

BEWILLIGUNGSEMPFÄNGER



Abschlussbericht zur Projektphase 2:

LED-härtbare UV-Lacke für den Einsatz auf 3D-Kunststoffoberflächen

Art des Berichtes:

Abschlussbericht zum Vorhaben mit dem Aktenzeichen 30681/02,
gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt

gefördert durch




Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de

Verfasser: Dr. Umberto De Rossi

Hamburg, 22.12.2017

06/02		Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	30681/02	Referat	21/2	Fördersumme	137.000 €
Antragstitel LED-härtbare UV-Lacke für den Einsatz auf 3D-Kunststoffoberflächen					
Stichworte					
Laufzeit		Projektbeginn		Projektende	
24		03.12.2014		30.09.2017	
Projektphase(n)					
II					
Zwischenberichte		Alle 6 Monate Kurzbericht			
Bewilligungsempfänger		Mankiewicz Gebr. & Co. (GmbH & Co. KG) Georg-Wilhelm-Straße 189 21107 Hamburg		Tel +49 40 75103-363 Fax +49 40 75103-415	
				Projektleitung Dr. Umberto De Rossi	
				Bearbeiter Dr. Umberto De Rossi	
Kooperationspartner					
<p>Zielsetzung und Anlass des Vorhabens</p> <p>Das Ziel des Projektes lag in der Entwicklung einer UV-Lacktechnologie, die insbesondere auf Kunststoffoberflächen zum Einsatz kommen kann und für UV-LED Strahler optimiert ist. Die besonderen Herausforderungen, speziell für dreidimensional geformte Kunststoffoberflächen, liegen darin, eine ausreichende Härtung und Kratzfestigkeit der Lacke zu erreichen obwohl das UV-Spektrum der LEDs eingeschränkt ist (fehlendes UV-C).</p> <p>Hierzu sollte ein geeignetes Härter- und Lacksystem entwickelt werden, das eine rein UV-induzierte Härtung der Lackschicht auch bei geringen UV-Leistungsdichten ermöglicht und gleichzeitig eine kratz feste Oberflächenschicht auf Kunststoffen ergibt.</p> <p>Die bisher nur sehr begrenzte Möglichkeit, UV-Härtetechnologie auf Kunststoffoberfläche umzusetzen, ergibt sich aufgrund der thermischen Belastung der Kunststoffe, die die Maßhaltigkeit negativ beeinflussen. Diese wird verursacht durch den hohen Infrarotanteil der UV-Lampe im emittierten Strahlungsspektrum.</p> <p>Der favorisierte Lösungsansatz ist in zwei Stufen aufgebaut. In der ersten Stufe konnten bereits die Grundlagen entwickelt werden, um auch bei reduzierter UV-Leistung eine gute Durchhärtung des Lackes mit gängigen UV-Lampen zu erreichen, so dass insbesondere dreidimensionale Kunststoffoberflächen gut gehärtet werden können. Hier konnten die notwendigen UV-Intensitäten je nach Anwendung auf 10% bis 50% reduziert werden.</p> <p>In der zweiten Stufe sollten diese Ergebnisse dann auf die Besonderheiten von LEDs als hocheffiziente Lichtquelle übertragen werden, die eine einfache Nachführung entsprechend der Bauteilgeometrie zulassen. Diese zweite Entwicklungsstufe war Inhalt des hier vorliegenden Projektes.</p> <p>Im Rahmen der Entwicklungen waren hierzu grundlegende Lackuntersuchungen geplant, um für die begrenzten Wellenlängenbereiche der LEDs durch das schmalbandige Spektrum und den fehlenden UV-C Anteil, passende Fotoinitiatoren zu suchen, die das Emissionsspektrum der LED optimal abbilden und somit eine gute Einhärtungstiefe ermöglichen.</p> <p>Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden</p> <p>Im Rahmen des Projektes wurden zu Beginn noch grundlegende Lackuntersuchungen durchgeführt, um für die begrenzten Wellenlängenbereiche der LEDs passende Fotoinitiatoren zu suchen, die das Emissionsspektrum der LED optimal abbilden und somit eine gute Einhärtungstiefe ermöglichen. Die darauffolgende chemische Reaktionskette musste dazu passend entwickelt werden und die fehlenden UV-Anteile chemisch kompensieren. Im weiteren wurden umfangreiche Tests mit UV-LED-Strahlern durchgeführt, die teilweise trotz identischer Prozessparameter unterschiedliche Härtungsergebnisse erbrachten.</p>					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • http://www.dbu.de					

Ergebnisse und Diskussion

Das Ziel mit LED-UV-Systemen eine ausreichend gute Härtung zu erreichen konnte für viele Anwendungen demonstriert werden und mit Hilfe eines Mono-Cure Lacks auch die Anforderungen mit einem reinem LED-UV-System dargestellt werden. Für den sehr anspruchsvollen Automotive-Exterieur-Bereich konnte mit Hilfe eines Dual-Cure Systems ebenfalls die Funktionalität nachgewiesen werden. Zusätzlich konnte die Anwendung auch im Bereich von Luftfahrtanwendungen gezeigt werden. Die technischen Ziele des Projektes wurden somit erreicht und die „Nachteile“ der UV-LEDs (fehlende IR-Strahlung und geringe Leistungsdichte bei fehlender UV-C-Strahlung) konnten durch eine chemische Optimierung der Lacke kompensiert werden.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Durch die technisch erfolgreiche Projektdurchführung gelang es der Firma Mankiewicz die Grundlagen zu schaffen, um zukünftig ein großes neues Marktsegment der LED-härtbaren UV-Lacke aufzubauen. Hier ist ein intensiver Kontakt mit den Anwendern, sowohl im Bereich der Automobilindustrie, als auch im Bereich industrieller Kunden notwendig, da jeder Lack im Allgemeinen eine individuell auf den Kunden zugeschnittene Lösung darstellt.

Derzeit werden im Zuge der Weiterentwicklung hier gezielt Interessenten angesprochen und Testapplikationen erprobt. Es hat sich dazu ein hohes Interesse entwickelt, so dass mittelfristig bereits erste Lacksysteme vermarktet werden können.

Ganz neue Aspekte ergaben sich in der Anwendung als Lacksystem für Flugzeuge, wo Kontakte zu den großen Herstellern intensiviert werden.

Fazit

Im Rahmen des Projektes gelang es der Firma Mankiewicz erstmals weltweit ein Lacksystem zu entwickeln, das sich durch eine optimierte chemische Prozesskette mit LED-UV-Systemen prozesssicher härten lässt ohne dabei eine thermische Unterstützung (Ofenhärtung) zu benötigen. Neben den erheblichen Energieeinsparungen die sich hierdurch ergeben konnte erstmals gezeigt werden, dass durch eine optimale Gestaltung der chemischen Prozesskette (Photoinitiatoren, Sauerstoffinhibierung etc.) die Einschränkungen der UV-LEDs überwinden lassen.

Hierdurch bieten sich ganz neue Applikationen an, beispielsweise im Bereich der Luftfahrt wo zwangsweise die Bauteile (Seitenleitwerke oder Rumpf des Flugzeugs) nicht mit einem thermischen Prozess beaufschlagt werden können, hier direkt mit LED UV-Lacken beschichtet werden können. Die Hochleistung-LEDs lassen sich dabei sehr einfach über den Flugzeugrumpf führen und so eine lokale funktionelle Durchhärtung des Lacksystems erreichen. Diese Arbeiten werden in den nächsten Monaten intensiv weiterverfolgt da sich hier sehr gute erste Ergebnisse mit Klarlack bereits ergeben haben. Somit gelingt es darüber hinaus auch die Anwendungsbreite von UV-Lacken deutlich zu vergrößern und die Prozesse deutlich zu vereinfachen.

Inhaltsverzeichnis

PROJEKTKENNBLOTT	1
1. VERZEICHNIS VON BILDERN, ZEICHNUNGEN, GRAFIKEN UND TABELLEN.....	4
2. ZUSAMMENFASSUNG.....	5
3. EINLEITUNG	6
4. ENTWICKLUNGSARBEITEN UND ERREICHTE ERGEBNISSE.....	10
4.1. HÄRTUNG MIT UV-LEDS - TECHNOLOGIEBEWERTUNG	10
4.2. ENTWICKLUNG DER CHEMISCHEN PROZESSKETTE UND DER PROZESSFENSTER	14
4.3. UNTERSUCHUNG AN LED-STRAHLERN	18
4.4. BEWERTUNG DER VORHABENSERGEBNISSE.....	20
5. FAZIT	23

1. Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen

Abbildungsverzeichnis:

Abb. 1: Ergebnisse der LED-Vorversuche	10
Abb. 2: Weiterführende Ergebnisse der LED-Versuche mit Dual-Cure-Lacken und LED-UV-Beleuchtung	11
Abb. 3: Darstellung der beiden möglichen am Markt zu Projektbeginn etablierten Prozesse.....	12
Abb. 4: Ergebnisse der LED-Versuche mit dem Ushio System als Dualcure- und Monocure-Prozess	13
Abb. 5: Ausgewählte Beispiele der LED-Härteversuche mit verbesserter chemischer Prozesskette	15
Abb. 6: Untersuchung der Prozesssicherheit: 2 Stunden und 4 Tgae Base-Coat-Überlackierzeit für 3 Klarlack-Schichtdicken	16
Abb. 7: Automobilanwendung des UV-LED- Klarlacks.....	17
Abb. 8: Ergebnisse der Grundversuche zu Dosis und Leistung mit dem LED Modul der Firma Heraeus.	18
Abb. 9: Ergebnisse der Vergleichsversuche mit den getesteten LED Modulen.....	20

Tabellenverzeichnis:

Tabelle 1: Vergleich des spez. Energieverbrauchs mit dem LED-UV-Lack	21
--	----

2. Zusammenfassung

Das Ziel des Projektes lag in der Entwicklung einer UV-Lacktechnologie, die insbesondere auf Kunststoffoberflächen zum Einsatz kommen kann und für UV-LED Strahler optimiert ist. Die besonderen Herausforderungen, speziell für dreidimensional geformte Kunststoffoberflächen, liegen darin, eine ausreichende Härtung und Kratzfestigkeit der Lacke zu erreichen obwohl das UV-Spektrum der LEDs eingeschränkt ist (fehlendes UV-C).

Hierzu sollte ein geeignetes Härter- und Lacksystem entwickelt werden, das eine rein UV-induzierte Härtung der Lackschicht auch bei geringen UV-Leistungsdichten ermöglicht und gleichzeitig eine kratzfeste Oberflächenschicht auf Kunststoffen ergibt wobei im Verlauf des Projekts auch andere Anwendungen untersucht wurden.

Die bisher nur sehr begrenzte Möglichkeit, UV-Härtetechnologie auf Kunststoffoberfläche umzusetzen, ergibt sich aufgrund der thermischen Belastung der Kunststoffe, die die Maßhaltigkeit negativ beeinflussen. Diese wird verursacht durch den hohen Infrarotanteil der UV-Lampe im emittierten Strahlungsspektrum. Weiterhin bieten UV-LEDs eine flexiblere Anwendung auch auf großen Flächen, wo der Strahler über das Bauteil bewegt werden muss. Zudem wird bei UV-LED die Ozonentstehung während des Härteprozesses signifikant verringert und folglich ist keine Absaugung des Ozons notwendig

Der favorisierte Lösungsansatz ist zweistufig aufgebaut. In der ersten Stufe konnten bereits die Grundlagen entwickelt werden, um auch bei reduzierter UV-Leistung eine gute Durchhärtung des Lackes mit gängigen UV-Lampen zu erreichen, so dass insbesondere dreidimensionale Kunststoffoberflächen gut gehärtet werden können. Hier konnten die notwendigen UV-Intensitäten je nach Anwendung auf 10% bis 50% reduziert werden.

In der zweiten Stufe sollten diese Ergebnisse dann auf die Besonderheiten von LEDs als hocheffiziente Lichtquelle übertragen werden, die eine einfache Nachführung entsprechend der Bauteilgeometrie zulassen. Das vorliegende Projekt befasste sich mit dieser zweiten Entwicklungsstufe.

Im Rahmen des Projektes wurden hierzu grundlegende Lackuntersuchungen durchgeführt, um für die begrenzten Wellenlängenbereiche der LEDs durch das schmalbandige Spektrum und den fehlenden UV-C Anteil passende Fotoinitiatoren zu suchen, die das Emissionsspektrum der LED optimal abbilden und somit eine gute Einhärtungstiefe ermöglichen. Die darauffolgende chemische Reaktionskette musste dazu passend entwickelt werden und die fehlenden UV-Anteile chemisch kompensieren.

Dies konnte für viele Anwendungen erreicht werden und mit Hilfe eines Dualcure Lacks, bei dem keine Ofentrocknung nötig ist, auch die Anforderungen mit einem reinem LED-UV-System dargestellt werden. Für den Automotive-Exterieur-Bereich konnte mit diesem System ebenfalls die Funktionalität nachgewiesen werden.

Zusätzlich konnte die Anwendung auch im Bereich von Luftfahrtanwendungen gezeigt werden. Die technischen Ziele des Projektes wurden somit erreicht und die „Nachteile“ der UV-LEDs (keine IR-Strahlung und geringe Leistungsdichte bei fehlender UV-C-Strahlung) konnten durch eine chemische Optimierung der Lacke kompensiert werden.

3. Einleitung

Die UV-Technologie ist energie- und ressourcenschonend, insbesondere nicht nur da der Lackierprozess aufgrund der fehlenden thermischen Härtung weniger Energie benötigt, sondern auch da durch geringere Ausschussraten weniger Rohteilen benötigt werden und somit weniger Kunststoff verbraucht wird.

Dies gilt umso stärker, je höher der Glanzgrad der Oberfläche ist, was dazu führt, dass z.B. bei Hochglanzoberflächen mit konventionellen 2-K-Lacken aufgrund der langen Offenzeit der Lackoberfläche immer noch Ausschussraten von bis zu 80% in Kauf genommen werden müssen.

Die UV-Technologie wurde ursprünglich für Primer und später auch für Klarlacke im Bereich der Holzbeschichtung entwickelt, konnte sich dann aber schnell aufgrund der kurzen Trocknungszeiten auch z.B. im Druck-Bereich etablieren, wo hohe Geschwindigkeiten gefordert waren.

In den letzten Jahren wurde aufgrund ihrer Vorteile die UV-Technologie auch auf die Kunststofflackierung übertragen. Insbesondere durch die Anforderungen an die oben erwähnten Hochglanz-Oberflächen und die damit verbundene Kratzbeständigkeit (Martindale-Test) sowie weiterer Anforderungen wie Haftung, Hydrolyse oder Creme-Beständigkeit im Automobil-Interieur kam UV vermehrt zur Anwendung. Hierbei ist Mankiewicz einer der führenden Anbieter von UV-Produkten. Eine Hürde für die Umstellung auf UV-Lack stellt beim Lackieren nach wie vor die Investition in die neue Anlagentechnologie dar, da die meisten Anlagen auf 2-K-Lacke abgestimmt sind.

Überdies hinaus gibt es eine Reihe von Herausforderungen, die mit dem Heat-Management, der Kratzbeständigkeit und der Geometrie bzw. 3-Dimensionalität verbunden sind, die bisher noch nicht richtig gelöst werden konnten:

- die Lampen müssen immer energiereicher werden, um 3-dimensionale Bauteile in allen Ebenen zu härten, da eine minimale Leistungsdichte für die Härtung benötigt wird – die Dosis (also die insgesamt deponierte Energie) kann über mehrere nacheinander zu durchfahrende Lampen erzielt werden
- bei hohen Energien kommt es oftmals zu einer thermischen Belastung der Bauteile und damit zu einer verminderten Maßhaltigkeit – dies soll zukünftig durch den Einsatz von Hochleistungs-LEDs verhindert werden
- die Härtungstiefe (innerhalb der die für das Lacksystem notwendige Intensität erreicht wird) liegt mit gängigen Systemen lediglich bei 5-10 cm (Abstand Lampe – zu härtende Fläche), so dass dreidimensionale Teile mit tiefen Einschnitten nicht gehärtet werden können. Hier konnte die Firma Mankiewicz im ersten Projektteil bereits erhebliche Verbesserungen erreichen. Wenn keine Automotive-Anwendungen (es können da noch nicht alle Anforderungen erfüllt werden) betrachtet werden, dann kann der max. möglichen Strahlerabstand auf bis zu 1 m erhöht werden
- wie kann das auftretende Overspray sicher gehärtet werden
- wie können UV-Lacke auch für den Exterieur-Bereich formuliert werden, ohne dass die Überlappung Absorptionsbande zwischen Absorbieren und Photoinitiatoren zu einer unzureichenden Härtung führt

Zur zumindest teilweisen Entschärfung der oben genannten Probleme bedient man sich im Markt partiell der sogenannten Dual-Cure Technologie, die eine lichtinduzierte radikalische UV-Härtung mit einer wärmeinduzierten Isocyanat-Härtung verbindet. Aus energetischer

Sicht ist dies keine Lösung, da dort zusätzlich zur UV-Härtung der energiereiche Schritt der thermischen Härtung benötigt wird. Zudem haben eigene Untersuchungen gezeigt, dass durch das Hybrid-Netzwerk (aus Acrylat- und Isocyanat-Vernetzung) die Kratzbeständigkeit im Vergleich zu einem 100%-UV-Netzwerk reduziert wird und somit Vorteile der UV-Technologie teilweise verloren gehen, wobei durch Prozessoptimierung dieser Nachteil inzwischen nur noch gering ausfällt.

Wie bereits erwähnt, lässt sich diese UV-Technologie nur begrenzt auf Kunststoffteile übertragen, da aufgrund der thermischen Belastung die Kunststoffe in ihrer Maßhaltigkeit negativ beeinflusst werden und ggf. thermisch induzierte Oberflächendefekte durch z.B. Ausgasen auftreten. Ursächlich dafür ist der hohe Infrarot-Anteil der UV-Lampen; der typischerweise 34% beträgt.

Soll die UV-Technologie außerdem auf 3-dimensionale Teile angewendet werden, dann ergibt sich bei den verfügbaren Strahlern außerdem das Problem, dass diese der Geometrie von Bauteilen oft nicht ausreichend folgen können, da die Form der Bauteile i. Allg. feingliedriger ist als es die verfügbaren Lampenlängen zulassen. Weiterhin ist der Abstand der Lampe zum Bauteil bei komplexen Geometrien ein limitierender Faktor, insbesondere da die Leistungsdichte der Lampen nicht beliebig gesteigert werden kann.

Im Rahmen der ersten Projektphase konnte die Firma Mankiewicz hier aber wesentliche Erkenntnisse gewinnen, um kratzbeständige, UV-härtende Lacke bei niedrigsten Intensitäten und einer stark reduzierten UV-Dosis reproduzierbar durchhärten zu können. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass auch in einem gegebenen Abstandsbereich von bis zu 100 cm vor der Lampe eine Härtung mit definierten Prozessparametern möglich ist. Darüber hinaus konnten selbst für die hohen Anforderungen im Automobilbereich die ursprünglichen Intensitäten um mehr als 50% reduziert werden!

In diesem Bereich sind allerdings extrem hohe Anforderungen an die Formulierung des Lackes (eingesetzte Photoinitiatoren und Additive) gegeben, um solch geringe Intensitäten zu erreichen. Wichtige Erkenntnisse ergaben sich auch hinsichtlich der Härtung dreidimensionaler Objekte, da gerade bei niedrigen Intensitäten sich ein großes Bearbeitungsfeld vor der Lampe ergibt, in dem eine definierte Durchhärtung erzielt werden kann.

Somit konnte durch Mankiewicz gezeigt werden, dass die Härtung mit geringen UV-Leistungen chemisch kompensiert werden kann. Sowohl die Leistung als auch die Dosis konnten je nach Anwendung zwischen einem Faktor von 3 bis 10 reduziert werden. Dabei konnten wichtige funktionelle Zusammenhänge geklärt werden. Darauf basierend wurden bereits erste geeignete Lackkomponenten entwickelt.

Da die Ergebnisse in verschiedene Stammformulierungen einfließen, kann aktuell alleine im Bereich der Automobilindustrie schon ein Potential von 300 to/a bearbeitet werden. Zusätzlich lassen sich in einer ersten Phase durch die Ergebnisse weitere 300 to in anderen Zielmärkten erschließen.

Das Ziel des Projektes war daher Chemie-seitig bei einer gegebenen spektralen Verteilung, die bei LEDs deutlich eingeschränkt ist, die zum Durchhärten notwendige UV-Intensität weiter zu reduzieren und stabile, reproduzierbare Prozessfenster zu entwickeln. LEDs sind nach wie vor ausschließlich in Wellenlängen von 365 nm und 395 nm sowie 405 nm kommerziell im Leistungsbereich verfügbar. Damit fehlt ihnen das UV-C-Band im Vergleich zu UV-Strahlern. Zudem ist die Leistung im Vergleich zu herkömmlichen UV-Strahlern noch deutlich geringer!

Andererseits bietet die Verwendung von LEDs die Möglichkeit, einer einfachen Nachführung der Lampen entsprechend der Geometrie des Bauteils. Weiterhin emittieren LEDs keine Infrarot-Anteile, so dass die thermische Belastung (speziell für Kunststoffoberflächen) extrem gesenkt werden kann. Diesen Vorteilen stehen aber bisher noch für diese Technologie limitierende Nachteile entgegen:

Die Arbeiten basierten auf den Untersuchungen und Ergebnissen der Phase 1, wo die Härtungstiefe bei einer gegebenen UV-Strahlungsintensität und –dosis schon deutlich erhöht werden konnte, so dass auch dreidimensionale Kunststoffoberflächen mit Lampen gehärtet werden können, wenn die Leistungsdichte deutlich reduziert ist. Zum Einsatz kamen hier gängige UV-Lampen, die über ein breites UV-Spektrum und insbesondere kurzwellige UV-Anteile (UV-C) verfügen.

Aus den Untersuchungen konnte abgeleitet werden, dass eine hohe Kratzbeständigkeit in Verbindung mit den weiteren Anforderungen der Automobilindustrie nur bei recht hohen UV-Intensitäten erreicht werden kann. Diese lassen sich mit den LEDs aber nicht darstellen, so dass hier ein besonderes Entwicklungsziel dadurch gegeben war um auch mit LEDs diese Anforderungen zu erreichen. Insbesondere der inzwischen dort eingeführte Martindale-Test zur Bewertung der Oberflächenhärte / Kratzbeständigkeit ist sehr anspruchsvoll.

Durch die eigenen Untersuchungen hatte sich gezeigt, dass eine Härtung mit hoher Lichtintensität zu verbesserten Kratzbeständigkeitsergebnissen führt, wenn die in der Industrie verwendeten Kratzmethoden angewendet werden. Interpretieren ließ sich das, indem zwei verschiedene Mechanismen berücksichtigt werden:

- a) durch eine hohe Intensität ist die Konzentration der Startradikale für die Kettenreaktion höher, was zu einer stärkeren Vernetzung führt. Damit ist der Lackfilm durch kurze, hoch-verknüpfte Polymereinheiten zwar etwas spröder, jedoch ist er auch „härter“. Der Begriff härter bedeutet in diesem Fall, dass er für die hier betrachteten Prüfmethode bessere Ergebnisse bzgl. der Kratzbeständigkeit ergibt.
- b) durch die hohe Intensität im UV-C-Bereich wird die Sauerstoffinhibierung, also Konkurrenzreaktion für die radikalische Polymerisation überkompensiert. Damit wird besonders an der Oberfläche die Vernetzungsdichte erhöht und ergibt bessere Ergebnisse in der Kratzbeständigkeitsprüfung

Zu berücksichtigen ist allerdings, dass der sogenannte Reflow, also das „Zufließen“ von Kratzern in der Lackoberfläche abnimmt, wenn die Intensität der Bestrahlung erhöht wird.

Die Zielstellung des Projekts wurde daher aus der Applikation eines typischen Kunststofflackierers abgeleitet und es sollten die sich aus diesen Einschränkungen ergebenden wesentliche Nachteile bei Verwendung von LEDs gelöst werden:

- die Sauerstoffinhibierung an der Oberfläche von UV-härtenden Lacken kann nicht über die Intensität der UV-Strahlung überkompensiert werden
- die Konzentration der Startradikale ist aufgrund der im Vergleich zu konventionellen UV-Lampen geringer, so dass sich ein Netzwerk mit anderer Charakteristik ausbildet
- die Durchhärtung von pigmentierten Systemen bisher noch schwierig ist
- die formulierbaren UV-Lacke für den Exterieur-Bereich sind mit UV-Absorbieren und Radikalfängern gefüllt, die bei geringen Intensitäten nicht zu härten sind.

Die wesentlichen Entwicklungsaufgaben waren daher, die genannten Nachteile der Härtung mit geringen UV-Leistungen in Verbindung mit einem eingeschränkten UV-Spektrum ohne

kurzwellige UV-C Anteile chemisch zu kompensieren. Dazu waren die folgenden Zusammenhänge zu klären und darauf basierend geeignete Lackkomponenten zu entwickeln:

- wie beeinflusst die Wellenlänge und spektrale Breite (insbesondere bei LEDs) als Funktion der UV-Leistung die Kinetik der Radikalkettenreaktion und was bedeutet dies für das Eigenschaftsprofil des gehärteten Lackfilms
- wie kann chemisch der fehlende UV-C-Anteil kompensiert werden
- wie lassen sich UV-Absorber mit den Empfindlichkeitskurven der für LED-Härtung notwendigen Photoinitiatoren kombinieren
- wie wird die Kinetik der UV-Kettenreaktion beeinflusst, wenn die Erwärmung durch die UV-Lampe entfällt. Üblicherweise wird durch die höhere Temperatur bei der Bestrahlung die Beweglichkeit der Moleküle erhöht, so dass der Doppelbindungsumsatz höher ist als bei niedrigeren Temperaturen

4. Entwicklungsarbeiten und erreichte Ergebnisse

4.1. Härtung mit UV-LEDs - Technologiebewertung

Auf der Basis der grundlegenden Untersuchungen der Härteergebnisse mit UV-LEDs sollte eine Technologiebewertung erfolgen und die technischen Entwicklungsschritte genauer definiert werden.

Es konnte aus den zur Verfügung stehenden Photoinitiatoren eine Auswahl getroffen werden, die speziell für die zur Verfügung stehenden LED-Wellenlängen geeignet waren. In diesem Zusammenhang musste dann auch die Optimierung der Bindemittel sowie der Oligomer-Matrix erfolgen. Damit waren die grundlegenden Vorarbeiten abgeschlossen, um dann sehr schnell direkte Härteversuche durchzuführen.

Um die technische Basis der Versuche entsprechend der aktuellen Spezifikationen käuflicher LED-Systeme vergleichbar zu halten, wurden die Versuche zuerst mit der neuen UV-LED-Einheit LUV® 80 der Firma IST Metz durchgeführt und diese später auch mit dem neuen System der Firma Ushio ergänzt. Somit war auch eine enge industrielle Anbindung der Projektuntersuchungen gegeben. Die so erzielten Ergebnisse bauten auf ersten Vorversuchen auf, die mit der neuen LED-Einheit durchgeführt wurden. Dabei wurde nach dem Grundsatz verfahren, von bekannten Formulierungen kommend die Lacke kontinuierlich so zu modifizieren, dass die LED-UV-Härtung möglich wird. Dazu wurden die ersten Versuche mit Dual-Cure Lacksystemen durchgeführt. Eine Bewertung dieser Schichten ist in der folgenden Abbildung nochmals dargestellt.

LED LUV80					
	LN06500382		LN06500421		LN06500422
LED/Ofen	X		X		
Ofen/LED		X		X	
LED					X
TSD	16-18µm	15-20µm	18-22µm	16µm	22-25µm
Haftung 72h 60°C	GT0, 20N	GT0, 20N	GT0, 20N	GT0, 20N	GT0, 20N
Hydrolyse	GT0, 20N	GT0, 20N	GT0, 20N	GT0, 20N	GT3-4,15N
KK240h	GT0, 20N	GT0, 20N	GT0, 20N	GT0, 20N	GT0, 20N
Martindale	74%	77%	58%	80%	46%
Creme A	GT0, 20N	GT0, 20N	GT0, 20N	GT0, 20N	GT0, 20N
Creme B	GT0, 20N	GT0, 20N	GT0, 20N	GT0, 20N	GT0, 20N
Wärmelagerung 240h 90°C	GT0, 20N	GT0, 18N	GT0, 18N	GT0, 18N	GT0, 20N
Crockmeter 100 DH tr.	i.O.	i.O.	n.i.O.	n.i.O.	n.i.O.
Crockmeter 10 DH Spiritus	i.O.	b.i.O.	n.i.O.	b.i.O.	i.O.

Abb. 1: Ergebnisse der LED-Vorversuche

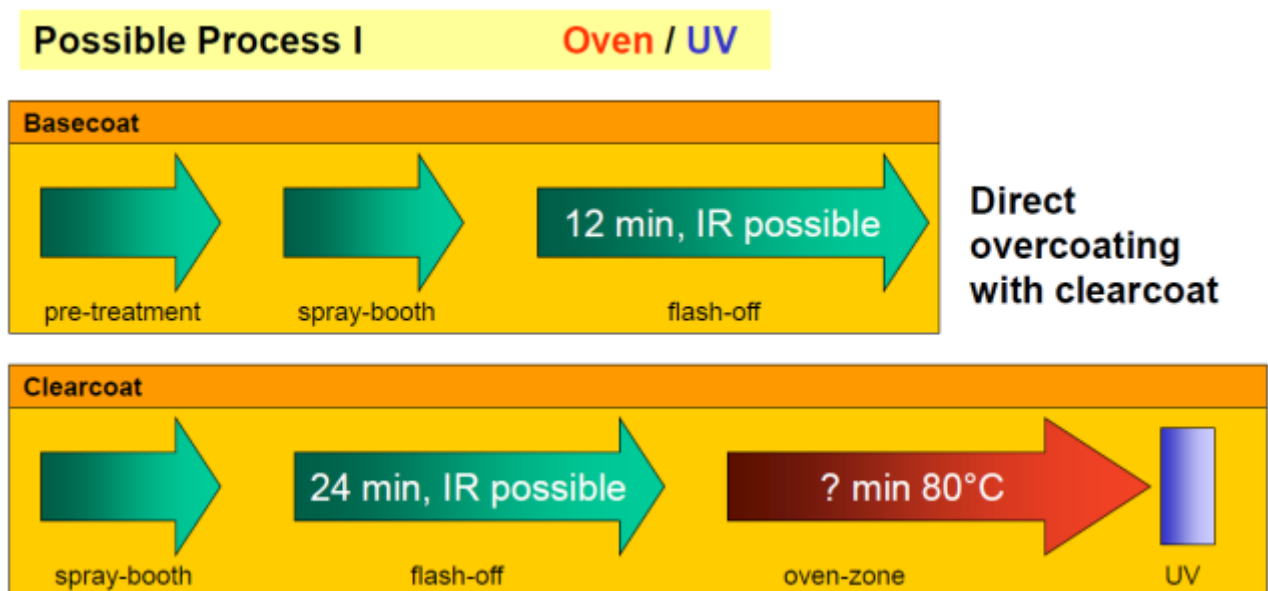
Hierbei wurden verschiedene Prozessparameter variiert und auch zweistufige Prozesse als Referenz mit untersucht. Zum einen erfolgte eine thermische Aktivierung einmal vor dem LED-Härten, einmal nach dem LED-Härten. Weiterhin wurde als Referenz noch der reine LED-UV-Härteprozess untersucht. Die in der Tabelle rot dargestellten Spezifikationen erfüllen noch nicht die Anforderungen für die Lackschichten.

Aufbauend auf diesen Vorversuchen wurden dann weitere Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse in der folgenden Abb. 2 zusammengestellt sind. In den Versuchen wurden im Wesentlichen noch zweistufige, thermisch aktivierte Prozesse untersucht. Diese dienten als Referenz für die später geplanten reinen LED-Härteversuche. Die Arbeiten beinhalteten dabei Schicht-Systeme, teilweise mit und teilweise ohne Basecoat. Wie die Übersicht in Abb. 2 zeigt, konnten zum Teil schon gute Ergebnisse erzielt werden, die sogar den Automobilspezifikationen entsprechen. Ein wesentliches Problem in diesen Aufbauten war die noch nicht ausreichende Kratzbeständigkeit.

		Prozess 1				Prozess 2				Streulichtversuch!					
		V3	V4	V5	V6	V7	V8	V9	V10	V11	V12	V13			
BC		461-30				Kein Basecoat									
Flashoff	Zeit [min]	12				5									
	Temperatur [°C]	40				40									
TSD		14µm	15µm	14µm	13µm										
CC		LN06500382000													
Prozesse		LED/ Ofen				Ofen/ LED				LED / Ofen		Ofen / LED			
Flashoff	Zeit [min]	24				8				10	10	10	10		
	Temperatur [°C]	RT				40				RT	RT	RT	RT		
LED UVV 80	Abstand	50mm													
	Leistung [%]	100%				100%				50mm		50%	100%	20mm	90mm
	Bandgeschwindigkeit	10m/min	4m/min	10m/min	4m/min	4m/min									
Ofen	Zeit [min]	30													
	Temperatur [°C]	80													
TSD		30µm	33µm	30µm	32µm										
Oberfläche		I.O.	I.O.	e.I.O.	e.I.O.	I.O.	I.O.	I.O.	I.O.	I.O. keine Veränderung der Oberfläche	I.O.	I.O.			
Prüfungen															
Haftung	sofort	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
	2d 60°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
Hydrolyse	Gitterschritt GT	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0			
	Erbsenstab [N]	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20			
Crema A	Gitterschritt GT	0	0	0	0										
	Erbsenstab [N]	20	20	20	20										
Crema B	Gitterschritt GT	0	0	0	0										
	Erbsenstab [N]	20	20	20	20										
KK	Gitterschritt GT	0	0	0	0										
	Erbsenstab [N]	20	20	20	20										
Martindale	Restglanz in %	85	85	81	78										

Abb. 2: Weiterführende Ergebnisse der LED-Versuche mit Dual-Cure-Lacken und LED-UV-Beleuchtung

Ein sehr wichtiger Aspekt der Projektarbeiten war die Untersuchung der Prozesse in Anlehnung an die am Markt befindlichen Anlagen. Nur so lässt sich ein Bezug zur Realität nachhaltig aufrechterhalten. Grundsätzlich waren, wie im Antrag beschrieben, hier noch sogenannte Dual-Cure-Prozesse gängig, bei denen ein thermischer Prozess mit einem UV-Prozess verbunden wird. Der thermische Prozess kann vor oder nach der UV-Härtung eingesetzt werden. Die Kompatibilität des neu zu entwickelnden Prozesses mit diesen Anlagentechniken ist für die spätere Verwertung und Einführung der LED-UV-Technik sehr wichtig und sollte daher auf jeden Fall berücksichtigt werden. In der folgenden Abb. 3 sind die beiden möglichen Prozessabfolgen nochmals schematisch zusammengefasst.



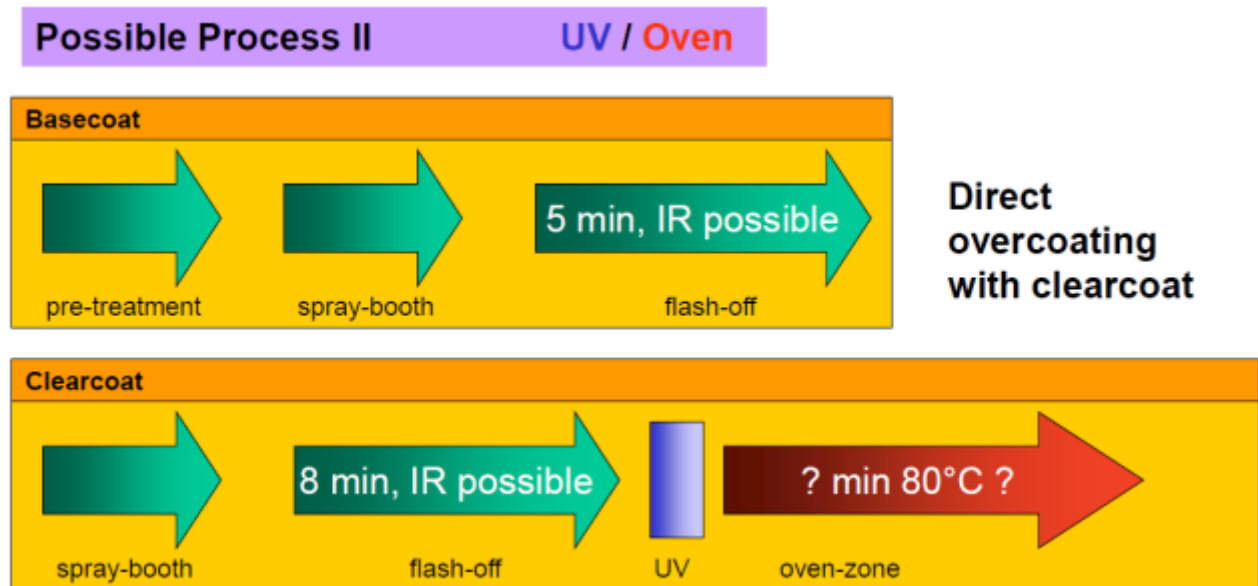


Abb. 3: Darstellung der beiden möglichen am Markt zu Projektbeginn etablierten Prozesse

Die Bewertung der Projektarbeiten zeigte, dass die zu Beginn erzielten Ergebnisse der Voruntersuchung im Kontext der vorhandenen Anlagentechnik schon aussagekräftig waren. Es ließ sich mit den untersuchten UV-härtenden Lacken, die mithilfe von LED-Systemen gehärtet werden, bereits eine recht gute Lackqualität erzeugen.

In der Weiterführung der Voruntersuchungen wurden noch umfangreiche Versuche mit dem Dualcure-Verfahren durchgeführt. Bei den projektbegleitend durchgeführten Recherchen zu geeigneten LEDs wurde die Firma Ushio gefunden, die auch LEDs mit sehr hohen Intensitäten im UV-Bereich entwickelt hatte und neben dem System der Firma IST, das zu Beginn im Einsatz war, getestet wurde. Mit diesen LEDs wurden dann umfangreiche Versuchsreihen im Technikum durchgeführt.

Ähnlich der ersten Versuchsreihen wurden zunächst Zweischichtsysteme, die mittels LED-UV gehärtet wurden, bei verschiedenen Abluftbedingungen untersucht. Die Grundversuche fanden dabei mit einem 2K-Basecoat statt, der bei erhöhter Temperatur im Ofen getrocknet wurde. Dabei wurden zwei Varianten der Härtung mit der Reihenfolge LED-Ofen oder Ofen-LED untersucht. Wie in der beiliegenden Abbildung zu sehen ist, ergeben sich beim Dualcure-Verfahren auf einem Basecoat sehr gute Ergebnisse hinsichtlich Trockengrad der Oberfläche nach dem Härtungsprozess, Haftungseigenschaften, Cremebeständigkeiten, Hydrolysebeständigkeiten und Scheuerbeständigkeiten. Das Monocure-Verfahren führte hierbei zu nicht zufriedenstellenden Ergebnissen. Dies ist grundsätzlich auf die unzureichende Trocknung der Oberfläche nach der LED-Härtung zurückzuführen

Substrate		ABS/PC T65 XF		ABS/PC T65 XF	ABS/PC T65 XF	ABS/PC T65 XF	ABS/PC T65 XF	ABS/PC T65 XF	ABS/PC T65 XF	ABS/PC T65 XF	ABS/PC T65 XF	ABS/PC T65 XF	ABS/PC T65 XF	
Sequenz		LED/Ofen	Ofen/LED	LED/Ofen	Ofen/LED	Ofen/ LED Mexico Prozess	LED/Ofen France Prozess	LED/Ofen France Prozess	Monocure	Monocure PI für LED				
Basecoat		461-30	461-30	BB2-5	BB2-5	BB2-5	BB2-5	BB2-5	---	---	---	---	---	
Flashhoff	Zeit [min]	5	5	5	5	12	5	5	---	---	---	---	---	
	Temperatur [°C]	40	40	40	40	40	40	60	---	---	---	---	---	
Ofen	Zeit [min]	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
	Temperatur [°C]	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
TSD		15-17µm	15-17µm	9-14µm	12-14µm	11-15µm	8-10µm	7-8µm	---	---	---	---	---	
		LN06500382								75722.0000.9	CS113-1	CS113-2	CS113-3	CS113-4
Flashhoff	Zeit [min]	15	15	15	15	24	8	8	10-15	10-15	10-15	10-15	10-15	
	Temperatur [°C]	RT	RT	RT	RT	40	40	40	RT	RT	RT	RT	RT	
LED Ushio 16W 395nm 14m/min 157V/7A	mJ/cm ²													
	UVA	160	nach Ofen	159,6					164,5					
	UVB	4	nach Ofen	4,3					4,3					
	UVAZ	1547	nach Ofen	1544					1480,5					
	UVV	2489	nach Ofen	2489					2419					
	mW/cm ²													
	UVA	708	nach Ofen	730,8					750					
	UVB	19	nach Ofen	22,3					22					
UVAZ	6787	nach Ofen	7028					6735						
UVV	9000	nach Ofen	9999,9					9999,9						
Ofen	Zeit [min]	30	30	30	30	30	30	30	---	---	---	---	---	
	Temperatur [°C]	80	80	80	80	80	80	80	---	---	---	---	---	
LED	mJ/cm ²	vor Ofen	siehe -1											
	mW/cm ²	vor Ofen	siehe -1											
TSD		28-35µm	28-35µm	24-31µm	23-34µm	21-33µm	30-31µm	27-28µm	ca.30µm	ca.30µm	ca.30µm	ca.30µm	ca.30µm	
Oberfläche		n.i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	angelöst n.i.O	bedingt i.O	angelöst n.i.O	naß nicht getrocknet Platten wurden entsorgt	klebrig wurden entsorgt	klebrig naß wurden entsorgt	Ist fest geworden aber stark kratzempfindlich	klebrig siehe CS 109-9 wurden entsorgt	
Prüfungen														
Haftung	sofort	i.O.	i.O.	GT0/16N	GT0/18N	GT0/16N	GT0/20N	GT0/20N					GT0/20N	
	2d 60°C	i.O.	i.O.	GT0/20N	GT0/20N	GT0/20N	GT0/20N	GT0/20N					GT0/20N	
Hydrolyse	Gitterschnitt GT	i.O.	i.O.				0	0						
	Erichsenstab [N]	i.O.	i.O.				20	20						
Creme A	Gitterschnitt GT	i.O.	i.O.				n.i.O. (anquellen)							
	Erichsenstab [N]	i.O.	i.O.											
Creme B	Gitterschnitt GT	i.O.	i.O.											
	Erichsenstab [N]	i.O.	i.O.											
Martindale	Restglanz in %	90	82											

Abb. 4: Ergebnisse der LED-Versuche mit dem Ushio System als Dualcure- und Monocure-Prozess

In der nächsten Projektphase wurden gezielt Prozessbedingungen simuliert, wie sie im technischen Einsatz typischerweise zu finden sind. Hier waren die Fragestellungen auf besondere Ablüft- und Lackiererbedingungen konzentriert, um Einsatzmöglichkeiten der LED-UV Härtung genauer abgrenzen zu können.

Die Ergebnisse zeigten dabei, dass in Abhängigkeit von Abdunstzeit und -temperatur sowie der Sequenz der Prozesse die Oberfläche teilweise noch zu stark angelöst wurde. Es konnte allerdings in allen Fällen eine gute Haftung erreicht werden, was eine wesentliche Anforderung darstellte. Dies bedeutet auch, dass die LED-Härtung an sich ausreichend ist, da die Anlöseerscheinungen im Wesentlichen auf die Zusammensetzung der Klarlacke zurückzuführen waren.

Diese grundsätzlich guten Ergebnisse führten dann dazu, dass die Projektarbeiten dann von den Dualcure-Lacken bestehend aus einer UV-LED-Härtung und einer Ofentrocknung hin zu den Dualcure-Lacken bestehend aus einer UV-LED-Trocknung und einer zeitabhängigen Härtung bei Raumtemperatur erweitert wurden. Dies war der noch offene Schritt zur final geplanten UV-LED- Applikation. Dazu bauten die Arbeiten auf dem im letzten Projekt entstandenen Monocure-Lack (Typ 757-22) auf. Dieser war für UV-Lampen entwickelt und

optimiert worden und wurde nun mit auf LEDs angepassten Formulierungen der Lacke verglichen. Die ersten Ergebnisse waren dabei im Wesentlichen erwartet worden.

Der vorhandene Monocure-Lack 757-22 trocknete unter LED-Beleuchtung überhaupt nicht, was grundsätzlich auch zu erwarten war, da dieser Lack auf den Einsatz mit UV-Lampen konzipiert war, die einen Infrarot-Anteil in der Strahlung aufweisen. Allerdings traten auch bei den anderen abgeleiteten Formulierungen starke Probleme bei der Härtung auf.

Es gelang in dieser Phase nur bei einem Lack (CS113-3) eine Härtung zu erzielen. Hier war allerdings die Oberfläche noch sehr kratzempfindlich.

Diese Ergebnisse zeigten aber deutlich, dass gerade die chemische Prozesskette auf Basis der bis dahin gewonnenen Erfahrungen gezielt weiterentwickelt werden musste, um auch bei geringen Intensitäten und dem eingeschränkten Strahlungsspektrum der UV-LEDs eine ausreichende Härtung der Lacke im Monocure-Verfahren zu erreichen.

Zusammenfassend zeigten sich die Ergebnisse so, dass Dualcure-Lacke (UV-LED-Trocknung und Ofentrocknung – unabhängig von Sequenz) zu guten Ergebnissen führten. Monocure-Lacke resultierten in klebrigen Schichten nach UV-LED-Bestrahlung, wobei dies z.B. auf die Sauerstoffinhibierung zurückzuführen war. Wie oben bereits angesprochen war ein Kompromiss (und damit die Basis der weiteren Entwicklungen) die Variante, Dualcure-Lacke mit UV-LED-Trocknung und Härtung der 2K-Komponente bei Raumtemperaturbedingungen ohne den Ofenschritt einzusetzen.

4.2. Entwicklung der chemischen Prozesskette und der Prozessfenster

Aufbauend auf die Grundlagenversuche wurden die Arbeiten weitergeführt um die chemische Prozesskette gezielt so zu optimieren, dass eine Ofentrocknung nicht mehr notwendig wird und durch eine Härtung bei Raumtemperatur ersetzt werden kann. Eine Variante ist die Anteile an UV-härtenden Systemen zu erhöhen und den 2K-Anteil weiter zu reduzieren, um sich so den Bedingungen von Monocure-UV-Lacken weiter anzunähern.

Um Versuche in einem größeren Intensitätsbereich durchführen zu können, wurde ein LED-Modul der Firma Heraeus beschafft. Es handelte sich hierbei um ein luftgekühltes LED-Modul mit einer recht hohen Strahlungsintensität von 14 W/cm². Die emittierte Strahlung hat eine Wellenlänge von 395 nm. In einer ersten Testphase wurden die Leistung und die Dosis in einem großen Bereich variiert, um so die stabilen Prozessfenster sauber festlegen zu können.

Mit diesen Systemen wurden dann weitergehende Härteversuche mit modifizierten Lacken mit erhöhtem UV-Anteil durchgeführt. Gleichzeitig wurde ein UV-Absorber in die Formulierung mit einbezogen, um die Lichtbeständigkeit auch für den Exterieurbereich zu gewährleisten. Auf der Grundlage dieser Basisformulierung wurden dann Optimierungsarbeiten hinsichtlich eingesetzter Photoinitiatoren, Booster sowie der verwendeten Monomere durchgeführt. Die Versuche wurden mit einer hohen und einer niedrigen LED-Lampeneinstellung durchgeführt und Referenzproben mit einer Quecksilberdampf Lampe (Light Hammer 6 der Firma Heraeus Noblelight Fusion) erstellt. Bei diesen Versuchsreihen wurden Alubleche als Substrate verwendet (diese sind einfacher handhabbar als Kunststoffplatten) und folgende Prozessparameter eingestellt:

Hoch: UVA2 - 1600mJ/cm², 6000mW/cm², 20mm Abstand, 6m/min

Niedrig: UVA2 - 1500mJ/cm², 3600mW/cm², 40mm Abstand, 5m/min

Referenz: UVA - 1000mJ/cm², 300mW/cm²

Zusätzlich wurden teilweise auch die Doppelbindungsumsätze bestimmt, um ein besseres Bild vom Härtungsmechanismus zu erhalten. Der Doppelbindungsumsatz der Acrylate gibt einen Hinweis auf die Vollständigkeit der Reaktion. Normalerweise liegt dieser bei 80-90 %, aber bei hoher Pigmentbeladung, wenn niedrige Intensitäten verwendet werden oder die Reaktivität gering ist, was zu einem signifikanten Abfall des C-C-Doppelbindungsumsatzes führt. In diesem Fall muss auf jeden Fall nochmal die Spezifikationskonformität geprüft werden.

Die Experimente setzten dabei auf ein neues Lacksystem mit einem erhöhten UV-Anteil und entsprechend reduziertem 2K-Anteil auf, um das Verhalten eines Monocure-Lacks möglichst genau zu erreichen. Es wurden zusätzlich Absorber zur Erhöhung der Lichtbeständigkeit im Exterieurbereich eingesetzt wurden. Die ersten Versuche beinhalteten ein Screening von Photoinitiatoren, die im entsprechenden Wellenlängenbereich absorbieren. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abb. 5 zusammengefasst:

Lackbezeichnung	CH3	CH4	CH5	CH6	CH7	CH20	CH21	CH22	CH23
Photoinitiator 1	4,2% PI1	4,2% PI1	3% PI2	3% PI3	1% PI4				
Photoinitiator 2		3% PI5	3% PI5	3% PI5	3% PI5				
Synergist									
Thioverbindungen						3% Thiol1	3% Thiol2	3% Thiol3	
Sonstiges									5% BM1
Substrat	Alubleche	Alubleche	Alubleche	Alubleche	Alubleche	Alubleche	Alubleche	Alubleche	Alubleche
Flashoff	15 min. @ RT	15 min. @ RT	15 min. @ RT	15 min. @ RT	15 min. @ RT	15 min. @ RT	15 min. @ RT	15 min. @ RT	15 min. @ RT
Heraeus Semray LED-Modul: UVA2	1600mJ/cm ² 6000mW/cm ² LED/48h@60°C	1600mJ/cm ² 6000mW/cm ² LED/48h@60°C	1600mJ/cm ² 6000mW/cm ² LED/48h@60°C	1600mJ/cm ² 6000mW/cm ² LED/48h@60°C	1600mJ/cm ² 6000mW/cm ² LED/48h@60°C	1600mJ/cm ² 6000mW/cm ² LED/48h@60°C	1600mJ/cm ² 6000mW/cm ² LED/48h@60°C	1600mJ/cm ² 6000mW/cm ² LED/48h@60°C	1600mJ/cm ² 6000mW/cm ² LED/48h@60°C
Sequenz									
Optik nach Lackierung	klebrig	leicht klebrig, klebrig, UV-matt	leicht klebrig, klebrig	kaum klebrig, leicht klebrig UV-matt	leicht klebrig, klebrig	klebrig, leveling (UV-matt)	klebrig, i.O. (UV-matt)	klebrig, leichtes leveling (UV-matt)	leicht klebrig, leichte Dellen
Optik nach 48h @ 60°C	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	trocken, leveling (UV-matt)	i.O. (UV-matt)	i.O.	leichte Dellen, i.O.
Optik nach Alterung >100h @ 60°C	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	trocken, leveling (UV-matt)	i.O. (UV-matt)	i.O.	leichte Dellen, i.O.
Haftung nach Lackierung	klebrig	leicht klebrig, klebrig, UV-matt	leicht klebrig, klebrig	kaum klebrig, leicht klebrig UV-matt	leicht klebrig, klebrig	klebrig, leveling (UV-matt)	klebrig, i.O. (UV-matt)	klebrig, leichtes leveling (UV-matt)	leicht klebrig, leichte Dellen
Haftung nach 48h @ 60°C	GI0/20N	GI0/20N	GI0/20N	GI0/20N	GI0/20N	GI0/20N	GI0/20N	GI0/20N	GI0/20N
Haftung nach Alterung >100h @ 60°C	GI0/20N	GI0/20N	GI0/20N	GI0/20N	GI0/20N	GI0/20N	GI0/20N	GI0/20N	GI0/20N
Vergilbung nach Lackierung [optisch] weisse Al/Primer/BC	leicht gelb	gelb	leicht gelb	leicht gelb	kaum gelb	leicht gelb, weisse Al Platten kaum gelb	kaum gelb	kaum gelb, weisse Al Platten leicht gelb	leicht gelb
Vergilbung nach 48h @ 60°C	1,10-1,81, 3,74-4,2, 05-2,14	4,2	1,82	1,91	0,80	5,4-6,1	2,8-4,5	2,4-4,7	1,8-4,7
Vergilbung nach Alterung >100h @ 60°C [Δb]		4,02	1,77	1,72	0,76	1,01	0,9	3,33	3,24
C-C-DB Umsatz nach 48h @ 60°C	83-87%	79-81%, UV=94%	83-84%	79-81%, UV=95%	71-74%	86-89%, UV=94%	87-88%, UV=93%	86-87%, UV=89%	83-84%, UV=88%
C-C-DB Umsatz nach Alterung >100h @ 60°C	83-87%	79-83%, UV=93%	83-84%	77-82%	74-76%	88%, UV=93%	88%, UV=92%	85-87%, UV=88%	82-84%, UV=87%
Wasserinlagerung 14 Tage	i.O. GI0/20N								
Scratch Resistance	GI0/20N	GI/20N	GI/20N	GI/20N	GI/10N				

Abb. 5: Ausgewählte Beispiele der LED-Härteversuche mit verbesserter chemischer Prozesskette

Die erzielten Ergebnisse waren noch nicht zufriedenstellend. Im Wesentlichen konnten zwei Problembereiche identifiziert werden.

- Es entstanden noch klebrige Oberflächen nach der Lackierung, dies deutete auf eine hohe Sauerstoffinhibierung hin. Durch entsprechende Formulierungsänderungen konnte bei einigen Versuchen das Kleben der Oberflächen verhindert werden. Grundsätzlich zeigte die Erhöhung des C-C-Doppelbindungsumsatzes eine verbesserte Oberflächenhärtung.

Hier wurden weitere Versuche zur Reduktion der Sauerstoffinhibierung durchgeführt:

- Screening weiterer Photoinitiator (PI) -Kombinationen
- Einsatz hoch funktioneller Harze

- Ein zweites Problem stellte die aufgetretene Vergilbung der Lackflächen dar. Insbesondere zeigt die Formulierung mit den favorisierten PI-Lacken eine starke Vergilbung. Grundsätzlich liegt dies natürlich auch an der Überlappung des Absorptionsspektrums des Lacks bei 395 nm mit dem sichtbaren Licht. Hierzu wurden weitere Versuche zur Reduktion der Vergilbung durchgeführt:

- Reduktion der Initiator-Konzentration
- Optimierung des PI-Verhältnisses bzw. des PI :Additiv Verhältnisses

Die Projektarbeiten befassten sich in der letzten Phase mit speziellen Fragestellungen, um die Oberflächenhärtung des bis dahin entwickelten UV-LED Klarlacks weiter zu beschleunigen. Dazu waren verschiedene Anforderungen definiert worden, basierend auf einer Dicke des Klarlacks von 30 µm. Das Ziel lag dabei darin, die Oberflächentrocknung derart zu beschleunigen, dass die Filme in kürzester Zeit nach der UV-LED-Trocknung handelbar sind und lackierte Bauteile möglichst schnell weiterverarbeitet werden können. Aus prozesstechnischen Gründen wurde die Ablüftzeit auf 60 Minuten bei Raumtemperatur vor der UV-LED-Härtung festgelegt. Des Weiteren sollte der Abstand zwischen UV-LED-Lichtquelle und lackiertem Bauteil mindestens 50cm und höchstens 1m betragen.

Die Versuche wurden mit dem UV-LED-Lampensystem der Firma Heraeus durchgeführt, das sich aufgrund seiner hohen Leistung gut eignete und sehr breite Einstellmöglichkeiten bietet. Bei einer Dosis zwischen 1500 und 2000 mJ/cm² konnte 60 Minuten nach der Bestrahlung für ein optimiertes Dualcure-Lacksystem mit Härtung bei Raumtemperatur eine ausreichende Oberflächenhärtung erreicht werden. Im weiteren Verlauf wurden dann intensive Untersuchungen zur Prozesssicherheit durchgeführt. Ein wichtiger Parameter ist dabei die Überlackierzeit der Grundierung, um ausreichende Haftungseigenschaften zu erhalten. Hierzu wurden Versuchsreihen mit kurzen (2 Stunden Zeitintervallen) und längeren (4 Tage Zeitintervalle) Überlackierzeiten der Grundierung ohne weitere Vorbehandlung durchgeführt.

In Abb. 6 sind die wichtigsten Ergebnisse nochmals zusammengefasst. Grundsätzlich zeigte sich, dass kurze Überlackierzeiten gut beherrschbar sind und im Wesentlichen alle Parameter für die Anwendung auch erfüllt werden können. Bei längeren Überlackierzeiten ergaben sich Defizite in der Flexibilität nach 1000h QUV-Belastung, was durch eine weitere Flexibilisierung des UV-LED-Lackes behoben werden kann.

		LN06500650		LN06500650		LN06500650		LN06500650	
	Mixing Ratio (Stamm:Härter:Verdüner)	3:1:1		3:1:1		3:1:1		3:1:1	
	Härter	405-86		405-86		405-86		405-86	
	Verdüner	901-7R		901-7R		901-7R		901-7R	
Substrat	Substrat	Alu AA2024 clad 3.1364, TSA		Alu AA2024 clad 3.1364, TSA		Alu AA2024 clad 3.1364, TSA		Alu AA2024 clad 3.1364, TSA	
	Primer	Seevenax H/S CF 113-44		Seevenax H/S CF 113-44		Seevenax H/S CF 113-44		Seevenax H/S CF 113-44	
	TSD Primer	16-18µm		16-18µm		16-18µm		16-18µm	
	Basecoat	Alexit H/S 411-22 M8001		Alexit H/S 411-22 M8001		Alexit H/S 411-22 M8001		Alexit H/S 411-22 M8001	
	TSD Basecoat	40-60µm		40-60µm		40-60µm		40-60µm	
	Überlackierung des Basecoats	2h		2h		4 Tage		4 Tage	
TSD UV-LED CC	[µm]	30	30	60	60	30	30	60	60
	Flashoff	60 min. @ RT		60 min. @ RT		60 min. @ RT		60 min. @ RT	
	Heraeus Semray LED-Modul: UVA2	1500mj/cm ² 150mW/cm ² 16s		1500mj/cm ² 150mW/cm ² 16s		1500mj/cm ² 150mW/cm ² 16s		1500mj/cm ² 150mW/cm ² 16s	
	Sequenz/Alterung	LED/7d@RT		LED/7d@RT		LED/7d@RT		LED/7d@RT	
Trockengrad	TG4-5 nach UV-LED-Härtung	15min	15min	15min	15min	15min	15min	15min	15min
Prüfung	Wassereinlagerung (14 Tage)	35µm i.O., Gt0/20N	40µm i.O., Gt0/20N	56µm i.O., Gt0/20N	64µm i.O., Gt0/20N	30µm Gt0/20N	34µm Gt0/20N	52µm Gt0/20N	54µm Gt0/20N
	Skyroleinlagerung (30 Tage)	35µm i.O., Gt0/20N	40µm i.O., Gt0/20N	56µm i.O., Gt0/20N	64µm i.O., Gt0/20N	30µm Gt0/20N	34µm Gt0/20N	52µm Gt0/20N	54µm Gt0/20N
	Humidity (500h KK)	42µm i.O., Gt0/20N	42µm i.O., Gt0/20N	69µm Gt0/20N Blasen nur in ALK, OF-Veränderung	69µm Gt0/20N Blasen nur in ALK, OF-Veränderung				
	Thermal Stabiliy (150°C/100h)	45µm i.O., aber stark vergilbt	45µm i.O., aber stark vergilbt	55µm i.O., aber stark vergilbt	55µm i.O., aber stark vergilbt	30µm i.O., aber stark vergilbt	30µm i.O., aber stark vergilbt	54µm i.O., aber stark vergilbt	54µm i.O., aber stark vergilbt
	Dornbiege vor QUV (sofort)	41µm i.O.	41µm i.O.	58µm i.O.	58µm i.O.	34µm i.O.	25µm i.O.	54µm i.O.	60µm i.O.
	Kugelfall vor QUV (sofort)	45µm i.O.	45µm i.O.	65µm i.O.	65µm i.O.	25µm i.O.	34µm i.O.	54µm n.i.O.	60µm n.i.O.
	Dornbiege nach 1000h QUV	41µm i.O.	41µm i.O.	58µm i.O.	58µm i.O.	34µm i.O.	25µm i.O.	54µm i.O.	60µm i.O.
	Kugelfall nach 1000h QUV	45µm i.O.	45µm i.O.	65µm i.O.	65µm i.O.	34µm i.O.	25µm i.O.	54µm i.O.	60µm i.O.
	Fastness to light (QUV, 1000h)	38µm, Glanz 90/96/100	38µm, Glanz 90/96/100	62µm, Glanz 90/96/100	62µm, Glanz 90/96/100	34µm, Glanz 89/95/96, ΔE=1.12	25µm, Glanz 89/97/92, ΔE=1.55	54µm, Glanz 89/95/99, ΔE=3.5	60µm, Glanz 88/96/96, ΔE=3.26

Abb. 6: Untersuchung der Prozesssicherheit: 2 Stunden und 4 Tage Base-Coat-Überlackierzeit für 3 Klarlack-Schichtdicken

Des Weiteren wurde der UV-LED-Klarlack LN06500650 anwendungstechnisch untersucht. Hierbei wurde die Lackschicht 60 Minuten abgelüftet und mit den entsprechenden Parametern UV-LED getrocknet. Die anwendungstechnische Bewertung erfolgte 15 Minuten nach der UV-LED-Härtung hinsichtlich Trockengrad, optische Eigenschaften (T-Wert, Glanz, DOI, etc.) und resultierte in akzeptable Werte. Des Weiteren wurden die Spritznebelaufnahme und die Reparaturfähigkeit des Lackes untersucht und hierbei ergaben sich noch Defizite, die für die Anwendung unabdingbar sind und in den nächsten Schritten gelöst werden sollen.

Der nächste Entwicklungsschritt ist hier, den UV-LED-Dualcure Klarlack dahingehend zu modifizieren, dass Spot Repair/Reparaturfähigkeit und Spritznebelaufnahme akzeptabel sind.

Parallel wurden noch Versuche unternommen, um den zu entwickelten UV LED Klarlack auch für den Bereich der Automotiv-Exterieur Anwendungen zu qualifizieren. Diese hohen Anforderungen können wie in der folgenden Abb. 7 dargestellt, sicher mit einem Dualcure Lack unter Automobilbedingungen erreicht werden. Einzig das Verlaufsverhalten des Lackes ist noch nicht ganz optimal und soll noch weiter verbessert werden. Grundsätzlich lässt sich das System aber bereits einsetzen. Im Wesentlichen mussten hierzu die Härtungs- und Prozessierungsparameter (z. B. Abluftzeiten, Einsatz einer Ofentrocknung anstelle von Raumtemperaturlagerung in beiden Sequenzen, beschleunigte Alterung anstelle von Raumtemperaturlagerung) entsprechend angepasst werden. Somit konnten die Ziele des Projektes erreicht werden und sichere stabile Prozessbedingungen für einen UV-LED-Dualcure gehärteten Lack dargestellt werden, der auch die Anforderungen der Automobilindustrie erfüllt.

Substrat	ABS/PC (T65XF)	ABS/PC (T65XF)	ABS/PC (T65XF)	ABS/PC (T65XF)	ABS/PC (T65XF)	ABS/PC (T65XF)	ABS/PC (T65XF)	ABS/PC (T65XF)	ABS/PC (T65XF)	
Basecoat	463-57 92019		463-57 92019		463-57 92019		463-57 92019		463-57 92019	
Härter	400		400		400		400		400	
Mischungsverhältnis	3:1		3:1		3:1		3:1		3:1	
Verdünner	LN06500627		LN06500627		LN06500627		LN06500627		LN06500627	
Verdünnermenge	50%		50%		50%		50%		50%	
Flashoff	15minRT		15minRT		15minRT		15minRT		15minRT	
Ofen	30min 80°C		30min 80°C		30min 80°C		30min 80°C		30min 80°C	
Schichtdicke [µm]	25	20	20	30	30	27	22	27	23	
Topcoat	LN06500645		LN06500645		LN06500645		LN06500645		LN06500645	
Härter	405-86		405-86		405-86		405-86		405-86	
Mischungsverhältnis	3:1:1		3:1:1		3:1:1		3:1:1		3:1:1	
Verdünner	901-7R		901-7R		901-7R		903-3E		903-3E	
Flashoff	60min RT		60min RT		60min RT		15min RT		15min RT	
Sequenz	LED	LED	LED	LED	LED	LED/Ofen	Ofen/LED	LED/Ofen	Ofen/LED	
UV-LED-Härtung (LED-395nm PowerPuckII):	Heraeus LED 395nm, Abstand 47cm, 16s		Heraeus LED 395nm, Abstand 47cm, 16s		Heraeus LED 395nm, Abstand 20cm, 5s		Heraeus LED 395nm, Abstand 20cm, 5s		Heraeus LED 395nm, Abstand 10cm, 1s	
Dosis [mJ/cm²]	2000		2000		2000		2000		2000	
Leistung [mW/cm²]	115		115		500		500		1600	
Ofen						30min 80°C	30min 80°C	30min 80°C	30min 80°C	
Alterung	7d RT	7d RT	48h 60°C	48h 60°C	48h 60°C	48h 60°C	48h 60°C	48h 60°C	48h 60°C	
Schichtdicke [µm]	38	35	32	37	37	35	35	25-30	27	
Optik	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O., Verlauf verbessern	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	
Glanzgrad (20°/60°/85°)	87/91/99	86/91/99	87/91/99	86/91/99	87/91/99	87/91/99	85/91/99	87/91/99	85/91/99	
Anfangshaftung	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	
Creme A/B	Gt0/20N, OF Veränderun g, Anquellen	Gt0/20N, OF Veränderun g, Anquellen	Gt0/20N			Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	
Hydrolyse	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N, Veränderun gen sichtbar durch Anquellen BC		Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	
KK-240h					Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	
Ergebnis	Verdünner 901-7R löst BC zu stark an -> n.i.O. Creme	Verdünner 901-7R löst BC zu stark an -> n.i.O. Creme	Verlaufsopt mierung, sonst i.O.	BC wird durch Verdünner 901-7R zu stark angelöst, Verdünner Variation notwendig		Verlaufsopt mierung, sonst i.O.	Verlaufsopt mierung, sonst i.O.	Verlaufsopt mierung, sonst i.O.	Verlaufsopt mierung, sonst i.O.	

Abb. 7: Automobilanwendung des UV-LED- Klarlacks

4.3. Untersuchung an LED-Strahlern

Die Projektarbeiten zur Entwicklung der chemischen Prozesskette zeigten auch, dass eine Qualifizierung der verschiedenen LED-Module notwendig ist, da hier doch teilweise unterschiedliche Ergebnisse erzielt wurden. Speziell für den Bereich hoher Strahlungsintensität wurde ein LED-Modul der Firma Heraeus beschafft. Es handelte sich hierbei um ein luftgekühltes LED-Modul mit einer Strahlungsintensität von 14 W/cm². Die emittierte Strahlung hat eine Wellenlänge von 395 nm. In einer ersten Testphase wurden die Leistung und die Dosis in einem großen Bereich variiert, um so die stabilen Prozessfenster sauber festlegen zu können. Folgenden Prozessparameter wurden variiert:

1. Abstand der Lampe zur Probe (20, 30, 40 und 50 mm)
2. Einstellung der Lampenintensität am Steuergerät (50 % und 100 %)
3. Bahngeschwindigkeit

Einige Ergebnisse dieser umfangreichen Tests sind in der folgenden Abb. 8 beispielhaft für den mittleren Abstand von 30 mm dargestellt. Grundsätzlich lässt sich sagen, dass das UV-System reproduzierbare Ergebnisse liefert, wobei mit steigendem Abstand insbesondere die Leistung durch die Divergenz des UV-Lichts reduziert wird. Die deponierte Dosis ändert sich abhängig vom Abstand nur gering. Sie ist aber direkt mit dem Kehrwert der Geschwindigkeit verknüpft, da mit steigender Geschwindigkeit die Bestrahlungszeit für ein Oberflächenelement kürzer wird.

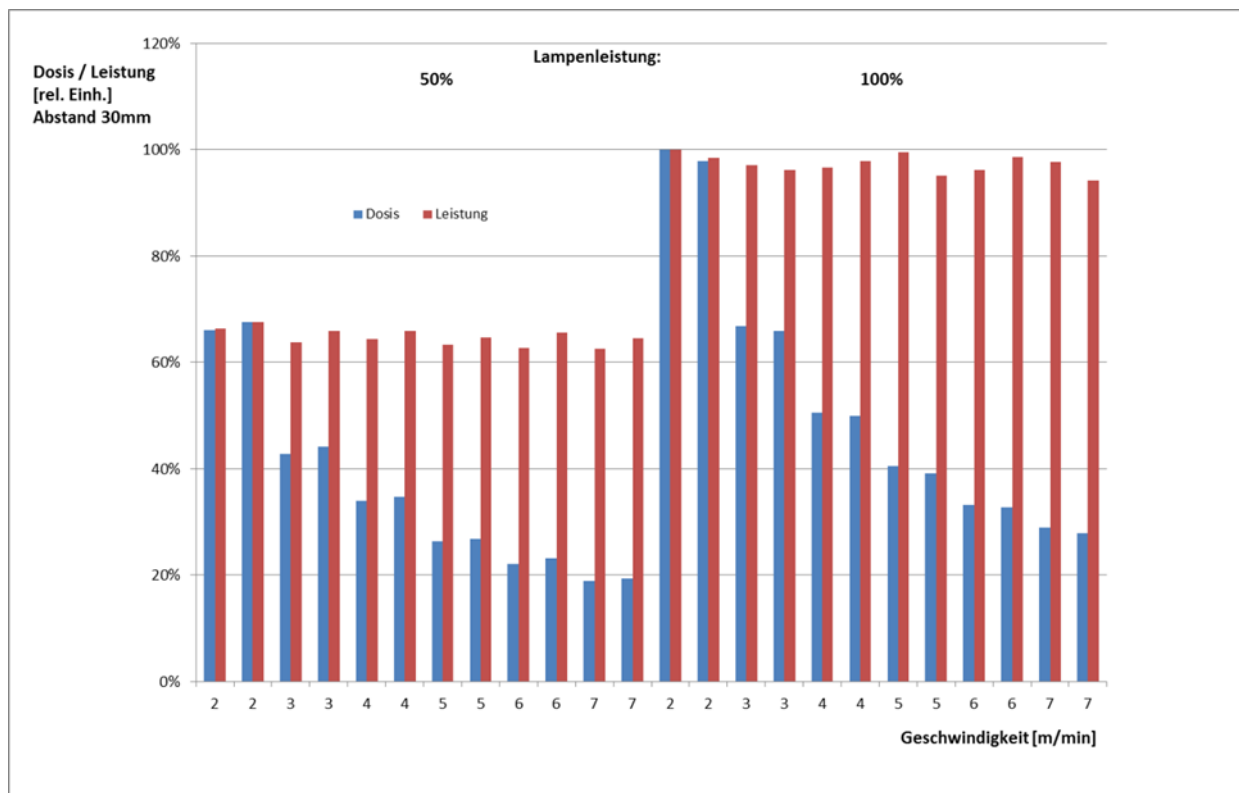


Abb. 8: Ergebnisse der Grundversuche zu Dosis und Leistung mit dem LED Modul der Firma Heraeus

Zu Beginn des Projektes war aufgrund auch der begrenzten Verfügbarkeit von Hochleistung-UV-LED Systemen nur eine sehr begrenzte Auswahl am Markt vorhanden. Im Verlauf des Projektes konnten 3 Systeme von der Firma Mankiewicz intensiv getestet werden. Dabei

zeigte sich, dass anders als vermutet, die UV-Quelle auch bei exakt gleichen Prozessparametern teilweise einen erheblichen Einfluss auf das Ergebnis hat.

In umfangreichen Versuchsreihen wurden dabei die Heraeus LED Quelle, die Quelle der Firma ITL und das System der Firma Ushio miteinander verglichen. Die Versuche wurden mit den optimierten UV-empfindlichen Dualcure-Lacksystemen durchgeführt

Die Ergebnisse sind in der folgenden Abb. 9 dargestellt und zeigen doch eine erhebliche Abweichung der erzielten Ergebnisse obwohl alle Prozessparameter gleich gewählt wurden. Dadurch, dass hier sehr unterschiedliche Härtergebnisse erreicht wurden, hatte sich die Firma Mankiewicz dann auch entschlossen weitergehende vergleichende Versuche zu unternehmen, um die verschiedenen LED-UV-Strahler genauer qualifizieren zu können.

Im Projektverlauf gelang es allerdings noch nicht die ursächlichen Gründe für das unterschiedliche Härteverhalten genau zu analysieren. Möglicherweise ist das Abstrahlverhalten oder das Spektrum, das sich bei den einzelnen LED-Systemen leicht unterscheidet, hierfür verantwortlich. Diese Arbeiten waren nicht originärer Bestandteil des geplanten Projektes, hatten sich aber dann als ein wichtiger Punkt für die weitere Projektbearbeitung insbesondere im Rahmen der Optimierung der chemischen Prozesskette herausgestellt.

Auf jeden Fall ist dies ein wichtiges Ergebnis dahingehend, dass die reinen Prozessparameter wie sie bisher verwendet werden unter Umständen ein LED-UV System nicht ausreichend genau qualifizieren und somit die Übertragbarkeit zwischen LED-UV-Strahlern immer nur einem begrenzten Bereich möglich ist.

Substrat	ABS/PC (T65XF)	ABS/PC (T65XF)	ABS/PC (T65XF)	ABS/PC (T65XF)	ABS/PC (T65XF)	ABS/PC (T65XF)	ABS/PC (T65XF)	ABS/PC (T65XF)	ABS/PC (T65XF)
Basecoat	463-57 92019		463-57 92019		463-57 92019		463-57 92019		
Härter	400		400		400		400		
Mischungsverhältnis	3:1		3:1		3:1		3:1		
Verdünner	LN06500627		LN06500627		LN06500627		LN06500627		
Verdünnermenge	50%		50%		50%		50%		
Flashhoff	15minRT		15minRT		15minRT		15minRT		
Ofen	30min 80°C		30min 80°C		30min 80°C		30min 80°C		
Schichtdicke [µm]	22	22	20	20	25	20	27	25-28	
Topcoat	LN06500645		LN06500645		LN06500645		LN06500645		
Härter	405-86		405-86		405-86		405-86		
Mischungsverhältnis	3:1:1		3:1:1		3:1:1		3:1:1		
Verdünner	903-3E		903-3E		903-3E		903-3E		
Flashhoff	15min RT		15min RT		15min RT		15min RT		
Sequenz	LED/Ofen	Ofen/LED	LED/Ofen	Ofen/LED	LED/Ofen	Ofen/LED	LED/Ofen	Ofen/LED	
UV-LED-Härtung (LED-395nm PowerPuckII):	Heraeus LED 395nm, Abstand 20cm, 5s		Phoseon LED 395nm, Abstand 20cm, 5s		ITL VZ LED 395nm, Abstand 17cm, 4s		Ushio LED 395nm, Abstand		
Dosis [mJ/cm ²]	2000		2000		2000		2000		
Leistung [mW/cm ²]	500		500		500		500		
Ofen	30min 80°C	30min 80°C	30min 80°C	30min 80°C	30min 80°C	30min 80°C	30min 80°C	30min 80°C	30min 80°C
Alterung	48h 60°C	48h 60°C	48h 60°C	48h 60°C	48h 60°C	48h 60°C	48h 60°C	48h 60°C	48h 60°C
Schichtdicke [µm]	32	22	40	40	26	29	39-40	32-33	
Optik	Verlaufsopt mierung	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	
Glanzgrad (20°/60°/85°)	86/91/99	85/91/98	86/91/99	84/91/99	84/90/100	84/90/100	83/89/99	86/91/100	
Anfangshaftung	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt5/20N, nach Alterung i.O.	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N
Creme A/B	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N, Anquellen sichtbar	Gt0/20N, minimal Anquellen	Gt0/20N, Anquellen sichtbar	Gt0/20N, Anquellen sichtbar	Gt0/20N, Anquellen sichtbar
Hydrolyse	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N, OF Veränderun g	Gt0/20N, OF Veränderun g	
KK-240h	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N	Gt0/20N, Blasen	Gt0/20N, Blasen			
Ergebnis	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	n.i.O.	n.i.O.	n.i.O.	n.i.O.	

Abb. 9: Ergebnisse der Vergleichsversuche mit den getesteten LED Modulen

Zum Projektende stand eine funktionsfähige und für den Luftfahrt- und Automobileinsatz (im Exterieur- und Interieurbereich) auf Kunststoffen einsetzbare UV-LED-Dualcure-Lackbeschichtung zur Verfügung, die keine Ofentrocknung benötigt.

4.4. Bewertung der Vorhabensergebnisse

Durch die technisch erfolgreiche Projektdurchführung gelang es der Firma Mankiewicz die Grundlagen zu schaffen, um zukünftig ein großes neues Marktsegment der LED-härtbaren UV-Lacke aufzubauen. Hier ist ein intensiver Kontakt mit den Anwendern, sowohl im Bereich der Automobilindustrie, als auch im Bereich industrieller Kunden notwendig, da jeder Lack im Allgemeinen eine individuell auf den Kunden zugeschnittene Lösung darstellt.

Insofern konnte das Projekt die grundlegende Möglichkeit aufzeigen, wie es im Antrag formuliert war, dass durch die Optimierung der chemischen Prozesskette auf die thermisch unterstützte UV-Härtung verzichtet werden kann und eine LED-UV-Härtung trotz der eingeschränkten Leistung und Spektrallinienverteilung der LED UV-Strahler möglich ist, soweit diese durch eine Trocknung des 2K-Anteils bei Raumtemperaturbedingungen

unterstützt wird. Hierdurch ist eine erhebliche Energieeinsparung möglich, da die LED-UV-Strahler deutlich energieeffizienter sind als die bisher verwendeten Hochleistung UV-Lampen. Durch den Verzicht auf das thermisch unterstützte Verfahren kann die Energieeffizienz des Härtingsprozesses weiter gesteigert werden.

Die im Projektantrag formulierten Ziele hinsichtlich Energie- und Materialeinsparung können so auch erreicht werden.

Energieeinsparung durch Wegfall einer thermischen Unterstützung der Härtung

Im Dualcure-Verfahren (UV-LED und Ofen) ist eine Trocknung bei ca. 80°C für 30 Minuten notwendig, um die Vernetzung sicherzustellen. Durch eine Optimierung der UV-LED-Lackformulierung konnte die Trocknung des 2K-Anteils bei 80°C im Ofen durch eine Trocknung bei Raumtemperaturbedingungen über die Zeit ersetzt werden. Folglich kann der Energieaufwand für die Trocknung beim Einsatz der optimierten UV-Lacke entfallen.

Der Einsatz von LED-UV Härtesystemen ermöglicht dabei grundsätzlich eine deutliche Energieeinsparung gegenüber dem Einsatz von UV-Lampen. Die wesentlich höhere Effizienz der LEDs (bis ca. 50%) kann hier direkt genutzt werden. Bei einem Hg-UV-Mitteldruckstrahler werden ca. 28% der eingespeisten elektrischen Leistung in Form von UV-Strahlung emittiert (ohne Berücksichtigung des Wirkungsgrads des Netzteils). Weiterhin kann gerade bei komplexen 3D-Teilen ein LED-Strahler deutlich einfacher über die Kontur bewegt werden, so dass ein optimaler Bearbeitungsabstand gegeben ist.

Ausgehend von typischen spezifischen Energieverbräuchen und der höheren Effizienz der LEDs kann die Einsparung folgendermaßen abgeschätzt werden (Tabelle 1). Der neue LED-UV-Lack hat dabei ein hohes Potenzial und je nach Anwendung kann der Energieverbrauch gegenüber den Ergebnissen der Phase 1 (optimierter UV-Standardhärteprozess) um bis zu 50% reduziert werden.

Tabelle 1: Vergleich des spez. Energieverbrauchs mit dem LED-UV-Lack

Eigenschaft	2 K Lacke	UV-Standard	Dualcure	Basisentwicklung Phase 1	LED-UV-Lack
Spezifischer Energieverbrauch und UV Leistung	Je nach Lack zwischen 1 - 3 kWh/m ² (360 – 1080 J/cm ²) durch thermische Härtung	UV: 200 – 300 W/cm Mit 2 J/cm ² (bei 1 W/cm ²)	Je nach Lack zwischen 1 - 3 kWh/m ² (360 – 1080 J/cm ²) durch thermische Härtung UV: 200 – 300 W/cm Ggf. IR, 500mJ/cm ² (bei 0,5 W/cm ²)	UV: 50-350 mW/cm ² Bei 200 bis 1000 mJ/cm ² (der höhere Wert gilt jeweils für Automotiv-Anforderungen)	UV: 100 – 500 mW/cm ² 1500 mJ/cm ² – 2000 mJ/cm ²
Spez. Energieverbrauch mit Quellenwirkungsgrad	360 – 1080 J/cm ²	7,14 J/ cm ²	360–1080 J/cm ²	0,71 J/ cm ² - 3,57 J/ cm ²	0,75 J/cm ² – 1,5 J/cm ²

Erstmals konnte im Projekt auch gezeigt werden, dass große Bauteile in der Luftfahrt sich mit diesem Verfahren beschichten lassen. Die Anwendung auf Flugzeugen eröffnet hier zusätzliche Anwendungsgebiete und signifikante Prozessvorteile, die bisher noch nicht bedient werden konnten.

Materialeinsparung

Durch den Einsatz von UV-Lacken können durch den erfolgreichen Projektabschluss die 2K-Materialien direkt substituiert werden und gleichzeitig die Emissionen von VOCs deutlich reduziert werden. (Potenzial ca. 12.000 Tonnen pro Jahr.)

5. Fazit

Im Rahmen des Projektes gelang es der Firma Mankiewicz erstmals weltweit ein Lacksystem zu entwickeln, das sich durch eine optimierte chemische Prozesskette mit LED-UV-Systemen prozesssicher härten lässt ohne dabei eine thermische Unterstützung (Ofentrocknung) zu benötigen. Neben den erheblichen Energieeinsparungen die sich hierdurch ergeben konnte erstmals gezeigt werden, dass durch eine optimale Gestaltung der chemischen Prozesskette (Photoinitiatoren, Sauerstoffinhibierung etc.) die Einschränkungen der UV-LEDs überwinden lassen und damit eine schnelle Oberflächentrocknung nach UV-LED-Bestrahlung erzielen lässt.

Hierdurch bieten sich ganz neue Applikationen an, beispielsweise im Bereich der Luftfahrt, wo zwangsweise die Bauteile (Seitenleitwerke oder Rumpf des Flugzeugs) nicht mit einem thermischen Prozess beaufschlagt werden können, diese direkt mit LED-UV-Lacken beschichtet werden können. Die Hochleistung-LEDs lassen sich dabei sehr einfach über den Flugzeugrumpf führen und so eine lokale funktionelle Durchhärtung des Lacksystems erreichen. Diese Arbeiten werden in den nächsten Monaten intensiv weiterverfolgt da sich hier sehr gute erste Ergebnisse mit Klarlack bereits ergeben haben. Somit gelingt es darüber hinaus auch die Anwendungsbreite von UV-Lacken deutlich zu vergrößern und die Prozesse deutlich zu vereinfachen.