

Innovative Oberflächentechnologien (IOT) GmbH
Permoserstraße 15
04318 Leipzig

**Entwicklung migrationsarmer Beschichtungen für Anwendungsbereiche wie
Möbel- und Fußbodenoberflächen als Beitrag zur Verringerung der VOC-
Belastung von Innenräumen**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt
gefördert unter dem Az: 33646/01 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Prof.Dr. Reiner Mehnert, Dr. Rolf Schubert, Dr.Ulrich Decker und Dr. Roman Flyunt

Januar 2019

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Az **33646/01**Referat **21**

Fördersumme

395.945 €

Antragstitel **Entwicklung migrationsarmer Beschichtungen für Anwendungsbereiche wie Möbel- und Fußbodenoberflächen als Beitrag zur Verringerung der VOC-Belastung von Innenräumen**

Stichworte UV-Härtung, DirectCure-UV, Elektronenstrahlhärtung, Beschichtungen

Laufzeit

Projektbeginn

Projektende

Projektphase(n)

24 Monate**06.12.2016****05.12.2018****1**

Zwischenberichte

3 Kurzberichte

Bewilligungsempfänger Innovative Oberflächentechnologien GmbH
Permoserstr.15
04318 Leipzig

Tel 03412353115

Fax 03412352584

Projektleitung

Prof.Dr.Reiner Mehnert

Bearbeiter

Dr.R.Schubert, Dr.R: Flyunt,

Dr.U.Decker

Kooperationspartner Leibnizinstitut für Oberflächenmodifizierung e.V.
Permoserstr.15
04318 Leipzig
Prof.Dr. Bernd Abel

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Ziel des Projektes war es, das Potential zur Senkung von VOC Emissionen in Innenräumen zu ermitteln, das bei Anwendung des neuartigen DirectCure-UV Verfahrens zur Härtung von Acrylat- Beschichtungen besteht, Wege zur Erzeugung migrations-/emissionsarmer Beschichtungen für Möbel- und Fußbodenoberflächen aufzuzeigen und die verfahrens- sowie maschinentechnischen Grundlagen zur Härtung der migrationsarmen Beschichtungen zu entwickeln.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Als Werkzeug zur Herstellung von Beschichtungen mit geringster VOC Emission wurde die DirectCure-UV-Härtung genutzt. Hierbei können drei neue Quellen für Startradikale der Acrylat-Polymerisation erschlossen werden: Das Acrylatmolekül erzeugt Radikale über die optische Anregung der Acrylat-Doppelbindung. Der Photoinitiator erzeugt zusätzlich Radikale über die optische Anregung höherer Singlet-Zustände. Photoinitiator-Produkte können ebenfalls Radikale über die Anregung höherer Singlet-Zustände erzeugen.

Mit der Erschließung des Wellenbereiches zwischen 200 und 220 nm für die praktische UV-Härtung lassen sich photophysikalische Prozesse nutzen, die spezifisch auf Acrylate, Photoinitiatoren, Photoinitiator-Produkte, Stabilisatoren etc. wirken und damit gezielt zur Verringerung von VOC Emissionen aus UV-gehärteten Beschichtungen eingesetzt werden können.

Da bisher die Elektronenstrahlhärtung als Methode der Wahl für die Erzeugung von strahlengehärteten Beschichtungen mit geringstem Migrationspotential angesehen wird, wurden die Ergebnisse der DirectCure-UV Härtung stets mit denen der Elektronenstrahlhärtung in Sinne eines „benchmark“ Tests verglichen.

Ermittelt wurde das Potential zur Verringerung der VOC Emission für Beschichtungen auf Möbelementen, Finishfolien, Beschichtungen für Fußböden und für AI-Teile in PKW Innenräumen.

Es wurde außerdem eine Demonstratoreinheit für die Excimer/DirectCure-UV Härtung vom Plattenmaterial aufgebaut und getestet.

Ergebnisse und Diskussion

1. Die Gesamt-VOC-Emission aus Beschichtungen mit Rohmaterialien, die mit DirectCure-UV bzw. alternativ mit Elektronen gehärtet wurden, ist in ihrer Größenordnung vergleichbar.
2. Für unterschiedliche Monomere und Oligomere können sich die VOC-Emissionen um eine Größenordnung unterscheiden.
3. Zur Formulierung von migrationsarmen Beschichtungen für industrielle Anwendungen sollten Monomere und Oligomere mit geringer VOC-Emission ausgewählt werden. Solche speziell gereinigten Rohmaterialien werden von verschiedenen Herstellern angeboten.

Eine Analyse des Potentials zur Verringerung der VOC Emission durch DirectCure-UV Härtung und Optimierung der Formulierungen ergibt

- für Möbelbeschichtungen nach dem Stand der Technik: bis zu zwei Größenordnungen weniger VOC Emission,
- für industrielle Fußbodenbeschichtungen nach dem Stand der Technik: mindestens eine Größenordnung weniger VOC Emission,
- für Al-Zierteile im PKW Innenraum nach dem Stand der Technik: ca. um den Faktor 5 weniger VOC Emission
- für Finishfolien-Beschichtungen nach dem Stand der Technik: ca. um den Faktor 5 weniger VOC Emission.

In vielen Fällen ist es außerdem möglich, durch DirectCure-UV Nachhärtung die VOC Emission aus konventionell UV gehärteten Beschichtungen zu senken. Durch DirectCure-UV Nachbestrahlung wird eine deutliche Verringerung der Emission sowohl für Restphotoinitiatoren, für Photoiniator-Produkte als auch für Restacrylate erreicht. So konnten z.B. durch Nachbestrahlung von Druckmustern Migrationswerte gemessen werden, die die Grenzwerte für Lebensmittel-Verpackungen unterschreiten.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Vorstellung von Ergebnissen bei Vorträgen: Verband der Hersteller selbstklebender Etiketten und Schmalbahnconverter e.V., Frühjahrstagung Mai 2017 und auf dem 7.Ressourceneffizienz- und Kreislaufwirtschaftskongress Baden-Württemberg, Oktober 2018. Vorstellung der Ergebnisse durch IOT als Aussteller auf den internationalen Messen Label Expo Brüssel, LIGNA Hannover und European Coating Show Nürnberg.

Nutzung der Demonstratoreinheit zur Präsentation des Excimer/DirectCure-UV Verfahrens bei potentiellen Kunden. Einführung der Excimer/DirectCure-UV Technologie in die industrielle Praxis: Die IOT GmbH hat bisher acht Excimer/DirectCure-UV Industrie- und vier Laboranlagen an Kunden ausgeliefert

Fazit

Es wurde gezeigt, dass durch DirectCure-UV Bestrahlung vernetzte Polyacrylat-Beschichtungen für Möbel- und Fußboden-Oberflächen höchsten technischen und ästhetischen Ansprüchen genügen können und trotzdem Migrationswerte erreichen, wie sie z.B. für Kunststoffe im Lebensmittelkontakt nach EU-Verordnung 10 /2011 vorgeschrieben werden.

Es ist technisch möglich, die VOC-Emission aus Beschichtungen für Möbel- und Fußbodenoberflächen, die nach dem Stand der Technik erzeugt wurden, um mindestens eine Größenordnung zu verringern.

Das entscheidende Werkzeug für die Herstellung von Beschichtungen mit geringster VOC Emission ist die DirectCure-UV-Härtung. Die IOT GmbH entwickelt gegenwärtig die verfahrens-und maschinentechnischen Grundlagen zur Einführung der DirectCure-UV Härtung in die industrielle Praxis.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Abbildungs-und Tabellenverzeichnis	4
2. Zusammenfassung der Ergebnisse	6
3. Einleitung	7
4. Hauptteil	10
4.1 UV-Härtung: Wege zur Verringerung der VOC Emission	10
4.2 Grundlagen der DirectCure-UV Härtung	12
4.3 DirectCure-UV Härtung im Vergleich zur Elektronenstrahl-Härtung	14
4.4 DirectCure-UV Beschichtungen auf Möbelementen	17
4.5 Analyse des Potentials zur Verringerung der VOC-Emission bei industriellen Möbelbeschichtungen	18
4.6 DirectCure-UV Beschichtungen auf Al-Teilen für den PKW-Innenraum	19
4.7 DirectCure-UV-Beschichtungen auf Fußbodenbelägen	20
4.8 Analyse des Potentials zur Verringerung der VOC-Emission bei industriellen Fußbodenbeschichtungen	22
4.9 DirectCure-UV Beschichtungen auf Finishfolien	23
4.10 Analyse des Potentials zur Verringerung der VOC-Emission aus Finishfolien	24
4.11 DirectCure-UV Nachhärtung von Beschichtungen	27
4.12 Demonstratoreinheit für Excimer/DirectCure-UV Härtung	30
5. Fazit	31
6. Literatur	31

1. Abbildungs und Tabellenverzeichnis	Seite
Abbildung 1 Oberflächen von Produkten, die mit Excimer/UV-Anlagen der IOT industriell hergestellt werden	7
Abbildung 2 Migration von Acrylatmolekülen durch Beschichtung und Substrat (schematisch)	7
Abbildung 3 SPME*/GCMS Analyse von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus einer mit UV-DirectCure vernetzten Beschichtung für Möbelfolie * SPME = Solid Phase Micro Extraction	9
Abbildung 4 Wege zur Verringerung der Migration aus UV-gehärteten Beschichtungen	10
Abbildung 5 Emissionsspektren von DirectCure-UV-Strahlern im Vergleich zu konventionellen Hg-Mitteldruck-Strahlern.	12
Abbildung 6 Extinktion des Photoinitiators IC 1173 (rote Kurve) im Emissionsbereich von konventionellen und DirectCure-UV Strahlern	12
Abbildung 7 Optische Anregung von 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon (IC 1173) bei Wellenlängen ≤ 229 nm und Wege zur Bildung von Startradikalen	13
Abbildung 8 Optische Anregung von Benzaldehyd bei Wellenlängen ≤ 222 nm und Wege zur Bildung von Startradikalen	14
Abbildung 9 Effekt der Nachbestrahlung eines UV-gehärteten Druckes mit Elektronen (Energie 160 keV, Dosis 30 kGy) bzw. mit Photonen (DirectCure-UV) auf die Konzentration des Photoinitiator-Produktes Morpholino-Benzaldehyd	15
Abbildung 10 Migrationsprodukte aus Beschichtungen mit dem UV-Lack 002/500 103. Schwarze Kurve: Elektronenstrahlhärtung mit 30 kGy. Blaue Kurve: DirectCure-UV Härtung von UV-Lack 002/500103 + 0,5% TPO-I mit Lampen einer elektrischen Leistung von 300 W/cm und einer Bahngeschwindigkeit von 20 m/min	16
Abbildung 11 Gesamt-VOC-Emission aus Beschichtungen für Möbeloberflächen verschiedener Hersteller und SPME/GCMC Chromatogramm einer mit DirectCure-UV gehärteten Beschichtung (links)	17
Abbildung 12 REM-Aufnahme des Schnittes durch eine Fußboden-Beschichtung	17
Abbildung 13 SPME/GCMS Chromatogramm einer Acrylat-Silica-Nanokomposit Beschichtung für PVC-Fußböden, die mit Excimer/DirectCure-UV gehärtet wurde	20
Abbildung 14 Links: Umsatz der Acrylat-Doppelbindungen gemessen mit ATR-FTIR bei 810 cm^{-1} . Rechts: Kontrolle der Durchhärtung der Beschichtung durch Messung von Rest-Doppelbindungen nach Excimer/DirectCure-UV Härtung	22
Abbildung 15 SPME/GCMS Chromatogramme einer Beschichtung mit Lack 45-000227. Blau: ESH mit 60 kGy. Schwarz: Excimer/DirectCure-UV mit 330 W/cm und 50 m/min	24
Abbildung 16 SPME/GCMS Chromatogramm einer mit Excimer/DirectCure-UV gehärteten migrationsarmen Beschichtung für Finishfolien	25
Abbildung 17 Verringerung der spezifischen Migration von Drucken durch Nachbestrahlung mit DirectCure-UV bei 330 W/cm elektrischer Lampenleistung und 30 m/min Bahngeschwindigkeit. Blaue Säulen: Migration aus Original-Drucken. Rote Säulen: Migration gemessen nach DirectCure-UV-Bestrahlung	26
Abbildung 18 IOT Anlage zur End- oder Nachhärtung von Lacken und Druckfarben auf bahnförmigen Substraten bestehend aus ein bis drei DirectCure-UV Strahlern	28

Abbildung 19 Demonstreereinheit für die DirectCure-UV-Härtung von Plattenmaterial bestehend aus Förderband, Inertkammer, Messung für Restsauerstoff in der Inertkammer, Excimerstrahler und DirectCure-UV Strahler	30
Tabelle 1 Migrationsprodukte aus UV-gehärteten Flexodrucken (Druckfarbe UVAFLEX Schwarz L4-Y1S1401 von Zeller&Gmelin). Vergleich der Migration von Photoinitiator-Produkten und Acrylat-Monomeren nach konventioneller UV-Härtung an Luft und UV-DirectCure-Härtung unter Stickstoff. Härtungsgeschwindigkeit 40 m/min für UV-konventionell bzw. 100 m/min bei DirectCure	11
Tabelle 2 Gesamt-VOC-Emission für Acrylat-Rohmaterialien verschiedener Hersteller. Vergleich der Emissionswerte für Beschichtungen, die mit DirectCure-UV bzw. alternativ mit 160 keV Elektronen gehärtet wurden	17
Tabelle 3 Geruchstest an einem Testschrank: grüne Felder: Härtung mit Excimer/UV-konventionell unter Inertgas; rot: konventionelle UV-Härtung an Luft. UV-Lacke nicht optimiert auf „low emission“	18
Tabelle 4 Analyse der VOC-Emission einer Möbelbeschichtung. Schwarz: Beschichtung gehärtet mit Excimer/DirectCure-UV unter Stickstoff mit 300 W/cm elektrischer Lampenleistung und 20 m/min Bahngeschwindigkeit. Rot: Beschichtung gehärtet unter industriellen Standardbedingungen auf der Fertigungslinie der Fa. Rauch Möbel. * Photoinitiator-Produkt	19
Tabelle 5 VOC-Emissionen aus Beschichtungen von Al-Zierteilen für den PKW-Innenraum. Potential zur Verringerung der Emission durch DirectCure-UV Härtung	20
Tabelle 6 Parameter von Fußboden-Beschichtungen im Vergleich	21
Tabelle 7 Quantifizierung der Hauptkomponenten der Acrylat-Silica-Nanokomposit Beschichtung	23
Tabelle 8 Umsatz von Acrylat-Doppelbindungen für Beschichtungen mit Lack 45-000227, die mit 160 keV Elektronen bzw. mit Excimer/DirectCure-UV gehärtet wurden.	24
Tabelle 9 Quantifizierung von Komponenten aus Beschichtungen mit Lack 45-000227	25
Tabelle 10 Nachbestrahlung einer Beschichtungen auf Finishfolien durch DirectCure-UV und 160 keV Elektronen: Quantifizierung von Emissionskomponenten	27

2.Zusammenfassung

Ziel dieses Projektes ist es, migrations-/emissionsarme Beschichtungen für Möbel- und Fußbodenoberflächen zur Verfügung zu stellen und damit einen Beitrag zur Verringerung der VOC-Belastung von z.B. Innenräumen zu leisten.

Es wird gezeigt, dass durch DirectCure-UV Bestrahlung vernetzte Polyacrylat-Beschichtungen für Möbel- und Fußboden-Oberflächen höchsten technischen und ästhetischen Ansprüchen genügen können und trotzdem Migrationswerte erreichen, wie sie für Kunststoffe im Lebensmittelkontakt nach EU-Verordnung 10 /2011 vorgeschrieben werden.

Es ist technisch möglich, die VOC-Emission aus Beschichtungen für Möbel- und Fußbodenoberflächen, die nach dem Stand der Technik erzeugt wurden, um mindestens eine Größenordnung zu verringern.

Das entscheidende Werkzeug für die Herstellung von Beschichtungen mit geringster VOC Emission ist die DirectCure-UV-Härtung. Hierbei können drei neue Quellen für Startradikale der Acrylat-Polymerisation erschlossen werden: Das Acrylatmolekül erzeugt Radikale über die optische Anregung der Acrylat-Doppelbindung. Der Photoinitiator erzeugt zusätzlich Radikale über die optische Anregung höherer Singlet-Zustände. Photoinitiator-Produkte können ebenfalls Radikale über die Anregung höherer Singlet-Zustände erzeugen.

Mit der Erschließung des Wellenbereiches zwischen 200 und 220 nm für die praktische UV-Härtung lassen sich photophysikalische Prozesse nutzen, die spezifisch auf Acrylate, Photoinitiatoren, Photoinitiator-Produkte, Stabilisatoren etc. wirken und damit gezielt zur Verringerung von VOC Emissionen aus UV-gehärteten Beschichtungen eingesetzt werden können.

Inzwischen hat die IOT GmbH zur Absicherung des eigenen know-how Schutzrechte zur DirectCure-UV Härtung erworben bzw. angemeldet: EP 00002198981 B1 (erteilt am 17.09.2015) Method and apparatus for direct radiation-induced polymerisation and cross-linking of acrylates and methacrylates. EP 3 045 477 A1 (angemeldet 03.07.2015) Method of decreasing the migration of photoinitiators and their decomposition products in UV-cured coatings.

Da bisher die Elektronenstrahlhärtung als Methode der Wahl für die Erzeugung von strahlengehärteten Beschichtungen mit geringstem Migrationspotential angesehen wird, wurden die Ergebnisse der DirectCure-UV Härtung stets mit denen der Elektronenstrahlhärtung in Sinne eines „benchmark“ Tests verglichen.

Eine Analyse des Potentials zur Verringerung der VOC Emission ergibt

- für Möbelbeschichtungen nach dem Stand der Technik: bis zu zwei Größenordnungen weniger VOC Emission,
- für industrielle Fußbodenbeschichtungen nach dem Stand der Technik: mindestens eine Größenordnung weniger VOC Emission,
- für Al-Zierteile im PKW Innenraum nach dem Stand der Technik: ca. um den Faktor 5 weniger VOC Emission
- für Finishfolien-Beschichtungen nach dem Stand der Technik: ca. um den Faktor 5 weniger VOC Emission.

In vielen Fällen ist es möglich, durch DirectCure-UV Nachhärtung die VOC Emission aus bereits mit konventionellem UV gehärteten Beschichtungen zu senken. Durch DirectCure-UV Nachbestrahlung wird eine deutliche Verringerung der Emission sowohl für Restphotoinitiatoren, für Photoinitiator-Produkte als auch für Restacrylate erreicht. So konnten z.B. durch Nachbestrahlung von Druckmustern Migrationswerte gemessen werden, die die Grenzwerte für Lebensmittel-Verpackungen unterschreiten.

Im Rahmen des Projektes wurde außerdem eine Demonstratoreinheit für die Excimer/DirectCure-UV Härtung vom Plattenmaterial bestehend aus Förderband, Inertkammer, Messung für Restsauerstoff in der Inertkammer, UV-Vorhärtung, Excimerstrahler und DirectCure-Strahler aufgebaut und getestet. Sie ist als transportable Anlage konzipiert und wird direkt bei Industriekunden der IOT vor Ort für Entwicklungsarbeiten und Tests eingesetzt. DirectCure-UV Anlagen für den industriellen Einsatz und für Forschung & Entwicklung werden seit 2017 von der IOT GmbH am Markt eingeführt. Bis Ende 2018 wurden acht Industrieanlagen und vier Laboranlagen ausgeliefert

3. Einleitung

Ziel dieses Projektes ist es, migrations-/emissionsarme Beschichtungen für Anwendungsbereiche wie Möbel- und Fußbodenoberflächen zur Verfügung zu stellen und damit einen Beitrag zur Verringerung der VOC-Belastung von z.B. Innenräumen zu leisten.

Die von der IOT GmbH entwickelten und in die industrielle Praxis eingeführten Excimer/UV-Anlagen werden z.B. für die Herstellung tiefmatter Polyacrylat-Beschichtungen verwendet wie sie beispielhaft in Abbildung 1 dargestellt werden / 1-3 /



Abbildung 1 Oberflächen von Produkten, die mit Excimer/UV-Anlagen der IOT industriell hergestellt werden

Bei der Herstellung dieser matten Polyacrylat-Beschichtungen wird der in typischen Schichtdicken von 6 -15 g/m² aufgetragene UV-Lack zunächst mit 172 nm Photonen eines Excimerstrahlers durch Oberflächenhärtung mikrostrukturiert und danach mit UV-Mitteldruckstrahlern durchgehärtet. Ende 2018 waren für die Herstellung der in Abbildung 1 dargestellten Oberflächen 30 IOT Excimer/UV-Anlagen im Einsatz. Mittelfristig wird der Verkauf von weiteren 5 bis 10 Anlagen pro Jahr prognostiziert, die dann überwiegend mit UV-DirectCure ausgerüstet sein werden. Auch bei UV-Härtung (und Elektronenstrahlhärtung) nach dem neuesten Stand der Technik kann nicht vermieden werden, dass nicht polymerisierte Acrylat-Monomere oder andere niedermolekulare Verbindungen mit typische Massen zwischen 150 und 1000 g/mol in der Beschichtung verbleiben und dort wie Inseln eingeschlossen werden.

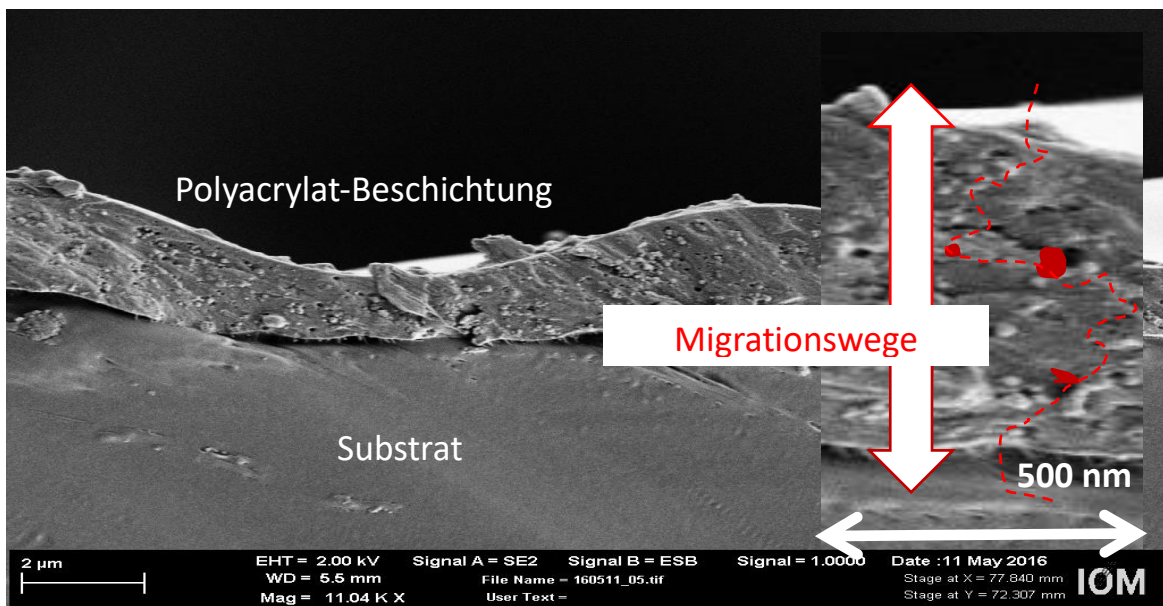


Abbildung 2 Migration von Acrylatmolekülen durch Beschichtung und Substrat (schematisch)

Abbildung 2 verdeutlicht diesen Umstand schematisch in Form von rot markierten Bereichen. Vornehmlich über in den Beschichtungen verbliebenen Hohlräumen und mikroskopische Kanäle

migrieren die niedrigmolaren Bestandteile im Laufe der Zeit an die Oberfläche der Beschichtung oder in das Substrat. Von der Oberfläche gelangen die monomeren Bestandteilen in die Umgebungsluft und damit in den Innenraum.

Nimmt man eine beschichtete Fläche von 1 m² an, dann sind bei einer spezifischen Migration von 10 ppb (10 µg/600 cm² Packstoff in Kontakt mit 1 kg Materiale lt. EU-Verordnung 10/2011 / 4-6 /) 167 µg niedermolekulare, flüchtige Bestandteile pro Quadratmeter Beschichtung enthalten. Bei einer Molmasse von 250 g/mol schätzt man eine Größenordnung von 10¹⁷ Molekülen ab, die aus einem Quadratmeter Oberfläche im Laufe der Zeit in die Umgebungsluft gelangen können.

Wird der die totale VOC Emission (TVOC) aus glatten, beschichteten Oberflächen mit einer FLEC-Zelle nach ISO 16000-10 oder ASTM D7143-11 gemessen, dann erreicht man unter diesen Bedingungen einen Wert von < 1 µg/m²h. Bester Stand der Technik sind < 8 µg/m²h / 7 / für beschichtetes Linoleum.

Zielvorstellung des Projektes ist es also, die VOC-Emission aus Beschichtungen für Möbel-und Fußbodenoberflächen um mindestens eine Größenordnung zu verringern.

Die Analysen von flüchtigen, aus der Beschichtung in die Umgebung migrierenden organischen Verbindungen (VOC) wurden am IOM mittels SPME/GCMS durchgeführt. Dabei wurden Proben mit Flächen zwischen 1 und 5 cm² über 20 min bei 80°C in einem speziellen Probennehmer ausgeheizt. Dort wird eine Absorberfaser mit dem Analyten beladen. Gleichzeitig kann eine Anreicherung erfolgen. Nach der Beladung wird die Mikrofaser in den Probenraum des Gaschromatografen überführt, dort ausgeheizt und mittels GCMS analysiert. Diese Technik hat den Vorteil, dass Ergebnisse schon nach wenigen Stunden zur Verfügung stehen. Wie Vergleichsmessungen zeigen, sind die Ergebnisse aber gut mit Extraktionsmethoden und LCMS-Analysen korrelierbar.

In Abbildung 3 ist das Chromatogramm der VOC Emission dargestellt, das für eine Excimer/UV-vernetzte Beschichtung für Möbelfolien aufgenommen wurde. In diesem Falle erfolgte die Endhärtung der matten Beschichtung mit der im Rahmen des Projektes weiterentwickelten DirectCure-UV Technik.

Durch Eichung der SPME/GCMS Analytik mit dem Standard deuteriertes Hexadecan kann für jeden Peak des Chromatogramms die Konzentration quantitativ ermittelt werden. Dominante Peaks können jeweils Acrylaten (AC) zugeordnet werden, während Stabilisatoren (Mequinol) und Produkte des Photoinitiators (Benzaldehyde) eine untergeordnete Rolle spielen.

Als Orientierungshilfe ist in das Chromatogramm eine rote Linie eingefügt worden, die etwa einer Konzentration von 10 µg Migrationsprodukt auf einer Fläche der Beschichtung von 600 cm² der Beschichtung entspricht.

Diese Linie charakterisiert den Grenzwert der spezifischen Migration, wie er gemäß EU-Verordnung 10/2011 für Kunststoffe im Lebensmittelkontakt für unbewertete Substanzen festgelegt wurde.

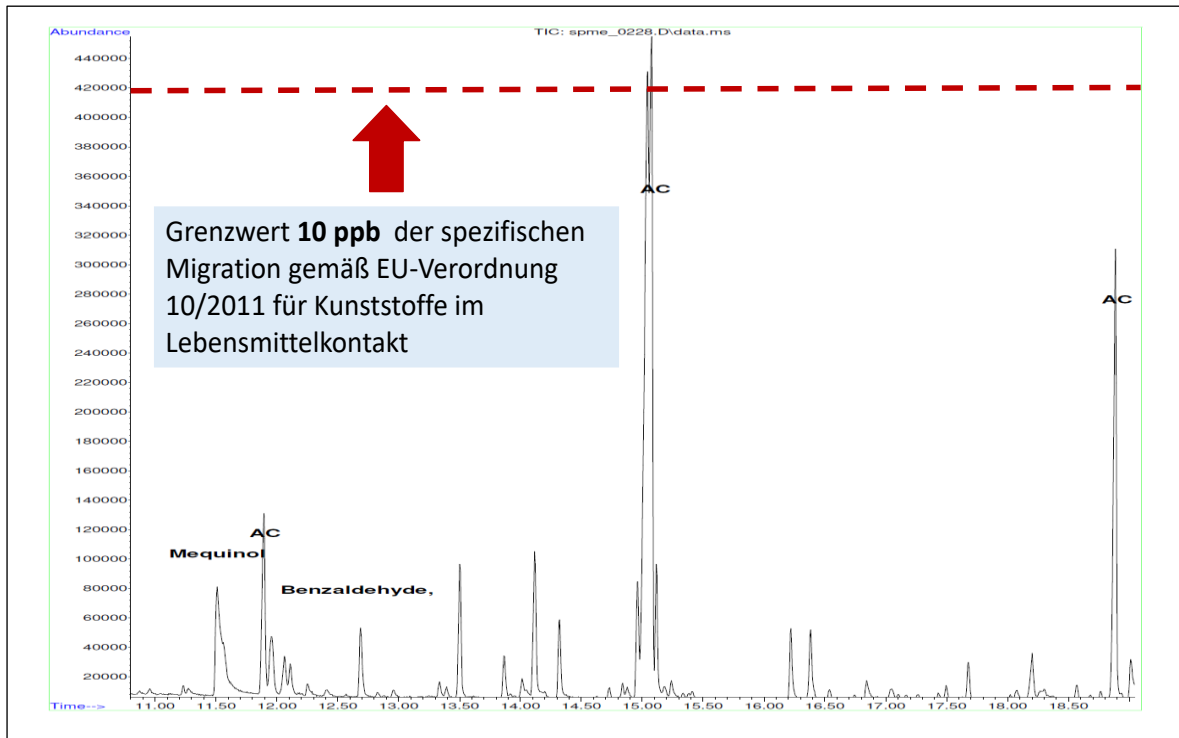


Abbildung 3 SPME*/GCMS Analyse von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus einer mit DirectCure-UV vernetzten Beschichtung für Möbelfolie; * SPME = Solid Phase Micro Extraction

Als Ergebnis der im Rahmen des Projektes durchgeführten Untersuchungen kann festgestellt werden:

Durch UV-DirectCure Bestrahlung vernetzte Polyacrylat-Beschichtungen für Möbel- und Fußboden-Oberflächen können höchsten technischen und ästhetischen Ansprüchen genügen und trotzdem so migrationsarm sein wie Lebensmittel-Verpackungen.

4. Hauptteil

4.1 UV-Härtung: Wege zur Verringerung der VOC Emission

Die UV-Härtung radikalisch polymerisierender bzw. vernetzender Formulierungen aus zunächst Styrol/ Polyester und später Acrylat/Methacrylat Monomeren und Oligomeren wurde Ende der 1960 er Jahre in die industrielle Praxis eingeführt. Treiber dieser Entwicklung waren die vollständige Vermeidbarkeit von Lösemitteln, die schnelle Aushärtung bei minimaler Temperaturerhöhung, der moderate Energieverbrauch und die Verfügbarkeit leistungsstarker Mitteldruck-Quecksilberlampen als UV-Quellen. Schnelle Fortschritte bei der Verfügbarkeit von Rohmaterialien und bei der Entwicklung von UV-Härtungsanlagen führten zu hohen Wachstumsraten der neuen Technologie, die durch die etwa zeitlich parallel entwickelte Elektronenstrahl-Härtung ergänzt wurde.

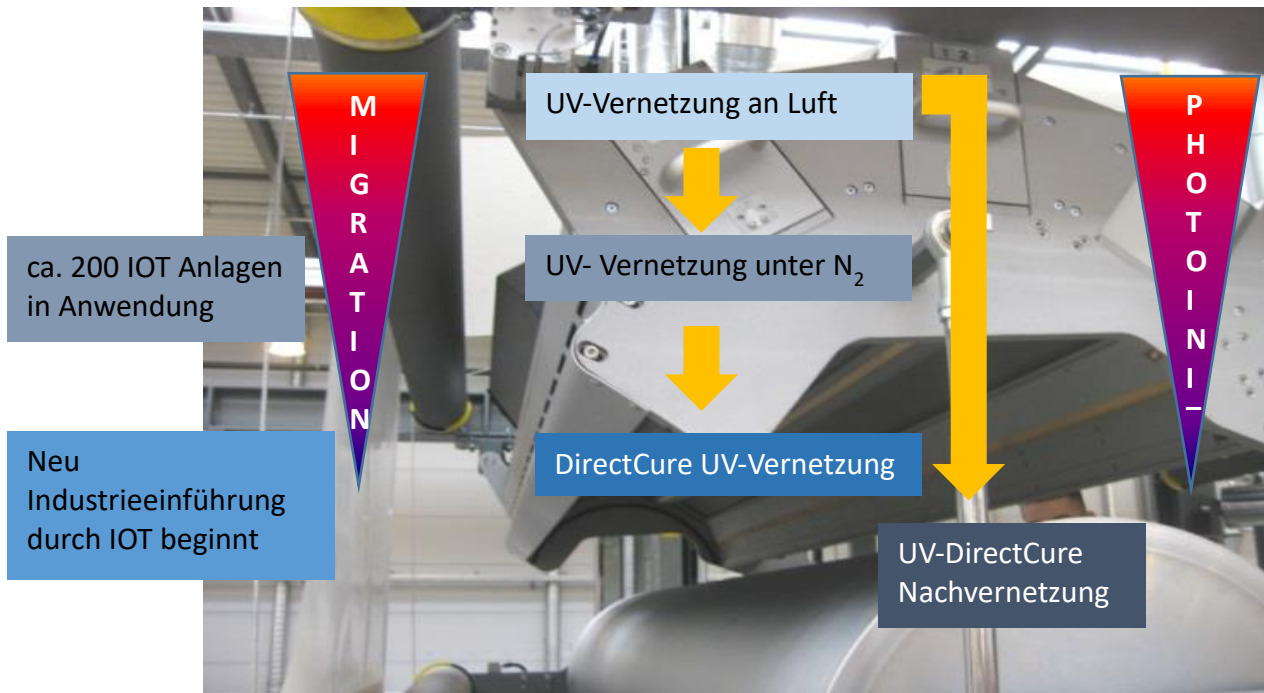


Abbildung 4 Wege zur Verringerung der Migration aus UV-gehärteten Beschichtungen

Obwohl Lösemittel nicht verwendet werden mussten und die Methoden zur Überwachung von Aus- und Durchhärtung der Beschichtungen ständig verbessert wurden, waren UV-gehärtete Beschichtungen nicht vollständig geruchsfrei. Bei Untersuchungen zu Ursachen der Geruchsbelästigung stellt man fest, dass hauptsächlich Produkte aus dem Zerfall von Photoinitiatoren, Produkte aus Reaktionen von Radikalen mit Sauerstoff und nicht mit UV-Strahlung umsetzbare flüchtige Verunreinigungen in den Rohmaterialien wesentliche Quellen der unerwünschten Emissionen waren. Es war also naheliegend, die Wirkung dieser Emissionsquellen möglichst zu reduzieren oder auszuschalten. Hersteller von Rohmaterialien versuchten mit Erfolg, besser gereinigte Monomere und Oligomere herzustellen. Durch den Einsatz von Inertgasen wie Stickstoff oder CO₂ im Reaktionsbereich der UV-Härtung konnten Konkurrenzreaktionen von Radikalen mit Sauerstoff vermieden und damit die Konzentration von Photoinitiatoren von 5-8% auf typisch 1-2% gesenkt werden.

Anfang der 2000 er Jahre wurden erste technische Lösungen für mit Stickstoff inertisierte UV-Reaktionskammern bei offenen Durchlaufanlagen bekannt. Durch den Einsatz innovativer Düsensysteme und die Optimierung von Strömungsparametern konnten sowohl für bahnförmige Substrate als auch für durchlaufende Platten Restsauerstoff-Konzentrationen von < 100 ppm bei den geforderten Bahngeschwindigkeiten zwischen 10 und 200 m/min sicher erreicht werden / 8 /. Verfahrenstechnische Grundlagen der Inertisierung mit Stickstoff wurden maßgeblich von der IOT entwickelt (DE 10 2013 005 741 B3, EP2 786 807 B1). Inertisierung wurde zunächst vor allem für Druckwerke im Lebensmittel-Verpackungsdruck eingesetzt. Die hier geltenden strengen Grenzwerte für die spezifische Migration flüchtiger Komponenten konnten nur durch die drastische Reduzierung der Photoinitiator-Konzentration von Druckfarben und Lacken eingehalten werden. Inzwischen hat die IOT ca. 200 Druckwerke mit Inertkammern ausgerüstet und den Stickstoffverbrauch pro Druckwerk auf 20 -25 Nm³/h reduziert.

Stickstoff-Inertisierung ist vor allem bei der Mattierung von Beschichtungen durch 172nm-Excimerstrahlung unerlässlich. 172 nm Photonen werden von Sauerstoff absorbiert und erzeugen Ozon. Da ihre Eindringtiefe in Luft nur 4 mm beträgt und Ozonbildung bei der Mattierung unerwünscht ist, muss die Reaktionskammer inertisiert werden. Für Excimer/UV-Anlagen bedeutet dies, dass der für den Excimerstrahler notwendige Stickstoff auch als Inertgas für die UV-Durchhärtung genutzt werden kann, wenn der UV-Strahler auf der gleichen Inertkammer sitzt. Diese vorteilhafte Kombination von Excimervorbestrahlung zur Mattierung und nachfolgender UV-Endhärtung unter Stickstoff wird z.B. für alle in Abbildung 1 gezeigten Oberflächen verwendet.

Die direkte UV-Härtung von Acrylat-Formulierungen nach dem DirectCure-UV Verfahren kann als konsequente Weiterentwicklung der UV-Härtung mit dem Ziel geringster VOC Emission betrachtet werden / 9, 10 /. Hier werden Photonen mit Wellenlängen von 190 bis 220 nm genutzt, um Elektronen der Acrylat-Doppelbindung direkt anzuregen. Aus dem resultierenden angeregten Singlet-Zustand des Acrylat-Moleküls entsteht ein Triplet-Zustand, der in zwei Radikale zerfällt. Das Acrylat-Molekül wirkt in diesem Falle wie ein interner Photoinitiator. Deshalb genügen (Fremd-) Photoinitiator-Konzentrationen von einigen Zehntel Prozent für die optimale Härtung der Beschichtung.

Damit ist die UV-DirectCure Härtung das entscheidende Werkzeug für die Herstellung von Beschichtungen mit geringster VOC Emission. Inzwischen hat die IOT GmbH zur Absicherung des eigenen know-how entsprechende Schutzrechte erworben bzw. angemeldet:

EP 00002198981 B1 (erteilt am 17.09.2015) Method and apparatus for direct radiation-induced polymerisation and cross-linking of acrylates and methacrylates.

EP 3 045 477 A1 (angemeldet 03.07.2015) Method of decreasing the migration of photoinitiators and their decomposition products in UV-cured coatings.

In Tabelle 1 werden beispielhaft Konzentrationen von Migrationsprodukten aus Flexodrucken verglichen, die mit konventionellem UV bzw. mit DirectCure-UV gehärtet wurden. Ausgewertet wurden die Peak-Integrale von SPME/GCMS Chromatogrammen.

Migrationsprodukte vom Photoinitiatoren und Acrylat-Monomeren	Peak-Integral SPME/GCMS	
	Härtung UV konventionell, hohe PI Konzentration	Härtung mit UV-DirectCure, PI-Konzentration <0,5%
Trimethyl-Benzaldehyde	21 942	<300
Trimethyl-Benzoic-Acid	1050	< 300
Morpholino-Benzaldehyde	22 895	< 300
Acrylate 1	12 625	3000
Acrylate 2	9856	1000
Acrylate 3	4081	14 552

Tabelle 1 Migrationsprodukte aus UV-gehärteten Flexodrucken (Druckfarbe UVA FLEX Schwarz L4-Y1S1401 von Zeller&Gmelin). Vergleich der Migration von Photoinitiatorprodukten und Acrylat-Monomeren nach konventioneller UV-Härtung an Luft und DirectCure-UV Härtung unter Stickstoff. Härtungsgeschwindigkeit 40 m/min für UV-konventionell bzw. 100 m/min bei DirectCure-UV

Die mögliche direkte Anregung der Acrylat-Doppelbindung hat noch eine weitere Konsequenz: Acrylat-Moleküle, die wie in Abbildung 2 gezeigt, insel förmig in ein festes Polymernetzwerk eingebunden sind, können Photonen direkt absorbieren und auf diese Weise Radikale für Polymerisation und Vernetzung bilden. Rest-Photoinitiatoren, Photoinitiatorprodukte und Stabilisatoren können ebenfalls umgesetzt werden, dabei Radikale bilden und mit verbliebenen Acrylat-Molekülen reagieren. Auf diese Weise ist durch Nachbestrahlung eine effiziente Verringerung der VOC Emission möglich (Ergebnisse siehe unter 4.11).

4.2 Grundlagen der DirectCure-UV Härtung

In Kooperation mit einem deutschen Lampenhersteller hat die IOT GmbH UV-Bestrahlungsanlagen entwickelt, die eine erhöhte UV-Emission im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 230 nm haben. Abbildung 5 zeigt typische Emissionsspektren dieser modifizierten Mitteldruck-Quecksilberlampen. Im Vergleich dazu sind die Emissionsspektren einer Reihe konventioneller Quecksilberstrahler aufgeführt.

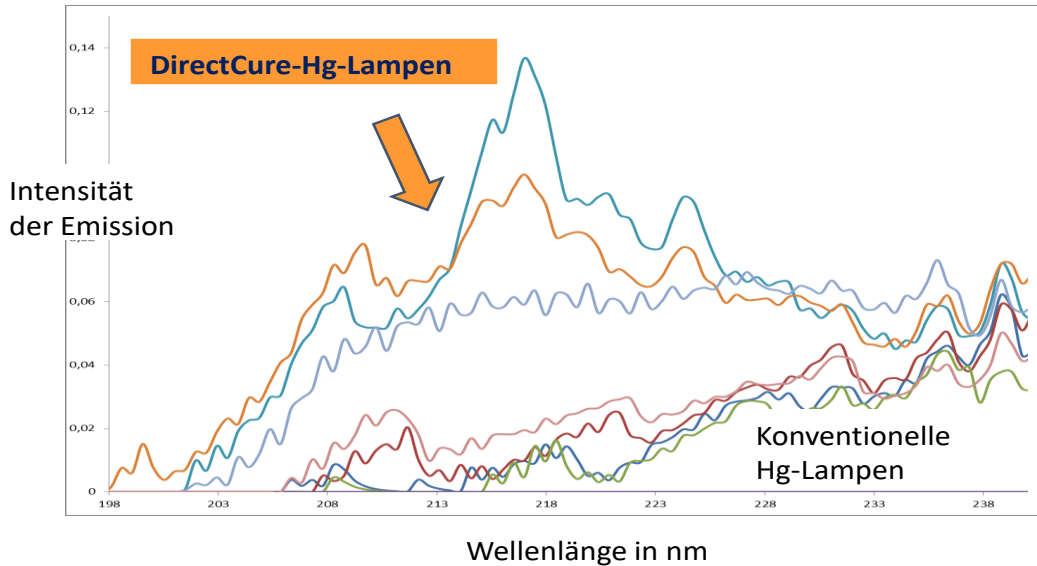


Abbildung 5 Emissionsspektren von DirectCure-UV Strahlern im Vergleich zu konventionellen Hg-Mitteldruck-Strahlern.

Deutlich sichtbar bei DirectCure-Hg Lampen ist ein Emissions-Peak bei 217 nm. Obwohl das Maximum der Absorption für Acrylate zwischen 200 und 210 nm liegt, kann ein erheblicher Teil der zusätzlichen Emission noch zur Anregung der Acrylat-Doppelbindung beitragen. Eine erhöhte Emission in diesem Wellenlängenbereich ist nicht nur Voraussetzung für die direkte Erzeugung von Startradikalen für die Polymerisation von Acrylaten, sondern kann auch vorteilhaft für eine effiziente Radikalerzeugung aus Photoinitiatoren und selbst aus Photoinitiator-Produkten genutzt werden.

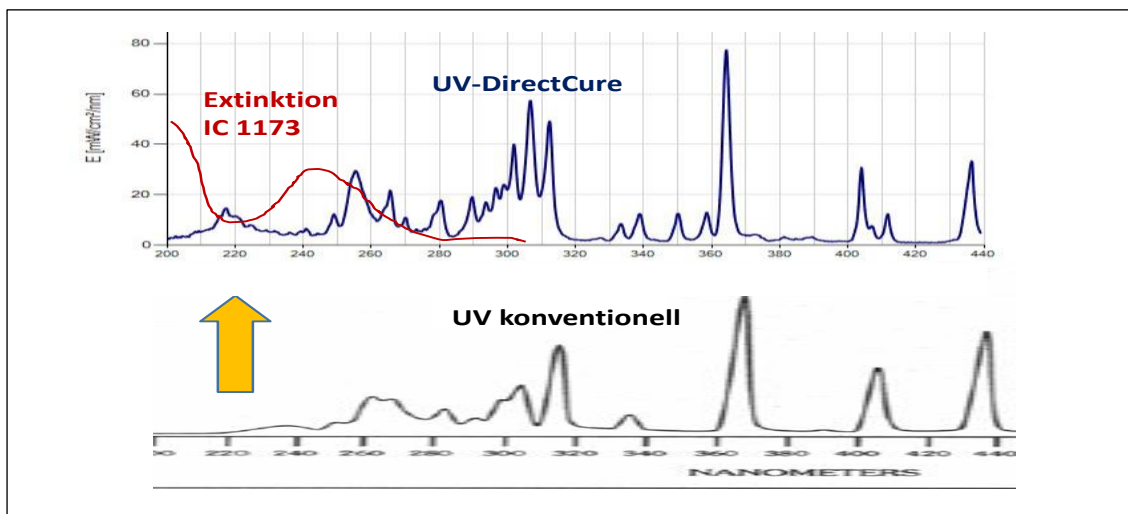


Abbildung 6 Extinktion des Photoinitiators IC 1173 (rote Kurve) im Emissionsbereich von konventionellen und DirectCure UV-Strahlern

Wie in Abbildung 7 am Beispiel des Photoinitiators IC 1173 (2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon) gezeigt wird, werden Photonen mit Wellenlängen < 220 nm besonders stark absorbiert. Die Extinktionskoeffizienten sind hier um ca. eine Größenordnung höher als im Wellenlängenbereich um 300 nm. Durch Photonenabsorption werden neben den niedrigliegenden $n-\pi^*$ -Übergängen auch höher liegende $\pi-\pi^*$ -Übergänge erzeugt, die zu Singlet-Zuständen mit hoher Oszillatorstärke (f) führen. Über innere Konversion zum S1 Zustand und Intersystem Crossing zum Triplet-Zustand T1 werden zusätzliche Startradikale generiert. Die in Abbildung 7 zusammengefassten Ergebnisse von quantenchemischen Rechnungen (Dank an Dr.S.Naumov, IOM Leipzig) illustrieren diese Möglichkeiten.

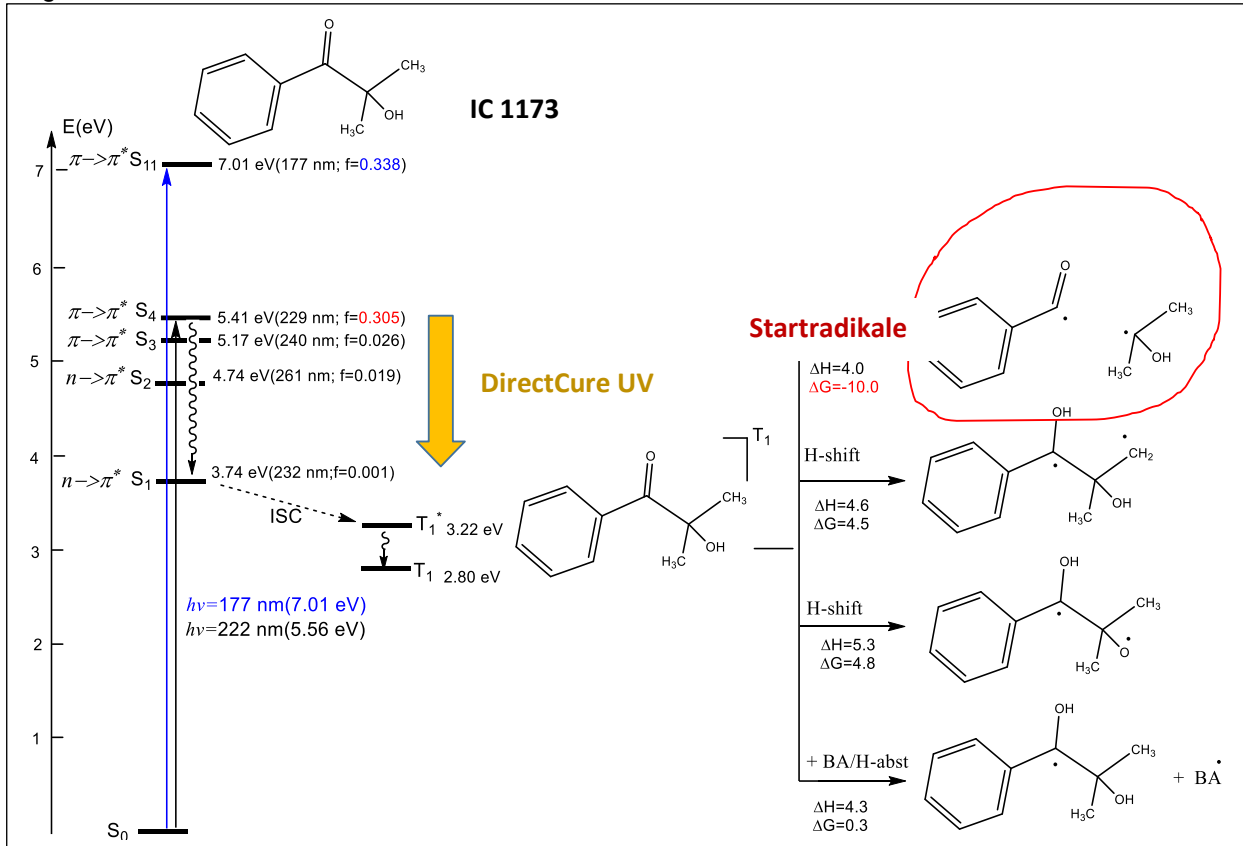


Abbildung 7 Optische Anregung von 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon (IC 1173) bei Wellenlängen ≤ 229 nm und Wege zur Bildung von Startradikalen

Quantenchemische Rechnungen liefern also eine Erklärung für die experimentell verifizierte Tatsache, dass effiziente DirectCure-UV Härtung schon bei geringen Photoinitiator-Konzentrationen möglich ist.

Ein Teil der bei der Anregung des Photoinitiators IC 1173 entstehenden Benzoylradikale startet die Polymerisation nicht, sondern reagiert in einer Konkurrenzreaktion durch H-Abstraktion aus einem benachbarten Molekül. Das so gebildete Benzaldehyd gilt als Photoinitiatorprodukt. Es ist flüchtig, hat einen charakteristischen bittermandelartigen Geruch und trägt wesentlich zur VOC Emission der gehärteten Beschichtung bei. Benzaldehyd zeigt jedoch auch eine starke optische Absorption bei Wellenlängen unterhalb 220 nm. Wie in Abbildung 8 gezeigt wird, erfolgt die Besetzung des Singlet-Zustands S_3 bei 222 nm mit einer hohen Oszillatorstärke. Über innere Konversion und einem Intersystem-Übergang entsteht ein Triplet-Zustand. Dieser bildet durch H-Abstraktion ein Radikalpaar, das ebenfalls Startradikale für die Polymerisation der Acrylate liefern kann.

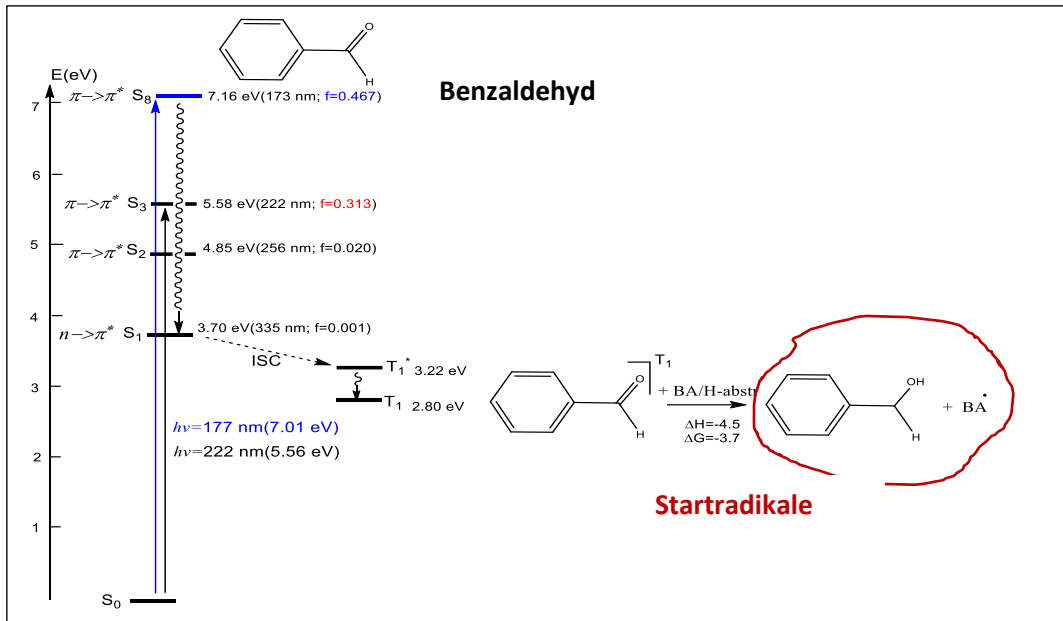


Abbildung 8 Optische Anregung von Benzaldehyd bei Wellenlängen ≤ 222 nm und Wege zur Bildung von Startradikalen

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei DirectCure-UV Härtung drei Quellen für Startradikale der Acrylat-Polymerisation erschlossen werden können:

1. Das Acrylatmolekül erzeugt Radikale über die optische Anregung der Acrylat-Doppelbindung.
2. Der Photoinitiator erzeugt zusätzlich Radikale über die optische Anregung höherer Singlet-Zustände.
3. Photoinitiator-Produkte können ebenfalls Radikale über die Anregung höherer Singlet-Zustände erzeugen.

In der Praxis ist es vorteilhaft, für die DirectCure-UV Härtung Formulierungen mit 0,2-0,5% Photoinitiator-Konzentrationen zu verwenden und Photoinitiatoren zu bevorzugen, deren Produkte ebenfalls Radikale bilden. Zu beachten ist außerdem, dass die Eindringtiefe von Photonen mit Wellenlängen von 222 nm in Acrylaten nur ca. 2 μm beträgt. Bei Bestrahlung wird jedoch die Acrylat-Doppelbindung umgesetzt und die Eindringtiefe erhöht sich, da die polymerisierte Schicht nur noch Einfachbindungen enthält, die bei niedrigeren Wellenlängen absorbieren. Dieser Effekt wird „frontal fortschreitende Polymerisation“ genannt und bewirkt, dass z.B. transparente Beschichtungen selbst bei Schichtdicken von 100 μm mit DirectCure-UV durchgehärtet werden können. Die frontal fortschreitende Polymerisation wird allerdings durch Pigmente und andere Absorber gestört. Deshalb werden z.B. Druckfarben für die DirectCure-UV Härtung mit Photoinitiatoren wie IC 819 oder TPO-I versetzt.

4.3 DirectCure-UV Härtung im Vergleich zur Elektronenstrahlhärtung

Freie Elektronen, die über Coulomb-Anregung mit Elektronen der Hülle eines Moleküls wechselwirken können, müssen Energien im Bereich von 5 bis 10 eV haben, um das wechselwirkende Molekül elektronisch anzuregen oder Ionen zu bilden / 1 /. Solche Elektronen werden durch Energie-Degradationsprozesse schneller Elektronen in Flüssigkeiten, Festkörpern und Gasen erzeugt. Die zur Elektronenstrahlhärtung von Beschichtungen auf Acrylatbasis benutzten Elektronen haben üblicherweise Primärenergien zwischen 100 und 200 keV. Beim Eindringen in Materie erzeugen schnelle Elektronen eine große Zahl von Sekundärelektronen mit Energien zwischen 50 und 100 eV. Die Eindringtiefe dieser Sekundärelektronen beträgt nur wenige Nanometer. In diesen eng begrenzten Bereichen (auch „spurs“ genannt) findet die weitere Energiedegradation und die Erzeugung von Ionen und angeregten Molekülzuständen statt, die beide Vorgänger der Startradikale sind. Nach

Vibrations- und Rotationsanregung von Molekülen ist die Energie der Elektronen soweit gesunken, dass sie den Bereich des thermischen Gleichgewichtes erreicht. Die so entstehenden thermischen Elektronen erhalten eine Solvathülle aus Molekülen der Umgebung und können sich z.B. an eine Carbonylgruppe des Acrylatmoleküls anlagern und radikalische Anionen bilden. Anionen sind wie Kationen und angeregte Zustände Vorgänger von Startradikalen.

Da für die Degradation der Energie der schnellen Elektronen die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen verantwortlich ist, ist die Wahrscheinlichkeit der Anregung/Ionisierung einzelner Komponenten einer Beschichtung durch Elektronen proportional zu deren Elektronenanteil. Das ist ein fundamentaler Unterschied zur Anregung durch Photonen. Photonen werden von den Komponenten einer Beschichtung direkt absorbiert, wobei die Wahrscheinlichkeit der Absorption durch die optische Dichte des Absorptionsspektrums charakterisiert wird. Über nachfolgende photophysikalische Prozesse wie innere Konversion, Intersystem-Crossing, H-Abstraktion etc. entstehen auf direktem Weg Startradikale.

Als Beispiel für die praktische Bedeutung dieses Unterschieds soll die Nachbestrahlung von UV-gehärteten Drucken betrachtet werden, die noch Reste von Photoinitiatoren enthalten, welche im Netzwerk der Beschichtung eingebunden worden sind.

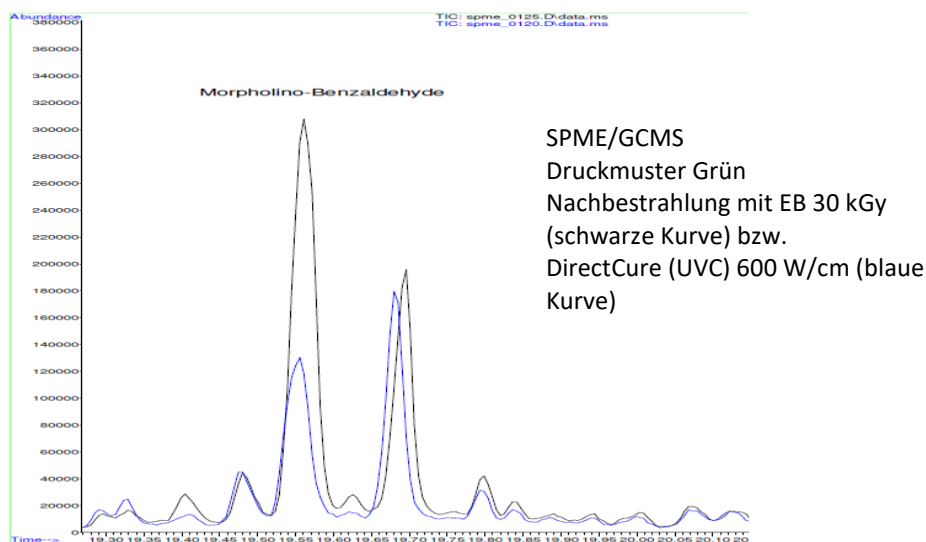


Abbildung 9 Effekt der Nachbestrahlung eines UV-gehärteten Druckes mit Elektronen (Energie 160 keV, Dosis 30 kGy) bzw. mit Photonen (DirectCure-UV) auf die Konzentration des Photoinitiator-Produktes Morpholino-Benzaldehyd

Wie in Abbildung 9 gezeigt, ist der photophysikalische Weg für die Nachbestrahlung hier effizienter. Der Elektronenanteil des in geringer Konzentration vorhandenen Morpholino-Benzaldehyds reicht bei Elektronenstrahlhärtung für einen effizienten Abbau nicht aus.

Mit der Erschließung des Wellenbereiches zwischen 200 und 220 nm für die praktische UV-Härtung lassen sich photophysikalische Prozesse nutzen, die spezifisch auf Acrylate, Photoinitiatoren, Photoinitiator-Produkte, Stabilisatoren etc. wirken und gezielt zur Verringerung von VOC Emissionen aus UV-gehärteten Beschichtungen eingesetzt werden können.

Da bisher die Elektronenstrahlhärtung als Methode der Wahl für die Erzeugung von strahlengehärteten Beschichtungen mit geringstem Migrationspotential angesehen wird, werden in dieser Arbeit die Ergebnisse der DirectCure-UV Härtung stets mit denen der Elektronenstrahlhärtung in Sinne eines „benchmark“ Tests verglichen.

Wie in Abbildung 10 für einen UV-Lack für Möbelemente (Cetelon 002/500 103) gezeigt wird, sind nach Elektronenstrahlhärtung bei Dosen von 30 kGy noch zahlreiche Restacrylate (AC), Alkohole aus Verunreinigungen der Rohmaterialien (ALC) und Stabilisatoren (Mequinol und Anteile der Peaks bei 15.0 min) im SPME/GCMS Chromatogramm nachweisbar. Wird jedoch der gleiche Lack mit einer ausreichenden UV-Dosis gehärtet, sind kaum noch Restacrylate vorhanden. Selbst ein Teil der Stabilisatoren und der Alkohole wurden abgebaut. Das ist das Resultat der spezifischen

photophysikalischen Anregung dieser Moleküle im Wellenlängenbereich von 200 bis 220 nm und der darauf folgenden Degradation. Die für die DirectCure-UV Härtung angegebene elektrische Leistung von 300 W/cm entspricht dem Einsatz von zwei DirectCure-UV Lampen mit jeweils 150 W/cm. Die Bahngeschwindigkeit von 20 m/min liegt hier in einem Bereich, wie er für industrielle Anlagen gefordert wird.

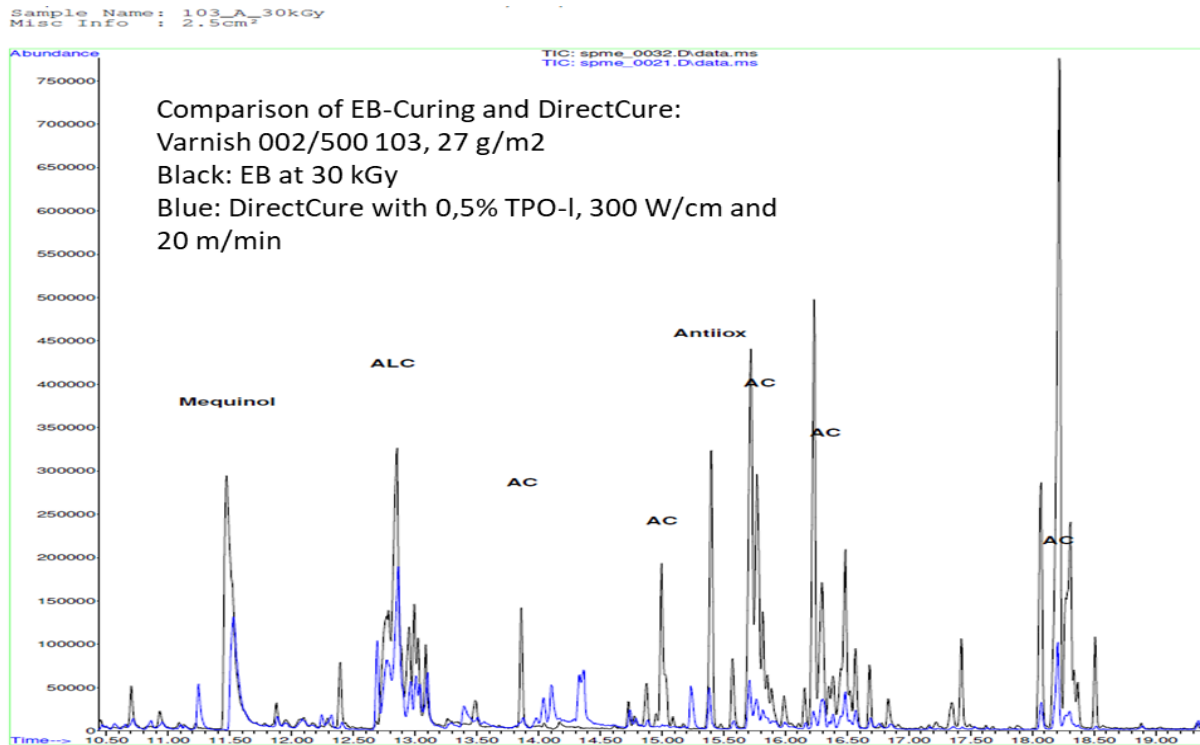


Abbildung 10 Migrationsprodukte aus Beschichtungen mit dem UV-Lack 002/500103. Schwarze Kurve: Elektronenstrahlhärtung mit 30 kGy. Blaue Kurve: DirectCure-UV Härtung von UV-Lack 002/500103 + 0,5% TPO-I mit Lampen einer elektrischen Leistung von 300 W/cm und einer Bahngeschwindigkeit von 20 m/min

Um einen Überblick über VOC-Emissionen aus strahlengehärteten Acrylat-Monomeren und – Oligomeren zu erhalten, wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Rohmaterialien verschiedener Hersteller ausgewählt und mit DirectCure-UV bzw. alternativ mit 160 keV Elektronen gehärtet. Für die UV-Härtung wurden 0,25 Gew% des Photoinitiators IC 1173 zugesetzt. Die VOC Emission der ausgehärteten Beschichtungen wurde mit SPME/GCMS gemessen. Es wurden alle Peak-Integrale des Chromatogramms summiert und als Gesamt-VOC-Emission in Counts angegeben.

Aus den Ergebnissen des VOC-Screenings kann man folgende Schlussfolgerungen ziehen:

4. Die Gesamt-VOC-Emission aus Beschichtungen mit Rohmaterialien, die mit DirectCure-UV bzw. alternativ mit Elektronen gehärtet wurden, ist in ihrer Größenordnung vergleichbar.
5. Für unterschiedliche Monomere und Oligomere können sich die VOC-Emissionen um eine Größenordnung unterscheiden.
6. Für die Formulierung von migrationsarmen Beschichtungen für industrielle Anwendungen sollten Monomere und Oligomere mit geringer VOC-Emission ausgewählt werden.

Monomer/Oligomer	DirectCure-UV 0,25% IC 1173 300W/cm und 20 m/min in Counts	EB-Härtung, 30 kGy in Counts
HDDA	5.9×10^8	5.8×10^8
DPGDA	4.7×10^8	4.8×10^8
TPGDA	5.3×10^8	4.8×10^8
EB 11	2.2×10^8	2.1×10^8
Sartomer 259	2.2×10^7	2.7×10^7
Sartomer 344	2.7×10^7	2.2×10^7
Sartomer 610	1.6×10^7	1.1×10^7
EB 286	1.4×10^7	1.2×10^8
EB 266	1.2×10^8	9.7×10^7
TMPTA	7.3×10^7	5.0×10^8
EB 45	7.9×10^7	1.1×10^8
EB 895	2.2×10^7	2.8×10^7
PETIA	2.9×10^7	9.1×10^7
EB 1291	2.1×10^8	2.6×10^8
EB 5129	1.3×10^8	1.1×10^8

Tabelle 2 Gesamt-VOC-Emission für Acrylat-Rohmaterialien verschiedener Hersteller. Vergleich der Emissionswerte für Beschichtungen, die mit DirectCure-UV bzw. alternativ mit 160 keV Elektronen gehärtet wurden

4.4 DirectCure-UV Beschichtungen auf Möbelementen

In Abbildung 11 werden mit SPME/GCMS bestimmte VOC-Emissionswerte von Beschichtungen verglichen, die nach DirectCure-UV bzw. Elektronenstrahl-Härtung von ESH-Lacken verschiedener Hersteller gemessen wurden.

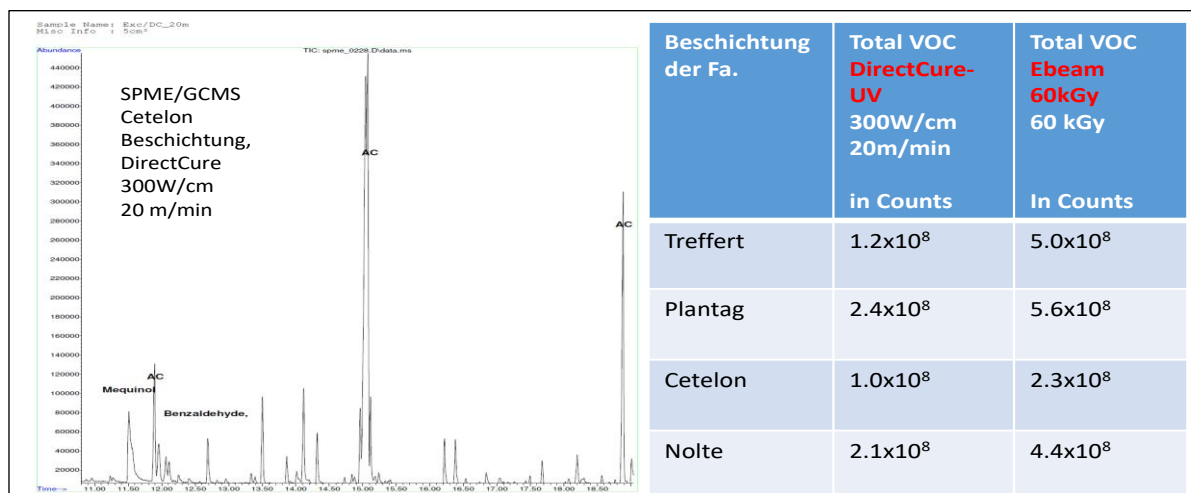


Abbildung 11 Gesamt-VOC-Emission aus Beschichtungen für Möbeloberflächen verschiedener Hersteller und SPME/GCMC Chromatogramm einer mit DirectCure-UV gehärteten Beschichtung (links)

Ausgewählt wurden ESH-Lacke der in der Tabelle angegebenen Hersteller, die besonders migrationsarme Beschichtungen ergeben sollten. Für die DirectCure-UV Härtung wurden den Lacken 0,25% des Photoinitiators IC 1173 zugefügt. Die Elektronenstrahlhärtung erfolgte mit der sehr hohen Dosis von 60 kGy. Die Gesamt-VOC-Emissionen der Beschichtungen unterscheiden sich nicht wesentlich.

Unter den angegebenen Bestrahlungsbedingungen ist die VOC-Emission nach DirectCure-UV Härtung etwa einen Faktor 2 geringer als nach Elektronenstrahl-Härtung.

4.5 Analyse des Potentials zur Verringerung der VOC-Emission bei industriellen Möbelbeschichtungen

Bei der Beantragung des Projektes wurde auf einen Geruchstest hingewiesen, der an einem industriell bei der Fa. Rauch Möbel gefertigten Schrank durchgeführt wurde. Der erste Schrank war mit einem üblichen UV-Lack beschichtet und an der vorhandenen Fertigungsstraße mit konventionellem UV unter Luft ausgehärtet worden. In Zusammenarbeit von IOT, IOM und zwei Lackherstellern wurde zum Vergleich ein zweiter Schrank gefertigt, dessen Oberflächen an der gleichen Fertigungsstraße mit der IOT Excimer/UV Technologie gehärtet wurden. Hierzu wurde eine IOT-Leihanlage in die Fertigungsstraße eingefügt, die den flüssigen Lack zunächst mit einem Excimerstrahler mattierte und danach unter inerter Atmosphäre mit konventionellen UV-Strahlern aushärtete.

Geruchstest an Musterschrank der vollständig mit Excimer produziert wurde:

Name	V1 Decklack mit Excimer Fa. PCG	V2 Decklack mit Excimer Fa. Nolte	V3 Decklack Rauch Standard ohne Excimer
A. Seus	schwach angenehmer als V2	schwach	stark
R. Seubert	mittel	schwach	stark
R. Dier	schwach	schwach angenehmer	stark
R. Dolzer	schwach angenehmer als V2	schwach	stark stechend
J. Hlinka	schwach identisch mit V2	schwach identisch mit V1	stark
Fr. Abram (Fa. Nolte)	schwach	schwach	stark
Hr. Schjeskow (Fa. Nolte)	schwach angenehmer als V2	schwach	stark
Hr. Prieto (Fa. Nolte)	schwach	schwach angenehmer als V1	stark
Hr. Murat (Fa. Nolte)	schwach	schwach angenehmer als V1	stark

Tabelle 3 Geruchstest an einem Testschrank: grüne Felder: Härtung mit Excimer/UV-konventionell unter Inertgas; rot: konventionelle UV-Härtung an Luft. UV-Lacke nicht optimiert auf „low emission“

Schon der Geruchstest zeigt deutlich, dass die mit Excimer/konv. UV unter Stickstoff gehärteten Beschichtungen eine im Vergleich zum Standardprodukt stark verringerte VOC-Emission aufweisen. Für einen weiteren Vergleichstest wurde ein Decklack von Treffert ausgewählt. Dieser wurde unter Standardbedingungen auf der Fertigungslinie der Fa. Rauch Möbel UV-gehärtet. Zum Vergleich wurden mit diesem Lack beschichtete Möbelemente auch mit Excimer/DirectCure-UV ausgehärtet. Für die Excimer/UV-Härtung wurden dem Lack 0,5 Gew% Photoinitiator zugegeben. Der Standardlack enthielt ca. 5 Gew.% Photoinitiator. Die VOC-Emission beider Beschichtungen wurde mit SPME/GCMS gemessen. Die Peakintegrale der Hauptkomponenten des GCMS Chromatogramms sind in Tabelle 4 zusammengefasst. In der Tabelle 4 ist auch die Summe der Peakintegrale angegeben (in Rot), die man nach Analyse der VOC-Emission der Standardbeschichtung erhält.

Migrationsprodukt gemessen mit SPMEG/CMS	Peakintegral in Counts
Propylene glycol monoacrylate (PGMA)	2.0
Dipropylene glycol monoethyl ether	2.0
Tripropylene glycol diacrylate (TPGDA)	17.5
2,4,6-Trimethylbenzaldehyde*	1.1
Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoate*	0.9
Phosphonic acid, phenyl, diethyl ester*	0.013
Hexamethylene glycol diacrylate (HDDA)	0.5
Pentaerythritol triacrylate (PETIA)	5.1
Gesamt-VOC-Emission x 10⁻⁶ Counts	29 (2300)

Tabelle 4 Analyse der VOC-Emission einer Möbelbeschichtung. Schwarz: Beschichtung gehärtet mit Excimer/DirectCure-UV unter Stickstoff mit 300 W/cm elektrischer Lampenleistung und 20 m/min Bahngeschwindigkeit. Rot: Beschichtung gehärtet unter industriellen Standardbedingungen auf der Fertigungslinie der Fa. Rauch Möbel. * Photoinitiator-Produkt

Die hier gemessene Verringerung der VOC-Emission der Hauptkomponenten von fast zwei Größenordnungen zeigt das Potential der Excimer/DirectCure-UV-Härtung.

4.6 DirectCure-UV Beschichtungen auf Al-Teilen für den PKW-Innenraum

Ein bedeutender Teil von Al-Zierteilen, die von verschiedenen Herstellern für den PKW-Innenraum eingebaut werden, wird mit einem Lack der Fa. Cetelon beschichtet und auf Excimer/konv. UV-Anlagen der IOT bei Automobil-Zulieferern ausgehärtet. Dank des angewandten fortschrittlichen Herstellungsverfahrens konnten bzgl. VOC-Emission die strengen Vorgaben der PKW-Hersteller bisher erfüllt werden. Im Rahmen dieses Projektes wurde die Frage gestellt, ob sich die Emission bei Härtung mit DirectCure-UV weiter verringern lässt. Die Antwort auf diese Frage wird in Tabelle 5 diskutiert. Da der Photoinitiatorgehalt bei DirectCure-UV Härtung weiter gesenkt werden kann, reduziert sich die Emission des wesentlichen Photoinitiator-Produktes sehr stark. Gleichzeitig sinkt die Emission des Acrylates IBOA um eine Größenordnung. Die Gesamtemission der Beschichtung reduziert sich um den Faktor 5.

Es wäre also für den Hersteller von beschichteten Al-Zierteilen möglich, bei Beibehaltung der Basisformulierung des Lackes und bei Ersatz der konventionellen UV-Härtung durch DirectCure-UV, die VOC Emission beträchtlich zu verringern.

VOC-Komponenten	Formulierung, wie gegenwärtig für den PKW Innenraum verwendet, Excimer/konv-UV Härtung	Formulierung mit 0,25% IC 1173 Excimer/DirectCure-UV Härtung
	Peakintegral in Counts	
1,1-Methoxyethyl Benzoat (Derivat von Photoinitiator IC 1173)	7.9×10^7	2.7×10^6 Reduktion auf 3%
Isobornylacrylat (IBOA)	3.3×10^8	3.3×10^7 Reduktion auf 10%
Gesamtemission in Counts	6.2×10^9	1.4×10^9 Reduktion auf 22%

Tabelle 5 VOC-Emissionen aus Beschichtungen von Al-Zierteilen für den PKW-Innenraum. Potential zur Verringerung der Emission durch DirectCure-UV Härtung

4.7 DirectCure-UV Beschichtungen auf Fußbodenbelägen

Ein Schnitt durch eine Acrylat-Nanokomposit-Beschichtung auf PVC ist in Abbildung 12 dargestellt. Die REM-Aufnahme zeigt die Struktur der Oberfläche, wie sie bei Excimer-Vorbestrahlung und UV-Endhärtung entsteht. Auffallend ist die geringe Dicke der Beschichtung, die hier weniger als 5 µm beträgt.

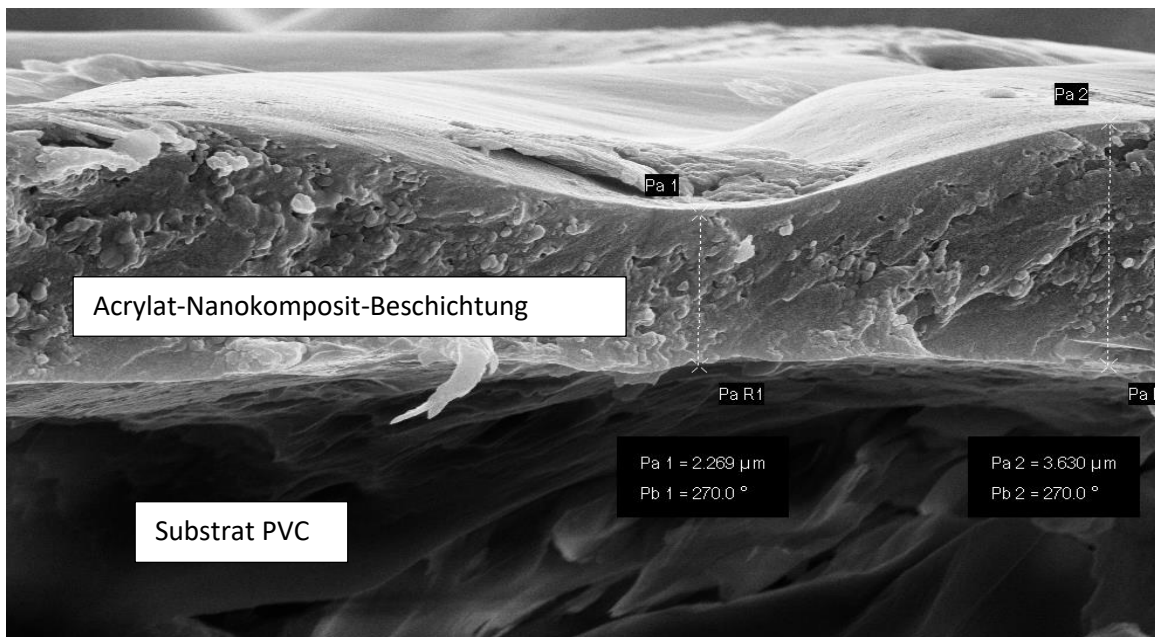


Abbildung 12 REM-Aufnahme der Schnittes durch eine Fußboden-Beschichtung

Als Lack wurde ein Acrylat-Silica-Nanokomposit der Fa. Cetelon (Formulierung 3 in Tabelle 6) verwendet. Gehärtet wurde der Lack mittels Excimer/DirectCure-UV. Selbst bei diesen um den Faktor 2 gegenüber dem Stand der Technik geringeren Schichtdicken konnten alle geforderten Qualitätsparameter der Beschichtung wie Chemikalienbeständigkeit, mechanische Beständigkeiten und hoher Doppelbindungsumsatz erreicht werden. Außerdem sank die Globalmigration im Vergleich zu Standardbeschichtungen um mehr als eine Größenordnung (Tabelle 6).

Lack Formulierung	Härtung	Doppelbindungsumsatz in %, bestimmt mit FTIR-ATR (Bruker)	Glanz bei 60°	Globalmigration bestimmt als Summe migrierbarer Anteile (Peakfläche) mit Headspace GC (Perkin Elmer)	Chemikalien beständigkeit
Formulierung 1 (ohne Photoinitiator)	mit 172 nm Excimer und DirectCure-Hg-Strahler	99	6	2.1×10^5 μ Vs	Aceton 3 Senf 5 NaOH 4 Jod 3,5
Formulierung 2 (mit Photoinitiator)	Hg-Strahler (Stand der Technik)	92	65	5.4×10^6 μ Vs	Aceton 4 Senf 5 NaOH 5 Jod 3
Formulierung 3 Nanokomposit* (ohne Photoinitiator)	mit 172 nm Excimer und DirectCure- Hg-Strahler	99	3,9	$1,4 \times 10^5$ μ Vs	Aceton 4 Senf 5 NaOH 5 Jod 4,5

Tabelle 6 Parameter von Fußboden-Beschichtungen im Vergleich

Beschichtungen mit Formulierung 1 sind besonders flexibel und verformbar. Das sind Basiseigenschaften, die z.B. für Beschichtungen auf Weich-PVC gefordert werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass UV-härtbare Acrylat-Silica-Nanolacke, die mit Excimer/DirectCure-UV gehärtet werden, Beschichtungen für Fußböden ergeben, die bei geringerem Materialeinsatz eine stark reduzierte VOC-Emission aufweisen.

4.8 Analyse des Potentials zur Verringerung der VOC-Emission bei industriellen Fußbodenbeschichtungen

Die in Tabelle 6 dargestellten Werte für die Verringerung der VOC Emission wurden mit einem Lack erreicht, der noch nicht bzgl. VOC-Emission optimiert wurde. Die Fa. Cetelon entwickelte jedoch einen Acrylat-Silica-Nanolack für PVC-Fußböden und Linoleum, der auf Komponenten basiert, die für einen bereits zertifizierten Lack für Lebensmittel-Verpackungen verwendet werden.

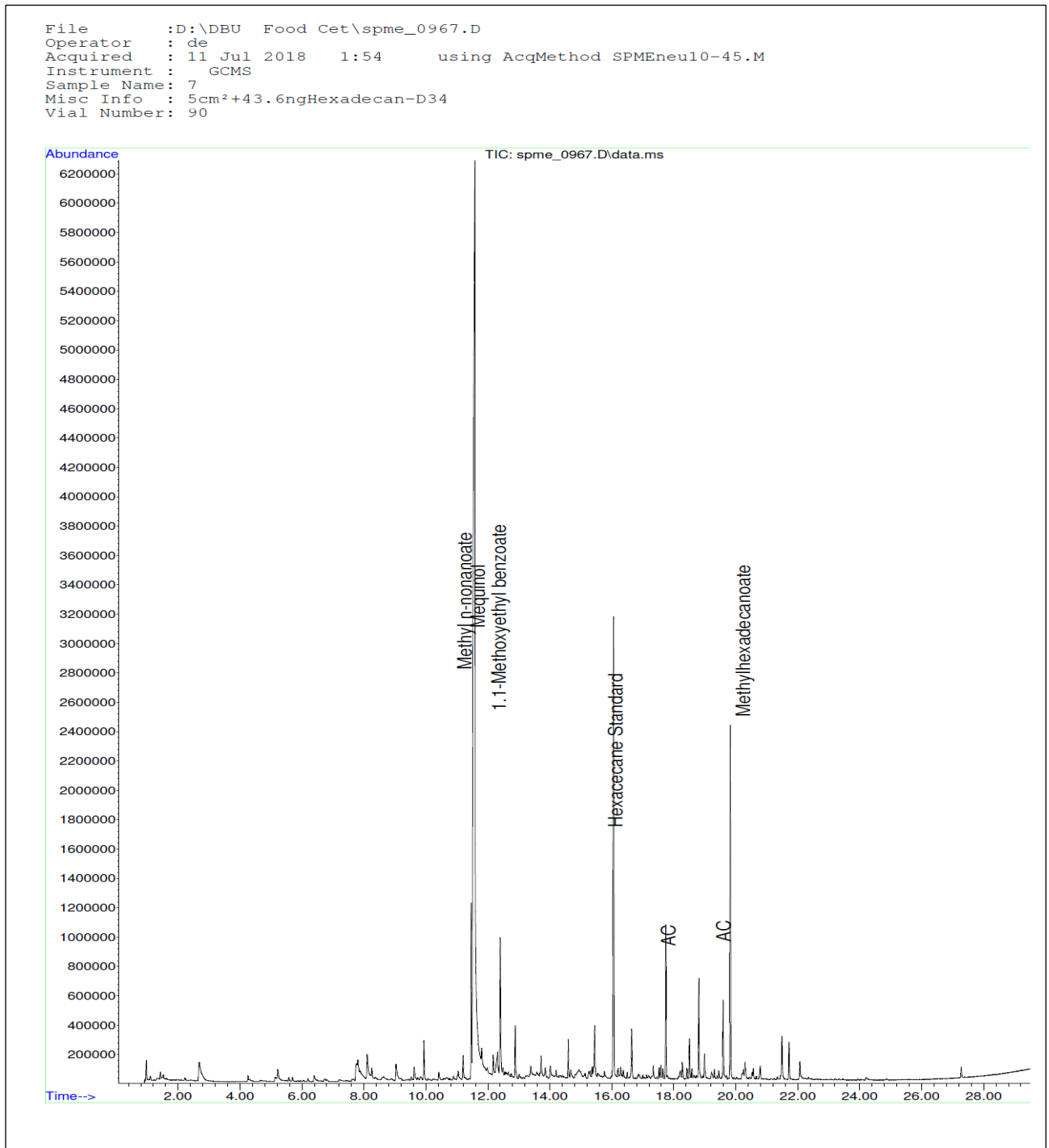


Abbildung 13 SPME/GCMS Chromatogramm einer Acrylat-Silica-Nanokomposit Beschichtung für PVC-Fußböden, die mit Excimer/DirectCure-UV gehärtet wurde

Wie im SPME/GCMS Chromatogramm der Beschichtung gezeigt wird, besteht die Emission aus wenigen stärkeren Komponenten. Die Hauptkomponente der Emission stammt vom Stabilisator. Restacrylate werden nachgewiesen, sind aber weitaus weniger bedeutend. Einige weitere Emissionen

stammen wahrscheinlich aus Verunreinigungen der Rohmaterialien bzw. dem Silanisierungsprozess bei der Herstellung der Nanokomposite. Da ein gut bestimmter Standard (Retentionszeit 16.059 min) verwendet wurde, können die entsprechenden Peaks quantifiziert werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt.

Retentionszeit GCMS in min	Komponente im Chromatogramm der Abb. 12	Spezifische Migration in µg/kg	Bemerkungen
11.467	Methyl-n-Nonanoate*	1,5	Identifizierung unsicher
11.680	Mequinol	25,5	Stabilisator, bewertete Substanz, SML > 10µg/kg
12.403	1,1-Methoxyethylbenzoate	1,6	
16.059	n-Hexadecane-d Standard	5,2	Hexadecane-d Standard, zugegeben
17.745	Acrylate 1	0,3	
19.597	Acrylate 2	0.8	
19.828	Methylhexadecanoate*	3,3	Identifizierung unsicher

Tabelle 7 Quantifizierung der Hauptkomponenten der Acrylat-Silica-Nanokomposit Beschichtung

Wie in Tabelle 7 gezeigt wird, liegen die Werte der spezifischen Migration für alle Komponenten außer dem Stabilisator unterhalb 10 µg/kg.

Fußbodenbeschichtungen können Migrationswerte erreichen, die die Grenzwerte für Lebensmittel-Verpackungen erreichen bzw. unterschreiten.

4.9 DirectCure-UV Beschichtungen auf Finishfolien

Finishfolien sind bedruckte oder gefärbte Spezialpapiere, die mit einer Beschichtung versehen sind. Sie sind Reproduktionen von Holzoberflächen und ersetzen entsprechende Holzurniere. Finishfolien werden auf Holzwerkstoff-Platten laminiert und z.B. zur Herstellung von Möbel, Türen und Paneelen eingesetzt. Eine Beschichtung ist notwendig, um die geforderten mechanischen, chemischen und Temperatur-Beständigkeiten der Oberflächen zu erreichen.

In der industriellen Praxis werden überwiegend UV- und Elektronenstrahl-gehärtete Beschichtungen eingesetzt. Im Rahmen dieses Projektes soll die Frage beantwortet werden, ob bei Einsatz der DirectCure-UV Härtung analoge Ergebnisse bzgl. Umsatz und VOC-Emission wie bei Anwendung von Elektronenstrahl-Härtung erreicht werden können.

Zunächst wurde die VOC Emission von Finishfolien untersucht, deren Beschichtungen nach den Stand der Technik durch Elektronenstrahlhärtung hergestellt wurden. Ein großer deutscher Hersteller von Finishfolien stellt dafür einen Lack (Bezeichnung 47-000227) zur Verfügung, der für Finishfolien nach IKEA Anforderungen verwendet wird. Im Labor der IOT wurden mit diesem Lack beschichtete Muster hergestellt, die mit Excimer/DirectCure-UV und alternativ mit 160 keV Elektronen gehärtet wurden. Analysiert wurden der Umsatz der Acrylat-Doppelbindungen, die Durchhärtung einer 30 µm dicken Beschichtung und die VOC Emission. Wie Abbildung 14 zeigt, ist der Doppelbindungsumsatz bei Excimer/DirectCure-UV und ES-Härtung vergleichbar. Auch die Durchhärtung einer 30 µm dicken Beschichtung mit DirectCure-UV ist problemlos möglich. Die Ergebnisse der ATR-FTIR Untersuchungen sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

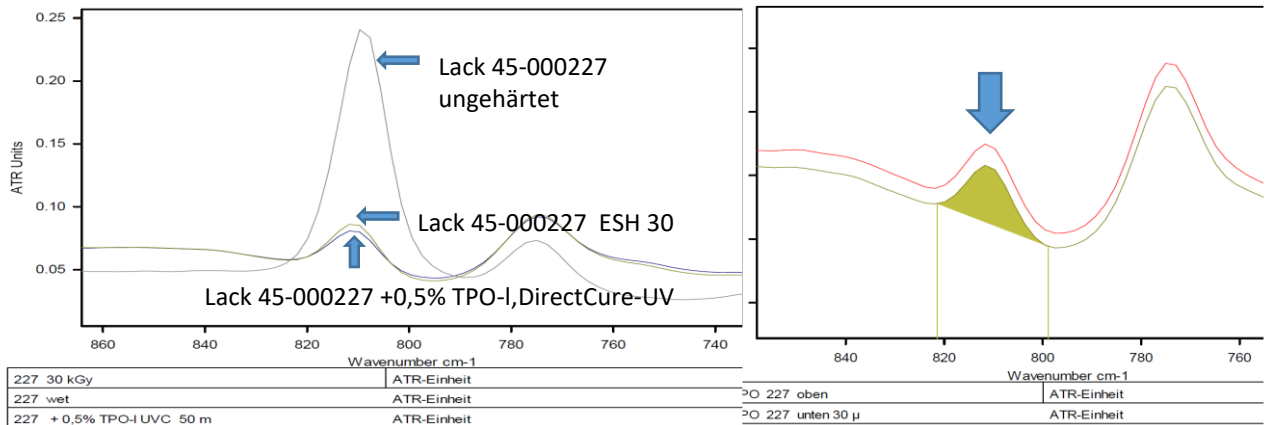


Abbildung 14 Links: Umsatz der Acrylat-Doppelbindungen gemessen mit ATR-FTIR bei 810 cm⁻¹. Rechts: Kontrolle der Durchhärtung der Beschichtung durch Messung von Rest-Doppelbindungen nach Excimer/DirectCure-UV Härtung

Härtungsbedingungen Lack 45-000227	Doppelbindungs- umsatz in %	Bemerkungen
ESH 30 kGy	85	
ESH 60 kGy	90	
DirectCure 330 W/cm, 30 m/min ohne Photoinitiator	83	VOC Emission einer Acrylat-Komponente zu hoch
DirectCure + 0.5% TPO-I 330 W/cm, 50 m/min	90	VOC Emission vergleichbar mit ESH bei 60 kGy

Tabelle 8 Umsatz von Acrylat-Doppelbindungen für Beschichtungen mit Lack 45-000227, die mit 160 keV Elektronen bzw. mit Excimer/DirectCure-UV gehärtet wurden

Aus Tabelle 8 ist ersichtlich, dass DirectCure-UV und ES-Härtung bzgl. Doppelbindungsumsatz zwar vergleichbar sind aber eine hohe Dosis von 60 kGy notwendig ist, um das Ergebnis der DirectCure-UV Härtung zu erreichen.

4.10 Analyse des Potentials zur Verringerung der VOC-Emission aus Finishfolien

Untersuchungen zur VOC Emission zeigen zunächst, dass auch der ESH-Lack den Photoinitiator Benzophenon enthält (Peak bei 16.988 min im Chromatogramm der Abbildung 14). Benzophenon wurde zugegeben, um die Eindringtiefe der 172 nm Photonen des Excimerstrahlers zu verringern und damit eine feinere und gleichmäßigere Mattierung zu erzielen. Wie in Tabelle 8 zusammengefasst, beträgt die spezifische Migration für Benzophenon bei ES-Härtung 132 mg/kg. Bei DirectCure-UV Härtung wird ein Teil des Benzophenons abgebaut. Als Rest bleiben 96 µg/kg erhalten. Die spezifische Migration von Acrylat-Komponenten überschreitet das Limit von 10 µg/kg nicht entscheidend. Da bei Zertifizierungen ein Faktor 2 als Fehlergrenze akzeptiert wird, kann die Beschichtung als migrationsarm auch im Sinne der EU-Verordnung 10/2011 betrachtet werden.

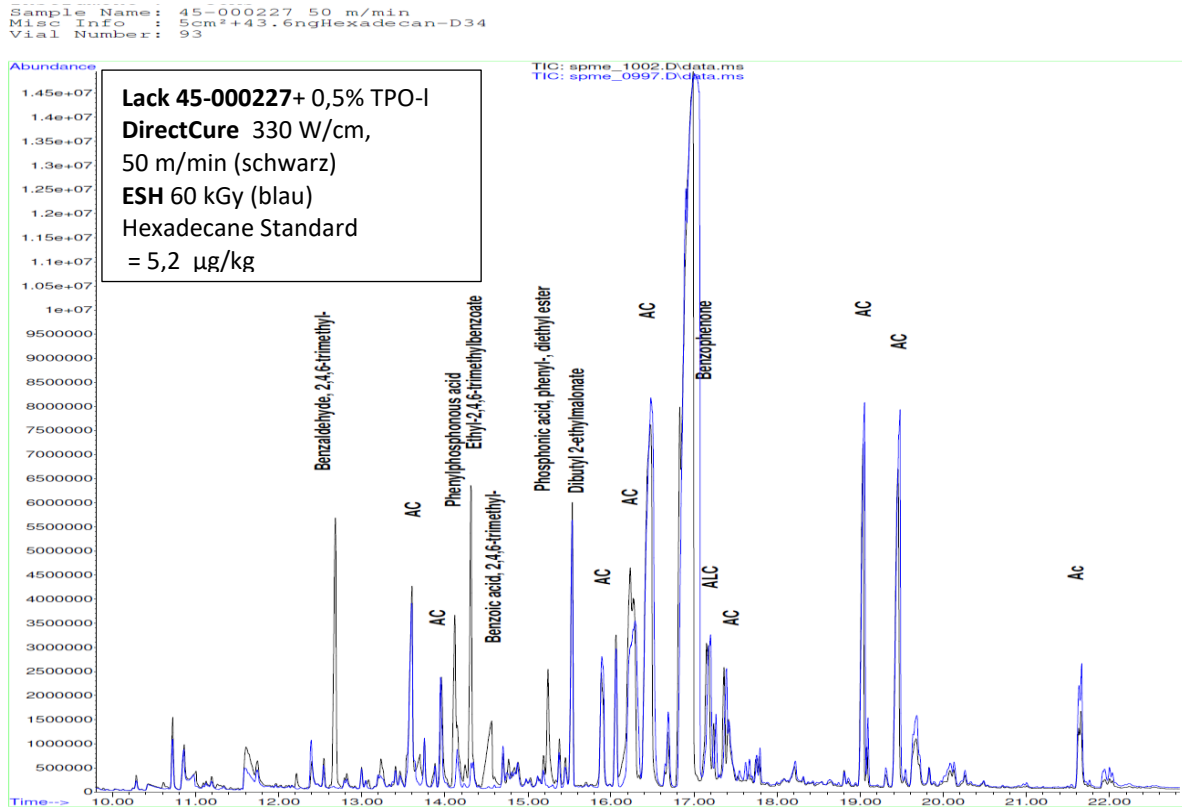


Abbildung 15 SPME/GCMS Chromatogramme einer Beschichtung mit Lack 45-000227. Blau: ESH mit 60 kGy. Schwarz: Excimer/DirectCure-UV mit 330 W/cm und 50 m/min

Retentionszeit GCMS in min	Komponente im Chromatogramm der Abb. 14	Spezifische Migration in µg/kg	
		ESH 60 kGy	DirectCure-UV 0,5% TPO-I, 330W/cm, 50 m/min
12.676	2,4,6-Trimethylbenzaldehyde*	-	10,0
16.055	Standard	5,2	5,2
16,988	Benzophenone	132	96,2
19.034	Acrylate 1	21,8	13,3
19,455	Acrylate 2	26,6	16,4

Tabelle 9 Quantifizierung von Komponenten aus Beschichtungen mit Lack 45-000227

Die mit hoher Konzentration gemessene Komponente Benzophenon ist eine bewertete Substanz im Sinne der EU-Verordnung 10/2011. Das spezifische Migrationslimit wird mit 600 µg/kg angegeben und liegt damit weit höher als die mit SPME/GCMS gemessenen Werte.

Auf Benzophenon kann jedoch ganz verzichtet werden, wenn die Mattierung über eine UV-Vorhaltung auf physikalischem Wege beeinflusst wird.

Offensichtlich haben strenge Beschränkungen in Bezug auf Chemikalien in Lackformulierung und der Vorsorgegrundsatz von IKEA die Hersteller von Finishfolien bereits veranlasst, Beschichtungen mit reduzierten VOC-Emissionen zu entwickeln. Ein Beispiel dafür sind ES-gehärtete Beschichtungen auf der Basis von Lack 45-000227. Wie aber bereits in dieser Arbeit gezeigt wurde, sind mit Excimer/DirectCure-UV gehärtete Beschichtungen bzgl. Verringerter VOC Emissionen ES-gehärteten Beschichtungen mindestens ebenbürtig.

Weitere Optimierungen von Lacken für Beschichtungen auf Finishfolien sind jedoch durchaus denkbar. In Abbildung 16 ist das Chromatogramm der SPME/GCMS Analyse einer von der Fa. Lott Lacke für Finishfolien entwickelten Beschichtung dargestellt, das wesentlich weniger Komponenten enthält als das der Abbildung 15.

```
File       :D:\Lott GCMS 05 18\spme_0866.D
Operator   : de
Acquired   : 29 May 2018  11:46      using AcqMethod SPMeneu10-45.M
Instrument  : GCMS
Sample Name: 4831/3 +5%Cl Exci20%+1xUV 50m/min
Misc Info  : 5cm2 43.6ngHexadecan-D34
Vial Number: 14
```

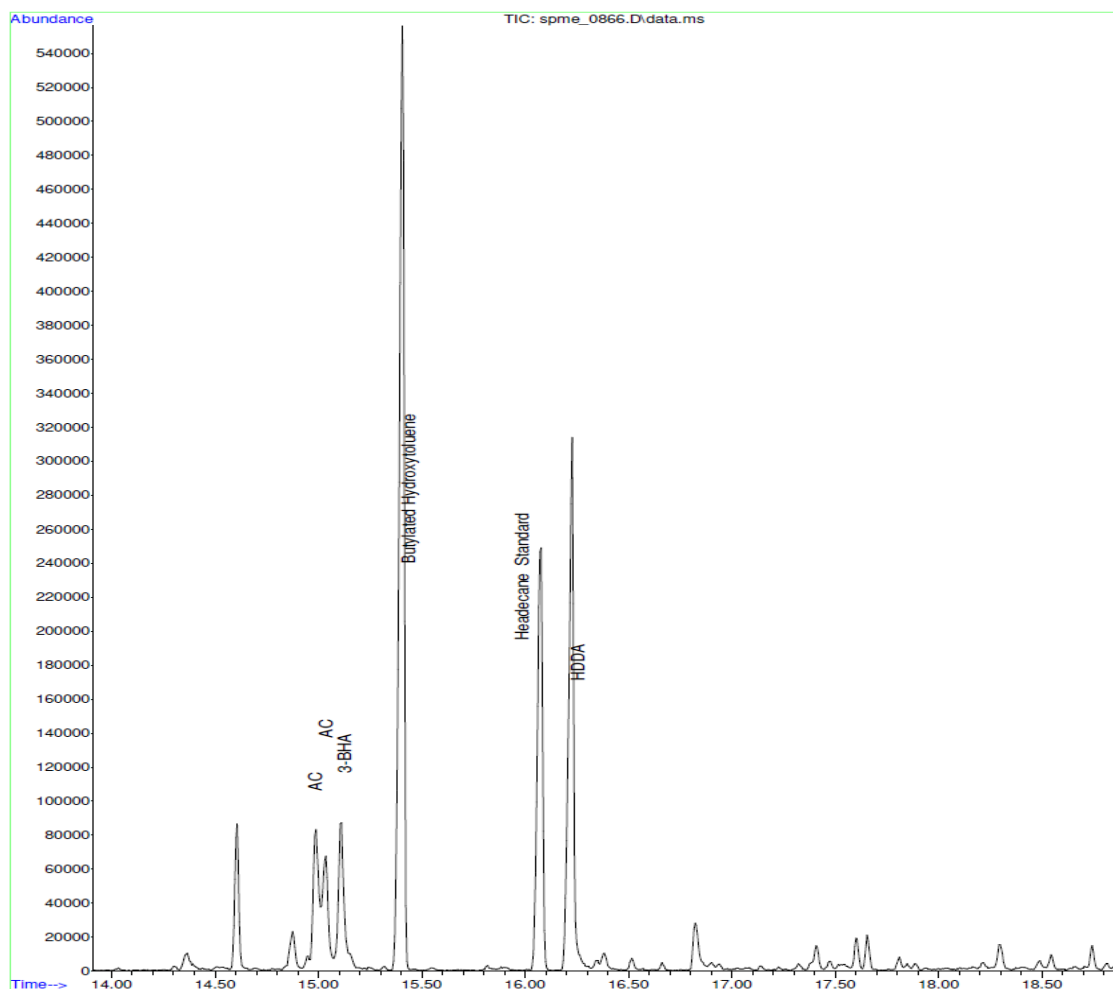


Abbildung 16 SPME/GCMS Chromatogramm einer mit Excimer/DirectCure-UV gehärteten migrationsarmen Beschichtung für Finishfolien

Auch Beschichtungen für Finishfolien können Migrationswerte erreichen, wie sie in Tabelle 7 aufgeführt sind.

4.11 DirectCure-UV Nachhärtung von Beschichtungen

In vielen Fällen ist es möglich, durch DirectCure-UV bzw. Elektronenstrahl- Nachhärtung die VOC Emission aus bereits gehärteten Beschichtungen zu verringern. In Tabelle 10 sind Ergebnisse dargestellt, die bei der Nachbestrahlung einer UV-gehärteten Finishfolien-Beschichtung erzielt wurden. Aufgeführt sind die mittels SPME/GCMS gemessenen Peakintegrale von Hauptkomponenten der Emission jeweils für die unbehandelte Beschichtung und die mit DirectCure-UV oder 160 keV Elektronen nachbestrahlten Beschichtungen.

Komponenten im SPME/GCMS Chromatogramm	UV-gehärtete Beschichtung Original (GC counts)	Beschichtung nach Bestrahlung mit 160 keV Dosis 30 kGy (GC counts)	Beschichtung nach DirectCure-UV Nachbestrahlung 300W/cm, 30 m/min (GC counts)
1,1-Methoxyethyl- Benzoat (Derivat von Photoinitiator DC 1173)	$9.5 \times 10^{7*}$	9.1×10^7	4.7×10^7
HDDA	6.0×10^8	2.1×10^8	1.1×10^8
Irgacure184 (Photoinitiator IC 184)	5.3×10^7	5.2×10^7	7.9×10^6
Gesamtemission relative Einheiten	8.1×10^8	3.9×10^8	2.2×10^8

Tabelle 10 Nachbestrahlung einer Beschichtungen auf Finishfolien durch DirectCure-UV und 160 keV Elektronen: Quantifizierung von Emissionskomponenten

Durch DirectCure-UV Nachbestrahlung wird eine deutliche Verringerung der Emission sowohl für Restphotoinitiatoren, für Photoinitiator-Produkte als auch für Restacrylate erreicht. Wirkprinzip des Abbaus der Komponenten sind hier spezifische photophysikalische Prozesse, die zur Radikalbildung führen. Nachbestrahlung mit Elektronen ist weniger effektiv. Wirkprinzip der Radikalbildung durch Elektronen ist die Coulomb-Wechselwirkung zwischen freien Sekundärelektronen und den Elektronen in der Hülle des Moleküls. Für die Wahrscheinlichkeit der Radikalerzeugung ist die Elektronendichte der Komponenten entscheidend. Diese ist für Photoinitiatoren bzw. deren Produkte weit geringer als für das polymere Acrylat.

Der positive Effekt der Nachbestrahlung mit DirectCure-UV wird durch die folgenden Ergebnisse bestätigt: Von der Fa. Zeller&Gmelin bereitgestellte Druckmuster, die mit LED konventionell gehärtet wurden, zeigten relativ hohe Konzentrationen von migrierenden Restacrylaten, Photoinitiatoren und Sensibilisatoren (blaue Säulen in Abbildung 17). Nach DirectCure UV- Bestrahlung bei 330 W/cm elektrischer Leistung und Bahngeschwindigkeiten von 30 m/min wurden weit geringere Konzentrationen von Migrationsprodukten gemessen (rote Säulen in Abbildung 17). Die quantitative Bestimmung der spezifischen Migration wurde in diesem Falle nicht am IOM sondern im Analytiklabor der Fa. Zeller&Gmelin mittels Extraktion und LCMS durchgeführt. Da Druckfarben von Zeller&Gmelin verwendet wurden, sind die Komponenten bekannt und exakt zuordenbar. Die bei Zeller&Gmelin angewandte Analytik entspricht den Anforderungen, die für die Zertifizierung nach der Verordnung EU 10/2011 gelten.

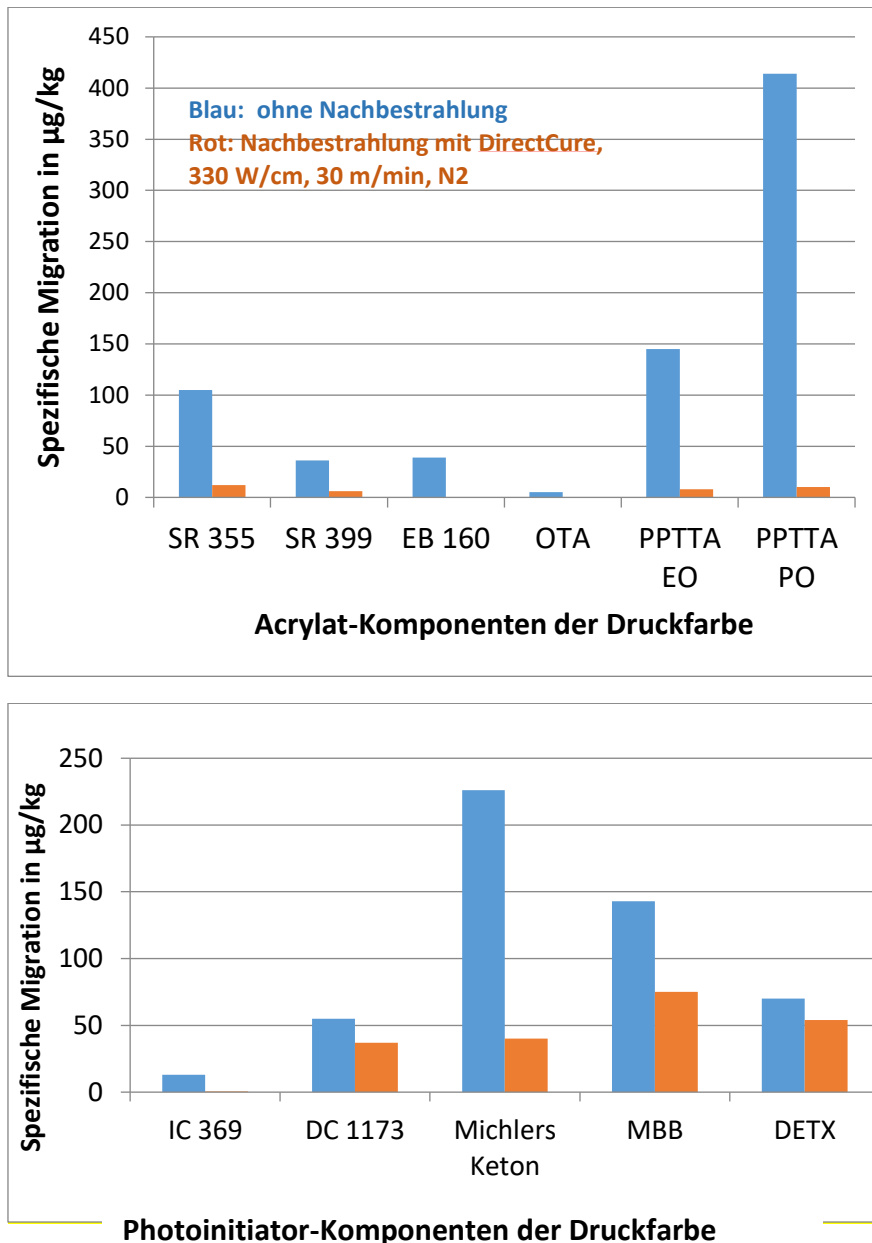


Abbildung 17 Verringerung der spezifischen Migration von Drucken durch Nachbestrahlung mit DirectCure-UV bei 330 W/cm elektrischer Lampenleistung und 30 m/min Bahngeschwindigkeit. Blaue Säulen: Migration aus Original-Drucken. Rote Säulen: Migration gemessen nach DirectCure-UV-Bestrahlung.

Wie in Abbildung 17 gezeigt wird, sinkt die spezifische Migration für alle Acrylat-Komponenten nach Bestrahlung mit DirectCure-UV auf 10 µg/kg und weniger. Auch für die Photoinitiator-Komponenten wird eine deutliche Reduktion der Migration gemessen. Das verwendete Photoinitiator-Paket ist jedoch kritisch zu betrachten. Entsprechend EU-Verordnung 1272/2008 wird Michlers Keton als karzinogen gemäß Artikel 57a REACH eingestuft. Für LED-Härtung sollte also ein anderes Photoinitiator-Paket verwendet werden. Eine zuverlässige Lösung des Problems kann hier außerdem die UV-Härtung unter Stickstoff bieten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Nachbestrahlung von konventionell hergestellten UV-Drucken durch DirectCure-UV Nachbestrahlung eine Methode zu effizienten Senkung der VOC Emission sein kann.

Eine technische Lösung wird dafür von der IOT angeboten. Wie in Abbildung 18 dargestellt, kann eine Kühlwalze des letzten Druckwerkes einer konventionellen UV-Druckmaschine mit ein bis drei DirectCure-UV Strahlern auf einer Inertkammer ausgerüstet werden. Diese Lösung ist vorzugsweise als Nachrüstung z.B. für Flexodruck-Maschinen im Schmalbandbereich gedacht, kann aber auch für Lackiermaschinen bis zu Bahnbreiten von 2700 mm eingesetzt werden.

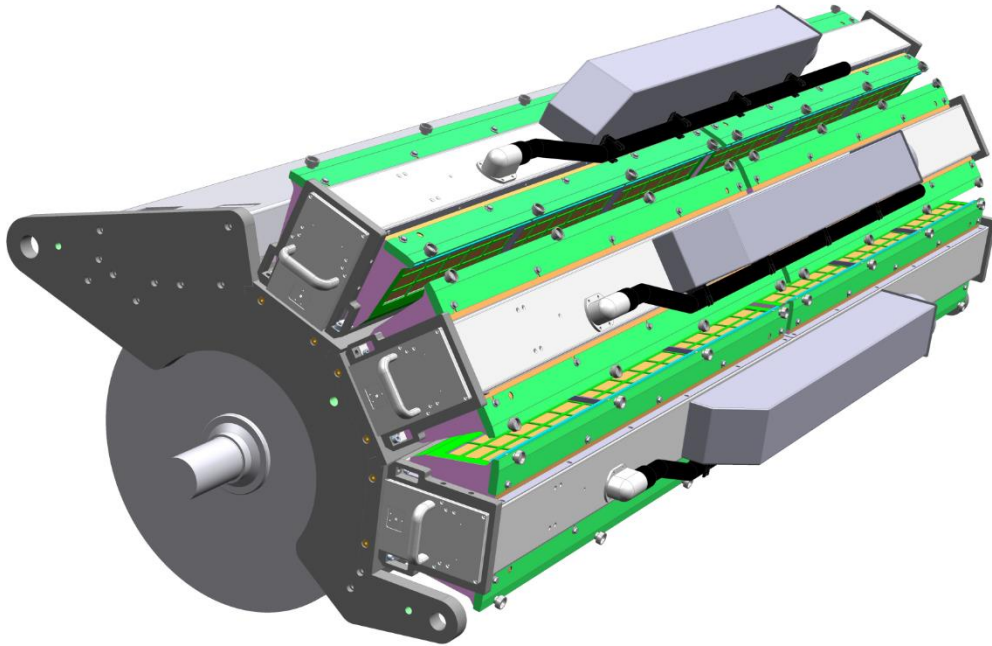


Abbildung 18 IOT-Anlage zur End- oder Nachhärtung von Lacken und Druckfarben auf bahnförmigen Substraten bestehend aus ein bis drei DirectCure-UV Strahlern.

4.12 Demonstratoreinheit für Excimer/DirectCure-UV Härtung

Im Rahmen des Projektes wurde die in Abbildung 19 dargestellte Demonstratoreinheit aufgebaut und getestet.

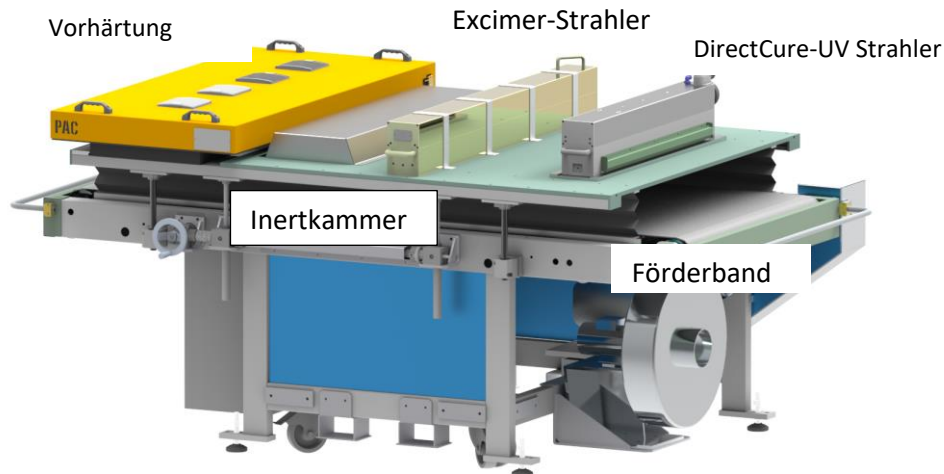


Abbildung 19 Demonstratoreinheit für die DirectCure-UV-Härtung vom Plattenmaterial bestehend aus Förderband, Inertkammer, Messung für Restsauerstoff in der Inertkammer, Excimerstrahler und DirectCure-Strahler

Zur Demonstratoreinheit gehören Versorgungseinheiten für die Bereitstellung von Kühlwasser für den DirectCure-Strahler und den Excimer-Strahler, Kühlluft für den DirectCure-Strahler, elektrische Versorgungseinheiten für DirectCure-Strahler und Excimer sowie eine von der IOT entwickelte Precuring-Einheit (im Bild gelb). Die Anlage wird PLC gesteuert und überwacht.

Sie ist als transportable Anlage konzipiert und wird direkt bei Industriekunden der IOT vor Ort eingesetzt. Erste Industrie-Einsätze der Anlage für die Oberflächenstrukturierung mittels Precuring, Excimer und DirectCure-UV-Härtung von Beschichtungen für Möbelemente wurde bereits erfolgreich abgeschlossen.

Die Einheit ist aber auch als universelle Laboranlage für Entwicklungsarbeiten mit Industriekunden einsetzbar und wird dazu bereits rege genutzt.

5. Fazit

Es wurde gezeigt, dass durch DirectCure-UV Bestrahlung vernetzte Polyacrylat-Beschichtungen für Möbel- und Fußboden-Oberflächen höchsten technischen und ästhetischen Ansprüchen genügen können und trotzdem Migrationswerte erreichen, wie sie für Kunststoffe im Lebensmittelkontakt nach EU-Verordnung 10 /2011 vorgeschrieben werden.

Es ist technisch möglich, die VOC-Emission aus Beschichtungen für Möbel- und Fußboden-Oberflächen, die nach dem Stand der Technik erzeugt wurden, um mindestens eine Größenordnung zu verringern.

Das entscheidende Werkzeug für die Herstellung von Beschichtungen mit geringster VOC Emission ist die DirectCure-UV-Härtung. Sie ist mindestens so effizient wie die Elektronenstrahlhärtung, die bisher als Methode zur Erzeugung von strahlengehärteten Beschichtungen mit geringstem Migrationspotential angesehen wird.

DirectCure-UV Anlagen für den industriellen Einsatz und für Forschung & Entwicklung werden seit 2017 von der IOT GmbH am Markt eingeführt. Bis Ende 2018 wurden acht Industrieanlagen und vier Laboranlagen ausgeliefert.

6. Literaturverzeichnis

/ 1 / Mehnert, R.; Pincus, A.; Janovsky, I.: UV & EB Curing Technology & Equipment; Wiley-SITA: London, 1998; Vol. 1

/ 2 / Mehnert, R.; Schubert, R.; Supermatte Oberflächen durch Mikrostrukturierung mit 172 nm Excimerstrahlern ; Farbe und Lack 12, 2015 Vincentz Network, Hannover

/ 3 / Schubert, R.; Scherzer, T.; Hinkefuß, M.; Marquardt, B.; Vogel, J.; Bucjmeiser, M.: VUV-induced microfolding of acrylate based coatings; Surface & Coatings Technology 203 (2009) p.1844 and p.3734

/ 4 / Verordnung (EG) 1935/2004 über Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen...; <http://eur-lex.europa.eu>

/ 5 / Verordnung (EU) 10/2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. https://www.umwelt-online.de/recht/eu/11/11_0010qs.htm

/ 6 / EuPIA-Leitlinie Druckfarben zur Verwendung auf der vom Lebensmittel abgewandten Oberfläche von Lebensmittelverpackungen und Gegenständen, November 2011 - Korrigendum Juli 2012 – ; <http://www.lackindustrie.de>

/ 7 / Schweers, E.; Ehlers, J.; Reichel, O.; Mehnert, R.: Emissionsarmes Flächengebilde; EP 2 757 191 A1

/ 8 / Mehnert, R.; Riedel, C.; Schubert, R.: Vorrichtung zur Inertisierung bei offenen Durchlaufanlagen; EP 2768807 B1

/ 9 / Mehnert, R.; Schubert, R.: Photonen kontra Elektronen, Farbe und Lack 2, 2015, Vincentz Network, Hannover

/ 10 / Knolle, W. et al.: Photochemistry of (Meth)Acrylates Following 172 -222nm Excitation, European Symposium of Photopolymer Science, Mulhouse, November 28 to December 1, 2010

