
$D50_{148\%}^{UV}$					
Mittelwert ( $\Delta E_{00}^*$ )	8,21	4,63	3,51	2,06	0,63
Max ( $\Delta E_{00}^*$ )	14,25	9,83	13,06	4,69	2,36
0,95-Quantil ( $\Delta E_{00}^*$ )	11,29	7,63	10,49	3,73	1,50
0,90-Quantil ( $\Delta E_{00}^*$ )	11,04	7,50	6,98	3,20	1,35
<hr/>					
$D50_{100\%}^{UV}$					
Mittelwert ( $\Delta E_{00}^*$ )	6,56	3,82	2,87	1,71	0,58
Max ( $\Delta E_{00}^*$ )	11,68	8,39	10,24	3,34	2,18
0,95-Quantil ( $\Delta E_{00}^*$ )	9,14	6,32	8,24	2,98	1,40
0,90-Quantil ( $\Delta E_{00}^*$ )	8,89	6,23	5,63	2,62	1,22
<hr/>					
$D50_{53\%}^{UV}$					
Mittelwert ( $\Delta E_{00}^*$ )	4,53	2,78	1,98	1,27	0,55
Max ( $\Delta E_{00}^*$ )	8,27	6,28	6,64	2,17	1,81
0,95-Quantil ( $\Delta E_{00}^*$ )	6,42	4,52	5,30	1,99	1,38
0,90-Quantil ( $\Delta E_{00}^*$ )	6,16	4,48	3,79	1,91	1,16

Zusammengefasst konnte gezeigt werden, dass durch den Ansatz des flächendeckungsvariablen Verdrucksens von OBAs erheblich kleinere  $\Delta b_{00}^*$ - und somit  $\Delta E_{00}^*$ -Werte bei der Simulation von beliebig aufgehellten Produktionspapieren erzielt werden können, als es nach dem Ansatz von ISO 12647 bzw. der Fogra möglich ist. Einen vollständigen Überblick über farbmetrische Abweichungen für unterschiedliche Beleuchtungssituationen liefern die Tabellen 7.1 ( $\Delta b_{00}^*$ -Abweichungen) und 7.2 ( $\Delta E_{00}^*$ -Abweichungen).

# Kapitel 8

## Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zwei grafische Papiere, die sich in ihrem Aufhellergrad unterscheiden, durch das gezielte Verdrucken von optischen Aufhellern in ihrer spektralen Remission aufeinander einzustellen. Dabei sollte, bezogen auf variierende UV-Anteile verschiedener Beleuchtungen, auf spektraler Ebene eine absolute Lichtartunabhängigkeit erzielt werden.

Die konkrete Simulation der aufhellerinduzierten Emissionsintensität von Auflagenpapieren sollte dabei über das flächendeckungsvariable Verdrucken von OBA-beihaltenden Tintenmischungen im Inkjetverfahren auf ein unaufgehelltes Proofpapier realisiert werden.

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit war dabei der Umstand, dass grafische Auflagenpapiere immer häufiger und in zunehmend hohen Maße optische Aufheller zur Erhöhung der Weiße beinhalten, während - im Kontrast dazu - Proofpapiere oft keine, meist aber eine davon abweichende Aufhellerkonzentration besitzen.

Die für die grafische Industrie daraus resultierenden Herausforderungen wurden im Kapitel 6.1 *Ausgangssituation* (Seite 72) ausführlich beschrieben und diskutiert. Zum Verständnis erforderliche Grundlagen aus dem Bereich der Druckindustrie wurden im Kapitel 3.1 *Druck- und papier-technische Grundlagen* (Seite 6) vorgestellt. Ebenfalls notwendige Grundlagen aus dem Bereich der organischen Chemie wurden im Kapitel 3.2 *Fluoreszenzbezogene chemische Grundlagen* (Seite 21) dargelegt.

Auf Basis dieser Grundlagen wurde im Kapitel 4 (Seite 41) der Stand der Forschung vorgestellt. Im Unterkapitel 4.1 *Stilbene und Stilbenoide* (Seite 41) wurden optische Aufheller bzw. deren Grundstruktur aus chemischer Sicht betrachtet. Im Unterkapitel 4.2 *Aufheller in der Papier- und Druckindustrie* (Seite 53) wurden hingegen aktuelle Forschungen zu optischen Aufhellern aus Sicht der grafischen Industrie betrachtet.

Das Kapitel 6 *Das flächendeckungsvariable Verdrucken von optischen Aufhellern* (Seite 72) bildet den Kern dieser Arbeit und beschreibt, wie zwei Papiere durch das gezielte Verdrucken von optischen Aufhellern in ihrer spektralen Remission aneinander angeglichen werden können. Darüber hinaus wurden notwendige vorgelagerte Schritte zur chemisch-physikalisch fundierten Identifizierung einer geeigneten Aufhellertintenkomposition beschrieben und durchgeführt mit dem Ziel einer maximal realisierbaren (Fluoreszenz-) Quantenausbeute. Weiterhin wurden neben chemisch-spektroskopischen Analysen relevanter Substanzen auch spektrale und farbmétrische Auswertungen von verdruckten Aufhellerlösungen (Kapitel 6.4.3, Seite 120) dargestellt. Hier konnte gezeigt werden, dass nicht nur die jeweilige Aufhellerkonzentration, sondern auch das jeweilige

---

Substrat einen bedeutenden Einfluss auf erzielbare Emissionen hat. Teilweise wurde zudem Greening beobachtet. Dieses konnte durch die Zugabe von PEG 2000 weitgehend vermieden werden, wobei dieser Stoff gleichzeitig die erzielbare Emissionsintensitäten deutlich steigern konnte.

Schließlich wurde im Kapitel 6.4.6 **Workflow zur Simulation von aufhellerinduzierten Weißpunkten** (Seite 140) das eigentliche Vorgehen zur Simulation von beliebig aufgehellten Auflagenpapieren anhand des Produktionspapiers Heaven42 und dem zuvor als ideal identifizierten Proofpapier GMG Semimatt und der als optimal ermittelten Tintenmischung 15% Tetra-Typ, 7%-PEG vorgestellt.

Im Kapitel 7 **Validierung** (Seite 149) wurde das hier gezeigte Verfahren mit dem Ansatz nach *ISO 12647* bzw. der *Fogra* verglichen. Hier wurde gezeigt, dass durch das Verdrucken von OBAs lediglich ein einziges Proofpapier zur Simulation von beliebig aufgehellten Produktionspapieren benötigt wird und gleichzeitig kleinere farbmimetrische Abweichungen erzielt werden, als wenn zwei unterschiedlich stark aufgehellte Proofpapiere herangezogen werden. Darüber hinaus ist das diskutierte Verfahren absolut lichtartunabhängig in Bezug auf den UV-Anteil typischer Beleuchtungssituationen.

*Abschließend werden im folgenden Kapitel 9 **Ausblick** weitere notwendige Anforderungen aufgezeigt, um das hier vorgeschlagene Verfahren praxistauglich umzusetzen. Darüber hinaus werden weitere denkbare Anwendungsszenarien skizziert.*

# Kapitel 9

## Ausblick

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurde aus verfahrenstechnischer Sicht das physikalische Anpassen eines unaufgehellten Proofpapiers auf ein beliebig aufgehelltes Auflagenpapier vorgestellt. Dies kann als eine erweiterte Form der Weißpunktanpassung, wie sie im Colormanagement vorkommt, angesehen werden.

Bereits *Dattner* hat gezeigt, dass Aufheller den Farbort von Druckfarben signifikant beeinflussen können<sup>[30]</sup>. Die Stärke des Einflusses durch OBAs hängt dabei vor allem von der individuellen Absorption der Druckfarbe im Absorptions- und Emissionsbereich des Aufhellers ab.

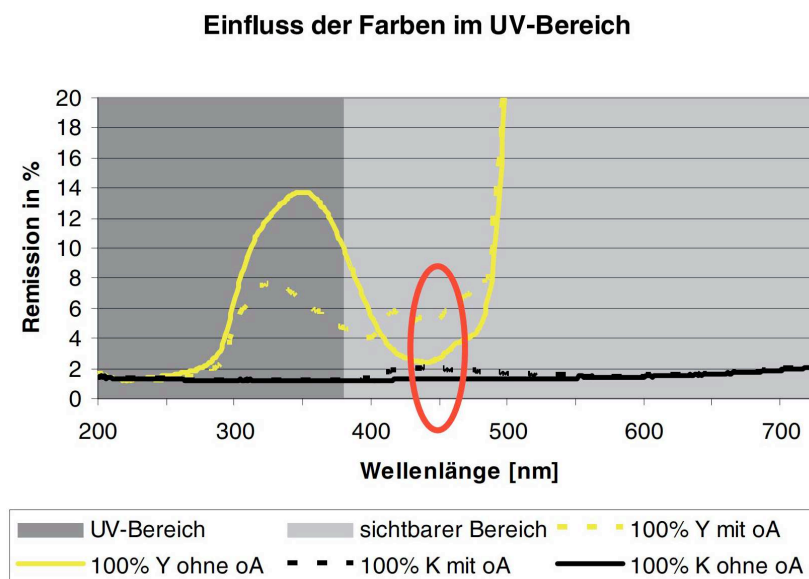


Abbildung 9.1: Gegenüberstellung von Remissionswerten gelber und schwarzer Volltöne auf Papier mit bzw. ohne optischem Aufheller mit Markierung im relevanten Wellenlängenbereich. oA steht für optische Aufheller<sup>[30]</sup>.

Untersuchungen durch *Bohn* und der *Fogra* haben dabei gezeigt, dass nicht nur sämtliche Farbtöne mit geringen Flächendeckungen stark beeinflusst werden, sondern mit Abstrichen auch Magenta- und Cyan-Volltöne (vgl. Abbildung 9.2). Yellow- und Schwarz-Volltöne werden hingegen, durch eine starke Absorption im Anregungs- und Emissionsbereich von OBAs, kaum beeinflusst<sup>[17][72]</sup>.

Wird nun ein OBA nach dem hier vorgestellten Verfahren aufgetragen und erst in einem zweiten Schritt die farbgebende Schicht, ist die Erwartung, dass sich die gedruckte OBA-Schicht analog zu Aufhellern im Papier und deren Wirkung auf Farben verhält. Ob und inwieweit diese Annahme zutrifft muss in zukünftigen Untersuchungen geklärt werden.

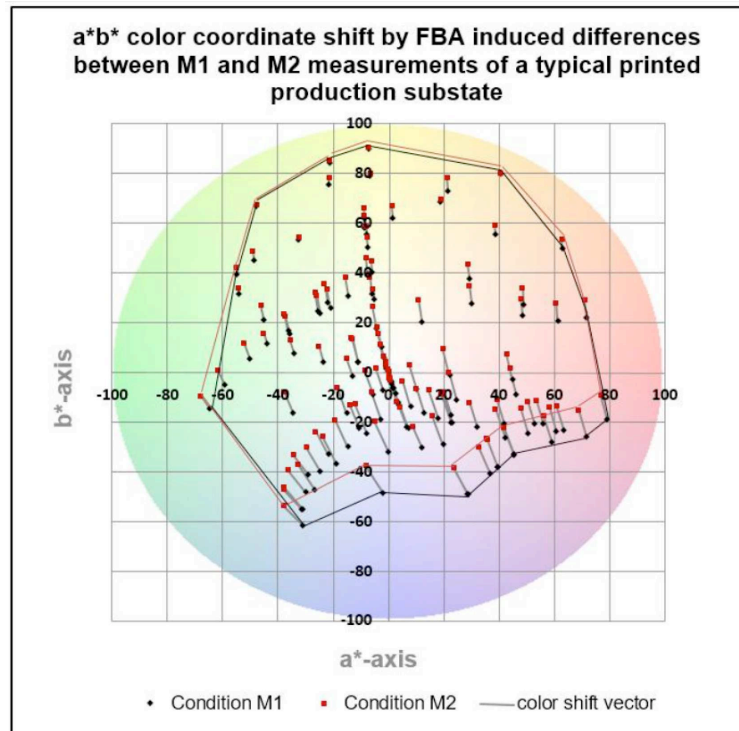


Abbildung 9.2: Einfluss von optischen Aufhellern im Papier.

Aus praktischer Sicht ist es jedoch nicht zweckmäßig erst die farbgebende- und dann die OBA-Schicht zu applizieren. Wünschenswert wäre ein Verfahren bei welchem der OBA inline in einem Prozessschritt zusammen mit den zu druckenden Farben aufgetragen wird. Denkbar ist, das Ersetzen eines nicht zwingend benötigten Sonderfarbkanals bei heute gängigen Proofdruckern. Aus diesem Ansatz resultieren jedoch weitere offene Fragestellungen:

Zum Einen würde der OBA nicht mehr ausschließlich auf das Papier aufgebracht werden, sondern würde Schicht für Schicht zusammen mit den anderen Farben im Multipassverfahren appliziert werden. Wie groß der Einfluss dieses Schichtaufbaus auf die Aufhellerwirkung ist, muss geklärt werden.

Zum Anderen führt dieser Ansatz, je nach benötigter Aufhellerflächendeckung, zu einem erheblich höheren Total-Ink-Volume (TIV). Wenn ein Substrat maximal 300% Flächendeckung aufnehmen kann und 100% OBA-Flächendeckung zur Simulation benötigt werden, bleiben für CcMmYyKkkOG-Kombinationen lediglich 200%. Demnach gilt es zu befürchten, dass der abbildbare Farbraum deutlich schrumpft.

Um diesem Umstand entgegen zuwirken, erscheint es naheliegend die Aufhellerflächendeckung farbortabhängig anzupassen. Z.B. kann im Fall 100% K von keinerlei Aufhellereinfluss ausgegangen werden (vgl. Abbildung 9.1). Demnach ist es für diesen Farbort auch nicht notwendig OBAs zu applizieren. Für andere Farben bzw. Farborte, wie z.B. 100% Yellow, sind nur sehr kleine aufhellerinduzierte Einflüsse zu erwarten (vgl. Abbildung 9.2). Für derartige Farborte könnte es zweckmäßig sein, keinen Aufheller oder Aufheller mit geringerer Flächendeckung aufzutragen. Es muss also eine



Abwägung zwischen Fehlern durch das reduzierte TIV und die Aufhellerwirkung getroffen werden. Entsprechend muss ein Modell entwickelt und getestet werden.

Ein weiterer, bisher nicht berücksichtigter Parameter ist die Lichteinheit von OBAs. Diese ist allgemein oft gering. Die meisten OBAs weisen auf der Wollskala eine Lichteinheit von 2-3 auf. Speziell an Proofdrucke wird jedoch die Anforderung gestellt, dass diese besonders lichteit sein sollen. Vor diesem Hintergrund gilt es in zukünftigen Untersuchungen einen besonders lichteiten OBA zu identifizieren bzw. zu synthetisieren. Auch ist denkbar, dass die Lichteinheit von typischen OBAs durch das Einbringen von Zusatzstoffen erhöht werden kann.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, dass das flächendeckungsvariable Verdrucken von OBAs nicht nur im Kontext *Proofdruck* verwendet werden kann. Denkbar ist z.B. das Aufdrucken eines einfachen Sicherheitselements. Dies kann z.B. ein Logo und oder eine fortlaufende Nummer sein. Beides ist jeweils ausschließlich unter Schwarzlicht sichtbar .

# Anhang A

## Fehlerdiskussion

### A.1 Fluoreszenzquantenausbeuten

Im Folgenden werden zu erwartende Fehler bei der Ermittlung von Fluoreszenzquantenausbeuten von reinen optischen Aufhellern in Wasser und optischen Aufhellern in Wasser-PEG-Mischungen auf Basis der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung betrachtet.

Formel A.1 zeigt den bereits in Kapitel 5.3 (Seite 67) vorgestellten Ansatz zur praktischen Ermittlung von Fluoreszenzquantenausbeuten auf Basis eines bekannten Fluoreszenzstandards. Der dabei im Rahmen dieser Arbeit herangezogene Standard ist Anthracen.

$$\Phi_F^x = \Phi_F^{St} \left( \frac{m_x}{m_{St}} \right) \left( \frac{n_x^2}{n_{St}^2} \right) \quad (\text{A.1})$$

Im Folgenden werden jeweils für  $\Phi_F^{St}$ ,  $m_x$ ,  $m_{St}$ ,  $n_x^2$  und  $n_{St}^2$  die Ableitung bezüglich  $\Phi_F^x$  gebildet:

$$\frac{\partial \Phi_F^x}{\partial \Phi_F^{St}} = \left( \frac{m_x}{m_{St}} \right) \left( \frac{n_x^2}{n_{St}^2} \right) \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{\partial \Phi_F^x}{\partial m_x} = \Phi_F^{St} \left( \frac{1}{m_{St}} \right) \left( \frac{n_x^2}{n_{St}^2} \right) \quad (\text{A.3})$$

$$\Phi_F^x = \Phi_F^{St} \left( \frac{m_x \cdot n_x^2}{m_{St}} \right) \cdot n_{St}^{-2} \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial \Phi_F^x}{\partial n_{St}} = \Phi_F^{St} \left( \frac{m_x \cdot n_x^2}{m_{St}} \right) \cdot (-2)n_{St}^{-3} \quad (\text{A.5})$$

$$\Phi_F^x = \frac{1}{m_{St}} \cdot \Phi_F^{St} \cdot m_x \cdot \left( \frac{n_x^2}{n_{St}^2} \right) \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\partial \Phi_F^x}{\partial m_{St}} = \left( \Phi_F^{St} \cdot m_x \cdot \left( \frac{n_x^2}{n_{St}^2} \right) \right) m_{St}^{-2} \cdot (-1) \quad (\text{A.7})$$

$$\Phi_F^x = \Phi_F^{St} \left( \frac{m_x}{m_{St} \cdot n_{St}^2} \right) \cdot n_x^2 \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\partial \Phi_F^x}{\partial n_x} = \Phi_F^{St} \left( \frac{m_x}{m_{St} \cdot n_{St}^2} \right) \cdot 2n_x \quad (\text{A.9})$$

Damit kann nunmehr  $\Delta y$  auf Basis der in Abbildung 6.13 (Seite 87) und Tabelle A.1 gezeigten Werte für die Aufheller Di-, Tetra- und Hexa-Typ, sowie für Wasser-PEG-Mischungen gebildet werden.

$$\Delta y = \left[ \left( \frac{\partial \Phi_F^x}{\partial \Phi_x^{St}} \cdot \Delta \Phi_F^{St} \right)^2 + \left( \frac{\partial \Phi_F^x}{\partial m_x} \cdot \Delta m_x \right)^2 + \left( \frac{\partial \Phi_F^x}{\partial m_{St}} \cdot \Delta m_{St} \right)^2 \right. \quad (\text{A.10})$$

$$\left. \left( \frac{\partial \Phi_F^x}{\partial n_x} \cdot \Delta n_x \right)^2 + \left( \frac{\partial \Phi_F^x}{\partial n_{St}} \cdot \Delta n_{St} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.11})$$

Einsetzen ergibt die ebenfalls in Tabelle A.1 gezeigten absoluten und relativen Fehler.

Wie Tabelle A.1 zeigt beträgt der mittlere relative Fehler 5,1% (bezogen auf die Mischungen Di-, Tetra- und Hexa-Typ), wobei hier jeweils fünf Stützstellen erzeugt wurden.

Im Falle von PEG-Wasser-Mischungen fällt der mittlere relative Fehler mit 5,06% ähnlich groß aus, obwohl die Stützstellenzahl hier auf drei reduziert wurde.

Tabelle A.1: Relative und absolute Fehler von untersuchten PEG-Wasser-Mischungen.

Bezeichnung	Messstellen	Steigung Standard [mST] $\pm 5107$	Steigung Probe [m <sup>x</sup> ]	Steigung Probe Fehler	Brechungsindex Probe [n <sup>x</sup> ]	Brechungsindex Standard [n <sup>ST</sup> ]	Quantenausbeute Standard [ $\Phi_{ST}^F$ ]	Quantenausbeute [ $\Phi^F$ ]	Quantenausbeute Probe absoluter Fehler	Quantenausbeute Probe relativer Fehler [%]
EG 10%	3	243958	354201	$\pm 11520$	1,347	1,3638	0,27	0,382	$\pm 0,02$	$\pm 5,36$
EG 30%	3	243958	418975	$\pm 12352$	1,381	1,3638	0,27	0,48	$\pm 0,025$	$\pm 5,18$
EG 50%	3	243958	471228	$\pm 15387$	1,401	1,3638	0,27	0,55	$\pm 0,03$	$\pm 5,36$
EG 100%	3	243958	471228	$\pm 15387$	1,401	1,3638	0,27	0,704	$\pm 0,035$	$\pm 4,94$
PEG 200, 2,5%	3	243958	355321	$\pm 13256$	1,335	1,3638	0,27	0,377	$\pm 0,021$	$\pm 5,66$
PEG 200, 5%	3	243958	396173	$\pm 11873$	1,338	1,3638	0,27	0,422	$\pm 0,022$	$\pm 5,21$
PEG 200, 10%	3	243958	485479	$\pm 12478$	1,342	1,3638	0,27	0,52	$\pm 0,026$	$\pm 4,97$
PEG 200, 30%	3	243958	551033	$\pm 17389$	1,377	1,3638	0,27	0,62	$\pm 0,033$	$\pm 5,30$
PEG 400, 2,5%	3	243958	414224	$\pm 13387$	1,336	1,3638	0,27	0,44	$\pm 0,024$	$\pm 5,34$
PEG 400, 5%	3	243958	461727	$\pm 11399$	1,334	1,3638	0,27	0,49	$\pm 0,024$	$\pm 4,92$
PEG 400, 10%	3	243958	520630	$\pm 10549$	1,344	1,3638	0,27	0,56	$\pm 0,026$	$\pm 4,71$
PEG 400, 30%	3	243958	576684	$\pm 12588$	1,376	1,3638	0,27	0,65	$\pm 0,031$	$\pm 4,78$
PEG 1000, 2,5%	3	243958	508279	$\pm 9879$	1,339	1,3638	0,27	0,54	$\pm 0,025$	$\pm 4,68$
PEG 1000, 10%	3	243958	563769	$\pm 12783$	1,345	1,3638	0,27	0,61	$\pm 0,029$	$\pm 4,82$
PEG 1000, 30%	3	243958	569084	$\pm 11158$	1,391	1,3638	0,27	0,66	$\pm 0,031$	$\pm 4,69$
Di-Typ	5	243958	241676	$\pm 7969$	1,33	1,3638	0,27	0,254	$\pm 0,014$	$\pm 5,38$
Tetra-Typ	5	243958	316702	$\pm 8527$	1,33	1,3638	0,27	0,333	$\pm 0,017$	$\pm 5,04$
Hexa-Typ	5	243958	350789	$\pm 8386$	1,33	1,3638	0,27	0,369	$\pm 0,018$	$\pm 4,88$

## A.2 Verdrucken von optischen Aufhellern

Im Folgenden wird eine Fehlerdiskussion bezogen auf das Verdrucken einer optischen Aufhellermischung auf ein unaufgehelltes Proofsubstrat durchgeführt. Dazu wird die im Kapitel 6.4.5 (Seite 137) als ideal identifizierte Aufheller-PEG-Tintenmischung (30% Tetra-Typ; 7% PEG 2000), sowie das im Kapitel 6.4.4 (Seite 132) als geeignet identifizierte Proof-Substrat *GMG-Semimatt* als Basis herangezogen.

Abbildung A.1a zeigt resultierende  $b^*$ -Werte für einen DIN A3+-Bogen als Heatmap, wobei mit dem Einzugspektrophotometer Konica Minolta FD-9 30x30 Messpunkte verteilt über den gesamten Bogen erfasst wurden. Analog zeigen die Abbildungen A.2a und A.3a in gleicher Weise erhobene Werte für zwei weitere Bogen. Vergleicht man nun diese drei Heatmaps miteinander zeigt sich, dass jeder Bogen eine individuelle Inhomogenität bezogen auf den  $b^*$ -Wert besitzt (Rote und blaue Bereiche). Dabei schwankt der  $b^*$ -Wert maximal um  $\approx 0,3 \Delta b$ . Diese Schwankung, welche auch Messgeräteungenauigkeiten beinhaltet, ist aus farbmeterischer Sicht gering.

Wird der unaufgehellte Bogen 1 (A.1a) nun mit der Aufheller-PEG-Tintenmischung vollflächig bedruckt, ergibt sich Abbildung A.1b. Ein Vergleich der Abbildungen A.1a und A.1b zeigt eine ähnliche Inhomogenitätsstruktur, jedoch ist diese beim bedruckten Bogen deutlich stärker ausgeprägt ( $\approx 1,0 \Delta b$ ). Demnach führt das Verdrucken der Aufhellermischung zu einer zusätzlichen Inhomogenität im  $b^*$ -Wert von  $\approx 0,7 \Delta b$  (jeweils bezogen auf den minimalen und maximalen  $b^*$ -Wert).

Weshalb speziell Bereiche des Substrates mit besonders hohem, bzw. besonders niedrigem  $b^*$ -Wert durch das Verdrucken der Aufhellermischung zu auffällig großen Abweichungen führen, ist uneindeutig. Eine Möglichkeit ist, dass die Inhomogenität des Substrates aus einer geänderten (lokalen) Stoffzusammensetzung resultiert und diese in der Folge die Effizienz des OBAs in einem Fall verstärkt und im anderen Fall abschwächt.

Die Abbildungen A.2b und A.3b zeigen ein vergleichbares Verhalten.

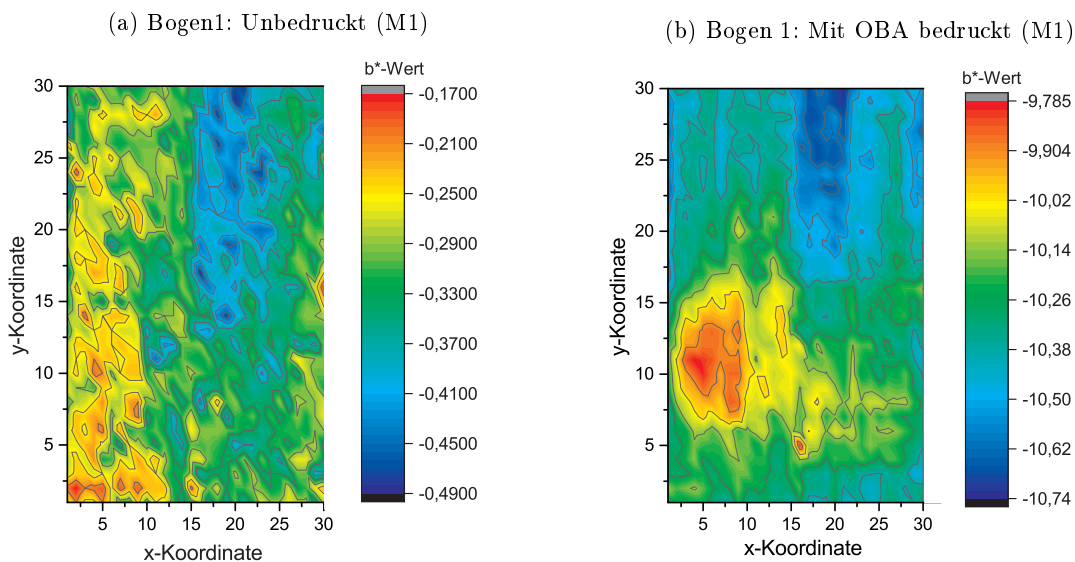


Abbildung A.1: Bogen 1: Visualisierung der Substrat- bzw. Aufhellerdruck-Inhomogenität im Falle des Papiers GMG-Semimatt als Heatmap. (a) zeigt das unbedruckte Substrat. (b) zeigt das selbe Papier, jedoch vollflächig mit OBAs bedruckt.

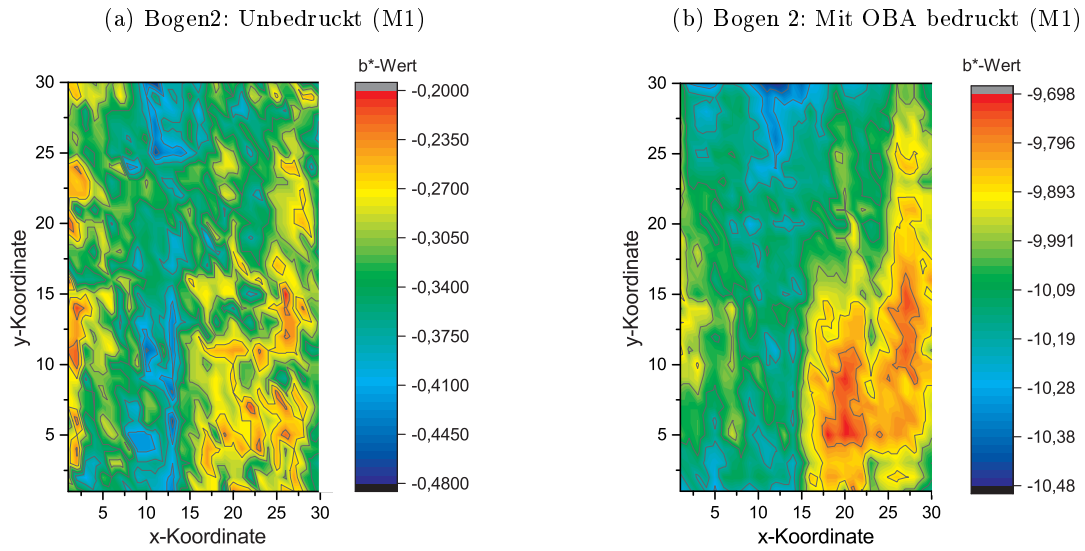


Abbildung A.2: Bogen 1: Visualisierung der Substrat- bzw. Aufhellerdruck-Inhomogenität im Falle des Papiers GMG-Semimatt als Heatmap. (a) zeigt das unbedruckte Substrat. (b) zeigt das selbe Papier, jedoch vollflächig mit OBAs bedruckt.

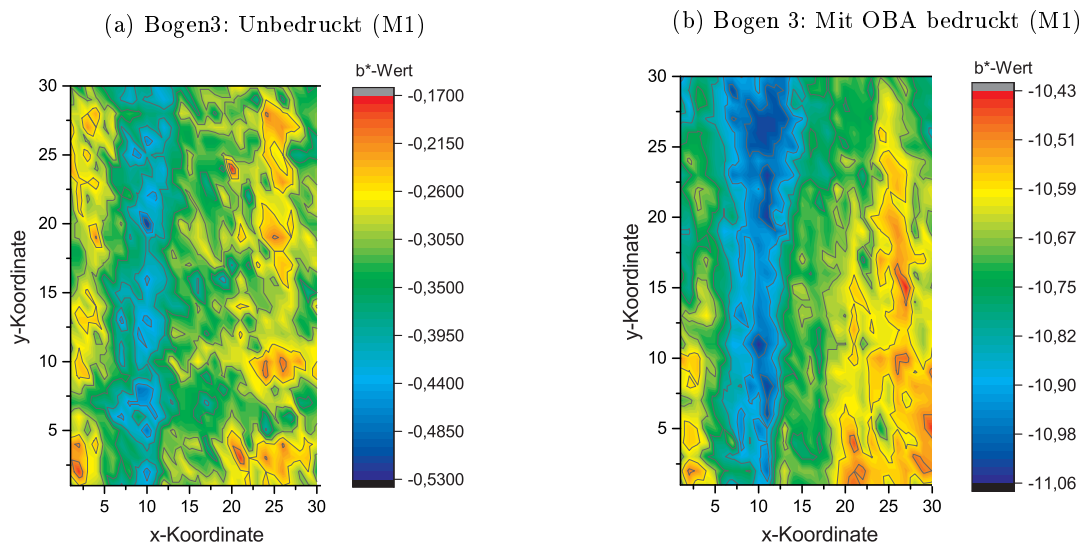


Abbildung A.3: Bogen 3: Visualisierung der Substrat- bzw. Aufhellerdruck-Inhomogenität im Falle des Papiers GMG-Semimatt als Heatmap. (a) zeigt das unbedruckte Substrat. (b) zeigt das selbe Papier, jedoch vollflächig mit OBAs bedruckt.

Tabelle A.2: Ermittelte Fehler beim Verdrucken von optischen Aufhellern.

	$\Delta E_{00}$ zum Mittelwert	$\Delta b_{00}^*$ zum Mittelwert
<b>Bogen 1, ohne OBA</b>		
90%-Quantil	0,04	0,01
Maximum	0,34	0,33
Mittelwert	0,1	0,09
<b>Bogen 1, mit OBA</b>		
90%-Quantil	0,06	0,01
Maximum	0,43	0,34
Mittelwert	0,14	0,1
<b>Bogen 2, ohne OBA</b>		
90%-Quantil	0,04	0,01
Maximum	0,31	0,28
Mittelwert	0,1	0,09
<b>Bogen 2, mit OBA</b>		
90%-Quantil	0,05	0,02
Maximum	0,36	0,3
Mittelwert	0,12	0,08
<b>Bogen 3, ohne OBA</b>		
90%-Quantil	0,03	0,01
Maximum	0,36	0,34
Mittelwert	0,1	0,09
<b>Bogen 3, mit OBA</b>		
90%-Quantil	0,04	0,01
Maximum	0,25	0,22
Mittelwert	0,09	0,07

Scheint der Fehler durch das Verdrucken von optischen Aufhellern bei Betrachtung der Heatmaps zunächst als relativ groß, zeigt Tabelle A.2, dass resultierende  $\Delta E_{00}$ - und  $\Delta b_{00}^*$ -Werte aus farbmetrischer Sicht insgesamt klein ausfallen. Für die hier erhobenen Werte wurde jeweils der Mittelwert sämtlicher  $L^*a^*b^*$ - bzw.  $b^*$ -Werte berechnet und dann zu diesem der jeweilige  $\Delta E_{00}$ - und  $\Delta b_{00}^*$ -Wert berechnet. Im Mittel führt das Verdrucken von OBAs zu einer kleinen Schwankung von 0,07  $\Delta E_{00}$ .

# Anhang B

## Geräteeigenschaften- und Einstellungen

### B.1 Varian Cary 50

Tabelle B.1: Geräteeigenschaften des Absorptionssystem "Cary 50" [3]

Monochromator	Czerny-Turner
Gitter	Holografisch, 1200 Linien/mm
Blaze Winkel	8.6° bei 240nm
Auflösung	≤ 1,5nm
Wellenlängenbereich	190-110nm
Wellenlängengenauigkeit	±0,5nm bei 541.94nm
Wellenlängenreproduzierbarkeit	± 0,1nm
Maximale Abweichung bei 0.5 Abs	< 0.003
Standardabweichung (10 Messungen)	< 0.0003

Tabelle B.2: Gewählte Messparameter für des Absorptionssystem "Cary 50"

Wellenlängenbereich	250-600nm
Scanrate	300 nm/min
Datenintervall	0,5nm
Basislinienkorrektur	ja
Y Modus	Abs

### B.2 Cary Eclipse

Tabelle B.3: Geräteeigenschaften des Fluoreszenzspektrometers "Cary Eclipse" [4]

Monochromator	Czerny-Turner (Anregung und Emission)
Gitter	2 x Holografisch, 1200 Linien/mm
Blazewellenlänge	370nm (Anregung), 440nm (Emission)
Auflösung	≤ 1,5nm
Wellenlängenbereich	200-900nm



Wellenlängengenauigkeit	$\pm 1,5\text{nm}$
Wellenlängenreproduzierbarkeit	$\pm 0,2\text{nm}$
Sensitivität bei 500nm Anregung	$>500:1$ RMS

Tabelle B.4: Gewählte Messparameter für das Fluoreszenzspektrometer "Cary Eclipse"

Wellenlängenbereich (Emission)	350-600nm
Wellenlängenbereich (Anregung)	200-400nm
Scanrate	30 nm/min
Datenintervall	1nm
Korrigiertes Spektrum	ja
Y Modus	Intensität (AU)
Spaltbreite Anregung	1,5nm
Spaltbreite Emission	2,5nm

### B.3 Monochromator

Tabelle B.5: Eigenschaften des eingesetzten Monochromators in Kombination mit UV-Vis (TEC5)

Monochromator-Typ	Czerny-Turner
Gitter	Beugungsgitter, 600 Linien/mm
Blaze Winkel	$8.67^\circ$
Blaze Wellenlänge	400nm
Wellenlängenbereich (Anregung)	250-780nm
Spaltbreite (Eingang)	0,2mm
Spaltbreite (Ausgang)	0,2mm
Datenintervall (UV-Vis)	1nm
Anregungsbandbreite	$\approx 10\text{nm}$
Automatische Ansteuerung	ja
Wellenlängenreproduzierbarkeit	$\pm 2\text{nm}$

### B.4 Rheometer Physica MCR 101

Tabelle B.6 benennt relevante Eigenschaften und Tabelle B.7 zeigt gewählte Parameter.

Tabelle B.6: Eigenschaften des Rheometers "Physica MCR 101"

Min. Drehmoment [ $\mu Nm$ ]	0,5
Max. Drehmoment [ $\mu Nm$ ]	125
Auflösung Drehmoment	0,002

Blaze Wellenlänge	400nm
Genauigkeit Temperatur	±0,2

Tabelle B.7: Gewählte Parameter für das Rheometer "Physica MCR 101"

Messpunkte	25
Scherrate [1/s]	0 - 1000
Temperatur [°C]	21

## B.5 Blasentensiometer Sita pro line t15

Tabelle B.8: Eigenschaften des Blasentensiometers "Sita pro line t15"

Messbereich [mN/m]	15 - 100
Auflösung [mN/m]	0,1
Blasenlebensdauer [ms]	15 - 2000 / Auflösung: 1
Temperaturmessung [°C]	0 - 100, Auflösung: 0,1K

## B.6 UV-Vis-Laborspektralphotometer MultiSpecPro

Tabelle B.9: Eigenschaften des UV-Vis-Laborspektralphotometers MultiSpecPro

Wellenlängenbereich [nm]	175 - 995
Auflösung [nm]	1
Messfleckdurchmesser [mm]	≈ 3-8
Farbmetrische Messwiederholgenauigkeit [ $\sigma\Delta E_{00}$ ]	0,01
Messbedingungen	M0, M1, M2, Anwender-Lichtart
Physikalisch erzeugbare UV-Anteile [%]	≈ 20 - ≈ 148,5

## B.7 Einzugspektralphotometer Konica Minolta FD-9

Tabelle B.10: Eigenschaften des Einzugspektralphotometer "Konica Minolta FD-9"

Wellenlängenbereich [nm]	380 - 730
Auflösung [nm]	10
Messfleckdurchmesser [mm]	≈ 3
Farbmetrische	
Messwiederholgenauigkeit [ $\sigma\Delta E_{00}$ ]	0,05
Messbedingungen	M0, M1, M2, C,..., ID50, F12, Anwender-Lichtart

# Anhang C

## Ergänzende Grafiken und Tabellen

### C.1 Einfluss der PEG-Kettenlänge auf die Aufhellerwirkung

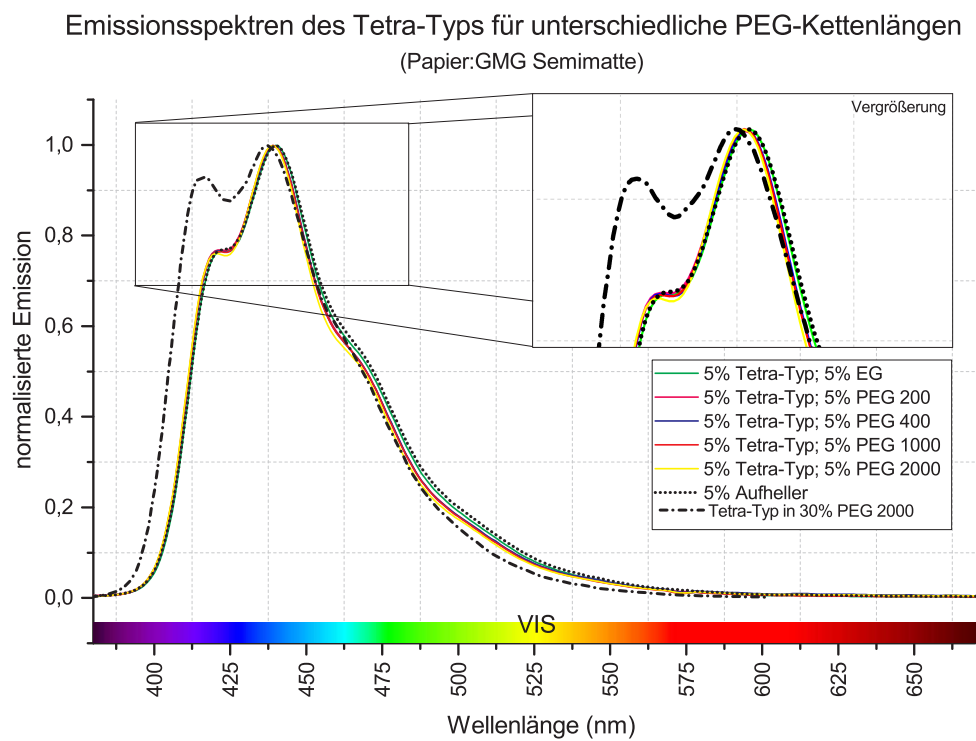


Abbildung C.1: Normierte Emission für unterschiedliche PEG-Kettenlängen mit jeweils 5% des Tetra-Typ-Aufhellers bei monochromatischer Anregung (Papier: GMG Semimatte).

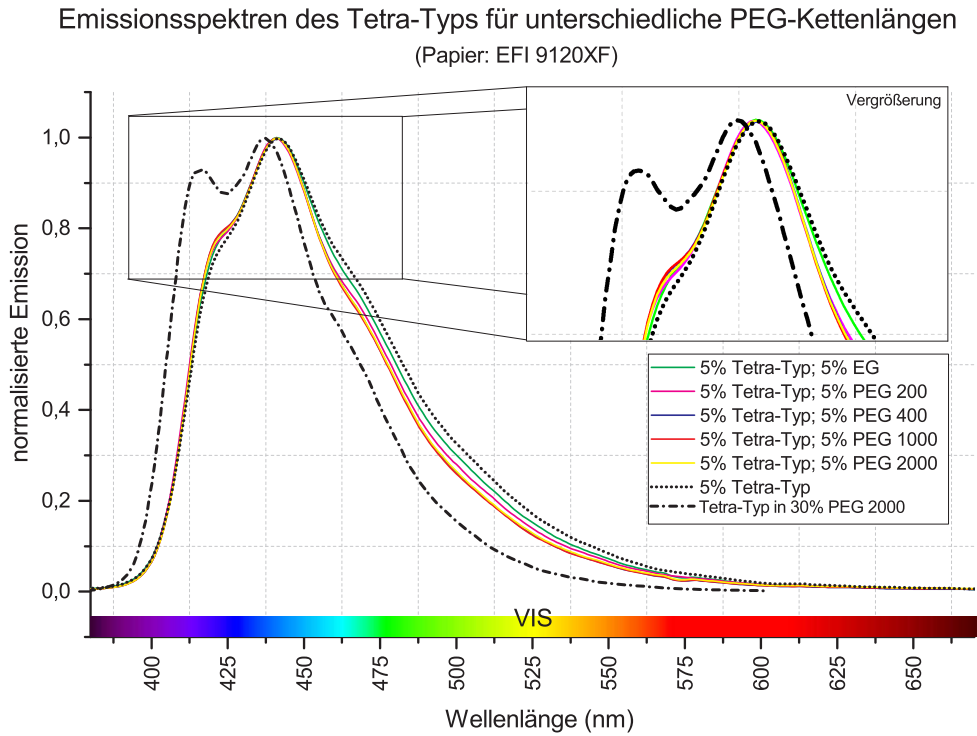


Abbildung C.2: Normierte Emission für unterschiedliche PEG-Kettenlängen mit jeweils 5% des Tetra-Typ-Aufhellers bei monochromatischer Anregung (Papier: EFI 9120XF).

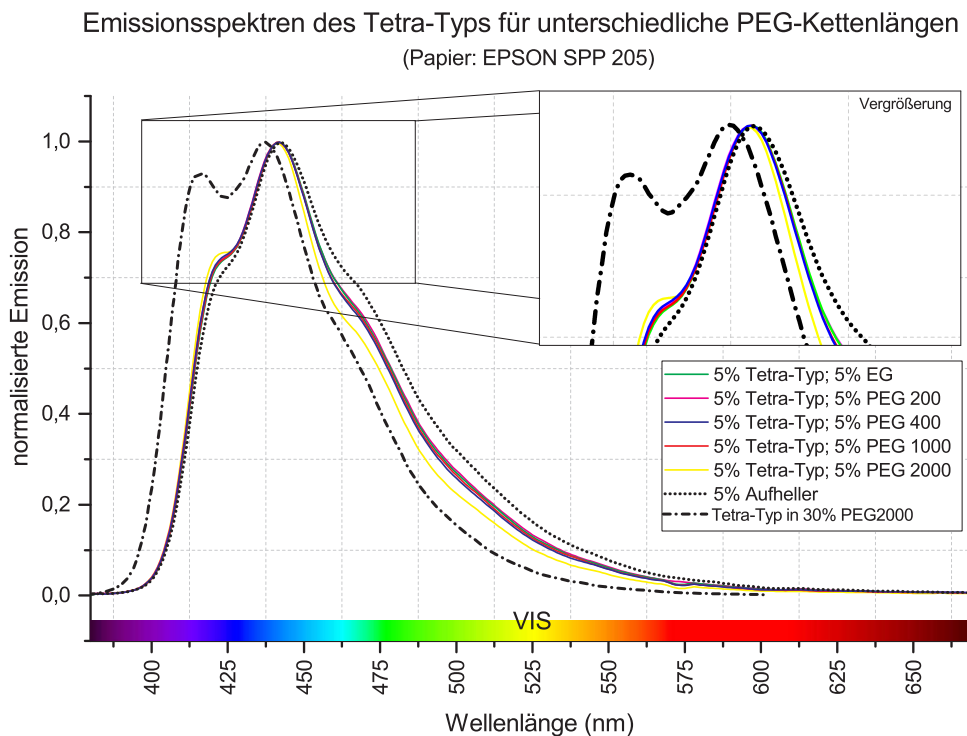


Abbildung C.3: Normierte Emission für unterschiedliche PEG-Kettenlängen mit jeweils 5% des Tetra-Typ-Aufhellers bei monochromatischer Anregung (Papier: EPSON SPP205).

## C.2 Analyse des Aufhellers Tetra-Typ mit (Poly)ethlyenglycol als Carrier

### C.2.1 5% Aufhellerkonzentration

Tabelle C.1:  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $\Delta a^*$  und  $\Delta b^*$ -Werte, sowie das Greening  $G_F$  verschiedener Tintenmischungen bezüglich dem Substrat GMG Semimatt (Basis: 5% Tetra-Typ).

Bezeichnung	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta a_{00}^*$	$\Delta b_{00}^*$	$(\Delta a_{74}^*)$	$(\Delta b_{74}^*)$	$G_F$
Papierweiß	99,60	-0,58	-1,55	0,00	0,00	0,00	0,00	n. z.
5 % Tetra; 1 % PEG 2000	100,43	2,62	-14,73	4,56	9,65	3,21	13,18	16,51
5 % Tetra; 2 % PEG 2000	100,37	2,64	-15,18	4,58	9,91	3,22	13,64	16,14
5 % Tetra; 4 % PEG 2000	100,36	2,89	-15,91	4,91	10,31	3,48	14,36	14,65
5 % Tetra; 6 % PEG 2000	100,48	3,21	-16,88	5,31	10,84	3,79	15,34	14,20
5 % Tetra; 12 % PEG 2000	100,46	3,09	-16,00	5,16	10,36	3,67	14,45	13,62
5 % Tetra; 16 % PEG 2000	100,42	3,41	-16,74	5,55	10,76	3,99	15,19	13,51

Tabelle C.2:  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $\Delta a^*$  und  $\Delta b^*$ -Werte, sowie das Greening  $G_F$  verschiedener Tintenmischungen bezüglich dem Substrat Epson SPP 205 (Basis: 5% Tetra-Typ).

Bezeichnung	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta a_{00}^*$	$\Delta b_{00}^*$	$(\Delta a_{74}^*)$	$(\Delta b_{74}^*)$	$G_F$
Papierweiß	97,79	-0,18	-2,26	0,00	0,00	0,00	0,00	n. z.
5 % Tetra; 1 % PEG 2000	98,92	1,17	-12,71	1,97	7,82	1,35	10,45	30,37
5 % Tetra; 2 % PEG 2000	98,95	1,33	-12,98	2,19	7,98	1,51	10,72	29,76
5 % Tetra; 4 % PEG 2000	98,81	2,00	-13,88	3,10	8,52	2,18	11,62	23,60
5 % Tetra; 6 % PEG 2000	98,79	2,30	-14,88	3,50	9,11	2,48	12,62	18,58
5 % Tetra; 12 % PEG 2000	98,79	2,56	-15,26	3,83	9,33	2,74	13,00	17,35
5 % Tetra; 16 % PEG 2000	98,74	2,86	-15,73	4,22	9,59	3,04	13,47	17,43

Tabelle C.3:  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $\Delta a^*$  und  $\Delta b^*$ -Werte, sowie das Greening  $G_F$  verschiedener Tintenmischungen bezüglich dem Substrat EFI 9120XF (Basis: 5% Tetra-Typ).

Bezeichnung	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta a_{00}^*$	$\Delta b_{00}^*$	$(\Delta a_{74}^*)$	$(\Delta b_{74}^*)$	$G_F$
Papierweiß	100,22	1,05	-6,26	0,00	0,00	0,00	0,00	n. z.
5 % Tetra; 1 % PEG 2000	101,19	1,62	-13,42	0,79	4,96	0,58	7,16	26,52
5 % Tetra; 2 % PEG 2000	101,20	1,88	-14,17	1,13	5,42	0,83	7,90	25,55
5 % Tetra; 4 % PEG 2000	101,16	2,20	-14,74	1,56	5,75	1,15	8,47	21,40
5 % Tetra; 6 % PEG 2000	101,17	2,28	-15,13	1,67	5,98	1,24	8,86	20,56
5 % Tetra; 12 % PEG 2000	101,19	2,95	-16,30	2,52	6,66	1,91	10,04	20,12
5 % Tetra; 16 % PEG 2000	101,10	3,16	-16,59	2,77	6,82	2,11	10,33	19,56

## C.2. Analyse des Aufhellers Tetra-Typ mit (Poly)ethlyenglycol als Carrier

Tabelle C.4:  $L^*a^*b^*$ -,  $\Delta b^*$  und  $\Delta a^*$ -Werte, sowie das Greening  $G_F$  verschiedener Tintenmischungen bezüglich dem Substrat Biotop (Basis: 5% Tetra-Typ).

Bezeichnung	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta a_{00}^*$	$\Delta b_{00}^*$	$(\Delta a_{74}^*)$	$(\Delta b_{74}^*)$	$G_F$
Papierweiß	101,37	-0,24	2,36	0,00	0,00	0,00	0,00	n. z.
5 % Tetra; 1 % PEG 2000	102,66	0,95	-9,57	1,74	10,43	1,18	11,93	32,40
5 % Tetra; 2 % PEG 2000	102,51	1,34	-9,64	2,29	10,48	1,57	12,01	29,62
5 % Tetra; 4 % PEG 2000	102,35	1,59	-9,14	2,64	10,12	1,83	11,51	26,38
5 % Tetra; 6 % PEG 2000	102,42	1,76	-9,87	2,87	10,64	1,99	12,24	26,14
5 % Tetra; 12 % PEG 2000	102,25	1,70	-8,65	2,79	9,77	1,94	11,01	25,32
5 % Tetra; 16 % PEG 2000	102,16	1,72	-8,30	2,82	9,51	1,96	10,66	24,41

### C.2.2 20% Aufhellerkonzentration

Tabelle C.5:  $L^*a^*b^*$ -,  $\Delta b^*$  und  $\Delta a^*$ -Werte, sowie das Greening  $G_F$  verschiedener Tintenmischungen bezüglich dem Substrat GMG Semimatt (Basis: 20% Tetra-Typ).

Bezeichnung	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta a_{00}^*$	$\Delta b_{00}^*$	$(\Delta a_{74}^*)$	$(\Delta b_{74}^*)$	$G_F$
Papierweiß	99,60	-0,58	-1,55	0,00	0,00	0,00	0,00	n. z.
20 % Tetra; 1 % PEG 2000	100,78	2,77	-18,02	4,75	11,44	3,36	16,47	19,91
20 % Tetra; 2 % PEG 2000	100,83	3,07	-18,82	5,13	11,84	3,65	17,27	19,5
20 % Tetra; 4 % PEG 2000	100,85	3,45	-19,49	5,62	12,18	4,04	17,94	20,20
20 % Tetra; 6 % PEG 2000	100,84	3,84	-20,90	6,08	12,86	4,42	19,35	20,53
20 % Tetra; 8 % PEG 2000	100,79	3,76	-20,27	5,99	12,55	4,35	18,72	20,12
20 % Tetra; 12 % PEG 2000	100,72	3,96	-20,75	6,23	12,78	4,54	19,20	19,85
20 % Tetra; 16 % PEG 2000	100,84	4,10	-20,84	6,40	12,83	4,68	19,29	20,13

Tabelle C.6:  $L^*a^*b^*$ -,  $\Delta b^*$  und  $\Delta a^*$ -Werte, sowie das Greening  $G_F$  verschiedener Tintenmischungen bezüglich dem Substrat Epson SPP 205 (Basis: 20% Tetra-Typ).

Bezeichnung	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta a_{00}^*$	$\Delta b_{00}^*$	$(\Delta a_{74}^*)$	$(\Delta b_{74}^*)$	$G_F$
Papierweiß	97,79	-0,18	-2,26	0,00	0,00	0,00	0,00	n. z.
20 % Tetra; 1 % PEG 2000	99,62	-0,33	-14,56	0,22	8,92	0,15	12,30	44,07
20 % Tetra; 2 % PEG 2000	99,71	0,09	-15,23	0,40	9,31	0,27	12,97	40,54
20 % Tetra; 4 % PEG 2000	99,58	1,56	-17,53	2,51	10,56	1,74	15,27	27,80
20 % Tetra; 6 % PEG 2000	99,32	2,70	-19,43	4,01	11,54	2,88	17,17	24,54
20 % Tetra; 8 % PEG 2000	99,47	2,85	-20,12	4,20	11,88	3,03	17,86	22,69
20 % Tetra; 12 % PEG 2000	99,40	3,78	-21,54	5,33	12,56	3,96	19,28	21,23
20 % Tetra; 16 % PEG 2000	99,23	3,90	-21,12	5,49	12,36	4,08	18,86	20,13

## Anhang C. Ergänzende Grafiken und Tabellen

Tabelle C.7:  $L^*a^*b^*$ -,  $\Delta b^*$  und  $\Delta a^*$ -Werte, sowie das Greening  $G_F$  verschiedener Tintenmischungen bezüglich dem Substrat EFI 9120XF (Basis: 20% Tetra-Typ).

Bezeichnung	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta a_{00}^*$	$\Delta b_{00}^*$	$(\Delta a_{74}^*)$	$(\Delta b_{74}^*)$	$G_F$
Papierweiß	100,22	1,05	-6,26	0,00	0,00	0,00	0,00	n. z.
20 % Tetra; 1 % PEG 2000	101,80	-1,53	-9,52	3,78	2,40	2,57	3,25	47,31
20 % Tetra; 2 % PEG 2000	101,71	-1,11	-10,00	3,19	2,74	2,16	3,74	44,97
20 % Tetra; 4 % PEG 2000	101,64	-0,23	-11,93	1,87	4,02	1,27	5,66	34,94
20 % Tetra; 6 % PEG 2000	101,68	0,38	-13,52	0,95	5,02	0,66	7,25	31,80
20 % Tetra; 8 % PEG 2000	101,57	0,86	-14,12	0,27	5,38	0,19	7,85	30,20
20 % Tetra; 12 % PEG 2000	101,61	1,38	-15,41	0,46	6,15	0,33	9,15	30,12
20 % Tetra; 16 % PEG 2000	101,58	1,62	-15,91	0,79	6,44	0,57	9,65	29,51

Tabelle C.8:  $L^*a^*b^*$ -,  $\Delta b^*$  und  $\Delta a^*$ -Werte, sowie das Greening  $G_F$  verschiedener Tintenmischungen bezüglich dem Substrat Biotop (Basis: 20% Tetra-Typ).

Bezeichnung	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta a_{00}^*$	$\Delta b_{00}^*$	$(\Delta a_{74}^*)$	$(\Delta b_{74}^*)$	$G_F$
Papierweiß	101,37	-0,24	2,36	0,00	0,00	0,00	0,00	n. z.
20 % Tetra; 1 % PEG 2000	103,49	-3,31	-4,17	4,12	6,20	3,08	6,54	67,73
20 % Tetra; 2 % PEG 2000	103,31	-2,35	-5,66	2,92	7,45	2,12	8,02	59,94
20 % Tetra; 4 % PEG 2000	103,01	-1,08	-7,28	1,21	8,74	0,84	9,65	43,33
20 % Tetra; 6 % PEG 2000	102,92	-0,45	-8,41	0,32	9,59	0,22	10,77	40,20
20 % Tetra; 8 % PEG 2000	102,55	0,16	-7,85	0,59	9,17	0,39	10,21	37,67
20 % Tetra; 12 % PEG 2000	102,51	0,90	-8,93	1,67	9,97	1,13	11,29	36,23
20 % Tetra; 16 % PEG 2000	102,24	1,45	-8,52	2,44	9,68	1,68	10,89	35,44

## C.2.3 Ermittlung einer optimalen Aufhellertintenmischung

Tabelle C.9: Übersicht über hergestellte Lösungsmittelgemische mit diesbezüglich ermittelten Eigenschaften

Bezeichnung	PEG 2000 [%]	Tetra-Typ [%]	Wasser [%]	L*	a*	b*	$\Delta b_{00}$	$\Delta b_{76}$	Viskosität [ $\eta$ ]	Oberflächenspannung [mN/m]	Greening [ $G_F$ ]
T-5-0-PEG	0	5	95	96,37	0,98	-7,32	6,46	7,44	1,12	72,70	17,81
T-5-1-PEG	1	5	94	96,46	1,19	-7,81	6,83	7,93	1,23	70,01	16,51
T-5-2-PEG	2	5	93	96,48	1,24	-8,06	7,01	8,18	1,34	66,95	16,14
T-5-4-PEG	4	5	91	96,40	1,35	-8,57	7,38	8,69	1,69	65,14	15,06
T-5-8-PEG	8	5	87	96,37	1,40	-8,43	7,28	8,55	2,32	62,49	14,65
T-5-12-PEG	12	5	83	96,40	1,46	-8,52	7,35	8,64	3,53	62,37	14,20
T-5-16-PEG	16	5	79	96,44	1,67	-9,04	7,72	9,16	4,61	62,19	13,61
T-10-0-PEG	0	10	90	96,56	1,71	-10,05	8,42	10,17	1,12		23,94
T-10-1-PEG	1	10	89	96,55	1,64	-10,05	8,42	10,17	1,32		18,01
T-10-2-PEG	2	10	88	96,51	1,34	-8,92	7,64	9,04	1,52		17,63
T-10-4-PEG	4	10	86	96,54	1,81	-10,39	8,65	10,51	1,80		16,54
T-10-8-PEG	8	10	82	96,57	1,89	-10,59	8,79	10,71	2,60		15,96
T-10-12-PEG	12	10	78	96,50	1,90	-10,54	8,75	10,66	3,70		15,53
T-10-16-PEG	16	10	74	96,41	1,90	-10,72	8,87	10,84	5,14		15,43
T-15-0-PEG	0	15	85	96,54	0,36	-7,49	6,59	7,61	1,24		26,20
T-15-1-PEG	1	15	84	96,76	1,47	-9,97	8,37	10,09	1,42		19,51
T-15-2-PEG	2	15	83	96,74	1,55	-10,19	8,52	10,31	1,60		19,11
T-15-4-PEG	4	15	81	96,75	1,65	-10,44	8,69	10,56	1,94		18,01
T-15-8-PEG	8	15	77	96,62	1,73	-10,46	8,70	10,58	2,83	62,80	17,28
T-15-12-PEG	12	15	73	96,71	1,89	-10,94	9,02	11,06	4,17		16,87
T-15-16-PEG	16	15	69	96,63	1,92	-10,69	8,85	10,81	5,51		18,21
T-20-0-PEG	0	20	80	96,67	0,61	-8,35	7,23	8,47	1,30		25,19
T-20-1-PEG	1	20	79	96,74	0,92	-8,97	7,67	9,09	1,48		22,51
T-20-2-PEG	2	20	78	96,70	1,09	-9,28	7,89	9,40	1,66		22,08
T-20-4-PEG	4	20	76	96,74	1,28	-9,67	8,16	9,79	2,00		20,96
T-20-8-PEG	8	20	72	96,72	1,51	-10,18	8,51	10,30	3,09		19,90
T-20-12-PEG	12	20	68	96,61	1,72	-10,70	8,86	10,82	4,66		19,53
T-20-16-PEG	16	20	64	96,63	1,82	-10,78	8,91	10,90	6,38		19,27
T-30-0-PEG	0	30	70	96,60	-0,65	-5,56	5,09	5,68	1,31	72,20	34,91
T-30-1-PEG	1	30	69	96,74	0,09	-7,47	6,58	7,59	1,63		30,95

Fortsetzung auf Folgeseite



Tabelle C.9 – Fortsetzung von vorheriger Seite

Bezeichnung	PEG 2000 [%]	Tetra-Typ [%]	Wasser [%]	L*	a*	b*	$\Delta b_{00}$	$\Delta b_{76}$	Viskosität [ $\eta$ ]	Oberflächenspannung [ $mN/m$ ]	Greening [ $G_F$ ]
T-30-2-PEG	2	30	68	96,82	0,14	-7,52	6,61	7,64	1,95		29,91
T-30-4-PEG	4	30	66	96,76	0,63	-8,29	7,18	8,41	2,53		28,91
T-30-8-PEG	8	30	62	96,77	1,05	-9,31	7,91	9,43	3,96		27,93
T-30-12-PEG	12	30	58	96,63	1,35	-9,98	8,37	10,10	5,70		26,91
T-30-16-PEG	16	30	54	96,64	1,50	-9,67	8,16	9,79	8,03	62,60	25,91

C.2.4 Validierung

Vergleich der Simulationsqualität zwischen einem mäßig aufgehelltem Proofpapier und der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern (100% UV-Anteil)

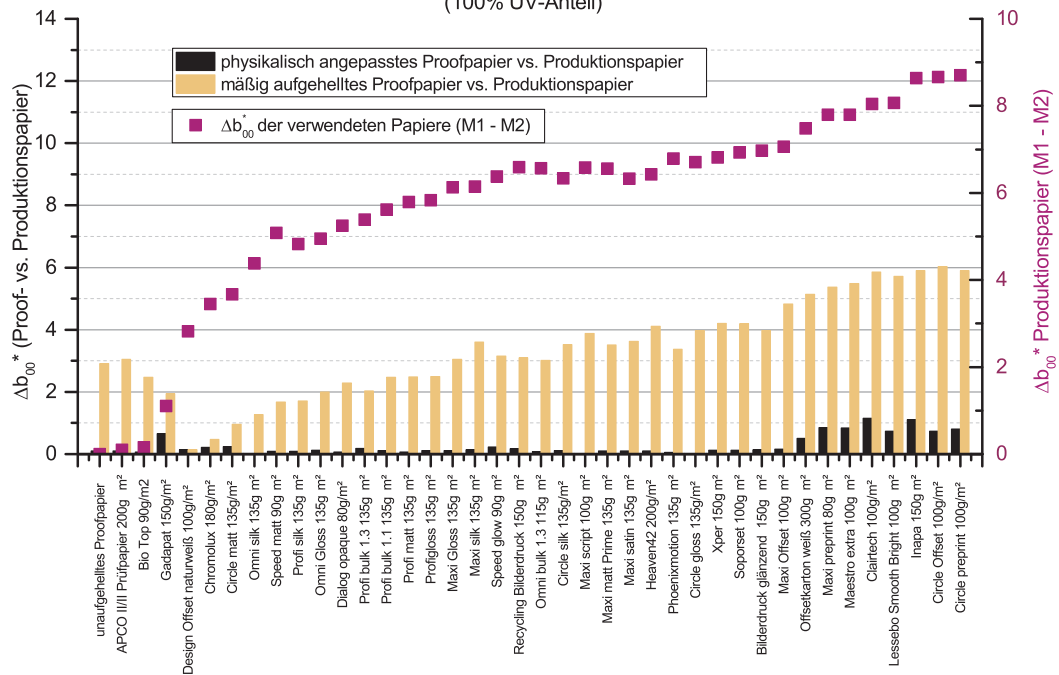


Abbildung C.4: Resultierende  $\Delta b_{00}^*$ -Werte für 40 Produktionspapiere auf Basis der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern und unter Verwendung eines mäßig aufgehelltem Proofpapiers ( $D50_{100\%}^{UV}$ ).

Vergleich der Simulationsqualität zwischen einem mäßig aufgehelltem Proofpapier und der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern (100% UV-Anteil)

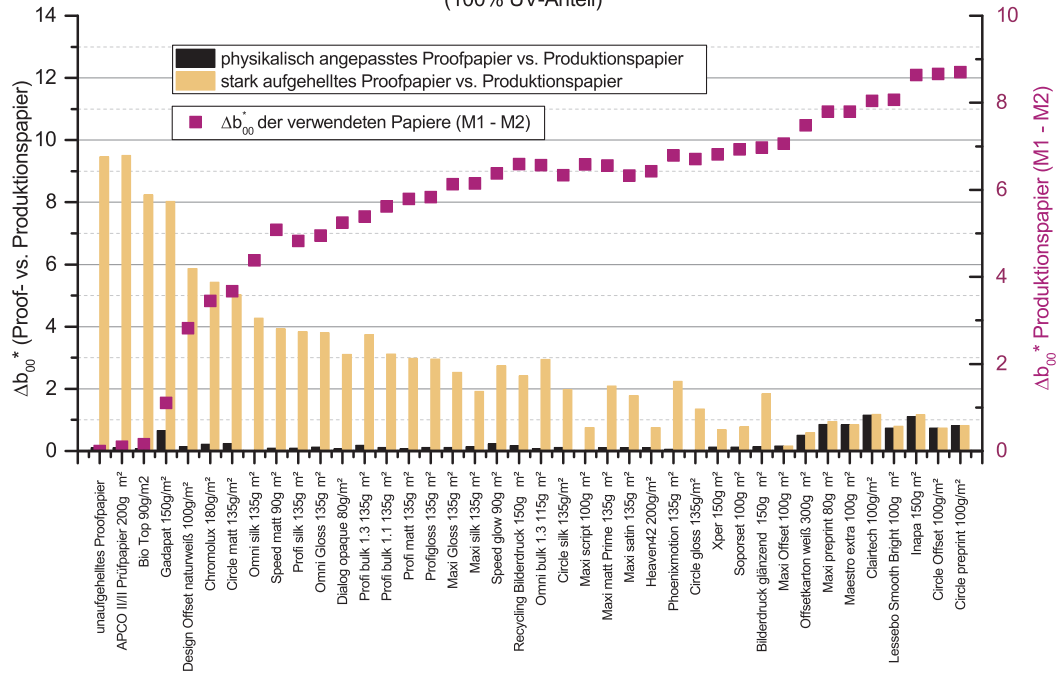


Abbildung C.5: Resultierende  $\Delta b_{00}^*$ -Werte für 40 Produktionspapiere auf Basis der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern und unter Verwendung eines stark aufgehelltem Proofpapiers ( $D50_{100\%}^{UV}$ ).

Vergleich der Simulationsqualität zwischen einem stark aufgehelltem Proofpapier und der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern (53% UV-Anteil)

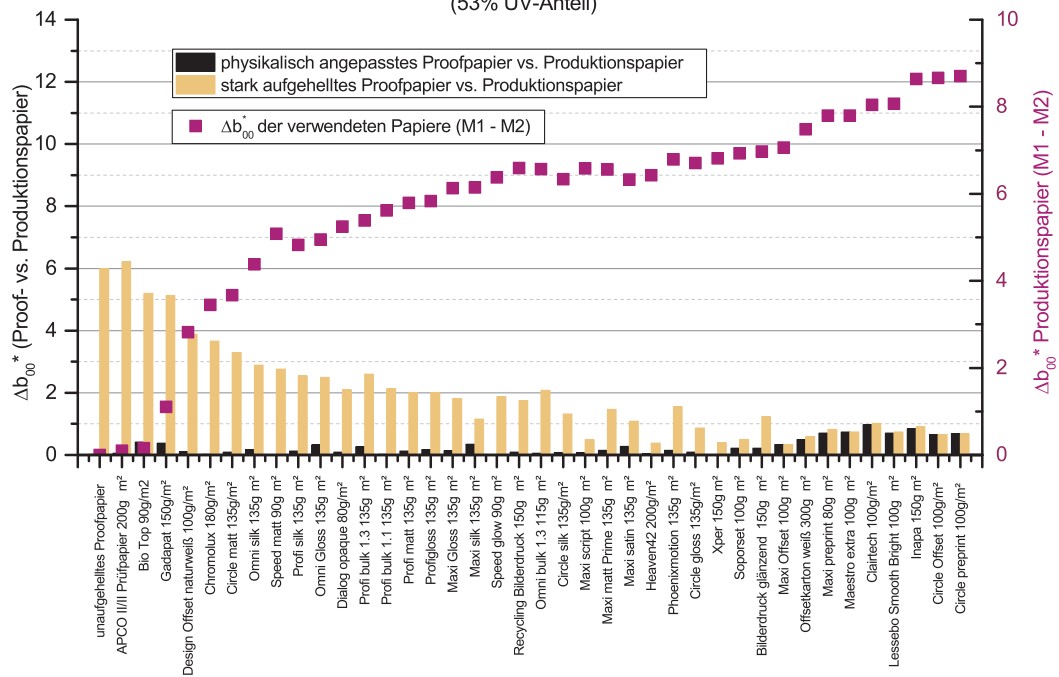


Abbildung C.6: Resultierende  $\Delta b_{00}^*$ -Werte für 40 Produktionspapiere auf Basis der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern und unter Verwendung eines stark aufgehelltem Proofpapiers ( $D50_{53\%}^{UV}$ ).

Vergleich der Simulationsqualität zwischen einem mäßig aufgehelltem Proofpapier und der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern (53% UV-Anteil)

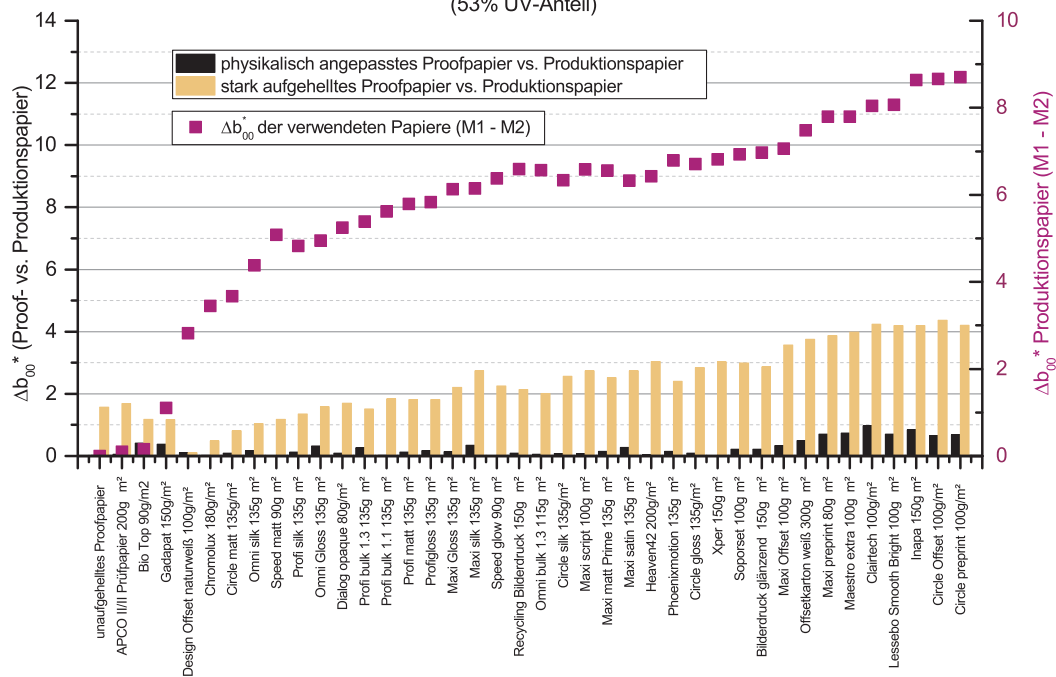


Abbildung C.7: Resultierende  $\Delta b_{00}^*$ -Werte für 40 Produktionspapiere auf Basis der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern und unter Verwendung eines mäßig aufgehelltem Proofpapiers ( $D50_{53\%}^{UV}$ ).

# Abbildungsverzeichnis

3.1	Das elektromagnetische Spektrum [56]. . . . .	7
3.2	Relative spektrale Verteilungen der CIE-Normlichtarten D50 und D65, sowie der Lichtart A im Wellenlängenbereich 300 nm - 780 nm (entnommen aus: ISO 13655 <sup>[26]</sup> und CIE 2004 <sup>[26]</sup> ). . . . .	8
3.3	Visualisierung des Prinzips der Weißpunktanpassung im Proofprozess. . . . .	13
3.4	Remissionskurven von zwei Laborpapieren. Blaue Kurve: Laborpapier aus reinem, gebleichtem Zellstoff. Schwarze Kurve: Laborpapier aus reinem Holzstoff. Deutlich sichtbar sind insbesondere Unterschiede im blauen Bereich des Spektrums. . . . .	14
3.5	Remissionskurven eines Laborpapiers aus reinem Holzstoff, mit und ohne 3% optischem Aufheller (Messbedingung M1). Deutlich sichtbar ist eine aufhellerinduzierte Emission um 440 nm, welche dem gelblichen Eindruck des Papiers entgegenwirkt. . . . .	15
3.6	Struktur von (E)-1,2-Diphenylethene; Stilbene (in Anlehnung an: <i>Pubchem</i> <sup>[97]</sup> ). . . . .	16
3.7	Struktur von 4,4'-DiaminoStilben-2,2'-Di-Sulfonsäure (in Anlehnung an: <i>Pubchem</i> <sup>[97]</sup> ). . . . .	16
3.8	Aufbau des typischen Proofpapiers GMG Semimatte. . . . .	17
3.9	Schematische Darstellung des möglichen Prozessfensters im Inkjet-Druck für DOD-Applikationen auf Basis der Ohnesorge- und der Reynolds-Zahl <sup>[51]</sup> . . . . .	21
3.10	Schematische Darstellung der Ausdehnung (und damit Energie) von Orbitalen (hier: s-Orbitale mit unterschiedlichen Werten für die Quantenzahl $n$ ) <sup>[99]</sup> . . . . .	23
3.11	Schematische Darstellung der Nebenquantenzahl $l$ auf die Gestalt von Orbitalen. s-Orbitale sind kugelförmig, p-Orbitale sind zweiteilig hantelförmig, d-Orbitale sind vierteilig rosettenförmig <sup>[99]</sup> . . . . .	23
3.12	Energetische Abfolge der Orbitale <sup>[6]</sup> . . . . .	24
3.13	Absorption (oben) und Emission (unten) von Wasserstoff. . . . .	26
3.14	Beispiel für die Entstehung eines $\pi$ - und $\pi^*$ -Molekülorbitals. . . . .	27
3.15	Molekülorbitale und Elektronenübergänge (links). Typische Absorptionsbereiche verschiedener Elektronenübergänge (rechts) (in Anlehnung an <i>Lehmann</i> <sup>[74]</sup> ). . . . .	28
3.16	Absorptionsspektrum von „Acridine yellow“ in Ethanol <sup>[96]</sup> . . . . .	29
3.17	Illustration des Franck-Condon-Prinzips (in Anlehnung an <i>Valeur</i> <sup>[122]</sup> ). . . . .	30
3.18	Jabloński-Termschema für das Fluorophor Acridine Yellow <sup>[67]</sup> . . . . .	33
3.19	Normalisierte Absorption und Emission von Acridine yellow <sup>[96]</sup> . . . . .	33
3.20	Illustration des Franck-Condon-Prinzips für Absorptions- und Emissionsvorgänge (in Anlehnung an <i>Valeur</i> <sup>[122]</sup> ). . . . .	35
3.21	Chemische Struktur von Acridine Yellow. . . . .	38
3.22	Chemische Struktur von Azobenzene (trans- und cis-Isomer) . . . . .	38
3.23	Typisches Energiepotentialdiagramm von Stilbenen. Gezeigt ist der Reaktionspfad von trans $\rightarrow$ trans bei einer strahlungslosen Deaktivierung. . . . .	39

3.24	Typisches Energiepotentialdiagramm von Stilbenen. Gezeigt ist der Reaktionspfad von trans → trans bei einer Deaktivierung unter Abgabe von Fluoreszenzlicht. . . . .	39
4.1	Visualisierung der chemischen und räumlichen Struktur eines cis-Stilbens <sup>[9][125]</sup> . . . . .	42
4.2	HOMO (links) und LUMO-Orbitale (rechts) eines cis-Stilbens <sup>[109]</sup> . . . . .	43
4.3	Visualisierung der chemischen und räumlichen Struktur eines trans-Stilbens <sup>[58]</sup> . . . . .	43
4.4	HOMO (links) und LUMO-Orbitale (rechts) eines trans-Stilbens <sup>[109]</sup> . . . . .	43
4.5	Absorptionsspektren von cis- und trans-Stilben gelöst in Ethanol bei 20°C. Deutlich sichtbar sind die Bänder <i>A</i> und <i>B</i> . Des Weiteren zeigen die Messungen, dass sich beide Isomer-Typen allgemein deutlich in ihrer Absorption unterscheiden (in Anlehnung an <i>Beale</i> <sup>[7]</sup> ). . . . .	44
4.6	Absorptionsspektrum von Stilben bei -196°C in Methylpentan. Beim trans-Isomer treten deutlich individuelle Sub-Banden hervor, während das strukturlose Erscheinungsbild des cis-Stilbens erhalten bleibt (in Anlehnung an <i>Hohlneicher</i> <sup>[53]</sup> ). . . . .	45
4.7	Emissionsspektrum von cis- und trans-Stilben in n-Hexan bei 30°C (in Anlehnung an <i>Saltiel</i> <sup>[105]</sup> ). . . . .	46
4.8	Emissionsspektrum von cis- und trans-Stilben bei -196°C in der Gasphase. Deutlich sichtbar ist die strukturlose Emissionscharakteristik der cis-Stilbenen. Bei trans-Stilbene finden sich eine Reihe Maxima (in Anlehnung an <i>Petek</i> <sup>[93]</sup> ). . . . .	47
4.9	Vergleich des Emissions- <sup>[93]</sup> und Absorptionsspektrums <sup>[53]</sup> von cis- und trans-Stilben bei -196°C in Methylpentan. Sichtbar ist eine ausgeprägte Spiegelsymmetrie beider Isomere. . . . .	48
4.10	Gegenüberstellung der cis- und trans-Absorption <sup>[7]</sup> und -Emission <sup>[105]</sup> bei Raumtemperatur in Ethanol bzw. Hexan. Sichtbar ist eine deutliche Spiegelsymmetrie beider Isomere. . . . .	48
4.11	Visualisierung möglicher Reaktionspfade von Stilbenen und Stilbenoiden bei der photoneninduzierten Photoisomerisierung (in Anlehnung an <i>Saltiel</i> <sup>[103]</sup> und <i>Lichtenstejn</i> <sup>[75]</sup> ). . . . .	50
4.12	Struktur von Tinopal DMS-X (in Anlehnung an <i>Kaschig</i> <sup>[69]</sup> ), 4,4'-Diaminostilben und Stilben im Vergleich. . . . .	53
4.13	Remissionskurven des unaufgehellten Proofpapiers GMG Semimatt und des mäßig aufgehellten Produktionspapiers Profigloss bei $D50_{30\%}^{UV}$ (Typischer UV-Anteil zu Zeiten von ISO 3664:2000). Deutlich sichtbar ist die mäßig ausgeprägte Emission des Produktionspapiers. Das Proofpapier zeigt bedingt durch das Fehlen von optischen Aufhellern keinerlei Emission (in Anlehnung an <i>Bohn</i> <sup>[14]</sup> ). . . . .	57
4.14	Remissionskurven des stark aufgehellten Proofpapiers GMG OBA Matt 150, des mäßig aufgehellten Produktionspapiers Speed glow 90 und des stark aufgehellten Produktionspapiers Heaven42 bei $D50_{100\%}^{UV}$ (M1, ISO 3660:2009). Deutlich sichtbar ist die gute Korrelation der Aufhelleremission des Proof- und des Heaven42-Papiers. Die Aufhelleremission vom Proofpapier und vom Papier Speed glow 90 zeigen keine gute Übereinstimmung (in Anlehnung an <i>Bohn</i> <sup>[14]</sup> ). . . . .	59

5.1	Absorption von 30% (Massenanteil) PEG 2000 in $H_2O$ . Weder im sichtbaren Bereich (380 nm - 730 nm), noch im relevanten UV-Bereich des Spektrums (310 nm - 379 nm) liegt eine signifikante Absorption vor. . . . .	63
5.2	Darstellung der chemischen Struktur von EG, PEG 200 und PEG 400. . . . .	63
5.3	Remissionskurven von vier Proof- und Produktionspapieren bei einem UV-Anteil von 148%. . . . .	65
5.4	Monochromator mit eingekoppelter Xenon-Lichtquelle. Zur besseren Visualisierung sind die Seitenverkleidungen des Monochromators entfernt (links). Rechts ist die Einkopplung des Monochromators in das UV-Vis-Spektralsystem schematisch dargestellt. . . . .	67
5.5	Relative spektrale Verteilung der eingesetzten Xenon-Dauerlichtlampe Wellenlängenbereich 225 nm - 780 nm. . . . .	70
5.6	Verwendeter Drucker (Canon IX6850) zum Verdrucken von Labortinten <sup>[23]</sup> . . . . .	70
6.1	Visualisierung des Einflusses unterschiedlicher, normkonformer UV-Anteile bezüglich 40 Offset- und Digitaldruckpapieren ( $\Delta b_{00}^*$ ). Zusätzlich sind resultierende $\Delta \Delta b_{00}^*$ -Werte angegeben. Es kann gezeigt werden, dass der Einfluss des zulässigen Toleranzbereichs (UV-Anteil) einen großen Einfluss auf resultierende $\Delta b_{00}^*$ -Werte hat. Insgesamt ist das Aufhellungsniveau als hoch einzustufen. . . . .	73
6.2	Darstellung resultierender Weißpunktverschiebungen für den Fall $D50_{0\%}^{UV}$ zu $D50_{100\%}^{UV}$ . Die Papiere APCO II/II $200g/m^2$ (unaufgehellt), Chromolux $180g/m^2$ (schwach aufgehellt), Heaven42 $200g/m^2$ (stark aufgehellt) und Maxi preprint $80g/m^2$ (stark aufgehellt) sind repräsentativ für unterschiedliche Aufhellerwirkungen herausgestellt. Deutlich sichtbar ist, dass sämtliche Vektoren in dieselbe Richtung weisen. Unterschiede finden sich vor allem im Startpunkt und der Vektorlänge. . . . .	74
6.3	Einfluss des Aufhellungsgrades von drei unterschiedlich stark aufgehellten Proofpapieren auf resultierende $\Delta E_{00}^*$ -Werte bezüglich des Produktionspapiers Heaven42 und vier UV-Anteilen ( $D50_{0\%}^{UV}$ , $D50_{53\%}^{UV}$ , $D50_{100\%}^{UV}$ und $D50_{148\%}^{UV}$ ). . . . .	75
6.4	Einfluss des Aufhellungsgrades von drei unterschiedlich stark aufgehellten Proofpapieren auf resultierende $\Delta E_{00}^*$ -Werte bezüglich des Produktionspapiers Circle Matt und vier UV-Anteilen ( $D50_{0\%}^{UV}$ , $D50_{53\%}^{UV}$ , $D50_{100\%}^{UV}$ und $D50_{148\%}^{UV}$ ). . . . .	76
6.5	Simulationsqualität bei Nutzung eines einzigen, unaufgehellten Proofpapiers bezüglich 40 unterschiedlich stark aufgehellten Produktionspapieren für den Fall $D50_{148\%}^{UV}$ . . . . .	77
6.6	Simulationsqualität bei Nutzung eines einzigen mäßig aufgehellten Proofpapiers bezüglich 40 unterschiedlich stark aufgehellten Produktionspapieren für den Fall $D50_{148\%}^{UV}$ . . . . .	78
6.7	Simulationsqualität bei Nutzung eines einzigen stark aufgehellten Proofpapiers bezüglich 40 unterschiedlich stark aufgehellten Produktionspapieren für den Fall $D50_{148\%}^{UV}$ . . . . .	78
6.8	Simulationsqualität bei Nutzung von zwei unterschiedlich stark aufgehellten Proofpapieren (mäßig und stark aufgehellt) bezüglich 40 unterschiedlich stark aufgehellten Produktionspapieren für den Fall $D50_{148\%}^{UV}$ . . . . .	79
6.9	Schematische Darstellung des dieser Arbeit zugrunde liegenden Prinzips. . . . .	80

6.10	Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der Aufhellertypen Di-, Tetra- und Hexa-Typ in reinem Wasser. Es wurde ein gemeinsames Emissionsmaximum bei 435 nm und ein gemeinsames Absorptionsmaximum bei 353 nm gefunden. Einzig für Wellenlängen $\leq 325$ nm finden sich Unterschiede in der Absorption. . . . .	84
6.11	Normierte Absorptions- und Emissionsspektren des optischen Aufhellers Tetra-Typ und dem Fluorophor 4,4'-Diamino-2,2'-Stilben di-sulfoiert in reinem Wasser. Die jeweils auf das Absorptions- bzw. Emissionsmaximum normierten Spektren weisen eine gute Übereinstimmung in ihrer Charakteristik auf. . . . .	84
6.12	Gegenüberstellung der Absorptions- und Emissionsspektren von dem Fluoreszenzstandard Anthracen und dem Aufheller Tetra-Typ. Die im Rahmen dieser Arbeit gewählte Anregungswellenlänge ist eingezeichnet (340 nm). Für diese Wellenlänge findet sich ein lokales Maximum in der Absorption von Anthracen, welches mit nur 10 nm zur Hauptabsorption vom Aufheller Tetra-Typ verschoben ist. Allgemein findet sich eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Stoffen im Bezug auf den Absorptions- und Emissionsbereich. . . . .	86
6.13	Gegenüberstellung von gemessenen Absorptionen und der jeweils integrierten Emission der optischen Aufheller Di-, Tetra- und Hexa-Typ sowie dem Fluoreszenzstandard Anthracen. . . . .	87
6.14	Visualisierung des Zusammenhangs zwischen der logarithmisch abgetragenen Viskosität ( $\eta$ ) und der jeweils zugehörigen Fluoreszenzquantenausbeute ( $\Phi_F$ ) des Tetra-Typ-Aufhellers, gruppiert nach der mittleren molaren Masse ( $\frac{g}{mol}$ ) und somit der mittleren Kettenlänge von Ethylenglycol und Polyethylenglycol. Für Ethylenglycolmischungen wurde eine lineare Zunahme von $\Phi_F$ mit steigendem $\eta$ gefunden. Für Polyethylenglycolmischungen nicht. . . . .	90
6.15	Visualisierung des Zusammenhangs zwischen der logarithmisch abgetragenen Viskosität ( $\eta$ ) und der jeweils zugehörigen Fluoreszenzquantenausbeute ( $\Phi_F$ ) des Tetra-Typ-Aufhellers, gruppiert nach der mittleren molaren Masse ( $\frac{g}{mol}$ ) und somit mittleren Kettenlänge von Ethylenglycol und Polyethylenglycol. Ausschließlich Datenpunkte, welche eine logarithmische Zunahme von $\Phi_F$ mit steigendem $\eta$ aufweisen, sind dargestellt. . . . .	90
6.16	Einfluss der molaren Masse von Polyethylenglycol 200, 400 und 1000 sowie Ethylenglycol bei einer Carrier-Konzentration von 10% auf die erzielbare Fluoreszenzquantenausbeute für einen ähnlichen Viskositätsbereich von 1,34 - 2,04 mPas. . . . .	91
6.17	Vergleich der Emissionsspektren vom Aufheller Tetra-Typ (Lösungsmittel: Wasser) und von trans-Stilben (Lösungsmittel: Hexan)(vgl. dazu Kapitel 4.1.1, Seite 44ff)..	93
6.18	Vergleich der Emissionsspektren des Tetra-Typs bezüglich der Lösungsmittel Wasser, PEG 1000-2,5%, PEG 1000-10% und PEG 1000-30%. . . . .	94
6.19	Vergleich der Emissionsspektren des Tetra-Typs bezüglich der Lösungsmittel Wasser, PEG 1000-2,5%, PEG 1000-10% und PEG 1000-30% in Kombination mit dem Emissionsspektrum von trans-Stilben in MCH bei -196°C. . . . .	95
6.20	Vergleich der Absorptionsspektren des Tetra-Typs in Wasser und mit unterschiedlichen PEG 1000 Konzentrationen. . . . .	95

6.21	Resultierende Emissionsspektren des Aufhellers Tetra-Typ bei gleichbleibender Lösungsmittelkonzentration aber variierender Kettenlängen. . . . .	96
6.22	Emissionsspektren von fünf Laborpapieren, welche sich ausschließlich in ihrer Aufhellerkonzentration unterscheiden (H2 = 0,5%, H3 = 3,2%, H4 = 6,4%, H5 = 15% und H6 = 20%). Deutlich sichtbar ist eine Zunahme der Emissionsintensität mit steigender Aufhellerkonzentration. . . . .	100
6.23	Jeweils auf die Wellenlänge mit der maximalen Emission normierte Emissionsspektren der Papiere H2 - H6. Deutlich sichtbar ist eine Rot-Verschiebung der Emission mit zunehmender Aufhellerkonzentration. . . . .	101
6.24	Einfluss unterschiedlicher Aufhellerkonzentrationen auf $a^*b^*$ -Farbkoordinaten im Falle eines aus reinem Zellstoff bestehenden Laborpapiers. . . . .	102
6.25	Jeweils auf die Wellenlänge mit der maximalen Emission normierte Emissionsspektren der Papiere H2 - H6. Als Referenz ist die Emission des Tetra-Typ OBAs in einer Wasser-PEG 1000-Mischung zusätzlich dargestellt. . . . .	103
6.26	Einfluss auf die Remission des Papiers GMG Semimatt durch unterschiedliche Aufhellerkonzentrationen. Gezeigt ist neben der aufhellerkonzentrationsabhängigen Zunahme der Remission im sichtbaren Bereich des Spektrums auch die ebenfalls aufhellerkonzentrationsabhängige Abnahme der Remission im UV-Bereich des Spektrums. . . . .	106
6.27	$a^*b^*$ -Farbkoordinaten für unterschiedliche Aufhellermischungen für das Proofpapier GMG Semimatt (Messbedingung M1). Für Aufhellerkonzentrationen von 1% bis 5% findet sich eine lineare Zunahme der $b^*$ - und der $a^*$ -Werte. Für höhere Konzentrationen kann ein einsetzendes Greening abgelesen werden. . . . .	106
6.28	(a) Normierte Emission unterschiedlicher verdrukter Aufhellermischungen des Tetra-Typs bei monochromatischer Anregung (Anregung: 360 nm ; Papier: GMG Semimatt). (b) zeigt dieselben Messungen wie (a), jedoch vergrößert auf Emissionen im Bereich 0,7 - 1,0. Deutlich sichtbar ist ein aufhellerkonzentrationsinduziertes Greening. . . . .	108
6.29	Einfluss auf die Remission des Papiers Epson SPP 205 durch unterschiedliche Aufhellerkonzentrationen. Gezeigt ist neben der aufhellerkonzentrationsabhängigen Zunahme der Remission im sichtbaren Bereich des Spektrums auch die ebenfalls aufhellerkonzentrationsabhängige Abnahme der Remission im UV-Bereich des Spektrums. . . . .	110
6.30	$a^*b^*$ -Farbkoordinaten für unterschiedliche Aufhellermischungen (ohne PEG) für das Proofpapier Epson SPP 205 (Messbedingung M1). Bereits ab einer Aufhellerkonzentration von 2,5% lässt sich eine nichtproportionale Zunahme des $b^*$ -Wertes zum $a^*$ -Wert feststellen. Für höhere Konzentrationen kann ein deutliches Greening abgelesen werden. . . . .	111
6.31	Normierte Emission unterschiedlicher Konzentrationen des Aufhellers Tetra-Typ bei monochromatischer Anregung (Papier: Epson SPP 205; Anregungswellenlänge: 360 nm). . . . .	112
6.32	Einfluss auf die Remission des Papiers EFI 9120XF durch unterschiedliche Aufhellerkonzentrationen. Gezeigt ist neben der aufhellerkonzentrationsabhängigen Zunahme der Remission im sichtbaren Bereich des Spektrums auch die ebenfalls aufhellerkonzentrationsabhängige Abnahme der Remission im UV-Bereich des Spektrums. . . . .	113



6.33	a*b*-Farbkoordinaten für unterschiedliche Aufhellermischungen (ohne PEG) für das Proofpapier EFI 9120XF (Messbedingung M1). Bereits ab einer Aufhellerkonzentrationen von 2,5% lässt sich eine nicht proportionale Zunahme des $b^*$ -Wertes zum $a^*$ -Wert feststellen. Für höhere Konzentrationen kann ein deutliches Greening abgelesen werden. . . . .	114
6.34	Normierte Emission unterschiedlicher Aufhellerkonzentrationen des Aufhellers Tetra-Typ bei monochromatischer Anregung (Papier: EFI 9120XF; Anregungswellenlänge: 360 nm) . . . . .	115
6.35	Einfluss auf die Remission des Papiers Biotop durch unterschiedliche Aufhellerkonzentrationen. Gezeigt ist neben der aufhellerkonzentrationsabhängigen Zunahme der Remission im sichtbaren Bereich des Spektrums auch die ebenfalls aufhellerkonzentrationsabhängige Abnahme der Remission im UV-Bereich des Spektrums. . . . .	117
6.36	a*b*-Farbkoordinaten für unterschiedliche Aufhellermischungen (ohne PEG) für das Papier Biotop (Messbedingung M1). Ab einer Aufhellerkonzentration von 2,5% lässt sich eine nicht proportionale Zunahme des $b^*$ -Wertes zum $a^*$ -Wert feststellen. Für höhere Konzentrationen kann ein sehr deutliches Greening abgelesen werden. . . . .	118
6.37	Normierte Emission unterschiedlicher Aufhellerkonzentrationen des Tetra-Typs bei monochromatischer Anregung (Papier: Biotop) . . . . .	119
6.38	Einfluss der PEG-Kettlänge auf a*b*-Farbkoordinaten für das Papier Biotop (Messbedingung M1). . . . .	121
6.39	Normierte Emission für unterschiedliche PEG-Kettlängen mit jeweils 5% des Tetra-Typ-Aufhellers bei monochromatischer Anregung (Papier: Biotop). . . . .	122
6.40	Normalisierte Emission für unterschiedliche PEG 2000 Kettenlängen mit jeweils 5% des Tetra-Typ-Aufhellers bei monochromatischer Anregung (Papier: ProNatur) . . . . .	123
6.41	Normierte Emissionen für unterschiedliche PEG-2000-Carrierkonzentrationen mit jeweils 5% des Tetra-Typ-Aufhellers bei monochromatischer Anregung . . . . .	124
6.42	Normalisierte Emission für unterschiedliche PEG-2000-Carrierkonzentrationen mit jeweils 5% des Tetra-Typ-Aufhellers bei monochromatischer Anregung (Papier: EFI 9120XF) . . . . .	125
6.43	Normierte Emissionen für unterschiedliche PEG-2000-Carrierkonzentrationen mit jeweils 20% des Tetra-Typs bei monochromatischer Anregung. . . . .	126
6.44	Einfluss unterschiedlicher Substrate auf die Wirkung einer 5%-igen Tetra-Typ-Tintenmischung (Messbedingung M1). . . . .	127
6.45	Einfluss unterschiedlicher Substrate auf die Wirkung einer 5%-igen Tetra-Typ-Tintenmischung unter Zugabe von 16% PEG 2000 (Messbedingung M1). . . . .	128
6.46	Visualisierung der normierten Emissionen einer 5%-igen Tetra-basierten Aufhellermischung mit und ohne 16% PEG 2000 bezüglich des Substrats Biotop. . . . .	129
6.47	Visualisierung der normierten Emissionen einer 30%-igen Tetra-basierten Aufhellermischung mit 16% PEG 2000 bezüglich vier unterschiedlichen Substraten. . . . .	130
6.48	Visualisierung der normierten Emissionen einer 10%-igen Tetra-basierten Aufhellermischung ohne PEG bezüglich des Papiers GMG Semimatt im Vergleich zur Emission des Tetra-Typs in Wasser. . . . .	131

6.49	Einfluss einer kontinuierlichen UV-Bestrahlung auf die Emission des Tetra-Typs (ohne PEG) für das Substrat Epson SPP 205. . . . .	132
6.50	Einfluss der Tetra-Typ-Konzentration auf resultierende Weißpunkte für die Substrate GMG Semimatt und Epson SPP 205 im Vergleich (Messbedingung M1). . . . .	133
6.51	Einfluss der Tetra-Typ-Konzentration auf die resultierende Emissionscharakteristik für die Substrate GMG Semimatt und Epson SPP 205 im Vergleich. . . . .	134
6.52	Einfluss der Tetra-Typ-Konzentration (mit und ohne 16% PEG 2000) auf die resultierende Emissionscharakteristik für das Substrat GMG Semimatt. . . . .	134
6.53	Einfluss der Tetra-Typ-Konzentration (mit und ohne 16% PEG 2000) auf die resultierende Emissionscharakteristik für das Substrat Epson SPP 205. . . . .	135
6.54	Einfluss von 16% PEG 2000 auf die Weißpunkte einer 5%- und 20%-igen Tetra-Typ-Mischung im Vergleich (Papier: GMG Semimatt). . . . .	136
6.55	Einfluss von 16% PEG 2000 auf die Weißpunkte einer 5%- und 20igen Tetra-Typ-Mischung im Vergleich (Papier: Epson SPP 205). . . . .	136
6.56	Einfluss der Tetra-Typ- und PEG 2000-Konzentration auf erzielbare $\Delta_b^*$ -Werte. . . . .	137
6.57	Einfluss der Tetra-Typ- und PEG 2000-Konzentration auf das Greening $G_F$ . Zusätzlich ist ein praxisrelevanter Greening-Bereich eingezeichnet (Weiß-schraffiert). . . . .	138
6.58	Einfluss der Tetra-Typ- und PEG 2000-Konzentration auf resultierende Viskositäten ( $\eta$ ). Zusätzlich ist der optimale Viskositätsbereich für den verwendeten Druckkopf eingezeichnet (Magenta-schraffiert). . . . .	139
6.59	Überblick über notwendige Prozessschritte zur Simulation beliebig aufgehellter Produktionspapiere durch das Verdrucken von optischen Aufhellern. . . . .	140
6.60	Prozessschritt: Zielemission bestimmen (a). . . . .	141
6.61	Remissionskurven und $L^*a^*b^*$ -Werte des stark aufgehellten Produktionspapiers Heaven42. . . . .	142
6.62	Prozessschritt: Allgemeine Papiertonangleichung (b). . . . .	143
6.63	Prozessschritt: OBA-Messfelder drucken und auswerten (c). . . . .	144
6.64	Remissionskurven des Proofpapiers GMG Semimatt für Aufhellerflächendeckungen von 0% - 100%. . . . .	145
6.65	Prozessschritt: Lookup-Funktion erstellen (d). . . . .	146
6.66	Darstellung des funktionalen Zusammenhangs „OBA-Flächendeckung und Aufhelleremission“. . . . .	146
6.67	Prozessschritt: Simulation (e). . . . .	147
6.68	Ermittlung der benötigten Aufhellerflächendeckung zur Simulation des Produktionspapiers Heaven42. . . . .	148
6.69	Remissionskurven des Produktionspapiers Heaven42 und der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern (Messbedingung M1). . . . .	148
7.1	Einfluss des Aufhellungsgrades von drei unterschiedlich stark aufgehellten Proofpapieren und der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern auf resultierende $\Delta E_{00}^*$ -Werte bezüglich des Produktionspapiers Heaven42 und vier UV-Anteilen ( $D50_{0\%}^{UV}$ , $D50_{53\%}^{UV}$ , $D50_{100\%}^{UV}$ und $D50_{148\%}^{UV}$ ). . . . .	149

7.2	Einfluss des Aufhellungsgrades von drei unterschiedlich stark aufgehellten Proofpapieren und der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern auf resultierende $\Delta E_{00^*}$ -Werte bezüglich des Produktionspapiers Circle Matt und vier UV-Anteilen ( $D50_{0\%}^{UV}$ , $D50_{53\%}^{UV}$ , $D50_{100\%}^{UV}$ und $D50_{148\%}^{UV}$ ). . . . .	150
7.3	Resultierende $\Delta b_{00}^*$ -Werte für 40 Produktionspapiere auf Basis der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern ( $D50_{148\%}^{UV}$ ). . . . .	151
7.4	Resultierende $\Delta b_{00}^*$ -Werte für 40 Produktionspapiere auf Basis der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern und unter Verwendung eines mäßig aufgehellten Proofpapiers ( $D50_{148\%}^{UV}$ ). . . . .	152
7.5	Resultierende $\Delta b_{00}^*$ -Werte für 40 Produktionspapiere auf Basis der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern und unter Verwendung eines stark und eines mäßig aufgehellten Proofpapiers ( $D50_{148\%}^{UV}$ ). . . . .	153
7.6	Resultierende $\Delta b_{00}^*$ -Werte für 40 Produktionspapiere auf Basis der OBA-Simulation für die Fälle $D50_{53\%}^{UV}$ , $D50_{100\%}^{UV}$ und $D50_{148\%}^{UV}$ . . . . .	154
9.1	Gegenüberstellung von Remissionswerten gelber und schwarzer Volltöne auf Papier mit bzw. ohne optischem Aufheller mit Markierung im relevanten Wellenlängenbereich. oA steht für optische Aufheller <sup>[30]</sup> . . . . .	159
9.2	Einfluss von optischen Aufhellern im Papier. . . . .	160
A.1	Bogen 1: Visualisierung der Substrat- bzw. Aufhellerdruck-Inhomogenität im Falle des Papiers GMG-Semimatt als Heatmap. (a) zeigt das unbedruckte Substrat. (b) zeigt das selbe Papier, jedoch vollflächig mit OBAs bedruckt. . . . .	165
A.2	Bogen 2: Visualisierung der Substrat- bzw. Aufhellerdruck-Inhomogenität im Falle des Papiers GMG-Semimatt als Heatmap. (a) zeigt das unbedruckte Substrat. (b) zeigt das selbe Papier, jedoch vollflächig mit OBAs bedruckt. . . . .	166
A.3	Bogen 3: Visualisierung der Substrat- bzw. Aufhellerdruck-Inhomogenität im Falle des Papiers GMG-Semimatt als Heatmap. (a) zeigt das unbedruckte Substrat. (b) zeigt das selbe Papier, jedoch vollflächig mit OBAs bedruckt. . . . .	166
C.1	Normierte Emission für unterschiedliche PEG-Kettenlängen mit jeweils 5% des Tetra-Typ-Aufhellers bei monochromatischer Anregung (Papier: GMG Semimatte). . . .	171
C.2	Normierte Emission für unterschiedliche PEG-Kettenlängen mit jeweils 5% des Tetra-Typ-Aufhellers bei monochromatischer Anregung (Papier: EFI 9120XF). . . . .	172
C.3	Normierte Emission für unterschiedliche PEG-Kettenlängen mit jeweils 5% des Tetra-Typ-Aufhellers bei monochromatischer Anregung (Papier: EPSON SPP205). . . .	172
C.4	Resultierende $\Delta b_{00}^*$ -Werte für 40 Produktionspapiere auf Basis der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern und unter Verwendung eines mäßig aufgehellten Proofpapiers ( $D50_{100\%}^{UV}$ ). . . . .	177
C.5	Resultierende $\Delta b_{00}^*$ -Werte für 40 Produktionspapiere auf Basis der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern und unter Verwendung eines stark aufgehellten Proofpapiers ( $D50_{100\%}^{UV}$ ). . . . .	178

C.6	Resultierende $\Delta b_{00}^*$ -Werte für 40 Produktionspapiere auf Basis der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern und unter Verwendung eines stark aufgehellten Proofpapiers ( $D50_{53\%}^{UV}$ ). . . . .	178
C.7	Resultierende $\Delta b_{00}^*$ -Werte für 40 Produktionspapiere auf Basis der Simulation durch das Verdrucken von optischen Aufhellern und unter Verwendung eines mäßig aufgehellten Proofpapiers ( $D50_{53\%}^{UV}$ ). . . . .	179

# Tabellenverzeichnis

1.1	Verwendete Notationen nach Auftreten. . . . .	2
3.1	Übersicht über in ISO 3664:2009 definierte Mess- und Abmusterungsbeleuchtungsmodi. . . . .	9
3.2	Wahrnehmungsschwellen im CIE- $L^*a^*b^*$ -Farbraum <sup>[121]</sup> . . . . .	13
3.3	Überblick über typische Inhaltsstoffe von Inkjet-Tinten (in Anlehnung an <i>Magdassi</i> <sup>[78]</sup> ). . . . .	19
3.4	Quantenzahlen in der Übersicht <sup>[6]</sup> . . . . .	24
4.1	Aufhellerkategorien nach ISO 12647-7:2016 <sup>[66]</sup> . . . . .	58
5.1	Eigenschaften verwendeter Fluorophore . . . . .	61
5.2	Übersicht über verwendete (Poly-)Ethylenglycole und relevante Eigenschaften . . . . .	64
5.3	Übersicht über Papiere, die für das Bedrucken mit OBAs gewählt wurden. . . . .	65
6.1	Ermittelte $\Delta E_{00}^*$ -Werte für unterschiedliche Beleuchtungssituationen auf Basis von ISO 12647. Grüne Markierungen zeigen an, dass die Toleranzen der ISO 12647 eingehalten werden, Rote Markierungen, dass die Toleranzen nicht eingehalten werden. . . . .	79
6.2	Fluoreszenzquantenausbeuten verwendeter optischer Aufheller und des Fluoreszenzstandards Anthracen. . . . .	87
6.3	Übersicht über hergestellte Lösungsmittelgemische mit jeweils ermittelten Eigenschaften. . . . .	89
6.4	Eigenschaften von Laborpapieren. . . . .	99
6.5	$L^*a^*b^*$ -Werte für sechs Laborpapiere . . . . .	101
6.6	$L^*a^*b^*$ - und $G_F$ -Werte für sechs Laborpapiere. . . . .	104
6.7	Verwendete Aufhellermischungen ohne Zugabe von (Poly)-Ethylenglycol. . . . .	104
6.8	Ermittelte $L^*a^*b^*$ -, $\Delta a^*$ -, $\Delta b^*$ - und $G_F$ -Werte für verschiedene Aufhellerkonzentrationen bezogen auf das Proofpapier GMG Semimatt. . . . .	109
6.9	Ermittelte $L^*a^*b^*$ -, $\Delta a^*$ -, $\Delta b^*$ - und $G_F$ -Werte für verschiedene Aufhellerkonzentrationen bezogen auf das Proofpapier Epson SPP 205. . . . .	112
6.10	Ermittelte $L^*a^*b^*$ -, $\Delta a^*$ -, $\Delta b^*$ - und $G_F$ -Werte für verschiedene Aufhellerkonzentrationen bezogen auf das Proofpapier EFI 9120XF . . . . .	116
6.11	Ermittelte $L^*a^*b^*$ -, $\Delta a^*$ -, $\Delta b^*$ - und $G_F$ -Werte für verschiedene Aufhellerkonzentrationen bezogen auf das Papier Biotop. . . . .	120
6.12	Aufhellermischungen mit (Poly)-Ethylenglycol . . . . .	121
7.1	Ermittelte $\Delta b_{00}^*$ -Werte für unterschiedliche Beleuchtungssituationen auf Basis des Verdrucksens von optischen Aufhellern und nach ISO 12647. . . . .	155

7.2	Ermittelte $\Delta E_{00}^*$ -Werte für unterschiedliche Beleuchtungssituationen auf Basis des Verdrückens von optischen Aufhellern und nach ISO 12647. Rote Werte bedeuten, dass die zulässige Toleranz von ISO 12647 ( $2,5 \Delta E_{00}^*$ ) überschritten wurde. Grüne Werte bedeuten, dass die Norm eingehalten wurde. . . . .	156
A.1	Relative und absolute Fehler von untersuchten PEG-Wasser-Mischungen. . . . .	164
A.2	Ermittelte Fehler beim Verdrücken von optischen Aufhellern. . . . .	167
B.1	Geräteigenschaften des Absorptionssystem "Cary 50" [3] . . . . .	168
B.2	Gewählte Messparameter für des Absorptionssystem "Cary 50" . . . . .	168
B.3	Geräteigenschaften des Fluoreszenzspektrometers "Cary Eclipse" [4] . . . . .	168
B.4	Gewählte Messparameter für das Fluoreszenzspektrometer "Cary Eclipse" . . . . .	169
B.5	Eigenschaften des eingesetzten Monochromators in Kombination mit UV-Vis (TEC5) . . . . .	169
B.6	Eigenschaften des Rheometers "Physica MCR 101" . . . . .	169
B.7	Gewählte Parameter für das Rheometer "Physica MCR 101" . . . . .	170
B.8	Eigenschaften des Blasentensimeters "Sita pro line t15" . . . . .	170
B.9	Eigenschaften des UV-Vis-Laborspektralphotometers MultiSpecPro . . . . .	170
B.10	Eigenschaften des Einzugspektralphotometer "Konica Minolta FD-9" . . . . .	170
C.1	$L^*a^*b^*$ -, $\Delta b^*$ und $\Delta a^*$ -Werte, sowie das Greening $G_F$ verschiedener Tintenmischungen bezüglich dem Substrat GMG Semimatt (Basis: 5% Tetra-Typ). . . . .	173
C.2	$L^*a^*b^*$ -, $\Delta b^*$ und $\Delta a^*$ -Werte, sowie das Greening $G_F$ verschiedener Tintenmischungen bezüglich dem Substrat Epson SPP 205 (Basis: 5% Tetra-Typ). . . . .	173
C.3	$L^*a^*b^*$ -, $\Delta b^*$ und $\Delta a^*$ -Werte, sowie das Greening $G_F$ verschiedener Tintenmischungen bezüglich dem Substrat EFI 9120XF (Basis: 5% Tetra-Typ). . . . .	173
C.4	$L^*a^*b^*$ -, $\Delta b^*$ und $\Delta a^*$ -Werte, sowie das Greening $G_F$ verschiedener Tintenmischungen bezüglich dem Substrat Biotop (Basis: 5% Tetra-Typ). . . . .	174
C.5	$L^*a^*b^*$ -, $\Delta b^*$ und $\Delta a^*$ -Werte, sowie das Greening $G_F$ verschiedener Tintenmischungen bezüglich dem Substrat GMG Semimatt (Basis: 20% Tetra-Typ). . . . .	174
C.6	$L^*a^*b^*$ -, $\Delta b^*$ und $\Delta a^*$ -Werte, sowie das Greening $G_F$ verschiedener Tintenmischungen bezüglich dem Substrat Epson SPP 205 (Basis: 20% Tetra-Typ). . . . .	174
C.7	$L^*a^*b^*$ -, $\Delta b^*$ und $\Delta a^*$ -Werte, sowie das Greening $G_F$ verschiedener Tintenmischungen bezüglich dem Substrat EFI 9120XF (Basis: 20% Tetra-Typ). . . . .	175
C.8	$L^*a^*b^*$ -, $\Delta b^*$ und $\Delta a^*$ -Werte, sowie das Greening $G_F$ verschiedener Tintenmischungen bezüglich dem Substrat Biotop (Basis: 20% Tetra-Typ). . . . .	175
C.9	Übersicht über hergestellte Lösungsmittelgemische mit diesbezüglich ermittelten Eigenschaften . . . . .	176

# Literaturverzeichnis

- [1] *Scheufelen mit Papier-Neuheit: heaven 42 in der softgloss-Version.* [http://www.scheufelen.com/fileadmin/content/Download-PDFs/News\\_Deutsch/090604\\_Scheufelen\\_Papierneuheit\\_heaven\\_42\\_softgloss.pdf](http://www.scheufelen.com/fileadmin/content/Download-PDFs/News_Deutsch/090604_Scheufelen_Papierneuheit_heaven_42_softgloss.pdf). Version: 04. Juni 2009
- [2] ABRASH, S. ; REPINEC, S. ; HOCHSTRASSER, R. M.: The viscosity dependence and reaction coordinate for isomerization of cis-stilbene. In: *The Journal of Chemical Physics* 93 (1990), Nr. 2, S. 1041–1053. <http://dx.doi.org/10.1063/1.459168>. – DOI 10.1063/1.459168. – ISSN 00219606
- [3] AGILENT TECHNOLOGIES: *Cary 50 UV-Vis.* <https://www.agilent.com/cs/library/brochures/Cary%2050%20UV-Vis-brochure.pdf>. Version: 2018
- [4] AGILENT TECHNOLOGIES: *Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer.* <https://www.agilent.com/en/products/fluorescence/fluorescence-systems/cary-eclipse-fluorescence-spectrophotometer>. Version: 2018
- [5] ARAI, Tatsuo. ; TOKUMARU, Katsumi.: Photochemical one-way adiabatic isomerization of aromatic olefins. In: *Chemical Reviews* 93 (1993), Nr. 1, S. 23–39. <http://dx.doi.org/10.1021/cr00017a002>. – DOI 10.1021/cr00017a002. – ISSN 0009–2665
- [6] ATKINS, Peter W. ; PAULA, Julio de ; BÄR, Michael: *Physikalische Chemie.* 5. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH Verl., 2013 (Wiley VCH Lehrbuchkollektion 1). <http://textbooks.wiley-vch.de/book/atkins2472/>. – ISBN 9783527332472
- [7] BEALE, R. N. ; ROE, E. M. F.: Ultra-violet absorption spectra of trans- and cis-stilbenes and their derivatives. Part I. trans- and cis-Stilbenes. In: *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1953), S. 2755. <http://dx.doi.org/10.1039/jr9530002755>. – DOI 10.1039/jr9530002755. – ISSN 0368–1769
- [8] BERNSTEIN, J.: In: *Spectrochim* (1973), Nr. Acta 29A, 147 S.
- [9] BEVERIDGE, David L. ; JAFFÉ, H. H.: The Electronic Structure and Spectra of cis- and trans-Stilbene 1. In: *Journal of the American Chemical Society* 87 (1965), Nr. 23, S. 5340–5346. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00951a014>. – DOI 10.1021/ja00951a014. – ISSN 0002–7863
- [10] BLACHNIK, N.: *Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie.* [http://www.physikalische-chemie.uni-mainz.de/Dateien/Absorptions-\\_und\\_Fluoreszenzspektroskopie.pdf](http://www.physikalische-chemie.uni-mainz.de/Dateien/Absorptions-_und_Fluoreszenzspektroskopie.pdf). Version: 2015
- [11] BLECHSCHMIDT, Jürgen (Hrsg.): *Taschenbuch der Papiertechnik: Mit 94 Tabellen.* 2., aktualisierte Aufl. München : Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl., 2013. – ISBN 3446437010
- [12] BLUM, Thierry ; LINHART, Friedrich ; FRENZEL, Stephan: *Verfahren zur Herstellung von beschichtetem Papier mit hoher Weiße.* 07.08.2002

- [13] BLUM, Thierry ; LINHART, Friedrich ; KAUB, Hans-Peter: *Verfahren zur Erhöhung der Weiße von Papieren mit kationischen Polyelektrolyten*. 27.08.2002
- [14] BOHN, Daniel: *Der Einfluss von optischen Aufhellern in Auflagenpapieren auf den Proof-Prozess: Ein Überblick über aktuelle Herausforderungen und bestehende Lösungsansätze*. <http://www.fdi-ev.de/wuppertal-bergisches-land/veranstaltung/937>. Version: 02.09.2014 (FDI-Fachvortrag)
- [15] BOHN, Daniel: *Fluoreszenzinduzierte Weisspunktverschiebungen in Proof-Prozessen: Ergebnisse auf dem Weg zu einem lichtartunabhängigen Proof-Prozess*. <https://www.wk.uni-wuppertal.de/>. Version: 26.01.2017 (Wissenschaftliches Kolloquium)
- [16] BOHN, Daniel ; DATTNER, Michael ; BÖHME, Friedrich: A comparison of current approaches to predict the influence of fluorescent brightening agents. In: ENLUND, Nils (Hrsg.) ; LOVREČEK, Mladen (Hrsg.): *Advances in Printing and Media Technology* Bd. XL. Darmstadt, 2013, 255–264
- [17] BOHN, Daniel ; URBAN, Peter ; DATTNER, Michael ; FEHMER, Stefan: A method to compensate fluorescence induced white point differences in proof-processes by printing liquid fluorescent brightening agents using inkjet. In: ENLUND, Nils (Hrsg.) ; LOVREČEK, Mladen (Hrsg.): *Journal of Print and Media Technology Research*. Darmstadt, 2016
- [18] BOHN, Daniel ; WEBER, Stefan ; DATTNER, Michael ; FEHMER, Stefan ; URBAN, Peter: UV-VIS spectral analysis of fluorescent brightening agents in combination with carrier substances for inkjet based substrate whitepoint simulations. In: *The International Circle of Educational Institutes for Graphic Arts: Technology and Management* (2018), Nr. 10 2018, 34–48. [https://www.internationalcircle.net/international\\_circle/circular/issues/18\\_01/ICJ\\_10\\_2018\\_05](https://www.internationalcircle.net/international_circle/circular/issues/18_01/ICJ_10_2018_05)
- [19] BOHR, N.: I. On the constitution of atoms and molecules. In: *Philosophical Magazine Series 6* 26 (1913), Nr. 151, S. 1–25. <http://dx.doi.org/10.1080/14786441308634955>. – DOI 10.1080/14786441308634955. – ISSN 1941–5982
- [20] BORN, M. ; OPPENHEIMER, R.: Zur Quantentheorie der Molekeln. In: *Annalen der Physik* 389 (1927), Nr. 20, S. 457–484. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>. – DOI 10.1002/andp.19273892002. – ISSN 00033804
- [21] BRANDT, Nicole ; PAPIERTECHNISCHE STIFTUNG PTS (Hrsg.): *PTS-Scientific report: UV-Stabilität optisch aufgehellter Offsetdruckpapiere* (PTS-Forschungsbericht)
- [22] BROMBERG, A. ; MUSZKAT, A. K.: *The geometry of hindered stilbenes in their ground and excited states*. t, Israel, 1971
- [23] CANON: *Canon PIXMA iX6850 - Tintenstrahl-Fotodrucker*. [https://www.canon.de/printers/inkjet/pixma/pixma\\_ix6850/#features](https://www.canon.de/printers/inkjet/pixma/pixma_ix6850/#features)
- [24] CHAIKOVSKY, Sandra ; GARRISON, Jaimie: *Effects of Optical Brightening Agents on Color Reproduction in Digital Printing*. San Luis Obispo, California Polytechnic State University, Senior Project, Juni 2012. <http://digitalcommons.calpoly.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1076&context=grcsp>



- [25] CHAUDHURI, Rajat K. ; FREED, Karl F. ; CHATTOPADHYAY, Sudip ; MAHAPATRA, Uttam S.: Theoretical studies of the ground and excited state structures of stilbene. In: *The journal of physical chemistry. A* 117 (2013), Nr. 39, S. 9424–9434. <http://dx.doi.org/10.1021/jp311493w>. – DOI 10.1021/jp311493w. – ISSN 1520–5215
- [26] CIE - COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ÉCLAIRAGE: *Publication CIE : Technical report*. Bd. 15: *CIE 15:2004: Farbmessung*. 3. ed. Vienna, 2004. – ISBN 3–901–906–33–9
- [27] CIE COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE: *Colorimetry - Part 6: CIEDE2000 Colour-difference formula*. 01.02.2014
- [28] CONDON, Edward U. ; FRANCK, James: *The theory of atomic spectra*. Camebridge, Univ. Press, 1953
- [29] CZESLIK, Claus ; SEEMANN, Heiko ; WINTER, Roland: *Basiswissen Physikalische Chemie*. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2010. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-9359-8>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-9359-8>. – ISBN 978–3–8348–0937–7
- [30] DATTNER, Michael: *Spektrales Farbvorhersagemodell: für den Rasterdruck auf Basis der wellenlängenabhängigen Flächendeckung*. Wuppertal, Bergische Universität Wuppertal, PhD. Thesis, 15.09.2010. <http://elpub.bib.uni-wuppertal.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-2184/de1001.pdf>
- [31] DATTNER, Michael ; BOHN, Daniel: Brightened Substrate Correction on a Spectral Scale. In: TAGA (Hrsg.): *Proceedings: TECHNICAL ASSOCIATION OF THE GRAPHIC ARTS 2012*. Jacksonville, Florida, U.S.A. : TAGA, 2012, 67–82
- [32] DATTNER, Michael ; BOHN, Daniel ; URBAN, Peter: The impact of optical brightener on the color perception of halftones. In: ENLUND, Nils (Hrsg.): *Advances in printing and media technology, Vol. XXXVIII*. Darmstadt : International Association of Research Organizations for the Information Media and Graphic Arts Industries, 2011. – ISBN 9783981270433
- [33] DAWSON, William R. ; WINDSOR, Maurice W.: Fluorescence yields of aromatic compounds. In: *The Journal of Physical Chemistry* 72 (1968), Nr. 9, S. 3251–3260. <http://dx.doi.org/10.1021/j100855a027>. – DOI 10.1021/j100855a027. – ISSN 0022–3654
- [34] DE BROGLIE, Louis-Victor: *Janvier-Février*. Bd. 10: *Recherches sur la théorie des quanta: Dissertation*. Paris : Annales de Physiqu
- [35] DEAN, T. W. R. (Hrsg.): *The essential guide to aqueous coating of paper and board*. Bury : Paper Industry Technical Association, 1997. – ISBN 0953022706
- [36] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik*. Berlin, Januar 1984
- [37] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *Farbmessung – Meßbedingungen für Lichtquellen*. Berlin, April 1982
- [38] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *Farbmessung – Farbmessung: Grundbegriffe der Farbmatrik*. 5033-1:2009-05. Berlin, Oktober 2017

- [39] DIN ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: *Spektrale Messung und farbmétrische Berechnung für graphische Objekte*. Berlin, 02.2000
- [40] EICHLER, Hans-Joachim: *Optik*. 9. Aufl. 1993. – ISBN 3–11–012973–6
- [41] FINDER, C. J. ; NEWTON, M. G. ; ALLINGER, N. L.: An improved structure of trans - stilbene. In: *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 30 (1974), Nr. 2, S. 411–415. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740874002913>. – DOI 10.1107/S0567740874002913. – ISSN 0567–7408
- [42] FÖRSTER, Th. ; HOFFMANN, G.: Die Viskositätsabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeuten einiger Farbstoffsysteme. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 75 (1971), Nr. 1\_2, S. 63–76. <http://dx.doi.org/10.1524/zpch.1971.75.1{ }2.063>. – DOI 10.1524/zpch.1971.75.1\_2.063. – ISSN 0942–9352
- [43] GEGIOU, Dina. ; MUSZKAT, K. A. ; FISCHER, Ernst.: Temperature dependence of photoisomerization. VI. Viscosity effect. In: *Journal of the American Chemical Society* 90 (1968), Nr. 1, S. 12–18. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01003a003>. – DOI 10.1021/ja01003a003. – ISSN 0002–7863
- [44] GRABOLLE, Markus ; SPIELES, Monika ; LESNYAK, Vladimir ; GAPONIK, Nikolai ; EYCHMÜLLER, Alexander ; RESCH-GENGER, Ute: Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Quantum Dots: Suitable Procedures and Achievable Uncertainties. In: *Analytical Chemistry* 81 (2009), Nr. 15, S. 6285–6294. <http://dx.doi.org/10.1021/ac900308v>. – DOI 10.1021/ac900308v. – ISSN 0003–2700
- [45] GREENE, B. I. ; HOCHSTRASSER, R. M. ; WEISMAN, R. B.: Picosecond dynamics of the photoisomerization of trans -stilbene under collision-free conditions. In: *The Journal of chemical physics* 71 (1979), Nr. 1, S. 544–545. <http://dx.doi.org/10.1063/1.438131>. – DOI 10.1063/1.438131. – ISSN 1089–7690
- [46] GRNER, Helmut ; KUHN, Hans J.: Cis-Trans Photoisomerization of Stilbenes and Stilbene-Like Molecules. Version: 1995. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470133507.ch1>. In: NECKERS, Douglas C. (Hrsg.) ; VOLMAN, David H. (Hrsg.) ; BÜNAU, Günther von (Hrsg.): *Advances in photochemistry*. New York : Wiley-Interscience, 1995 (Advances in Photochemistry). – DOI 10.1002/9780470133507.ch1. – ISBN 9780470133507, S. 1–117
- [47] GRUBER, E. ; DUALE HOCHSCHULE KARLSRUHE (Hrsg.): *Papier- und Polymerchemie: 18: Farbstoffe und optische Aufheller*. [http://www.gruberscript.net/18Farbstoffe\\_Aufheller.pdf](http://www.gruberscript.net/18Farbstoffe_Aufheller.pdf). Version: 2011
- [48] HAAS, Howard C. ; HUSEK, Helen ; TAYLOR, Lloyd D.: On the ultraviolet absorption spectrum of polyvinyl alcohol. In: *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* 1 (1963), Nr. 4, S. 1215–1226. <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1963.100010412>. – DOI 10.1002/pol.1963.100010412. – ISSN 04492951
- [49] HABEKOST, Martin: Which Color Differencing Equation Should Be Used? Version: 2008. [http://www.hdm-stuttgart.de/international\\_circle/circular/issues/13\\_01/ICJ\\_](http://www.hdm-stuttgart.de/international_circle/circular/issues/13_01/ICJ_)

- 06\_2013\_02\_069.pdf. In: ACADEMY OF THE PRINT MEDIA INDUSTRIES (Hrsg.): *International circular of graphic education and research* Bd. 6. Moskau, 2008. – ISBN 1868–0879, 20–33
- [50] HEISENBERG, Werner: Mehrkörperprobleme und Resonanz in der Quantenmechanik. II. In: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei* 41 (1927), Nr. 4-5, S. 239–267. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01391241>. – DOI 10.1007/BF01391241. – ISSN 0939–7922
- [51] HOATH, Stephen D. (Hrsg.): *Fundamentals of inkjet printing: The science of inkjet and droplets*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. – ISBN 9783527684724
- [52] HOCHSTRASSER, R. M.: Picosecond processes in the isomerism of stilbenes. In: *Pure and Applied Chemistry* 52 (1980), Nr. 12. <http://dx.doi.org/10.1351/pac198052122683>. – DOI 10.1351/pac198052122683. – ISSN 1365–3075
- [53] HOHLNEICHER, Georg ; DICK, Bernhard: Experimental determination of the low-lying excited a states of trans-stilbene. In: *Journal of Photochemistry* 27 (1984), Nr. 2, S. 215–231. [http://dx.doi.org/10.1016/0047-2670\(84\)85039-X](http://dx.doi.org/10.1016/0047-2670(84)85039-X). – DOI 10.1016/0047-2670(84)85039-X. – ISSN 00472670
- [54] HOHLNEICHER, Georg. ; MUELLER, Martin. ; DEMMER, Monika. ; LEX, Johann. ; PENN, John H. ; GAN, Li X. ; LOESEL, Paul D.: 1,2-Diphenylcycloalkenes: Electronic and geometric structures in the gas phase, solution, and solid state. In: *Journal of the American Chemical Society* 110 (1988), Nr. 14, S. 4483–4494. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00222a001>. – DOI 10.1021/ja00222a001. – ISSN 0002–7863
- [55] HORIBA UK LIMITED ; HORIBA UK LIMITED (Hrsg.): *A Guide to Recording Fluorescence Quantum Yields*. <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Fluorescence/quantumyieldstrad.pdf>. Version: 2018
- [56] HORST, Frank: *Electromagnetic Wave Spectrum: Colorimetrically more correct version of Image:Electromagnetic spectrum.svg, based on Image:Spectrum-sRGB-low.svg*. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3726606>. Version: 17.03.2008
- [57] HUND, Friedrich H.: Deutung der Molekelspektren, I und II. In: *Zeitschrift für Physik* (1927), Nr. 40, S. 742–764
- [58] IMPROTA, R. ; SANTORO, F.: Excited-state behavior of trans and cis isomers of stilbene and stiff stilbene: A TD-DFT study. In: *The journal of physical chemistry. A* 109 (2005), Nr. 44, S. 10058–10067. <http://dx.doi.org/10.1021/jp054250j>. – DOI 10.1021/jp054250j. – ISSN 1520–5215
- [59] INOUE, Hisaaki ; ASAUMI, Eiji ; HINOHARA, Tadao ; SEKIGUCHI, Shizen ; MATSUI, Kohji: Fluorescence of Aminostilbene. In: *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan* 73 (1970), Nr. 1, S. 187–194. <http://dx.doi.org/10.1246/nikkashi1898.73.187>. – DOI 10.1246/nikkashi1898.73.187. – ISSN 0023–2734
- [60] INTERNATIONAL COMMISSION ON ILLUMINATION ; BUREAU CENTRAL DE LA CIE (Hrsg.): *Colorimetry: Official recommendations of the International Commission on Illumination: Experten-Ausschuß E-1.3.1*. Paris,

- [61] ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: *3664:2000: Viewing conditions - Graphic technology and photography*. 2000
- [62] ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: *3664:2009: Graphic technology and photography - Viewing conditions*. 3. 2009
- [63] ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: *ISO 13655:2009*. [http://www.iso.org/iso/catalogue\\_detail?csnumber=39877](http://www.iso.org/iso/catalogue_detail?csnumber=39877). Version: 2009-12-15
- [64] ISO 12647-1: 2013: *Graphic technology - Process control for the production of half-tone colour separations, proof and production prints - Part 1: Parameters and measurement methods*. 01.12.2013
- [65] ISO 12647-2: 2013: *Graphic technology - Process control for the production of half-tone colour separations, proof and production prints - Part 2: Offset lithographic processes*. 01.12.2013
- [66] ISO 12647-7: 2013: *Graphic technology - Process control for the production of half-tone colour separations, proof and production prints - Part 7: Proofing processes working directly from digital data*. 01.12.2013
- [67] JABŁOŃSKI, A.: Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes. In: *NATURE* 131 (1933), Nr. 3319, S. 839–840. <http://dx.doi.org/10.1038/131839b0>. – DOI 10.1038/131839b0. – ISSN 0028–0836
- [68] JAVADINEJAD, Kurosch: *Entwicklung und Konstruktion eines Monochromators auf Czerny-Turner Basis*. Wuppertal, Bergische Universität Wuppertal, Projektarbeit, 06.06.2016
- [69] KASCHIG, Jürgen: The photochemistry of fluorescent whitening agents: impact on light fastness. In: CAHN, Arno (Hrsg.): *Proceedings of the 4th World Conference on Detergents*. Champaign, Ill. : AOCs Press, 1999. – ISBN 9781893997011, S. 323–325
- [70] KASHA, Michael: Characterization of electronic transitions in complex molecules. In: *Discuss. Faraday Soc.* 9 (1950), Nr. 0, 14–19. <http://dx.doi.org/10.1039/DF9500900014>. – DOI 10.1039/DF9500900014
- [71] KÖTH, Melanie: *Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen verschiedenen für die Papierherstellung eingesetzten Polymeren in wässrigen Lösungen*, Darmstadt, Dissertation, 23.08.2001
- [72] KRAUSHAAR, A. ; BERTHOLDT, U. ; REMLER, A. ; POLLEX, I. ; KOCH, T. ; KÜHNÖL, K. ; FOGRA FORSCHUNGSGESELLSCHAFT DRUCK E.V. (Hrsg.): *Methodenentwicklung zur Überwindung fluoreszenzbedingter Abweichungen zwischen Prüf- und Auflagedrucken*. München,
- [73] LATSCHA, Hans P. ; KLEIN, Helmut A. ; MUTZ, Martin: *Allgemeine Chemie: Chemie-Basiswissen I*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011 (Springer-Lehrbuch). <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-17523-7>. – ISBN 9783642175237
- [74] LEHMANN, T.: *UV/VIS-Spektroskopie*. (2009)
- [75] LICHTENŠTEJN, Gertz: *Stilbenes: Applications in chemistry, life sciences and materials science*. Weinheim : Wiley-VCH Verl., 2010. – ISBN 9783527323883

- [76] LIU, Hongbin ; SHI, He ; WANG, Yating ; WU, Wei ; NI, Yonghao: Interactions of Lignin with Optical Brightening Agents and Their Effect on Paper Optical Properties. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014), Nr. 8, S. 3091–3096. <http://dx.doi.org/10.1021/ie4032082>. – DOI 10.1021/ie4032082. – ISSN 0888–5885
- [77] MACADAM, David L.: Visual Sensitivities to Color Differences in Daylight\*. In: *Journal of the Optical Society of America* 32 (1942), Nr. 5, S. 247. <http://dx.doi.org/10.1364/JOSA.32.000247>. – DOI 10.1364/JOSA.32.000247. – ISSN 0030–3941
- [78] MAGDASSI, Shlomo (Hrsg.): *The chemistry of inkjet inks*. Singapore : World Scientific, 2010. – ISBN 9789812818218
- [79] MAIER, Josef: *Instrumentelle Analytik: Atom- und Molekülspektren*. [http://dodo.fb06.fh-muenchen.de/maier/analytik/Blaetter/N032\\_Wechselwirkung\\_b\\_Baneu.pdf](http://dodo.fb06.fh-muenchen.de/maier/analytik/Blaetter/N032_Wechselwirkung_b_Baneu.pdf). Version: 2012
- [80] MALKIN, Shmuel ; FISCHER, Ernst: Temperature Dependence of Photoisomerization. III. 1 Direct and Sensitized Photoisomerization of Stilbenes. In: *The Journal of Physical Chemistry* 68 (1964), Nr. 5, S. 1153–1163. <http://dx.doi.org/10.1021/j100787a032>. – DOI 10.1021/j100787a032. – ISSN 0022–3654
- [81] MALLORY, Frank B. ; WOOD, Clelia S. ; GORDON, Janice T.: Photochemistry of Stilbenes. III. Some Aspects of the Mechanism of Photocyclization to Phenanthrenes. In: *Journal of the American Chemical Society* 86 (1964), Nr. 15, S. 3094–3102. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01069a025>. – DOI 10.1021/ja01069a025. – ISSN 0002–7863
- [82] MENDE, Oliver: *Automatisierte Ansteuerung eines Monochromators mittels eines Mikrocontrollers zur Identifikation von Aufhellereigenschaften*. Wuppertal, Bergische Universität Wuppertal, Thesis, 28.03.2017
- [83] MILLWARD, Scott: *Color Managing for Papers Containing Optical Brightening Agents*. Rochester, New York, Rochester Institute of Technology, Master Thesis, 12.2014
- [84] MOLINA, Vicent ; MERCHÁN, Manuela ; ROOS, Björn O.: Theoretical Study of the Electronic Spectrum of trans -Stilbene. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 101 (1997), Nr. 19, S. 3478–3487. <http://dx.doi.org/10.1021/jp9624109>. – DOI 10.1021/jp9624109. – ISSN 1089–5639
- [85] NIKOWA, L. ; SCHWARZER, D. ; TROE, J. ; SCHROEDER, J.: Viscosity and solvent dependence of low-barrier processes: Photoisomerization of cis -stilbene in compressed liquid solvents. In: *The Journal of Chemical Physics* 97 (1992), Nr. 7, S. 4827–4835. <http://dx.doi.org/10.1063/1.463837>. – DOI 10.1063/1.463837. – ISSN 00219606
- [86] OHNESORGE, W.: Die Bildung von Tropfen an Düsen und die Auflösung flüssiger Strahlen. In: *Z. angew. Math. Mech.* 1936 (1936), Nr. 16, S. 335–358
- [87] ORLANDI, G. ; SIEBRAND, W.: Model for the direct photo-isomerization of stilbene. In: *Chemical Physics Letters* 30 (1975), Nr. 3, S. 352–354. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(75\)80005-4](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(75)80005-4). – DOI 10.1016/0009-2614(75)80005-4. – ISSN 00092614

- [88] ORTHS, Friederike: *Theoretische und praktische Abschätzung von zu erwartenden Unterschieden beim Messen und Abmustern von aufgehellten Papieren bedingt durch zulässige Toleranzen in ISO 3664:2009*. Wuppertal, Bergische Universität Wuppertal, Bachelor-Thesis, 28.02.2017
- [89] PALTAKARI, Jouni (Hrsg.): *Papermaking science and technology*. Bd. 11: *Pigment coating and surface sizing of paper*. 2. ed. Helsinki : Paperi ja Puu Oy, 2009. – ISBN 978–952–5216–27–1
- [90] PAPPER, Vladislav ; PINES, Dina ; LIKHTENSHTEIN, Gertz ; PINES, Ehud: Photophysical characterization of trans-4,4'-disubstituted stilbenes. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 111 (1997), Nr. 1-3, S. 87–96. [http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00234-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00234-7). – DOI 10.1016/S1010-6030(97)00234-7. – ISSN 10106030
- [91] PAULI, Wolfgang: Quantentheorie. In: VERLAG JULIUS SPRINGER (Hrsg.): *Handbuch der Physik* Bd. 33. Berlin : Verlag Julius Springer, 1925, S. 277
- [92] PERTLER, H. ; BERTHOLDT, U.: *Farbvergleich und Farbmessung an fluoreszierenden Proben der Druckindustrie*
- [93] PETEK, H. ; FUJIWARA, Y. ; KIM, D. ; YOSHIHARA, K.: Observation of a local minimum on the S1 surface of cis-stilbene solvated in inert gas clusters. In: *Journal of the American Chemical Society* 110 (1988), Nr. 18, S. 6269–6270. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00226a065>. – DOI 10.1021/ja00226a065. – ISSN 0002–7863
- [94] FIGORSCH, E. ; FINGER, M.: *Entwicklung eines Raman-Chemical-Imaging-Messverfahrens zur Analyse der Verteilung von Inhaltsstoffen im Papierquerschnitt*. [http://www.ptspaper.com/fileadmin/PTS/PTSPAPER/06\\_Forschung/Dokumente/Forschungsprojekte/IK\\_MF120171.pdf](http://www.ptspaper.com/fileadmin/PTS/PTSPAPER/06_Forschung/Dokumente/Forschungsprojekte/IK_MF120171.pdf)
- [95] PLANCK, Max: Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum. In: *Annalen der Physik* 309 (1900), Nr. 3, S. 553–563. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19013090310>. – DOI 10.1002/andp.19013090310. – ISSN 00033804
- [96] PRAHL, Scott: *Spectra of Acridine yellow*. <http://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/035.html>. Version: 2017
- [97] PUBCHEM: *4,4'-Diaminostilbene-2,2'-disulphonic acid*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6668#section=Top>
- [98] RICHTER, M.: *Einführung in die Farbmatrik*. Berlin : Walter de Gruyter Verlag, 1980
- [99] RIEDEL, Erwin ; JANIÁK, Christoph: *Anorganische Chemie*. 9. Auflage. Berlin and Boston : De Gruyter, 2015 (De Gruyter Studium). – ISBN 3110355264
- [100] ROOS, Lukas: *Farbmetrische Betrachtung von im Inkjetverfahren applizierten optischen Aufhellern Farbmetrische Betrachtung von im Inkjetverfahren applizierten optischen Aufhellern unter Berücksichtigung unterschiedlicher Carrier und Substraten*. Wuppertal, Bergische Universität Wuppertal, Bachelor-Thesis, 22.02.2017
- [101] RÖRING, Norbert ; BOHN, Daniel (Hrsg.): *Wie mit Proofdrucken in der Praxis umgegangen wird*. Telefonat. 06.03.2018

- [102] SALTIEL, J. ; WALLER, A. S. ; SEARS, D. F.: Dynamics of cis-stilbene photoisomerization: The adiabatic pathway to excited trans-stilbene. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 65 (1992), Nr. 1-2, S. 29–40. [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(92\)85029-T](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(92)85029-T). – DOI 10.1016/1010-6030(92)85029-T. – ISSN 10106030
- [103] SALTIEL, Jack.: Perdeuteriostilbene. The Role of Phantom States in the cis-trans Photoisomerization of Stilbenes. In: *Journal of the American Chemical Society* 89 (1967), Nr. 4, S. 1036–1037. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00980a057>. – DOI 10.1021/ja00980a057. – ISSN 0002-7863
- [104] SALTIEL, Jack ; D'AGOSTINO, Joan T.: Separation of viscosity and temperature effects on the singlet pathway to stilbene photoisomerization. In: *Journal of the American Chemical Society* 94 (1972), Nr. 18, S. 6445–6456. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00773a031>. – DOI 10.1021/ja00773a031. – ISSN 0002-7863
- [105] SALTIEL, Jack ; WALLER, Andrew ; SUN, Ya P. ; SEARS, Donald F.: cis-Stilbene fluorescence in solution. Adiabatic  $1c^*.fwdarw.1t^*$  conversion. In: *Journal of the American Chemical Society* 112 (1990), Nr. 11, S. 4580–4581. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00167a086>. – DOI 10.1021/ja00167a086. – ISSN 0002-7863
- [106] SAUER, Markus ; HOFKENS, Johan ; ENDERLEIN, J.: *Handbook of fluorescence spectroscopy and imaging: From single molecules to ensembles*. Weinheim : Wiley-VCH, 2011. – ISBN 3527316698
- [107] SAUERWEIN, Bjoern ; MURPHY, Sean ; SCHUSTER, Gary B.: Dynamics of solute motion: Photoisomerization shows a linear dependence on solvent mass. In: *Journal of the American Chemical Society* 114 (1992), Nr. 20, S. 7920–7922. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00046a053>. – DOI 10.1021/ja00046a053. – ISSN 0002-7863
- [108] SCHACHT, Matthias: *Vergleichende Untersuchungen zur Zellstoffbleiche mit chlorhaltigen und chlorfreien Bleichmitteln*. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 10.07.2000. <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/141/>
- [109] SCHMIDT-WEBER, Philipp: *Functionalisation of Surfaces: Isomerisation and Chirality of Adsorbed Molecules: Berlin, Freie Universität Berlin, Diss., 2008*. Berlin : Freie Universität Berlin, 2008
- [110] SCHRÖDINGER, E.: An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. In: *Physical Review* 28 (1926), Nr. 6, S. 1049–1070. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>. – DOI 10.1103/PhysRev.28.1049. – ISSN 0031-899X
- [111] SHARAFY, S. ; MUSZKAT, K. A.: Viscosity dependence of fluorescence quantum yields. In: *Journal of the American Chemical Society* 93 (1971), Nr. 17, S. 4119–4125. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00746a004>. – DOI 10.1021/ja00746a004. – ISSN 0002-7863
- [112] SHARMA, Abhay: *Understanding color management*. 3. [print.]. Clifton Park NY : Thomson/Delmar Learning, 2004. – ISBN 1-4018-1447-6
- [113] SIEBER, W. ; BRACKES, A. ; HUNKE, B. ; KRÜSEMANN, J. ; LOEWE, D. ; MÜLLER, F. ; MUMMENHOFF, P.: *Blankophor © - Fluorescent Whitening Agents for the Paper Industry*. Leverkusen, 1970

- [114] SMIT, K. J. ; GHIGGINO, K. P.: Influence of solvent on the photochemistry of 4,4'-diaminostilbene. In: *Chemical Physics Letters* 122 (1985), Nr. 4, S. 369–374. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)80239-6](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(85)80239-6). – DOI 10.1016/0009-2614(85)80239-6. – ISSN 00092614
- [115] SPRINGBORG, Michael: *Quantenchemie: Eine Einführung*. 2017 (De Gruyter Studium). <https://doi.org/10.1515/9783110500806>. – ISBN 9783110500806
- [116] STIENE, Tim: *Ermittlung und Interpretation von Emissions- und Absorptionsspektren diverser optischer Aufheller in Kombination mit Carriern und Substraten*. Wuppertal, Bergische Universität Wuppertal, Bachelor-Thesis, 05.09.2016
- [117] STOKES, G.: On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums. In: *Transactions of the Cambridge Philosophical Society* (1851), Nr. Vol. 9, S. 8
- [118] TODD, David C. ; JEAN, John M. ; ROSENTHAL, Sandra J. ; RUGGIERO, Anthony J. ; YANG, Ding ; FLEMING, Graham R.: Fluorescence upconversion study of cis–stilbene isomerization. In: *The Journal of chemical physics* 93 (1990), Nr. 12, S. 8658–8668. <http://dx.doi.org/10.1063/1.459252>. – DOI 10.1063/1.459252. – ISSN 1089-7690
- [119] TOMASELLO, Gaia ; GARAVELLI, Marco ; ORLANDI, Giorgio: Tracking the stilbene photoisomerization in the S(1) state using RASSCF. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 15 (2013), Nr. 45, S. 19763–19773. <http://dx.doi.org/10.1039/c3cp52310a>. – DOI 10.1039/c3cp52310a. – ISSN 1463-9084
- [120] TRAETTEBERG, M. ; FRANTSEN, E. B. ; MIJLHOFF, F. C. ; HOEKSTRA, A.: A gas electron diffraction study of the molecular structure of trans-stilbene. In: *Journal of Molecular Structure* 26 (1975), Nr. 1, S. 57–68. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860\(75\)80066-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860(75)80066-4). – DOI 10.1016/0022-2860(75)80066-4. – ISSN 00222860
- [121] URBAN, Philip: *Metamere und multispektrale Methoden zur Reproduktion farbiger Vorlagen*. Hamburg, Technische Universität Hamburg, Dissertation, 2005
- [122] VALEUR, Bernard: *Molecular Fluorescence*. 1st ed. Weinheim : Wiley-VCH, 2002. <http://dx.doi.org/10.1002/3527600248>. <http://dx.doi.org/10.1002/3527600248>. – ISBN 3527600248
- [123] VÖLKEL, Hans-Georg (Hrsg.): *PTS-Manuskript*. Bd. 2031,2 = 2000,31,2: *Grenzflächenvorgänge beim Einsatz chemischer Hilfsmittel*. München : PTS, 2000. – ISBN 3896710524
- [124] WALDECK, David H.: Photoisomerization dynamics of stilbenes. In: *Chemical Reviews* 91 (1991), Nr. 3, S. 415–436. <http://dx.doi.org/10.1021/cr00003a007>. – DOI 10.1021/cr00003a007. – ISSN 0009-2665
- [125] WARSHEL, A.: Calculation of vibronic structure of the pi pi \* transition of trans- and cis-stilbene. In: *The Journal of Chemical Physics* 62 (1975), Nr. 1, S. 214. <http://dx.doi.org/10.1063/1.430265>. – DOI 10.1063/1.430265. – ISSN 00219606
- [126] WARTER, Larry: What You See Is What You Don't Get! Color Measurement and Viewing In the Age of Brighteners. In: *IPA Bulletin* 2008 (09.2008), 26–30. <http://idealliance.org/files/standards.pdf>



- [127] WEDLER, Gerd ; FREUND, Hans-Joachim: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 6., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2012 (Wiley VCH Lehrbuchkollektion 1). <http://textbooks.wiley-vch.de/book/wedler9090/#index.htm>. – ISBN 9783527329090
- [128] WOLF, Andreas ; SCHMIDTKE, Hans-Herbert ; KNOP, Jan V.: All-electron SCF LCAO MO calculations on various conformations of cis- and trans-stilbene. In: *Theoretica Chimica Acta* 48 (1978), Nr. 1, S. 37–45. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00550239>. – DOI 10.1007/BF00550239. – ISSN 0040–5744
- [129] WÖLPER, Christoph: *Basiswissen Chemie: Skript zum MINTroduce-Vorkurs*. <https://www.uni-due.de/~adb297b/ss2015/.MINT-Skript.pdf>
- [130] YU, Changlong: *The Effect of Optical Brightening Agent (OBA) in Paper and Illumination Intensity on Perceptibility of Printed Colors*. New York, Rochester Institute of Technology, Master Thesis, Dezember 2014. <http://scholarworks.rit.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=9692&context=theses>

# Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.