

## Méthode envisageable de tests – pour le séchage ou la polymérisation des encres UV.

### I. Informations de base sur les encres UV et leur polymérisation

Les encres les plus utilisées en sérigraphie graphique restent encore pour l'instant les encres à solvants à un composant. Ces encres sèchent physiquement par évaporation des solvants.

Les encres UV, d'autre part « sèchent » par une réaction de polymérisation chimique initiée par les radiations UV. Il existe, au départ, deux types de réaction, la radicale et la cationique. En dehors de quelques rares exceptions, la version radicale est la plus utilisée dans les applications de la sérigraphie.

**Composants** des encres UV (avant polymérisation) :

#### **Oligomères**

Liant, composant principal, haute viscosité, contient des éléments actifs pour une polymérisation (en croix en UV).

Monomère

Ils sont utilisé comme substitut d'un « diluant », basse viscosité, ils réagissent avec les oligomères pendant la polymérisation.

#### **Photo-initiateurs**

Composants sensibles aux UV. Leur décomposition en radicaux libres sous l'impact des radiations UV initie la polymérisation.

#### **Pigments**

#### **Additifs**

#### **Réaction de polymérisation par radicaux :**

Sous l'impact des rayonnements UV des radicaux libres se forment par dégradation des photo-initiateurs. Cela engendre la polymérisation entre les doubles liaisons des oligomères et des monomères. Dans cette optique, il est important qu'une somme d'énergie UV suffisante engendre une émission suffisante de radicaux libres des photo-initiateurs. Pour une bonne polymérisation, il faut que la radiation UV pénètre la totalité du film d'encre jusqu'au support.

La réaction de polymérisation est influencée par de nombreux facteurs :

#### 1. Liant de base des encres :

Les oligomères et surtout les monomères ont des réactions très différentes en ce qui concerne la vitesse de polymérisation en croix selon leurs composants de base. Il existe des produits particulièrement réactifs (par exemple pour le papier, les thermoplastiques, les plastiques), bien

qu'il existe aussi des systèmes dont la vitesse de réaction est beaucoup plus lente – par un facteur de 5 à 10 (encres pour les plastiques durs et les métaux couchés).

2. Pigmentation des encres :

Les radiations UV peuvent pénétrer les couches de vernis sans pigments sans pertes majeures. La quasi-totalité des radiations émises est donc utilisable pour la polymérisation.

Les encres pigmentées ont une certaine capacité d'absorption des radiations UV ; elle dépend des pigments du type de pigments et de leur quantité dans la formulation. Les pigments inhibent la réaction jusqu'à un certain point. C'est la raison pour laquelle les encres pigmentées demandent davantage d'énergie UV pour polymériser par rapport à celles sans pigments. Dans les conditions les plus mauvaises, comme un dépôt d'encre très épais, la polymérisation peut être insuffisante.

3. Réacteurs UV

Selon la composition du spectre d'émission des lampes UV, il existe des effets différents sur le processus de polymérisation. Les réacteurs UV « classiques » à haute pression de vapeur de mercure utilisés pour la sérigraphie graphique donnent une distribution de l'énergie plus ou moins erratique sur l'ensemble du spectre UV.

Les lampes flash utilisées pour ce que l'on appelle la « polymérisation flash » donnent, d'autre part plus de radiations UV-A.. Les encres pour ces réacteurs doivent contenir des photo-initiateurs particuliers qui puissent réagir dans cette partie du spectre.

4. Efficacité des réacteurs UV.

Le rendement d'un réacteur UV est traduit en W/cm (par ex. 80 W/cm, 120 W/cm). Ces valeurs font référence à l'efficacité fournie et servent à indiquer l'efficacité d'un réacteur UV. Ces valeurs ne font toutefois pas référence à l'énergie réellement émise en direction du support ou du film d'encre.

La puissance d'émission des lampes UV décroît au fur et à mesure de leur temps de vie. Un mauvais contrôle des méthodes de travail engendrera des problèmes d'adhésion à plus ou moins long terme.

5. Forme du réflecteur de la lampe :

La lampe est surmontée par un réflecteur destiné à optimiser l'émission de radiations UV et à la réfléchir au niveau de l'imprimé. Le genre du réflecteur (aluminium surfacé miroir, chromé, poli ou mat) et le type de construction : lumière focalisée, semi-focalisée, dé-focalisée, ont une influence déterminante sur la qualité de la polymérisation.

Pour des raisons liées à l'émission de chaleur, les réacteurs à réflecteurs semi- ou dé-focalisé sont souvent destinés aux supports thermo-sensibles. Les encres très pigmentées (couleurs sombres), surtout celles offrant une faible réactivité, peuvent ne pas être suffisamment polymérisées. Dans ce cas, les réflecteurs à focalisation totale sont demandés.

6. Couleur du support :  
Les supports blancs réfléchissent une bonne partie des radiations UV émises qui ont traversé le film d'encre. L'encre réagit et polymérise plus vite.

Les supports foncés ont des propriétés similaires.

## I. **Evaluation de la polymérisation de l'encre et indicateurs de polymérisation insuffisante.**

Le séchage des encres à solvants est habituellement évalué de la manière suivante :

1. Résistance à l'empilage : Les feuilles imprimées ne se collent pas entre elles, même sous un poids important
2. Test du grattage à l'ongle : L'encre ne peut quitter le support par grattage (avec la condition préalable que l'encre soit adaptée au support).
3. Test en croix : (sous réserve que l'encre soit adaptée au support)

Les restes de solvants contenus dans les encres ne peuvent pas être décelés par les méthodes ci-dessus. Il faut les trouver par des méthodes analytiques. La méthode la plus simple est celle de la pesée du support imprimé et séché au four.

Par principe, la polymérisation des encres UV peut être testée par les mêmes méthodes. Il faut malgré tout tenir compte de ce qui suit :

1. Résistance à l'empilage :  
Les feuilles imprimées ne se collent pas entre elles, même sous un poids important. Au lieu de raisons liées à une polymérisation insuffisante, le collage des feuilles imprimées en UV peut être lié à des problèmes d'effet thermoplastique. L'encre est suffisamment polymérisée mais, lors de l'empilage, elle s'avère trop « molle » à cause d'une forte absorption de chaleur, donc elle colle. Cela arrive souvent avec des encres très élastiques, surtout s'il n'y a pas de temps de refroidissement (beaucoup de réacteurs UV ont un refroidissement peu efficace l'unité de polymérisation UV étant installée à la fin d'un séchoir classique).

« Le test du pouce » :

C'est une méthode de test rapide. L'encre imprimée et polymérisée est fortement pressée avec le pouce. Toujours avec une forte pression, on fait pivoter le pouce plusieurs fois (environ 90 – 120°) sur le point choisi.

2. Test du grattage à l'ongle :  
(sous les conditions que l'encre soit compatible avec le support).

La polymérisation du film d'encre progresse de sa surface (la plus près de la lampe) vers le dessous. Les encres UV insuffisamment polymérisées ont une surface dure mais restent toujours molles à l'intérieur.

Il en résultera un « beurrage » de l'ongle dans la sous-couche, après qu'il ait pénétré dans le film.

- se Si, malgré tout, le test de grattage donne sous l'ongle une pellicule d'encre dure

détachant du support, il y a sûrement un problème d'adhésion et plus rarement un problème de sur-polymérisation. Un écaillage causé par la sur-polymérisation peut être exclu en ce qui concerne les thermoplastiques fins dans la mesure où ils se déformeraient sous l'influence de la chaleur avant une réaction de sur-polymérisation des encres.

3. Adhésion au support testée par le « test en croix » :  
(toujours sous la condition préalable que l'encre soit compatible avec le support).  
Ce test est une méthode pratique pour déterminer les qualités d'adhésion d'une encre sur un support donné. Si l'encre est insuffisamment polymérisée il existe une sous-couche « grasse » qui causera l'arrachage par le test en croix.

4. Tests chimiques  
On ne peut utiliser les techniques d'évaluation valables pour les encres à solvants et d'autres produits chimiques. Les encres UV ont, selon leur genre, différentes sortes de réaction liées aux phénomènes de résistance chimique.

Même si l'on dispose d'une technique de test adaptée, il peut y avoir des erreurs importantes. Les encres UV insuffisamment polymérisées peuvent offrir une surface externe dure avec cependant une sous-couche molle et non polymérisée. La surface résistera aux agents de test ce qui donnera un bon résultat, qui sera erroné.

5. Autres méthodes  
Il n'existe pas d'autres méthodes que l'imprimeur puisse utiliser.

## II. **Contrôle du niveau de polymérisation avec un dosimètre UV**

Cet outil de mesure souvent appelé dosimètre-UV et constitué le plus souvent d'un disque plat, contient un senseur adapté à la mesure des quantités de radiations UV émises. Quand il traverse le réacteur UV il mesure la totalité de l'énergie atteignant sa surface en millijoules/cm<sup>2</sup>. Ceci dépend directement de la vitesse de translation du tapis du sécheur ( $J = W \times s$ ) et du nombre de lampes.

Les meilleurs paramètres possibles de polymérisation d'une encre, d'ailleurs différents selon le type de l'encre, sont déterminés empiriquement. Ensuite, la mesure sera prise avec un dosimètre-UV dans le réacteur utilisé. La ou les valeurs mesurées (en mJ/cm<sup>2</sup>) est (sont) des valeurs importantes en vue des productions futures. Quand on démarre l'impression d'une commande, le réacteur est réglé sur des valeurs correspondantes et des tests d'impression sont faits. Normalement, les résultats étant positifs, on peut démarrer la production.

### **Attention :**

Selon leurs fabricants, les outils de mesure peuvent dévier dans un rapport de 1 à 2, voire plus. Des mesures faites dans les mêmes conditions peuvent être très différentes. Même fabriqués dans la même entreprise ces outils peuvent dévier en donnant des mesures différentes – pouvant atteindre 50%. On ne peut utiliser ces outils qu'à titre individuel pour des contrôles de qualité fiables avec des bases de mesure déterminées comme vu plus haut.

Ces valeurs de mesure ne peuvent s'utiliser avec d'autres outils.

**Vu sous cet angle, il y a vraiment des besoins de standardisation !**

## III. **Détermination de la quantité de monomères résiduels (non-polymérisés) dans les encres UV**

Comme vu plus haut, lors de la polymérisation de l'encre, l'éclatement des doubles liaisons moléculaires des monomères et des oligomères va engendrer une polymérisation des deux composants. Des réseaux complexes sont la résultante de cette formation d'un film d'encre. Selon les types d'encres UV, ces réseaux ont des mailles larges ou fines et des propriétés différentes comme par exemple très douces et flexibles, très rigides et fragiles à la rupture ou de forte résistance chimique.

### **1. Degré de polymérisation**

Une encre UV est considérée comme polymérisée, par exemple avec des liaisons en croix optimale, si elle remplit les conditions décrites dans le profil des conditions à respecter. A la base, il s'agit des critères qui concernent l'adhésion, la résistance au grattage, la résistance au test en croix, l'empilage, et dans certains cas particuliers, une résistance chimique ou mécanique élevée. Cette

polymérisation optimale ne donne pas, cependant, une polymérisation à 100% des liaisons doubles. La moyenne correcte de polymérisation des encres UV est de l'ordre de 70 à 90%.

Les 10-30% restant de liaisons doubles non achevées ne peuvent réaliser ces liaisons faute de place dans le réseau à haute densité des 70-90%. Ces molécules non polymérisées sont enfermées dans le réseau et ne peuvent s'évaporer.

### **Sécurité**

Une encre ayant atteint la meilleure polymérisation en croix possible peut être considérée comme totalement polymérisée et ne présente aucun risque si l'on fait référence aux éléments irritants.

Cas spéciaux concernant la protection des consommateurs :

L'impression pour les denrées alimentaires et, en partie, les jouets et les articles de santé sont des applications qui peuvent poser des problèmes en encres UV.

On ne peut exclure à 100% que des composants non ou partiellement polymérisés des encres UV puissent migrer sur la surface des aliments et même y pénétrer (par ex. du beurre, de la graisse, etc.) ce qui peut représenter un risque potentiel pour la santé humaine.

Pour cette raison, les encres UV ne sont pas utilisées sur des supports pouvant venir en contact direct avec des denrées alimentaires.

Dans les cas limites comme les produits médicaux ou les jouets, une interaction possible des impressions UV avec certains produits doivent être testés et ces analyses prennent du temps.

## **2. Mesure du degré de polymérisation**

Une mesure précise du degré de polymérisation ne peut se faire que par des méthodes analytiques scientifiques. La littérature disponible mentionne les procédés suivants :

Spectroscopie IR :	Mesure de concentration des liaisons doubles
Mesure des séquences de température :	Emission de chaleur en cours de polymérisation
Réaction de décoloration :	Coloration des composants non polymérisables avec du permanganate de potassium

(tetraoxymanganate)

### **Spectroscopie IR :**

Avec cette méthode, particulièrement la spectroscopie FTIR (spectroscopie transformable IR de Fourier en temps réel) on détermine la qualité de la réaction de polymérisation de l'encre après passage aux UV. Basé sur différents pics

dans la courbe (décroissance des liaisons doubles), le degré de polymérisation peut être déterminé.

#### **Mesure des séquences de températures :**

Cette méthode de mesure a été décrite en connexions avec les éléments concernant les encres pour séchage UV flash. La mesure dans des réacteurs UV classiques peut ne pas être possible, les températures importantes engendrées dans ces réacteurs lors du processus peuvent empêcher cette mesure.

Lors du processus de polymérisation l'encre émet de la chaleur (réaction exothermique). Cette technique mesure d'abord la basse température de la couche d'encre d'un spécimen « aveugle » (encre sans photo-initiateurs, non polymérisable). Le changement de température d'une encre polymérisable est mesuré ensuite. La chaleur émise lors de la polymérisation va dépasser le niveau de chaleur de la seule émission de chaleur des UV flash. Après un certain nombre de flashes, la température n'augmente plus. Cela indique une polymérisation optimale et il n'y aura plus d'autre émission de chaleur.

La technique décrite dans la littérature disponible sont fait à partir d'une couche épaisse (2mm) de vernis sans pigments. : on peut se demander si cela est vraiment adaptable à une couche d'encre normale.

#### **Décoloration :**

Avec cette technique, les composants de l'encre non polymérisés deviennent visibles par une réaction de décoloration engendrée par le permanganate de potasse (tetraoxymanaganate). La réduction du permanganate de potasse par réaction de ses composants chimiques avec les molécules non polymérisées, donne du dioxyde de manganèse. Plus la coloration est forte, plus la polymérisation est faible et vice-versa.

Cette méthode ne peut servir qu'aux vernis sans pigments. Les facteurs d'évaluation en ce qui concerne l'échelle de couleur brune doivent être déterminés empiriquement pour chaque vernis.

#### **Monomères résiduels :**

Ce sont des monomères non polymérisés dans le cas d'une encre UV insuffisamment polymérisée. Ils peuvent quitter cette couche d'encre à cause de cette polymérisation insuffisante et avoir un potentiel irritant ou donner des problèmes de qualité.

#### **Mesure des monomères résiduels :**

Une polymérisation insuffisante (en fonction du degré de polymérisation) peut se déceler indirectement par les tests d'adhésion, de grattage, en croix et de contrainte. La mesure directe des monomères résiduels ne peut se faire que par des méthodes analytiques scientifiques.

On peut, par exemple, faire une analyse en chromatographie en phase gazeuse. Pour utiliser cet outil, il faut commencer par dissoudre individuellement les composants réactifs non polymérisés de l'encre en utilisant le solvant approprié. Il faudra ensuite analyser chaque solution au chromatographe en phase gazeuse. Une courbe apparaît pour chaque matériel réactif brut (en axis temporel). Ensuite un film d'encre potentiellement mal polymérisé sera mis dans un solvant. Les composants réactifs non polymérisés quittant le film d'encre insuffisamment polymérisé migreront dans la solution qui sera ensuite analysée. Une comparaison de cette courbe avec la courbe des matériaux de base non polymérisés permettra d'évaluer la quantité de monomères résiduels.

#### **IV. Résumé**

Différentes méthodes dévaluation de la polymérisation suffisante ou insuffisante des encres UV ont été décrites. En plus des méthodes utilisables, manuelles, bien que peu fiables, il existe une demande pour des analyses par des méthodes analytiques scientifiques. Il n'existe pas de solution intermédiaire pour les sérigraphes ; par exemple des méthodes d'évaluation simples, fiables et peu coûteuses. Suite à de nombreuses discussions avec des chimistes et des membres du Comité technique de la FOGRA, il n'existe pas de solution à l'heure actuelle.

Nous pensons que la seule voie est un concept bi-directionnel :

La méthode pour le travail quotidien :

Manuelle – rapide – simple – pas chère – mais souvent pas assez précises pour certaines applications

La méthode pour prévenir (si réclamé) tous risques liés à certaines encres :

Scientifique – longue – complexe – chère – précise

#### **Littérature :**

Georg Bolte: "Den Nachteilen geht die Luft aus", UV-Trocknung mit Sauerstoffreduzierung Druck & Medien-Magazin 5/ 2001 (Disadvantages disappear - UV drying with oxygen reduction)

Georg Meichsner / Klaus Vogg

"Mehr Aufmerksamkeit für einen Strahlertyp: Die UV-Blitzlampe"

Untersuchungen zur Lackhärtung (more attention for a radiator type: the UV flash radiator, examinations about ink curing)

Andrea Prager-Duschke / Reiner Mehnert

"UV-härtende, lösemittelfreie Tiefdruckfarben" (UV-curing, solvent based gravure inks)

Fa. Fusion UV-Systems Inc., Maryland-USA "Fascination UV"