

Veredelung von Oberflächen und dünnen Schichten UV-härtbarer Beschichtungen auf Acrylatbasis mittels kurzwelligigen ultravioletten Lichtes

R. Schubert, R. Mehnert, C. Riedel



Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e. V.

Institut der Wissenschaftsgemeinschaft Gottfried Wilhelm Leibniz

Gründung: 1992

Vorstand.: Prof. Dr. D. h.c. B. Rauschenbach

Mitarbeiter: 60 z. Zt. 150

Permoserstraße 15, 04318 Leipzig

Forschung und Entwicklung im IOM:

- Mechanismen:** Erzeugung und Modifizierung anorganischer und polymerer Oberflächen und Beschichtungen unter Verwendung von Elektronen-, Ionen-, Laser- und UV-Strahlung sowie Plasmen
- Materialien:** Strahlenhärtbare Polymere, Materialien der Optik, der Mikroelektronik und der Mikromechanik

Innovative Oberflächentechnologien GmbH (IOT), Leipzig

Gründung 1998 als Spin-off-Unternehmen des Leibniz-Institutes für Oberflächenmodifizierung e.V.

Geschäftsführender Gesellschafter Dr. Carsten Riedel

Gesellschafter: Prof. Dr. Reiner Mehnert

Prof. Dr. Dr. h.c. Bernd Rauschenbach (IOM)

Mitarbeiter: 20

Umsatz 2013: 1,9 Mio. €



Materials Valley Workshop „Oberflächenbeschichtung – Aufbau und Funktion“ 13.03.2014 in Hanau

Übersicht

1. Überblick

über die verfügbare UV-Lampentechnik für die Polymerisation und Vernetzung UV-härtbarer Systeme

2. Einblick

in die Wirksamkeit von 172 nm Excimer-Photonen und ihre Nutzbarkeit zur Modifizierung der Eigenschaften von Oberflächen acrylatbasierenden Beschichtungen

3. Ausblick

auf die Herstellung migrationsarmer Beschichtungen durch photoinitiatorfreie UV-Härtung mittels VUV/UVC

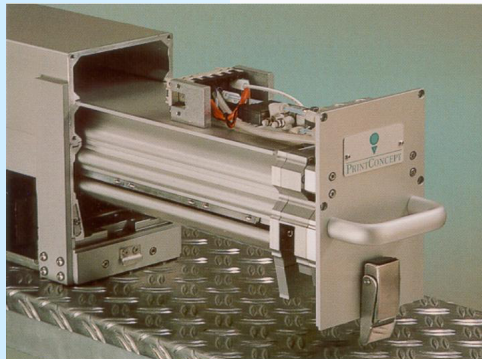
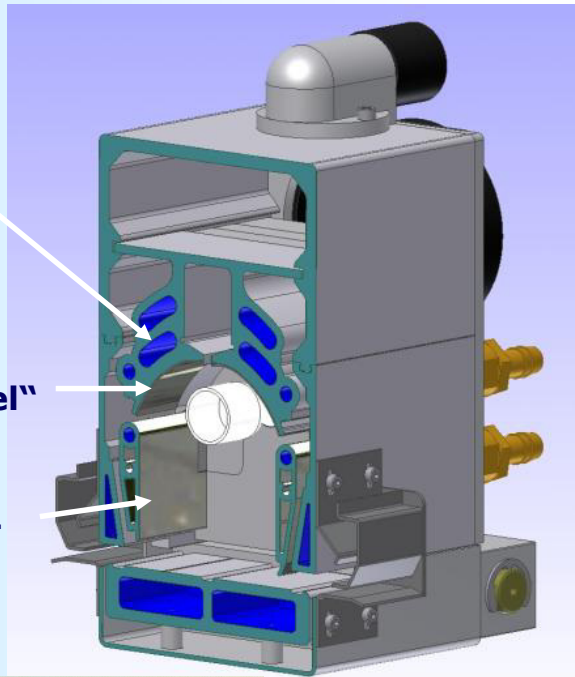
Quecksilber-Mitteldrucklampen

- Elektronisches Vorschaltgerät
- Touch Panel
- Dotierte UV-Strahler

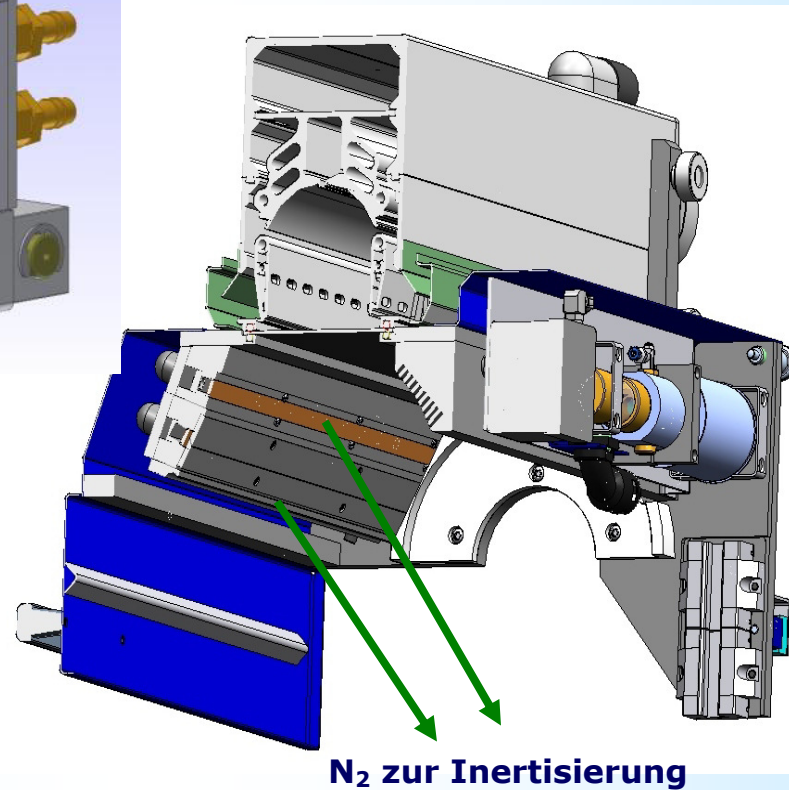
Optimale
Luft/Wasser-
Kühlung

Dichroitische
Reflektoren
„Kaltlichtspiegel“

Shutter



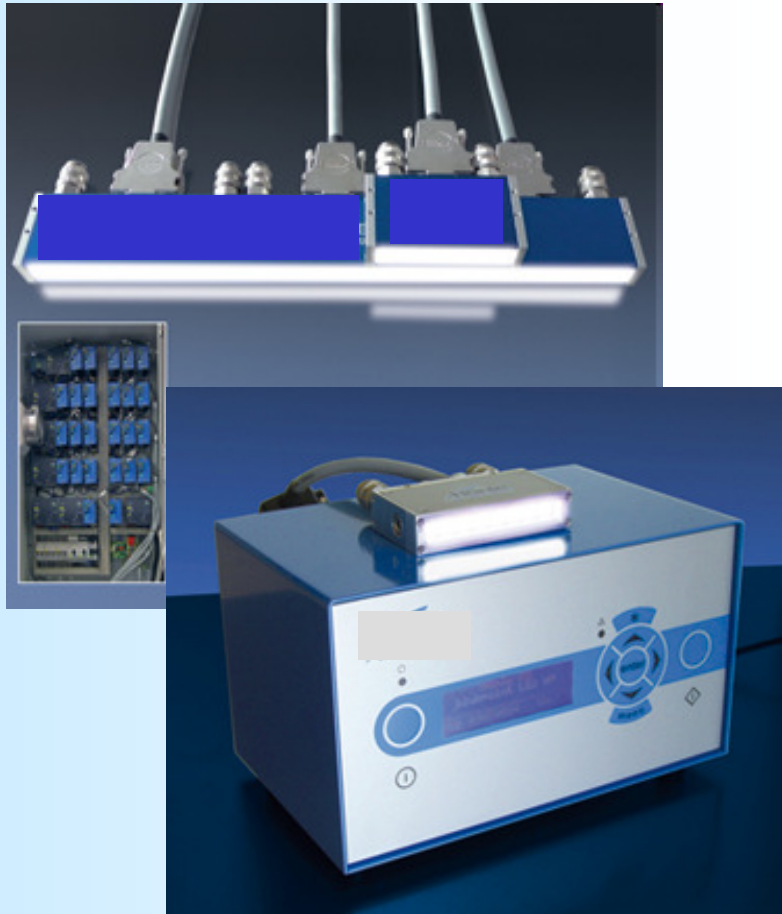
Einschubtechnik



O₂-Messung

N₂ zur Inertisierung

LED-UV-Technik

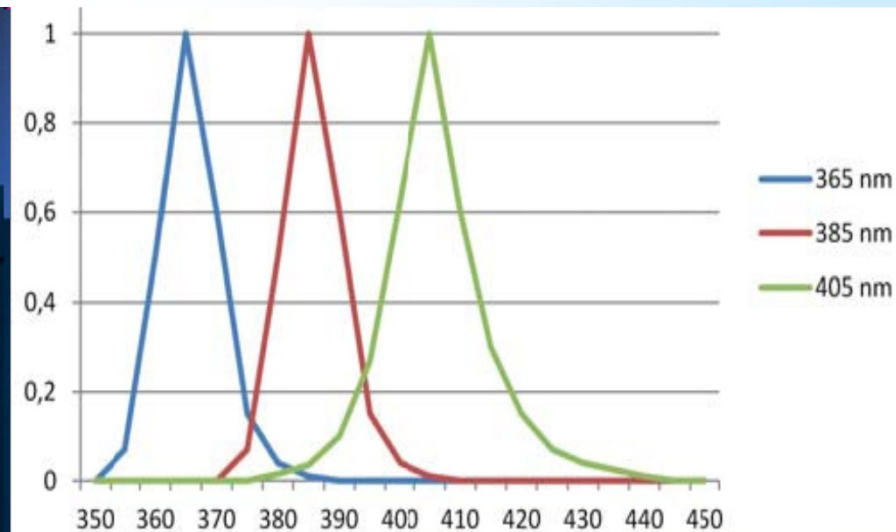


-Arbeitsbereich UVA

→ Wellenlängen 365, 385, 405

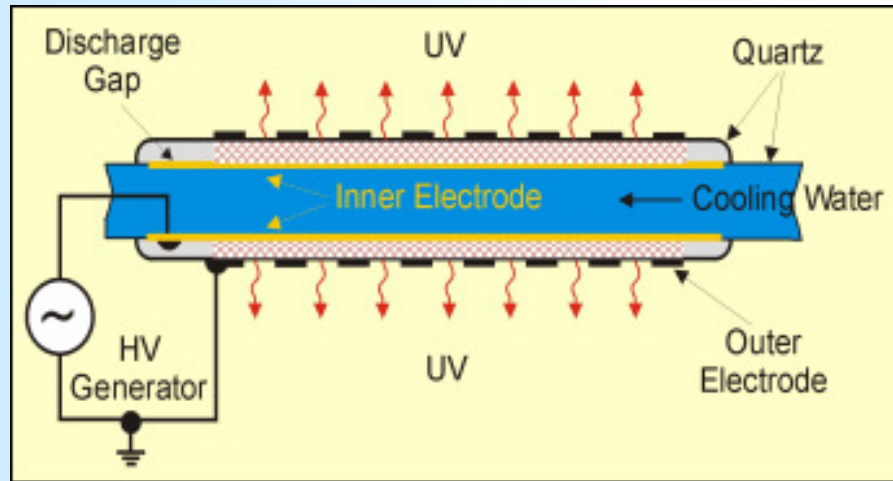
-Eigenschaften

→ Flexibilität, Selektivität, Langlebigkeit, geringe thermische Belastung,



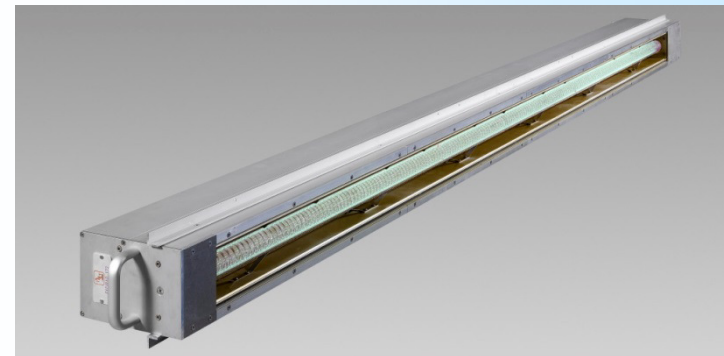
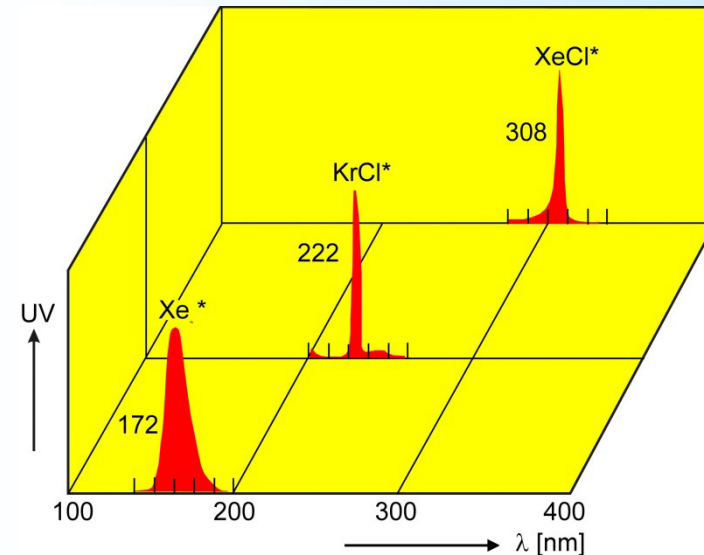
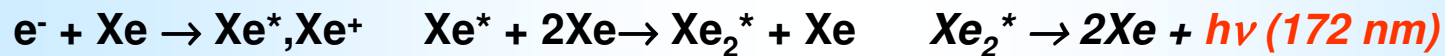
Excimer-Lampen

Dielektrische Barriere-Entladungsstrahler

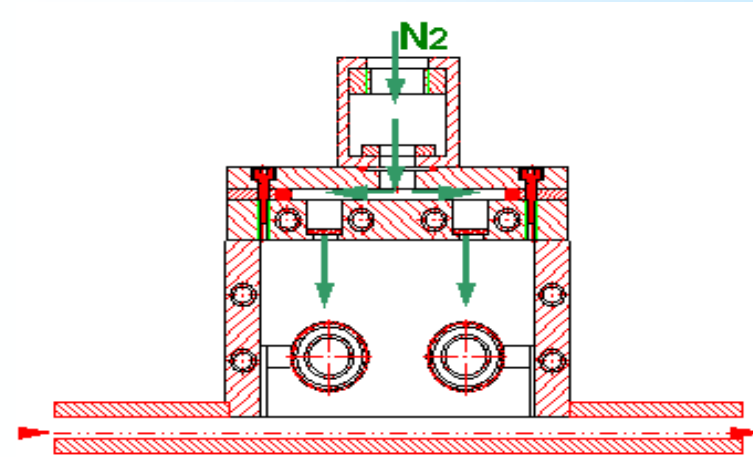
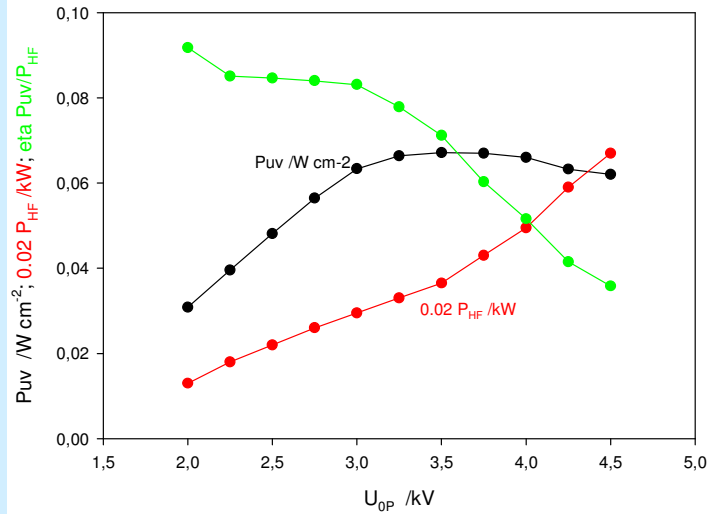


wassergekühlte Excimer-Strahler der Heraeus Noblelight GmbH mit Sinusanregung im hochfrequenten Hochspannungsfeld

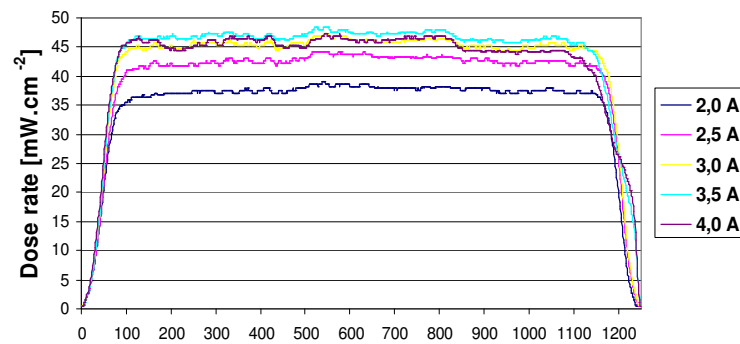
- Xe* → 172 nm
- KrCl* → 222 nm
- XeCl* → 308 nm



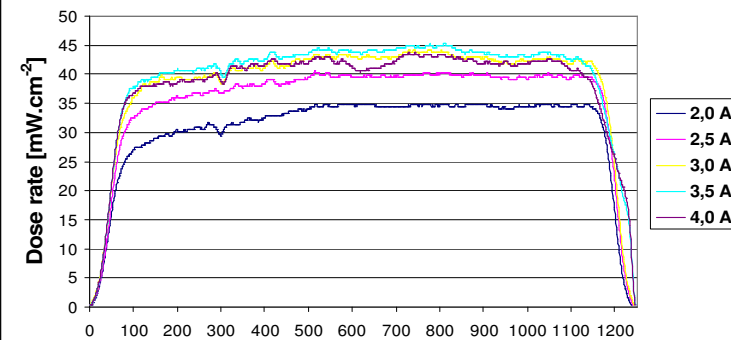
Excimer-Lampentechnik



Influence of excimer lamp cooling with nitrogen on axiale dose rate profile



Influence of excimer lamp cooling with nitrogen on axiale dose rate profil

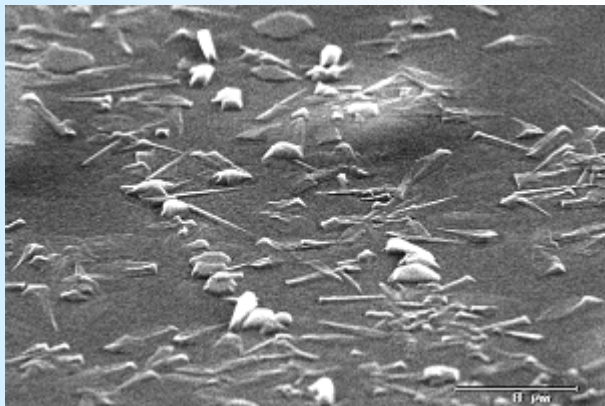
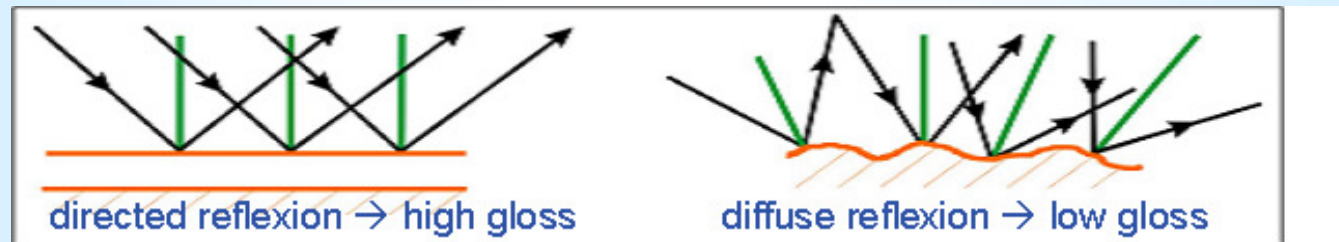


Erzeugung einer matten Lackoberfläche

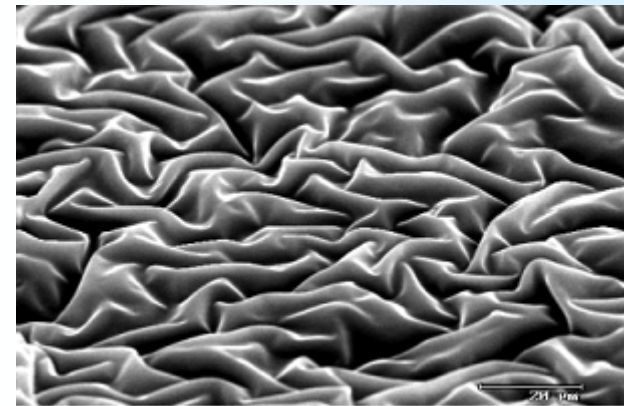
1994-11-04: ALKOR GmbH Kunststoffe, München; DE 44 39 350 C2

1996-04-04: Heraeus Noblelight GmbH, Hanau; DE 296 06 258 U1

1998-09-16: IOM / Reisewitz Beschichtungsgesellschaft mbH; DE 198 42 510 A1



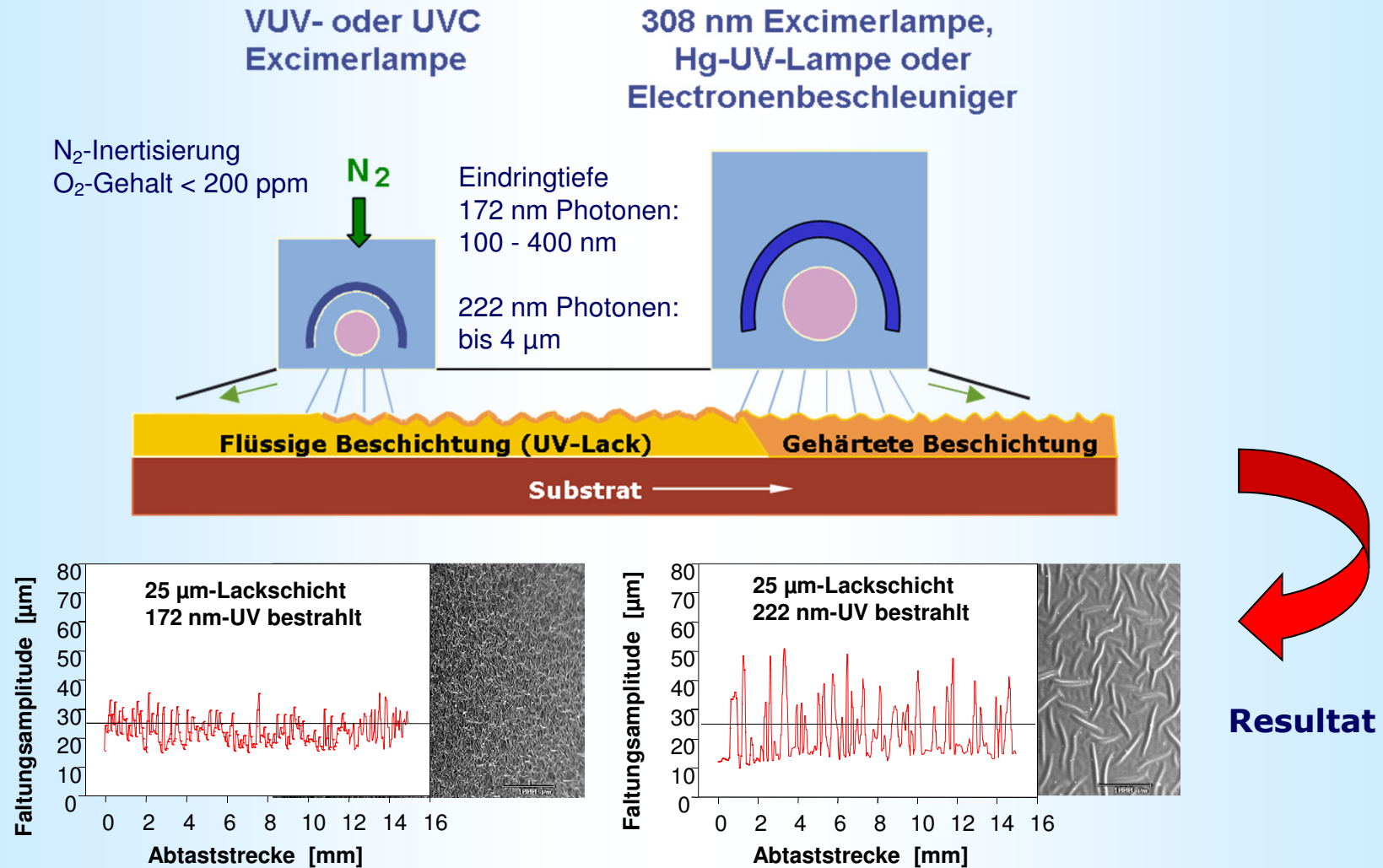
SEM image einer chemisch matten Oberfläche durch Zugabe von Mikopartikeln



SEM image einer durch photochemische Mikrofaltung physikalisch matten Lackoberfläche

Prinzip der physikalischen Mattierung

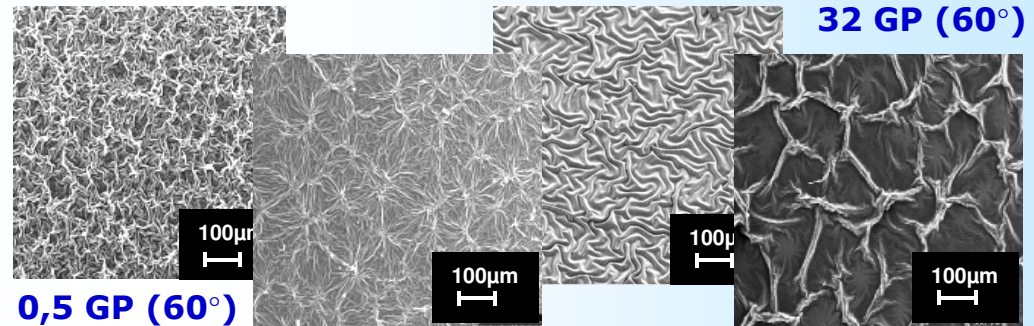
Technologie der Excimer-VUV-Mattierung



Eigenschaften der mikrostrukturierten Oberfläche der Beschichtung

Glanzgradvariation durch
Formulierung,
Beschichtungs- und
Bestrahlungsbedingungen

DE 102006042063 (IOM)



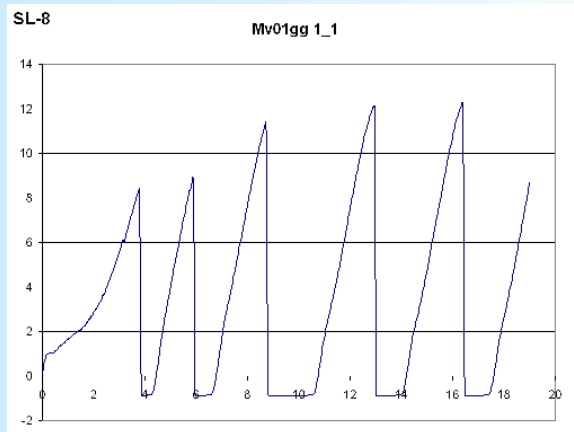
Weitere Vorteile der photochemischen Mikrofaltung

- transparente Klarlackschicht
- reduzierte Fingerprintsensitivität
- angenehme Haptik möglich

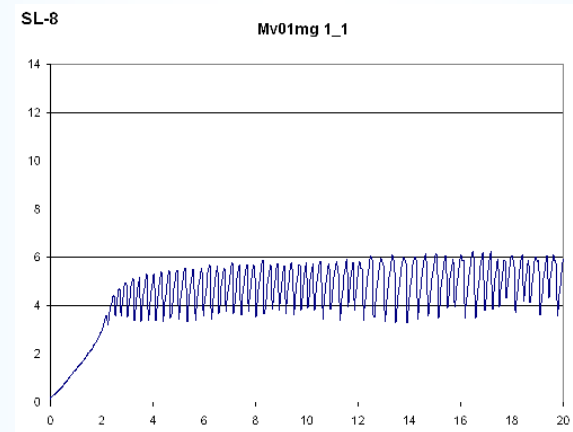
**EVONIK
HERAEUS**

Eigenschaften der mikrostrukturierten Oberfläche der Beschichtung

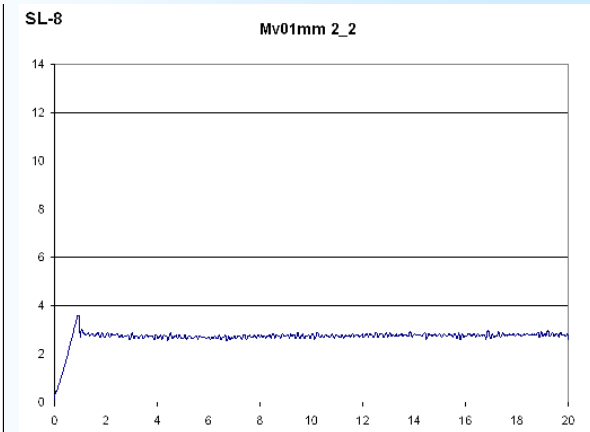
Einstellung der Oberflächenhaft- und -gleitreibung durch Formulierung und Struktur



glatt auf glatt



strukturiert auf glatt

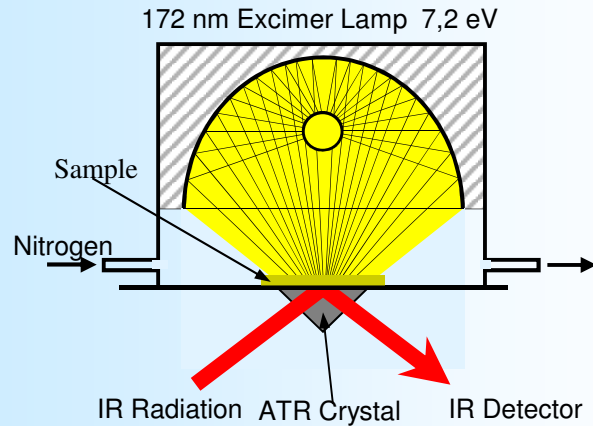


strukturiert auf strukturiert

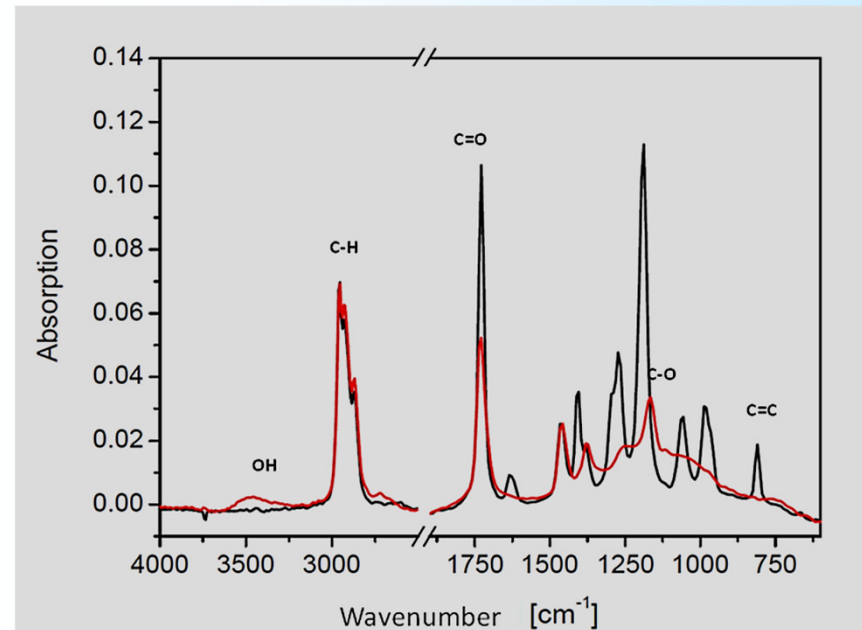
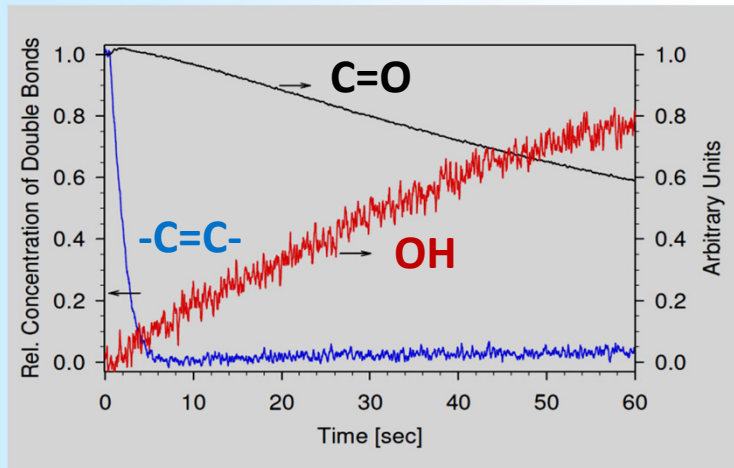
[Messung der Oberflächenreibungskoeffizienten mit dem TENSOR]

Eigenschaften der mikrostrukturierten Oberfläche der Beschichtung

Verbesserung der Schichteigenschaften durch höheren Vernetzungsgrad



Kinetische FTIR-ATR mit 110 IR-Spektren pro Sekunde

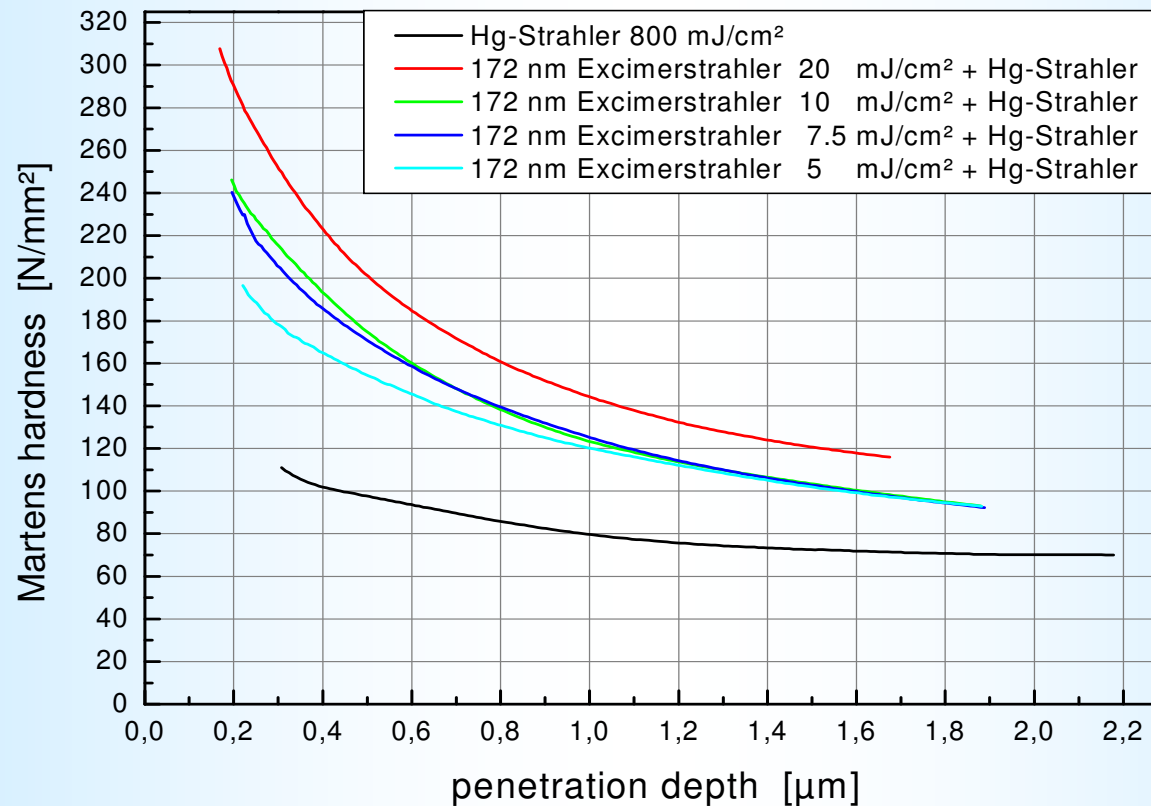


FTIR-ATR Spektren von isodecyl acrylate vor (schwarz) und nach (rot) 60s Bestrahlung mit 172 nm Photonen

Eigenschaften der mikrostrukturierten Oberfläche der Beschichtung

➤ erhöhte Mikrohärtete im Oberflächenbereich der Beschichtung

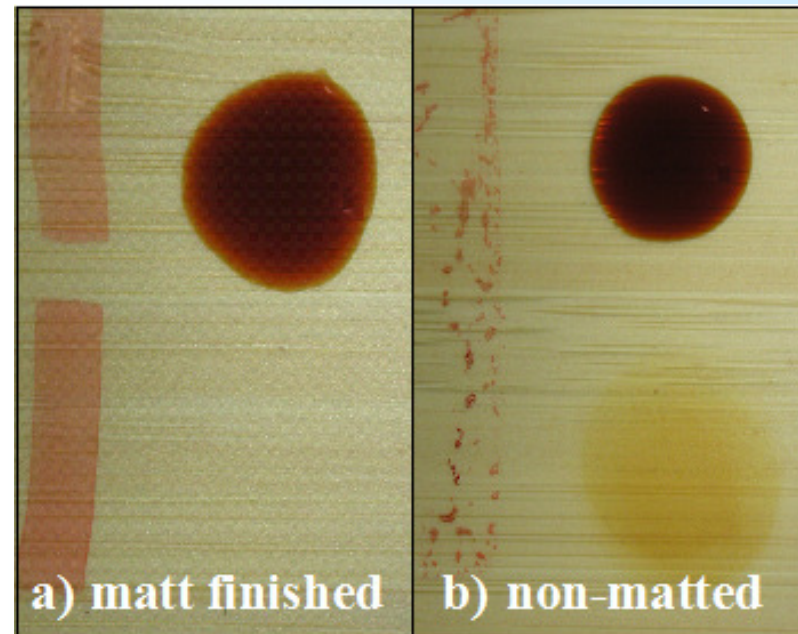
→ verbesserte Abrasions- und Kratzfestigkeit



Eigenschaften der mikrostrukturierten Oberfläche der Beschichtung

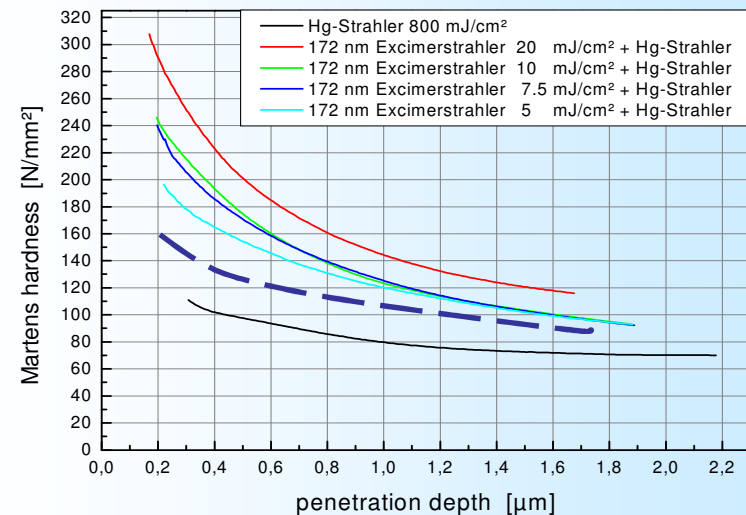
- **erhöhte Barriereigenschaften**
 - verbesserte chemische Resistenz, und Witterungsstabilität, sowie besserer Korrosionsschutz

- **erhöhte Oberflächenenergie**
 - ca. 40 mN/m
 - bessere Oberflächenbenetzung



Lackoberflächenmodifizierung mittels 172 nm Photonen ohne Mikrostrukturierung

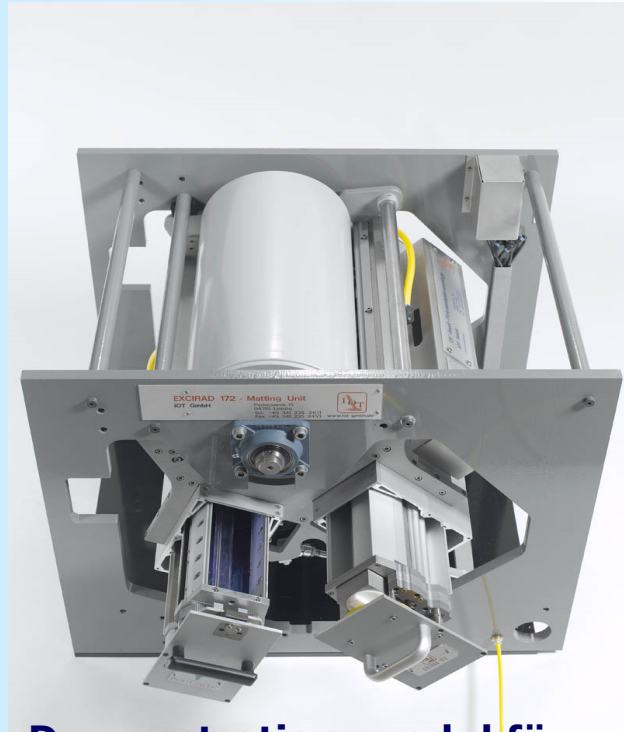
- Die Nachbehandlung einer UV-gehärteten glänzenden Klarlackschicht mit VUV-Photonen unter Stickstoffatmosphäre führt ebenfalls zu einer Erhöhung der Mikrohärt.
- Mit einer Nachbehandlung unter 3000 – 4000 ppm O₂ im Stickstoff kann eine Oberflächenenergie bis zu 54 mN/m erreicht werden, die im Gegensatz zur Anregung durch eine Korona über Wochen Bestand hat.



--- Mikrohärte bei Nachbehandlung

VUV- und UV-Anlagentechnik der IOT GmbH

Lieferung von bisher 26 Excimer-VUV-Mattierungsanlagen nach Australien, Frankreich, Niederlande, Österreich, Polen, Schweden und im Inland



**Demonstrationsmodul für
Excimer- und UV-Lampe,
inertisiert an einer
Kühlwalze**



**Excimer-VUV-Mattierungsanlage für Platten in
Thailand**

Anwendungsbeispiele der Excimer-VUV-Mattierung von Acrylatlacken



Matte Fassadenelemente



Matte Dekorpapiere und Finishfolien

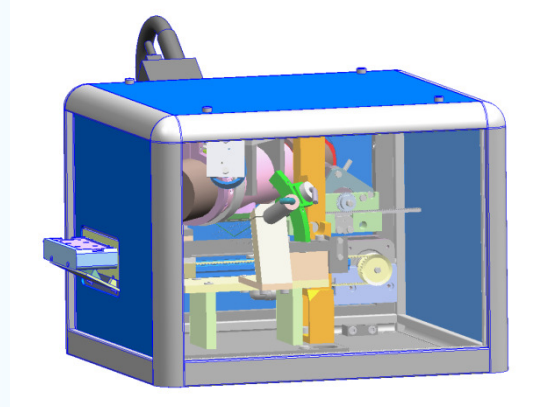
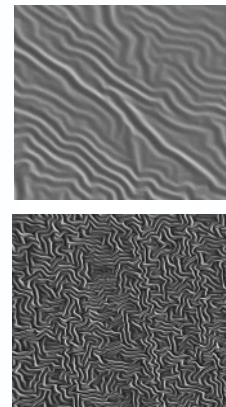
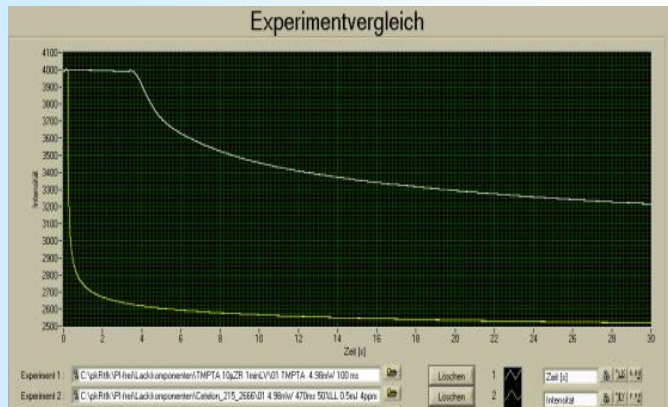
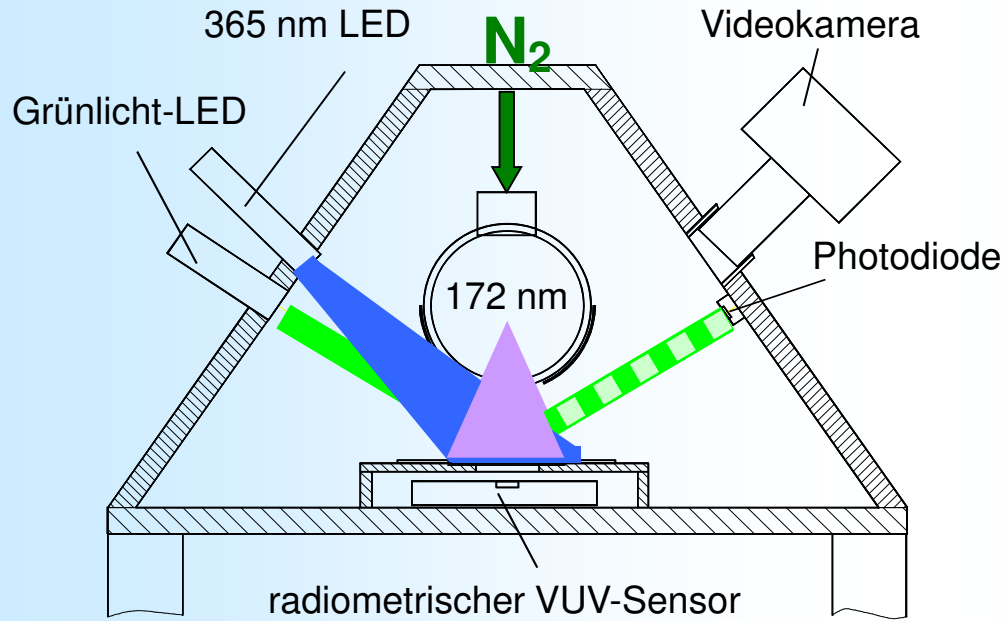


Kratzfest-lackierte matte Fußbodenbeläge



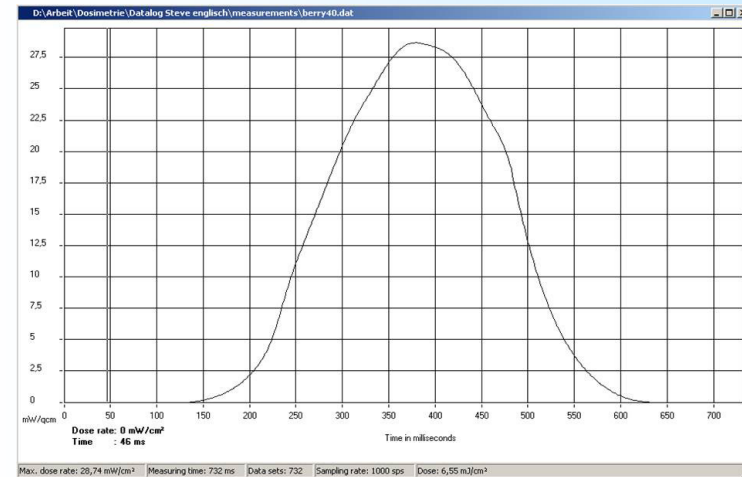
Kratzfest-lackierte matte Al-Dekorelemente im PkW

RT-FK-Kinetikapparatur



Radiometrische VUV-/UV-Messtechnik

von der JENOPTIK Polymer Systems GmbH, Berlin



Basisstation zum Laden des Mobilteils und zur PC-Kommunikation; Abmessungen 130 x 75 x 13 mm

Mobilteil mit SiC-Photodiode für UVA-UVC-Messung

Mobilteil mit GaP-Photodiode für VUV-Messung

Mobilteilabmessungen 85 x 55 x 4,5 mm

Auswertung:

Intergrale VUV- o. UV-Dosis

Maximale und mittlere Dosisleistung
Und Dosisleistungsverteilung beim
Anlagendurchlauf

Photoinitiatorfreie UV-Härtung

DE 102008061244 A1 (IOT)

VERORDNUNG (EU) Nr. 10/2011 DER KOMMISSION

vom 14. Januar 2011

über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff,
die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in
Berührung zu kommen

Bewertung der spezifischen Migration

Untersuchung	Analysenmethode	Lebensmittel-simulanz (trockene Lebensmittel)	Lagerbedingungen der Proben in Kontakt mit Tenax	Bewertung
10 ppb Screening für unbewertete Substanzen	GC/MS und GC/FID	Tenax	10 Tage bei 40°C	6 dm ² Verpackungsfläche auf 1 kg Lebensmittel Limit
Photoinitiatoren	GC/MS und HPLC/UV/MS			10 Mikrogramm/kg
Semiquantitative Globalmigration				Wie unbewertete Substanzen
				60 mg/kg Lebensmittel

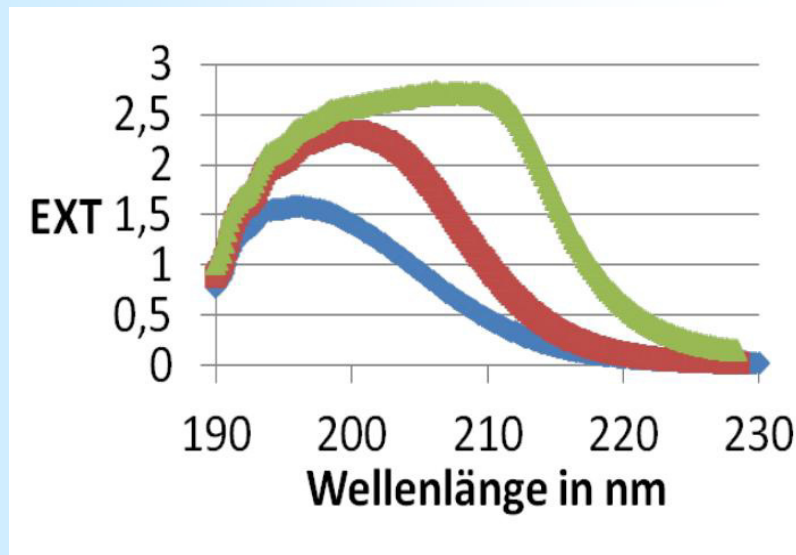


Photoinitiatorfreie UV-Härtung

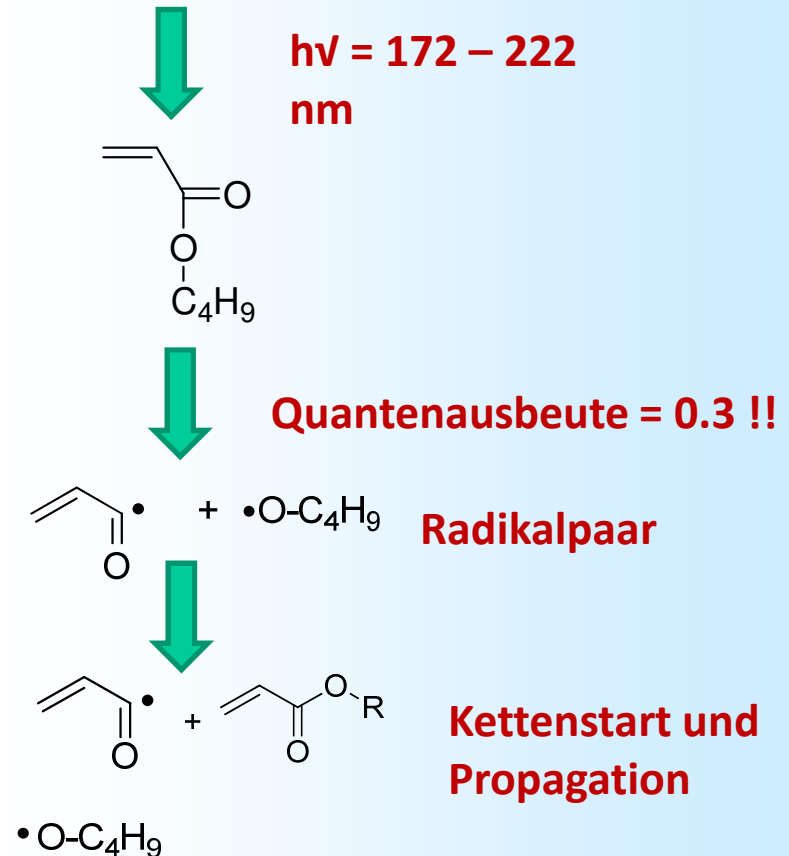
Wissenschaftlich-technische Grundlagen der UVC-Härtung

➤ direkte Radikalbildung in Acrylaten

bisher nur Elektronenstrahlung (ESH)



Bei VUV- und UVC-Bestrahlung verhalten sich Acrylate wie Typ I Photoinitiatoren: α -Spaltung

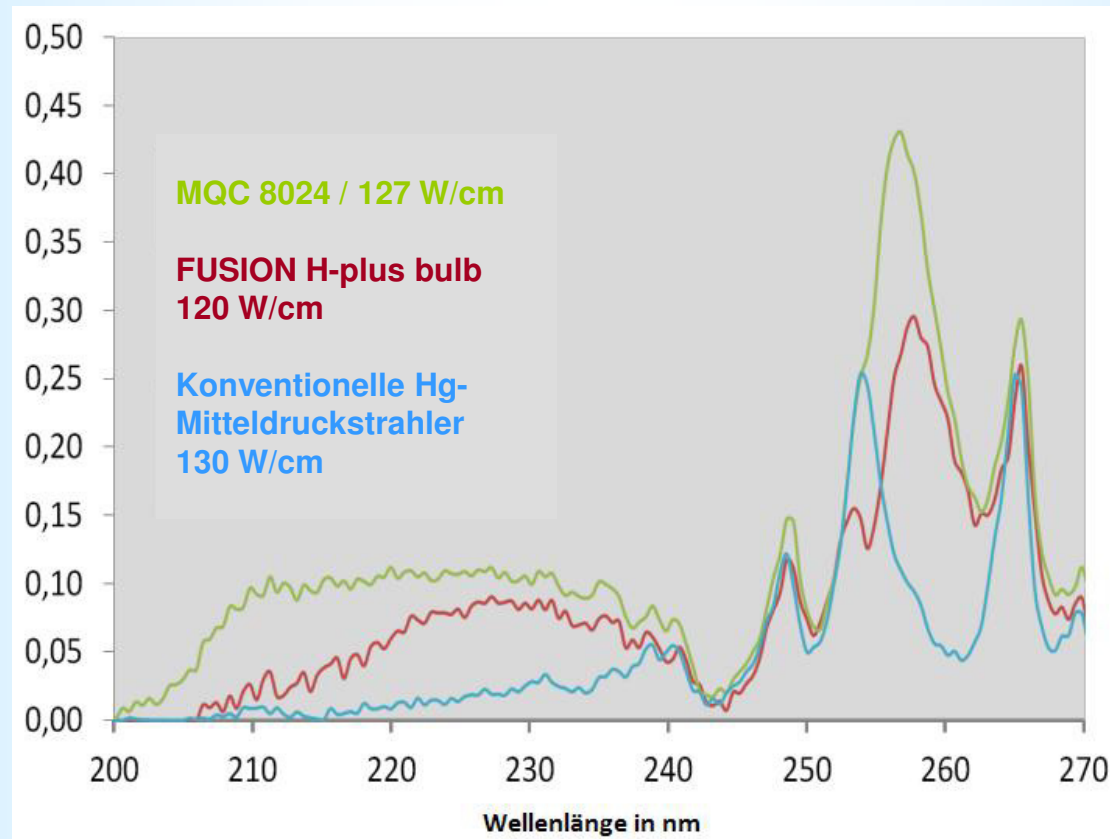


Untersuchungen am IOM: Knolle, Mehnert, u.a.

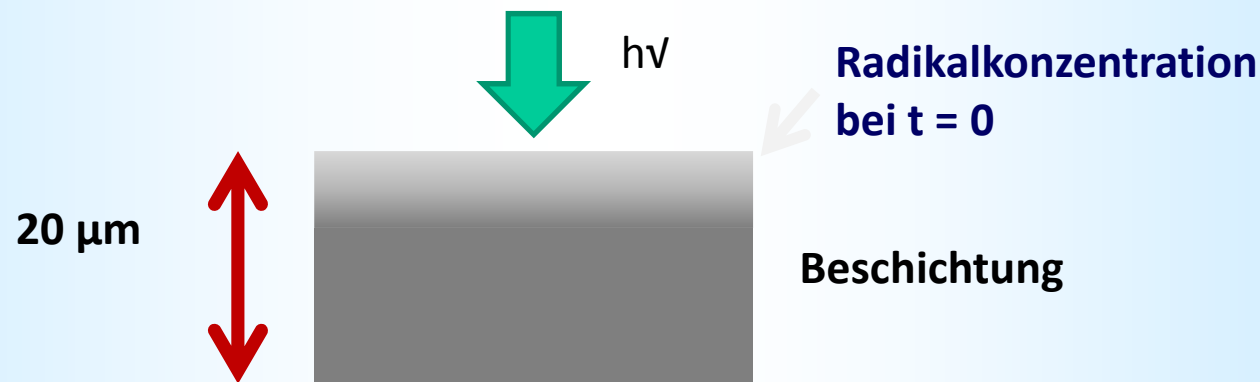
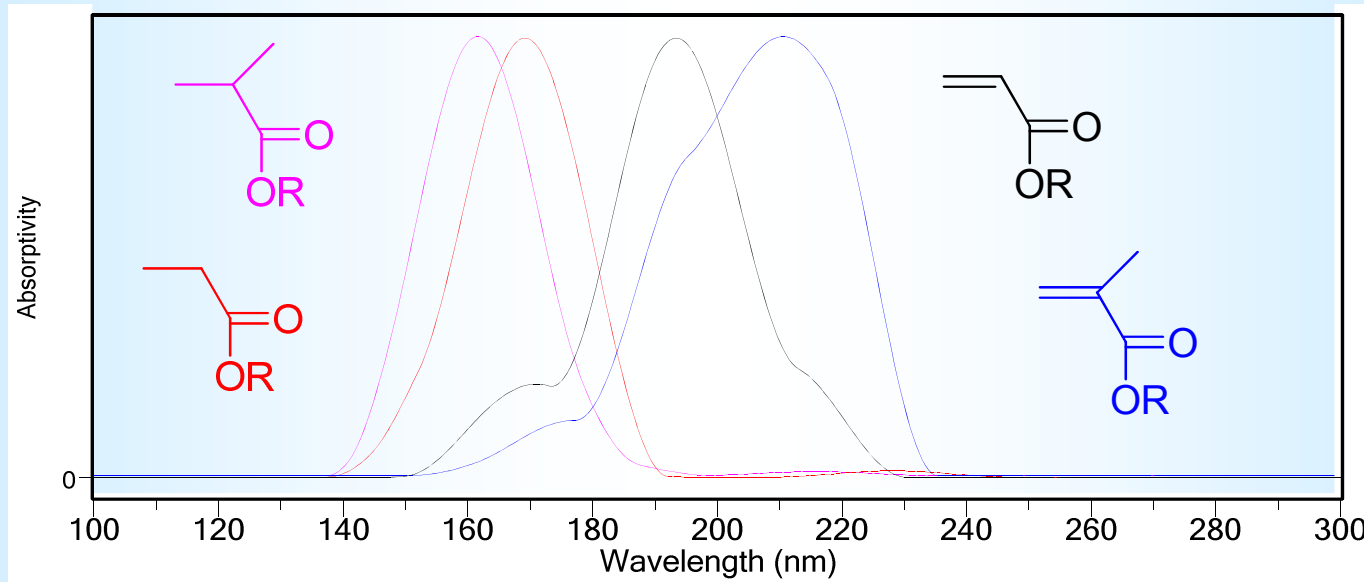
Photoinitiatorfreie UV-Härtung

Bedingungen für die Technologie der photoinitiatorfreien VUV/UV-C-Härtung :

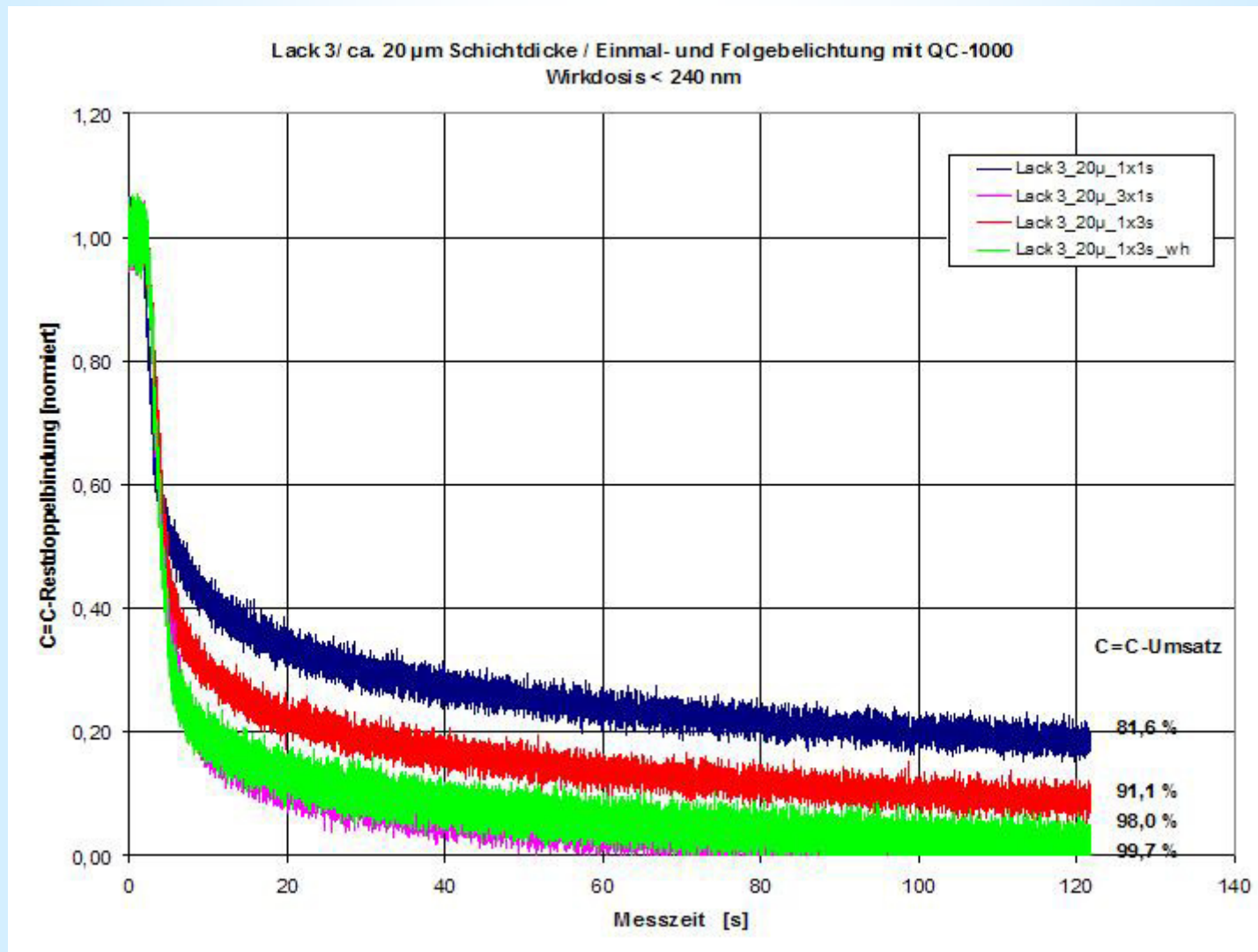
- Vermeiden der Inhibierung durch Sauerstoff – sehr geringer Restsauerstoffgehalt
- Nutzung von VUV- und UV-Strahlenquellen hoher UVC-Leistung



UVC-Härtung: Frontal fortschreitende Vernetzung „Ausbleichen der Absorption der C=C-Doppelbindung“

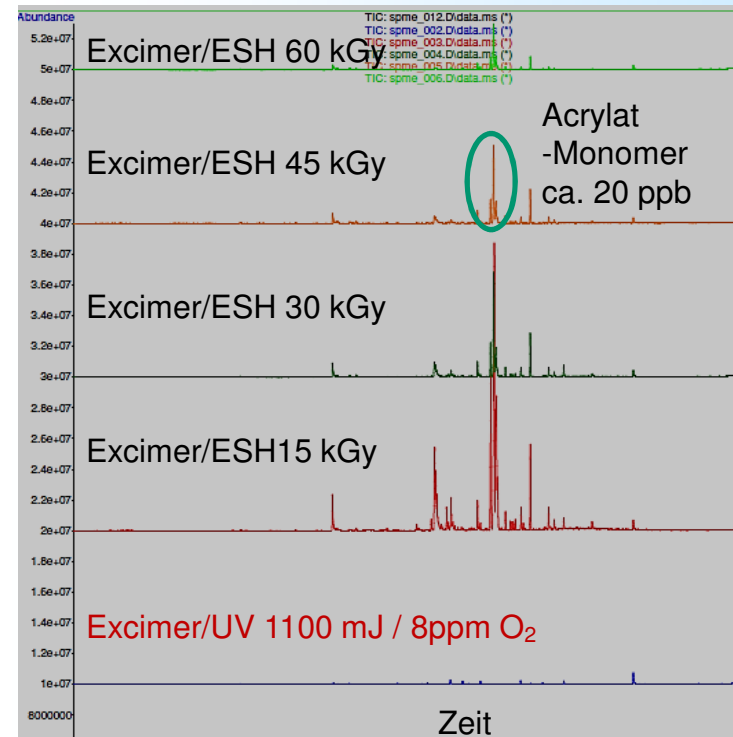
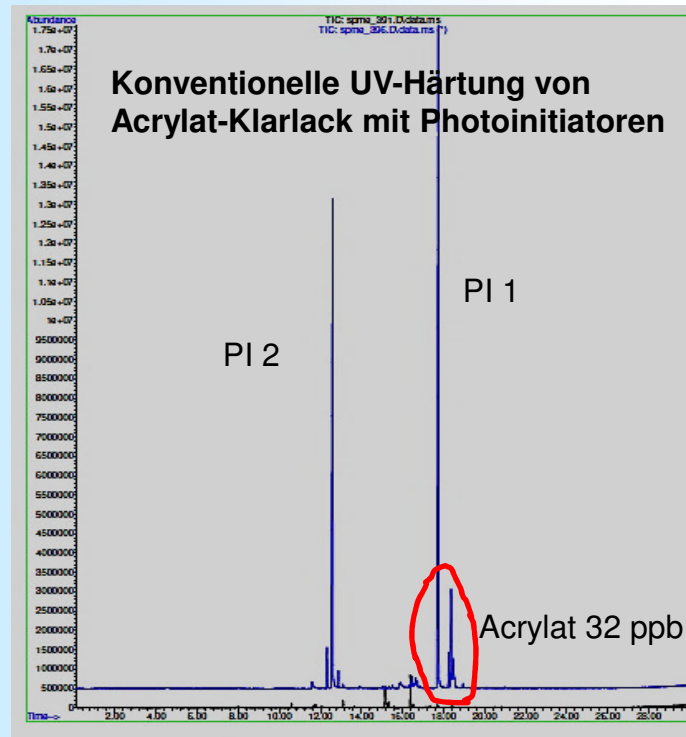


UVC-Härtungskinetiken Lack3 an der RT-FTIR-ATR



Messung der spezifischen Migration mit SPME/GCMS Solid Phase Microextraction

- ❖ Probennahme 1 cm²
 - ❖ beschichtete Probe 20 min bei 80°C ausgeheizt,
 - ❖ damit Absorberfaser beladen ,
 - ❖ Absorber entladen und mit GCMS analysiert
- [Eichung über Alkanstandard bzw. Vergleich mit Ergebnis von FABES]



**Flexo black mit
0,25 % Fotoinitiator**



UVC-Härtung an der IOT-Technikumsanlage

**Probenpräparation am Andruckgerät
Sättigungsfarbdichte 1,8 auf PET-Folie**

**Bestimmung des
C=C-Doppelbindungsumsatz
an einer BRUKER-ALPHA-ATR**



**Bestimmung der
Globalmigration
mittels
SPME/GCMS**

< 10 ppb

Zielgruppen der Entwicklung

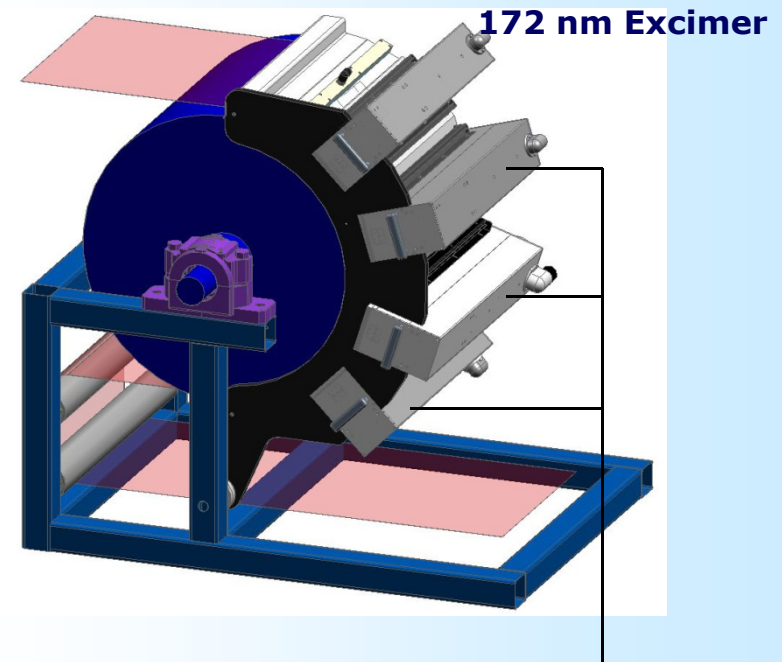
- Verpackungsdruck Offset, Flexo
- Beschichtung von Kunststofffolien



IOT-UV-Härtungsanlagen (inert) eingesetzt von BHS, UTECO, Nilpeter, Mark Andy, Müller Martini u.a.

DE 102008061244 A1 (IOT)

**Lackierung mit Klarlack
Bis 20 μm und 100 m/min
Bei < 10 ppm O₂**



**Hg-Mitteldrucklampen
UVC-verstärkt**

Mein Dank gilt

- **EVONIK und HERAEUS für die langjährige erfolgreiche Zusammenarbeit**
- **Professor Mehnert als Gründungsdirektor des Leibniz-Institutes für Oberflächenmodifizierung e.V., Leipzig (IOM) und Hauptgesellschafter der IOT GmbH**
- **allen Mitarbeitern der IOT GmbH und meinen ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Verfahrens- und Technologieentwicklung des IOM, die an der erfolgreichen Entwicklung der Excimer-VUV- und UVC-Technologie konstruktiv mitgewirkt haben**
- **der Technologieförderung der Sächsischen Aufbaubank für die Projektförderung mit EU-Mitteln**



Danke für ihre Aufmerksamkeit !

