

06/02		Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	34744/01-21	Referat	21	Fördersumme	331.895 €
Antragstitel Entwicklung eines Herstellungsverfahrens für migrationsarme UV-gehärtete Hochglanzbeschichtungen auf Möbel- und Dekorfolien					
Stichworte Gravurrakel, UV-Härtung, DirectCure-UV, Beschichtungen					
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
24 Monate	01.01.2019	01.01.2021	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, N.Manolikakes	
Kooperationspartner	Leibniz Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. Permoserstr.15 04318 Leipzig Prof. Dr. Bernd Abel			Bearbeiter Dr.P.C.With, R.Heller, U.Trimper	
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens					
Ziel des Projektes ist es, ein neuartiges Auftragsverfahren zu entwickeln, das UV-Lacke ohne Lösemittel aufträgt und die Oberfläche der flüssigen Beschichtung sofort so formt, dass „Klavierlack-Hochglanz“ entsteht. Die bisher technisch übliche thermische Nachbehandlung, Laminierung mit einer hochglatten Prägefolie oder weitere technische Maßnahmen sollen vermieden werden. Die mit diesen Verfahren hergestellten Beschichtungen sollen eine möglichst niedrige VOC Emission aufweisen					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
Wesentliche Arbeitsschritte bei der Entwicklung eines Herstellungsverfahrens für migrationsarme UV-gehärtete Hochglanzbeschichtungen auf Möbel- und Dekorfolien waren:					
<ul style="list-style-type: none"> • die Formulierung und rheologische Optimierung von Lacken für hochglänzende Beschichtungen, • Konstruktion und Optimierung eines Gravurrakel-Auftragssystems und Test des Systems am Labcoater des IOM bzw. der IOT-Pilotanlage, • verfahrenstechnische Versuche zur „Nivellierung“ der Oberfläche nach Störung durch die Rakelstruktur, • Untersuchung von UV-Lacken zahlreicher Hersteller auf Tauglichkeit für Hochglanz –und Mattbeschichtungen, • Migrationsuntersuchungen an Beschichtungen, die mit UV bzw. Elektronen vernetzt wurden, • Charakterisierung der Beschichtungen nach Standards (z.B. EN 438, EN 68861), • Aufbau einer Pilotanlage als Demonstrator und Präsentation des Verfahrens für potentielle Nutzer, • Versuche zu Konstruktions- und Verfahrensfragen für die erste industrielle Beschichtungsanlage. 					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • http://www.dbu.de					

Ergebnisse und Diskussion

Es wird gezeigt, dass lösemittelfreie, UV-härtbare Formulierungen hergestellt werden können, die mit einem Gravurrakel auf ein geeignetes Substrat (PP, PVC, PET, TPO, Finishfolie, Dekorpapier) aufgetragen werden können, so dass hochglänzende Oberflächen entstehen. Während des Dosiervorgangs berühren die Spitzen des Profils das Substrat. Die Lackoberfläche erfährt eine Störung durch die Rillenstruktur des Rakels. Die Nivellierung der Beschichtung zur hochglatten Oberfläche wird durch die wellenförmige Störung der Lackoberfläche ausgelöst. Die exakte Auftragsmenge wird durch die Geometrie des Profils, d.h. durch Rillenquerschnitt und -abstand bestimmt. Sie ist in weiten Grenzen von 2 bis 60 g m⁻² exakt einstellbar. Am Beispiel von Industrielacken für Finish- und Möbelfolien wird nachgewiesen, dass Beschichtungen, die durch Elektronenstrahl- oder alternativ durch DirectCure UV-Härtung hergestellt werden vergleichbar niedrige VOC-Emissionswerte aufweisen können.

Ausgehend von der Basiskonstruktion durch die Fa. Horst Sprenger, wurde das Gravurrakelsystem optimiert, so dass eine industrielle Anwendung des Gravurrakel-Verfahrens mit Substratbreiten bis zu 2 m und Bahngeschwindigkeiten bis 60 m min⁻¹ möglich ist.

Im zweiten Halbjahr 2019 hat die IOT in eine Gravurrakel-Pilotanlage investiert (Investitionsvolumen 450 T€), die aus folgenden Hauptkomponenten besteht: Beschichtungsmaschine mit Ab- und Aufwicklung (Hersteller König & Bauer), Gravurrakelsystem als Auftragswerk (Basiskonstruktion Fa. Horst Sprenger), Vorhärtung mit 6 Hg-Niederdrucklampen (PAC) oder LED (Hersteller IOT), Inertkammer mit 172 nm Excimerstrahler und DirectCure UV-Endhärtung (Hersteller IOT).

Technische Vorteile des neuen Verfahrens sind einfache Handhabung, einfache Variation des Auftragsgewichtes. Ökologische Vorteile sind: Verwendung lösemittelfreier Lacke, thermische Nachbehandlung oder Einsatz von Prägefolien wird vermieden, geringste VOC Emission. Wirtschaftliche Vorteile sind: Niedrige Investitionskosten für das Auftragswerk, niedrige Kosten für Verschleißteile (z.B. Rakel).

Mit dem neuen Verfahren können bei einer Produktion von 100 Mio m² Hochglanzbeschichtung 300 bis 500 t Lösemittel (etwa Butylacetat) und 1200 MWh Energie durch Wegfall der thermischen Trocknung eingespart werden.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Firmen Horst Sprenger und IOT werden 2021 an die Fa. Decor Druck Leipzig die erste 2400 mm breite Beschichtungsanlage für Dekorpapiere und Finishfolien bestehend aus Gravurrakel-Auftragssystem, PAC Vorhärtung, Excimer-Mattierung und DirectCure UV-Härtung ausliefern und in Betrieb nehmen. Sechzehn europäische Hersteller von Beschichtungen auf Dekorpapieren, Finishfolien und thermoplastischen Folien, die bereits über IOT Excimer und/oder UV-Anlagen verfügen, werden direkt über die Projektergebnisse und über Möglichkeiten zur Nutzung der IOT Pilotanlage informiert.

Im März 2021 erscheint in „Farbe und Lack“ (Vincentz Verlag Hannover) der Artikel: Nikolaus Manolikakes, Rolf Schubert, Reiner Mehnert, *Kratzbeständige Soft-Touch Oberflächen durch Excimer-Mikrostrukturierung*, Farbe und Lack 2021, 3, der auch ausführlich über das Gravurrakelsystem als Auftragswerk berichtet

Fazit

Im Rahmen des Projektes wurden die wissenschaftlich-technischen Grundlagen für die industrielle Einführung eines Herstellungsverfahrens von migrationsarmen, lösemittelfreien Hochglanz- und Mattbeschichtungen geschaffen, das die Komponenten Gravurrakel-Auftrag, UV-Vorhärtung, Excimer-Mattierung und DirectCure-UV-Härtung umfasst. Die Fa. Decor Druck Leipzig wird dieses Verfahren als Erstanwender 2021 einführen.

Inhaltsverzeichnis

1. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	4
2. Zusammenfassung	6
3. Einleitung.....	8
4. Hauptteil	9
4.1 UV-gehärtete Hochglanzbeschichtungen auf Möbel- und Dekorfolien: Anforderungen an Formulierung und Rheologie der UV-Lacke	9
4.2 Kratz und Chemikalienbeständigkeit der Hochglanz-Beschichtungen	13
4.3 Lack-Auftrag mit Gravurrakel: Aufbau und Funktion des Auftragssystems	15
4.4 UV-gehärtete tiefmatte Beschichtungen für Möbelfolien und Dekorpapiere.....	21
4.5 DirectCure-UV-Endhärtung vs. Elektronenstrahlhärtung	22
4.6 Gravurrakel-Demonstratoranlage der IOT: Komponenten und technische Parameter	27
4.7 Demonstration des Verfahrens für potentielle Nutzer in der Industrie.....	30
4.8 Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse	31
4.9 Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabens-ergebnisse	33
5. Fazit	35
6. Literatur	35

1. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 1: Lackauftrag mit dem Gravurrakel: Von der Sinusstruktur zur glatten Oberfläche.	8
Abbildung 2: REM- Aufnahme der Querschnittsfläche eines nicht grundierten Dekorpapiers und skizzenhafter Darstellung des Lackauftrags mit einem sinusförmigen Gravurrakel.	9
Abbildung 3: Querschnitt durch eine PET-Folie mit einer $1,23\pm 0,07 \mu\text{m}$ dünnen UV-Hochglanzschicht sowie einer Vergrößerung.	10
Abbildung 4: Oberfläche einer Beschichtung mit Lack 613/900100, die mit der IOT-Labormaschine hergestellt wurde.	12
Abbildung 5: Querschnitt einer Beschichtung auf PET, die mit der IOT-Labormaschine hergestellt wurde.	13
Abbildung 6: Weißlicht-Interferometer-Aufnahmen von Ritzspuren, die mit einer Diamant Prüfspitze nach EN 438-2 bei unterschiedlichen Belastungen appliziert wurden.	14
Abbildung 7: Beispiel für die chemische Beständigkeit der Beschichtung mit Formulierung 2.	14
Abbildung 8: Foto des Gravurrakel-Auftragssystems der Laborbeschichtungs-maschine (Labcoater, IOM).	15
Abbildung 9: Aufbau des im Projekt verwendeten Gravurrakel-Auftragssystems.	16
Abbildung 10: „Industrievariante“ eines Gravurrakel-Auftragssystems	17
Abbildung 11: Temperaturabhängige dynamische Viskosität von zwei UV-härtbaren Lacken (links) und Fotos während des Nivellierungsvorgangs mit Lack 1 auf PETG Folie (rechts) bei 25 und 60 °C.	18
Abbildung 12: Darstellung der mit P-Taster gemessenen Gravurrakelprofile: sinusförmige sowie V-förmige Vertiefungen mit unterschiedlichem Grad der Profilabflachung.	18
Abbildung 13: Abhängigkeit der Schichtstärke/Auftragsgewicht eines UV-Hochglanzlackes vom Volumenindex des verwendeten Gravurrakels auf PET (links) und Dekorpapier (rechts) als Substratfolie.	19
Abbildung 14: Weißlicht-Interferometrie Darstellungen der Struktur eines abgeflachten und eines sinusförmigen Gravurrakels sowie der daraus resultierenden Oberfläche der ausgehärteten UV-Lackschicht auf PET-Folie (die Wölbung im Bild rechts unten resultiert aus dem Einspannen der Folie, hergestellt mit Lösemittelfreien Lack der Fa. Plantag).	20
Abbildung 15: Schichtdicken einer UV-Lackschicht quer und entlang der Beschichtungsrichtung (40 m min^{-1} auf PET-Folie).	20
Abbildung 16: Oberflächen von Dekorpapier und Vorimprägnat für Finishfolien.	21
Abbildung 17: Erzeugung von tiefmatten soft-touch Oberflächen mit 100% UV-Systemen: Prozessschritte.	21
Abbildung 18: Querschnitt durch beschichtetes Dekorpapier.	22
Abbildung 19: Vergleich der GCMS -Chromatogramme der Elektronenstrahl-gehärteten Beschichtung (blau) und der DirectCure UV-gehärteten Beschichtung (schwarz).	24
Abbildung 20: VOC-Emission aus Beschichtungen, die mit dem Industrielack LM 4831 durch DirectCure UV-Härtung hergestellt wurden.	25
Abbildung 21: Umsatz der Acrylat-Doppelbindungen einer $40 \mu\text{m}$ dicken Beschichtung, die mit DirectCure UV gehärtet wurde.	26
Abbildung 22: GCMS Chromatogramme von Beschichtungen mit einem ESH-Industrielack, dem 0,1 bzw. 0,5 Gew.% des Photoinitiators TPO-I zugegeben wurden und der mit DirectCure UV ausgehärtet wurde.	27
Abbildung 23: IOT-Pilotanlage mit Gravurrakel, Vorhärtung, Excimer und DirectCure UV-Endhärtung.	28
Abbildung 24: IOT Pilotanlage Bedienung/Steuerung (links), Gravurrakelsystem (rechts).	28
Abbildung 25: Weißlicht-Interferometrie-Aufnahme von Struktur und Profil einer mikrostrukturierten Oberfläche, die mit einem 172nm Excimerstrahler erzeugt wurde (oben).	

Erzeugung einer feineren Struktur mit soft-touch Haptik durch PAC-Vorhärtung und nachfolgender Excimerbestrahlung (unten).	29
Abbildung 26: Querschnitts durch ein grundiertes Dekorpapiers mit UV-Lackschicht (a) sowie die Lackoberfläche (b).	31
Abbildung 27: Aufteilung des weltweiten Umsatzes des Marktes für Möbelfolien [16].	34
Tabelle 1: Basisformulierungen für einen UV-Lack für hochglänzende Beschichtungen (schwarz und gelb) Rot: Formulierung mit minimalen PI-Anteil bei DirectCure-UV-Härtung. .	11
Tabelle 2: Testergebnisse für mit Gravurrakel beschichtetes Dekorpapier.	22
Tabelle 3: Anwendungspotential des Gravurrakel-Verfahrens.	32

2. Zusammenfassung

Ziel des Projektes ist es, ein neuartiges Auftragsverfahren zu entwickeln, das UV-Lacke ohne Lösemittel aufträgt und die Oberfläche der flüssigen Beschichtung sofort so formt, dass „Klavierlack-Hochglanz“ entsteht. Die bisher technisch übliche thermische Nachbehandlung, Laminierung mit einer hochglatten Prägefolie oder weitere technische Maßnahmen sollen vermieden werden. Die mit diesen Verfahren hergestellten Beschichtungen sollen eine möglichst niedrige VOC Emission aufweisen.

Es wird gezeigt, dass lösemittelfreie, UV-härtbare Formulierungen hergestellt werden können, die mit einem Gravurrakel auf ein geeignetes Substrat (PP, PVC, PET, TPO, Finishfolie, Dekorpapier) aufgetragen werden können, so dass hochglänzende Oberflächen entstehen. Während des Dosiervorgangs berühren die Spitzen des Profils das Substrat. Die Lackoberfläche erfährt eine Störung durch die Rillenstruktur des Rakels. Die Nivellierung der Beschichtung zur hochglatten Oberfläche wird durch die wellenförmige Störung der Lackoberfläche ausgelöst. Die exakte Auftragsmenge wird durch die Geometrie des Profils, d.h. durch Rillenquerschnitt und -abstand bestimmt. Sie ist in weiten Grenzen von 2 bis 60 g m⁻² exakt einstellbar.

Weitere notwendige Bedingungen für die Erzeugung von partikelfreien, hochglatten Beschichtungen sind, dass

- das Substrat eine ausreichend glatte (kalandrierte) Oberfläche aufweist,
- eine Bahnreinigung (vorzugsweise elektrostatisch) des Substrates erfolgt,
- der Lack ausreichend gefiltert wird,
- das Gravurrakel nicht durch Partikelcluster verschmutzt wird,
- das Auftragswerk unter Reinraumbedingungen betrieben werden kann,
- die UV-Härtung des Lacks räumlich möglichst unmittelbar nach dem Auftrag erfolgt.

Es wird außerdem gezeigt, dass sich die Gravurrakel-Auftragstechnik nicht nur für glatte, sondern auch für Substrat-Oberflächen eignet, die Oberflächenstrukturen im Mikrometer-Bereich aufweisen, z.B. für Finishfolien und Dekorpapiere.

Eine Reihe von Hochglanz-Formulierungen ergeben bei geeigneter Vorhärtung und Mattierung mit einem 172 nm Excimerstrahler auch hochwertige tiefmatten Oberflächen (Glanzgrad <5 bei 60°). Da diese Anwendungen von der Industrie stark nachgefragt werden und praktisch eine natürliche Ergänzung zu Hochglanzbeschichtungen darstellen, wurden die Untersuchungen in diesen Bereich ausgedehnt.

Am Beispiel von Industrielacken für Finish- und Möbelfolien wird gezeigt, dass Beschichtungen, die durch Elektronenstrahl- oder alternativ durch DirectCure UV-Härtung hergestellt werden vergleichbar niedrige VOC-Emissionswerte aufweisen können.

Im zweiten Halbjahr 2019 hat die IOT in eine Gravurrakel-Pilotanlage investiert (Investitionsvolumen 450 T€), die aus folgenden Hauptkomponenten besteht:

- Beschichtungsmaschine mit Ab- und Aufwicklung (Hersteller König & Bauer)
Bahnbreite 300 mm, max. Bahngeschwindigkeit 60 m min⁻¹
- Gravurrakelsystem als Auftragswerk (Basiskonstruktion Fa. Horst Sprenger)
Variation der Auftragsgewichte von 4 bis 40 g m⁻²
- Vorhärtung mit 6 Hg-Niederdrucklampen (PAC) oder LED (Hersteller IOT)
- Inertkammer mit 172 nm Excimerstrahler und DirectCure UV-Endhärtung (Hersteller IOT).

Ausgehend von der Basiskonstruktion durch die Fa. Horst Sprenger, wurde das Gravurrakelsystem optimiert, so dass eine industrielle Anwendung des Gravurrakel-Verfahrens mit Substratbreiten bis zu 2 m und Bahngeschwindigkeiten bis 60 m min⁻¹ möglich ist.

Technische Vorteile des neuen Verfahrens sind einfache Handhabung, einfache Variation des Auftragsgewichtes, Nachbehandlung nicht erforderlich.

Ökologische Vorteile sind: Verwendung lösemittelfreier Lacke, thermische Nachbehandlung oder Einsatz von Prägefolien wird vermieden, geringste VOC Emission.

Wirtschaftliche Vorteile sind: Niedrige Investitionskosten für das Auftragswerk, niedrige Kosten für Verschleißteile (z.B. Rakel).

Mit dem neuen Verfahren können bei einer Produktion von 100 Mio m² Hochglanzbeschichtung 300 bis 500 t Lösemittel (etwa Butylacetat) und 1200 MWh Energie durch Wegfall der thermischen Trocknung eingespart werden. Eine Marktübersicht zeigt, dass diese Produktionszahlen realistisch sind.

Das Unternehmen Decor Druck Leipzig (DDL) hat diese Vorteile erkannt. Die Firmen Horst Sprenger und IOT werden 2021 an DDL die erste Anlage bestehend aus Gravurrakel-Auftragssystem, PAC Vorhärtung, Excimer-Mattierung und DirectCure UV-Härtung ausliefern und in Betrieb nehmen.

3. Einleitung

Um hochglänzende Oberflächen mit Klavierlack-Qualität erzeugen zu können, die im Möbelbereich für Folien mit jährlichen Produktionskapazitäten von mehreren 100 Mio m² (EU) erzeugt werden, verwendet man UV-Lacke mit Lösemittelanteilen von 50 bis 30%. Vor der UV-Härtung wird in Heißlufttrocknern das Lösemittel ausgetrieben. Nur dabei entsteht die hochglatte, glänzende Oberfläche (Glanz 95 -100 bei 60°). Alternativ dazu kann die hochglänzende Oberfläche durch Laminieren der flüssigen Beschichtung mit einer hochglatten PET-Folie und nachfolgender UV-Härtung durch die Folie hergestellt werden.

Ziel des Projektes war es, ein neuartiges Auftragsverfahren zu entwickeln, das UV-Lacke ohne Lösemittel aufträgt und die Oberfläche der flüssigen Beschichtung sofort so formt, dass „Klavierlack-Hochglanz“ entsteht. Die bisher technisch übliche thermische Nachbehandlung, Laminierung mit einer hochglatten Prägefolie oder weitere technische Maßnahmen sollen vermieden werden.

Bisher wurde dieser Prozess des „Nivellierens“ der Oberfläche durch Verdampfen des Lösemittels im Heißlufttrockner oder durch Laminieren mit einer hochglatten Prägefolie (meist aus PET) erreicht.

Wir zeigen, dass diese „Nivellierung“ auch durch eine rein mechanische Störung der Lackoberfläche ausgelöst werden kann, wenn neuartige Gravurrakel und geeignete lösemittelfreie UV-Lacke verwendet werden. In Abbildung 1 ist dieser Prozess schematisch dargestellt.

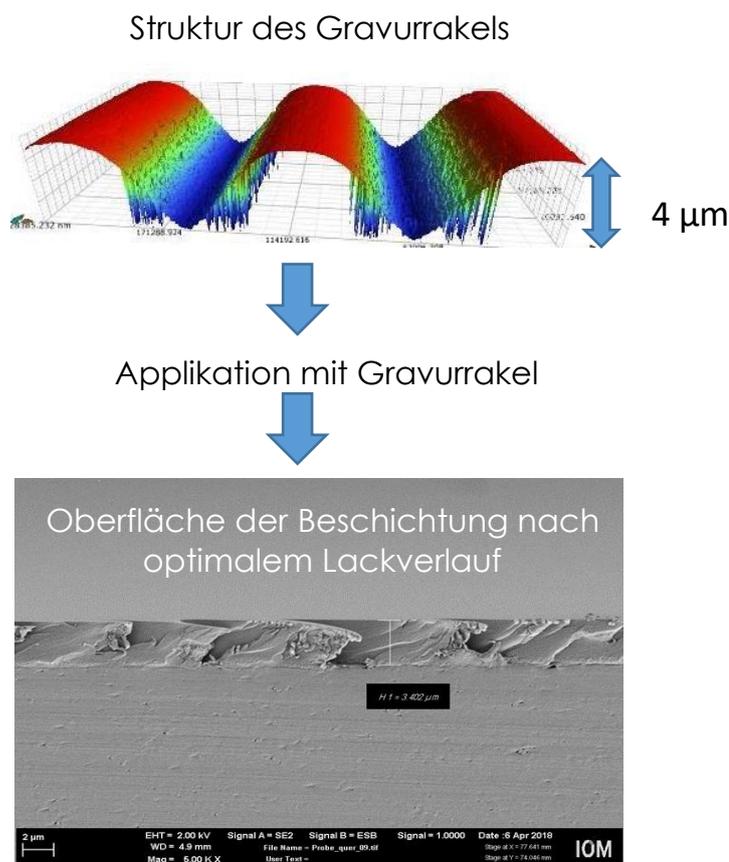


Abbildung 1: Lackauftrag mit dem Gravurrakel: Von der Sinusstruktur zur glatten Oberfläche.

4. Hauptteil

4.1 UV-gehärtete Hochglanzbeschichtungen auf Möbel- und Dekorfolien: Anforderungen an Formulierung und Rheologie der UV-Lacke

Die Dosierung mit profilierten Rakelwellen bezeichnet man als volumetrische Dosierung. Während des Dosiervorgangs berühren die Spitzen des Profils das Substrat. Die exakte Auftragsmenge wird durch die Geometrie des Profils, d.h. durch Rillenquerschnitt und -abstand bestimmt [1].

Dieser einfache Zusammenhang gilt jedoch nur für Substrate mit glatter Oberfläche, weist die zu beschichtende Oberfläche – wie z.B. bei Dekorpapier – Strukturen im Mikrometerbereich auf, dann trägt die Oberflächenrauigkeit zur Auftragsmenge bei. Abbildung 2 illustriert diesen Prozess.

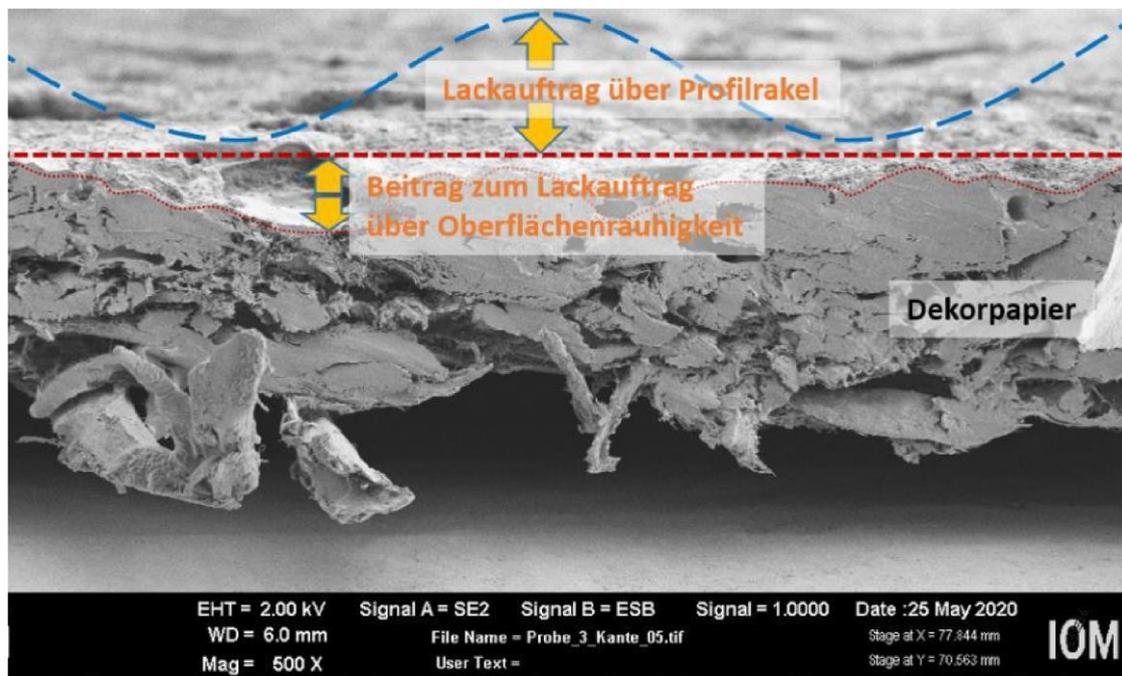


Abbildung 2: REM- Aufnahme der Querschnittsfläche eines nicht grundierten Dekorpapiers und skizzenhafter Darstellung des Lackauftrags mit einem sinusförmigen Gravurrakel.

Die Gestaltung des Profils hat Einfluss auf die Qualität des Auftrags und auf die Standzeit des Rakels. Für jeden speziellen Anwendungsfall lässt sich das Profil hinsichtlich Auftragsmenge, Standzeit und Qualität optimieren. Beispielsweise lässt sich die Auftragsmenge bzw. Schichtstärke für ein gegebenes Substrat über geeignete Wahl des Volumenindices der Gravurrakels einstellen. Im Rahmen des Projektes wurden Profile mit Auftragsmengen von typischerweise 4 bis 40 g m⁻² eingesetzt.

Auf sehr glatten PET Folienoberflächen (mittlere Rauheit R_a von 58 nm) konnten am IOM zudem noch dünnere geschlossene Schichtstärken bis zu $1,23 \pm 0,07 \mu\text{m}$ realisiert werden wie exemplarisch in Abbildung 3 gezeigt.

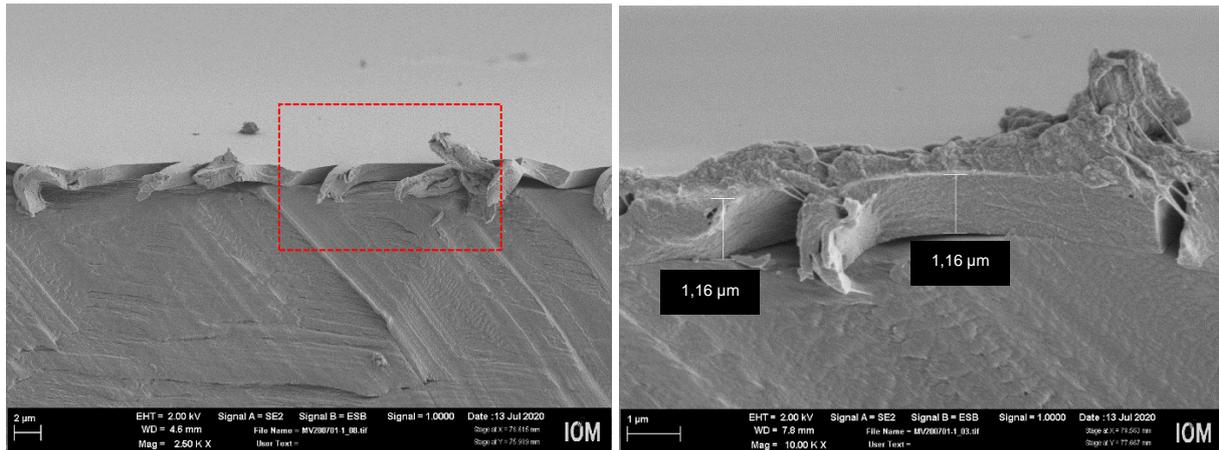


Abbildung 3: Querschnitt durch eine PET-Folie mit einer $1,23\pm 0,07$ µm dünnen UV-Hochglanzschicht sowie einer Vergrößerung.

Als besonders geeignet haben sich Gravurrakel mit einer sinusförmigen Struktur erwiesen. Um großflächig eine hochglatte, glänzende Oberfläche zu erzielen, sind eine Reihe weiterer Bedingungen an Formulierung und Rheologie der UV-Lacke zu erfüllen:

- Die Viskosität der Lacke sollte < 100 mPa s betragen. Sie liegt damit im Bereich von Schlitzdüsen und Inkjet-Lacken.
- Bei Scherung muss der Lack Newtonsches Verhalten zeigen, d.h. die Viskosität bleibt bei Scherung konstant.
- Der Lack muss das Substrat gut benetzen und sollte schnell und vollständig verlaufen. Hier ist auch die Oberflächenspannung des Substrates entscheidend. Diese sollte > 45 mN m⁻¹ sein.
- Der Lack darf keine Mikropartikel enthalten, die sich im Gravurrakel festsetzen und zu Clustern verklumpen können. Gleichzeitig muss durch Bahnreinigung verhindert werden, dass Staubpartikel von der Bahn in den Gravurrakel gelangen können.
- Der Lack soll so formuliert und mit UV-Strahlung nach dem von der IOT entwickelten DirectCure-Verfahren [2-4] vernetzt werden, dass die VOC Emission der entstehenden Hochglanz-Beschichtung Werte erreicht, die den Grenzwerten der Verordnung (EU) 10/2011 über „Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen“ [5], entspricht.

Eine erste aber relativ aussagefähige Prüfung, ob eine Lackformulierung schnell und vollständig verläuft, kann im Handversuch z.B. auf einem hochglatten PET-Substrat mit einem Gravurrakel getestet werden. Das Gravurrakel ist hier das gleiche, das auch im Auftragswerk an der Beschichtungsmaschine (siehe Abbildung 8) verwendet wird. Auf diese Weise kann eine schnelle Vorauswahl geeigneter Lacke getroffen werden.

Als gut geeignet für Hochglanzlacke mit schnellem und gutem Verlauf erwiesen sich Formulierungen mit ausgewählten aliphatischen Urethanacrylaten und Monomeren wie propoxylierte Glyceryltriacrylat, Polyethylenglykoldiacrylate und Isobornylacrylat.

Zwei Basisformulierungen für lösemittelfreie UV-Lacke, die mit einem Gravurrakel appliziert werden können und Beschichtungen ergeben, die bei minimalen Schichtgewichten von 4 g m⁻² Glanzgrade von > 85 (20°) erreichen, sind in Tabelle 1 angegeben.

Im Laufe der Entwicklung wurden über 20 Varianten von UV-Hochglanzlacken deutscher und internationaler Hersteller in Maschinenversuchen getestet. Für hochglatte (kalandrierte) PET und PVC-Substrate, wie sie u.a. für Möbelfolien verwendet werden, konnten die besten

Hochglanzbeschichtungen mit dem Lack der Fa. Cetelon Nanotechnik und der Fa. Plantag Coatings und den in Tabelle 1 beschriebenen IOT-Formulierungen hergestellt werden.

In Abbildung 4 ist die REM-Aufnahme der Oberfläche einer Beschichtung dargestellt, die mit dem Lack 613/900100, dem Gravurrakelsystem der IOT-Labormaschine und einer Endhärtung mit DirectCure UV erhalten wurde.

Tabelle 1: Basisformulierungen für einen UV-Lack für hochglänzende Beschichtungen (schwarz und gelb) Rot: Formulierung mit minimalen PI-Anteil bei DirectCure-UV-Härtung.

Komponente	Anteil in Gew.%	Charakterisierung der Komponenten
EB 270 Allnex	15	Aliphatisches Urethandiacrylat Oligomer von Allnex, Direktkontakt kann Haut- und Augenirritation auslösen.
EB 270	11,5	
SR 9020 Sartomer	82,7 (84,2)	Propoxyliertes Glyceryl Triacrylat von Sartomer, hohe Reaktivität, nicht toxisch, keine Hautirritation
SR9020	63,0	
SR 506 D	22,7	Isobornylacrylat Direktkontakt kann Haut- und Augenirritation auslösen
TPO-I	2 (0,5)	Flüssiger Photoinitiator (PI), Auch geeignet für LED-Vorhärtung, kaum Vergilbung, geeignet für Lebensmittel-Verpackungen
TPO-I	2	
TR 3500	0,3	Acrylierte Polysiloxane, zur Einstellung einer niedrigen Oberflächenspannung
TR 3500	0,8	

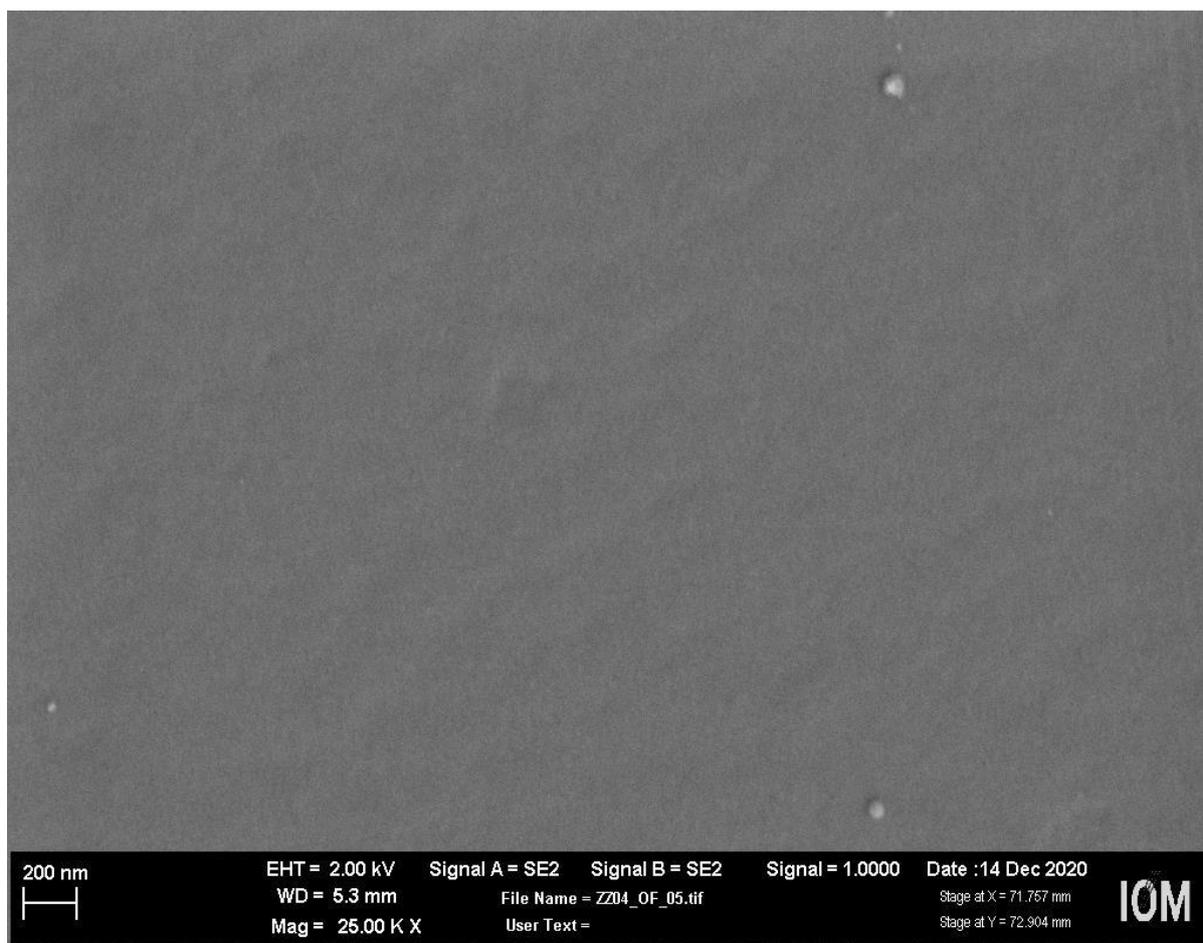


Abbildung 4: Oberfläche einer Beschichtung mit Lack 613/900100, die mit der IOT-Labormaschine hergestellt wurde.

Bei einer Auflösung von 200 nm sind schemenhafte Strukturen im Bereich einiger 10 nm zu sehen, die sowohl die Struktur der Lackoberfläche aber auch die des PET-Substrats widerspiegeln könnten. Eine visuelle Beurteilung der Oberflächenqualität über große Flächen wird üblicherweise mit Beschichtungen auf schwarzem Substrat durch Reflexion und Ausspiegeln an beleuchteten Kanten vorgenommen.

Ein Vergleich mit benchmark Produkten auf dem Markt zeigt, dass die Glätte der Beschichtung den Marktanforderungen entspricht aber noch zu viele Schmutzpartikel in den Lack eingebunden werden.

Abbildung 5 zeigt außerdem, dass sich Beschichtungen mit 4 µm homogen herstellen lassen.

Gleichzeitig sieht man in beiden Abbildungen Störungen der hochglatten Oberfläche durch eingelagerte Mikro(Schmutz)-Teilchen.

Bei einer industriellen Anwendung des Gravurrakel-Verfahrens zur Herstellung hochglänzender Oberflächen ist darauf zu achten, dass

- das Substrat eine ausreichend glatte (kalandrierte) Oberfläche aufweist,
- eine Bahnreinigung (vorzugsweise elektrostatisch [6]) des Substrates erfolgt,
- der Lack ausreichend gefiltert wird,
- das Gravurrakel nicht durch Partikelcluster verschmutzt wird,
- das Auftragswerk unter Reinraumbedingungen betrieben werden kann,
- die UV-Härtung des Lacks räumlich möglichst unmittelbar nach dem Auftrag erfolgt.

Für einige UV-Lacke wurde gefunden, dass sich die Oberflächenqualität der Beschichtung verbessern lässt, wenn der Lack auf dem Substrat unmittelbar vor der Härtung z.B. durch Infrarot-Bestrahlung auf 40 bis 50 °C erwärmt wird.

Wenn diese Bedingungen eingehalten werden, ist eine industrielle Anwendung des Gravurrakel-Verfahrens mit Substratbreiten bis zu 2 m und Bahngeschwindigkeiten bis 60 m min⁻¹ möglich.

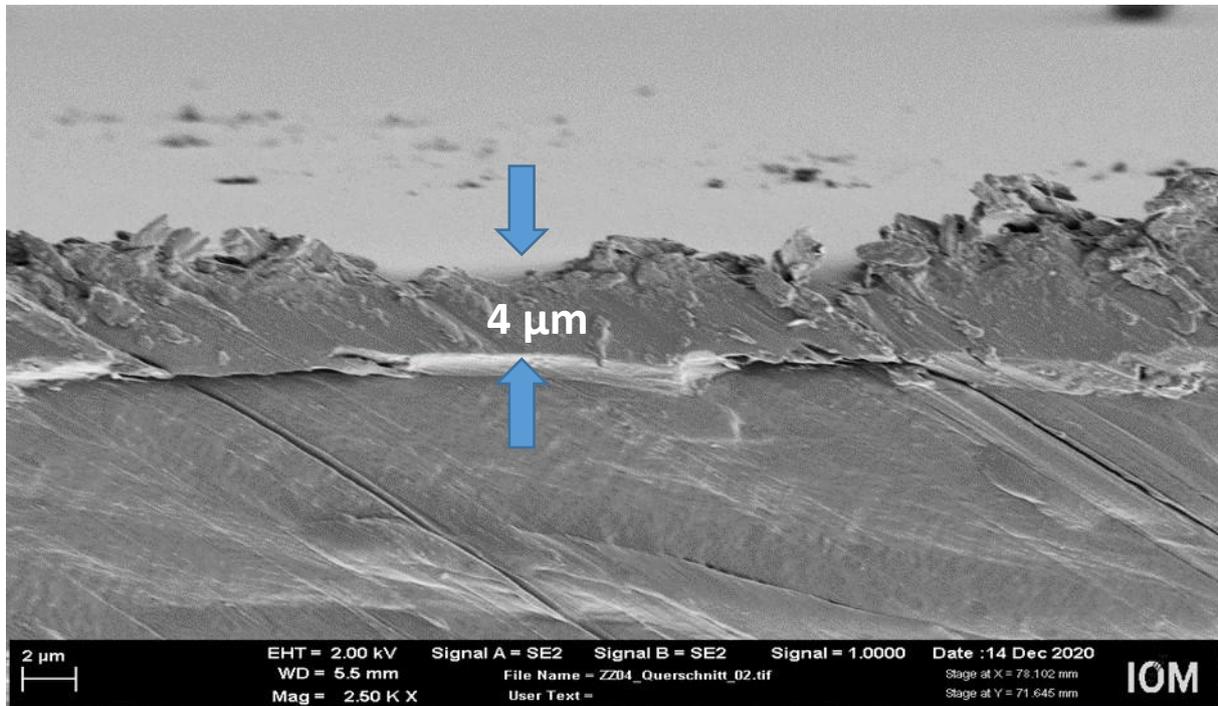


Abbildung 5: Querschnitt einer Beschichtung auf PET, die mit der IOT-Labormaschine hergestellt wurde.

4.2 Kratz und Chemikalienbeständigkeit der Hochglanz-Beschichtungen

Zur Prüfung der Kratzbeständigkeit wurden mit den UV-Lack der Formulierung 2 (gelb in Tabelle 1) Hochglanz-Beschichtungen mit 8 µm Schichtdicke hergestellt.

Anschließend werden diese mit einer Diamant-Prüfspitze nach EN 438-2 eines Scratch Hardness Tester 413 von Erichsen angeritzt. In Abbildung 6 sind Weißlicht-Interferometrie Aufnahmen dieser Oberflächen bei 20-facher Vergrößerung zu sehen. Die rechts angeordneten Oberflächenprofile zeigen, dass die erzeugten Strukturen Ritzspuren aufweisen, die je nach Belastung des Diamanten 2,2 bis 6 µm tief sind. Bei einer Belastung von 0,7 N wird die Oberfläche noch deformiert. Diese ca. 2µm tiefen Ritzspuren werden vom Auge jedoch kaum wahrgenommen. Ab 1,3 N Belastung treten deutliche Zerstörungen an der Schicht auf. Sichtbar wird dies durch „Fischgräten-Muster“ (in der Abbildung links).

Entsprechend DIN EN 68861-4 ist die Kratzbeständigkeit mit der Widerstandsklasse E zu beurteilen.

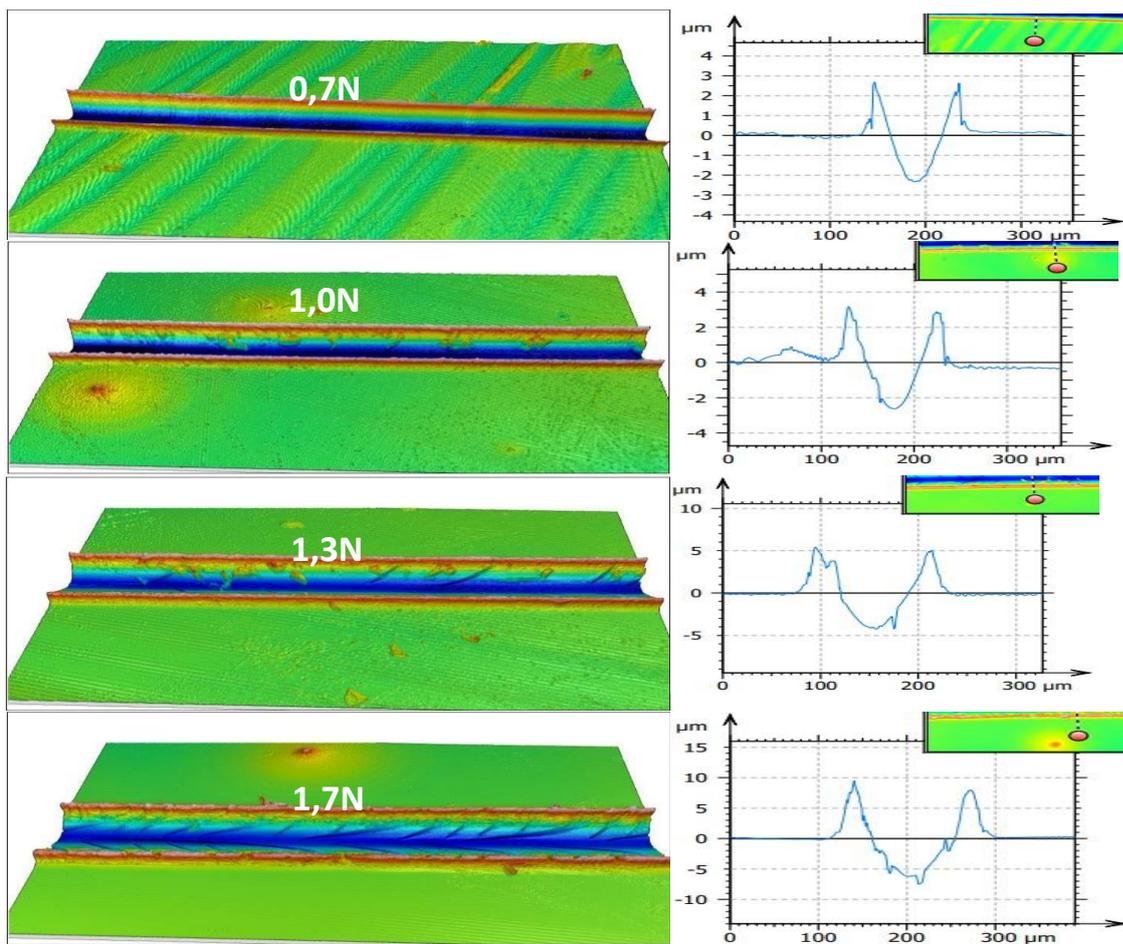


Abbildung 6: Weißlicht-Interferometer-Aufnahmen von Ritzspuren, die mit einer Diamant-Prüfspitze nach EN 438-2 bei unterschiedlichen Belastungen appliziert wurden.

Das Verhalten der mit dem UV-Lack der Formulierung 2 hergestellten Beschichtung bei chemischer Belastung wurde gemäß DIN 68861-1 mit verschiedenen Prüfmitteln getestet. Beispielhaft ist in Abbildung 7 die Beanspruchung der beschichteten Oberfläche nach 16 h Einwirkung von schwarzem Kaffee dargestellt. Da keine nachweisbaren Veränderungen der Oberfläche festgestellt werden, ist die chemische Beständigkeit gegen Kaffee mit der Höchstnote 5 zu bewerten.

Entsprechend DIN EN 68861-1 ist die chemische Beständigkeit mit der Widerstandsklasse B zu beurteilen.

Bei der Fa. Impress Surfaces wurden UV-Lack beschichtete Dekorpapiermuster mit HDF-Platten heißverklebt. Die hergestellten Dekormuster wurden in Anlehnung an EN 12720 gegenüber chemischer Belastung getestet. Unter anderem wurde gezeigt, dass die Plattenmuster gegenüber Wasser (>16 h) und Paraffin (>24 h) keine nachweisbaren Veränderungen der Oberfläche aufweisen (Höchstnote 5).



Abbildung 7: Beispiel für die chemische Beständigkeit der Beschichtung mit Formulierung 2.

4.3 Lack-Auftrag mit Gravurrakel: Aufbau und Funktion des Auftragssystems

Eine Laborbeschichtungsmaschine (Labcoater am IOM) wurde, in Zusammenarbeit von IOT, IOM und einem externen Berater (Claus Knorr Consulting) mit dem Gravurrakel-Auftragssystem ausgerüstet und an die Anforderungen bezüglich UV Härtungsmodulen mit UV-Lampen und Stickstoffinertisierung für 300 mm Bahnbreite und erreichbaren Beschichtungsgeschwindigkeiten bis zu 60 m min^{-1} modifiziert. Eine elektrostatische Bahnreinigung zur Staub-/Partikelreduktion, eine Korona zur Anpassung der Oberflächenenergie sowie ein Lackfilter wurden ebenfalls angebracht.

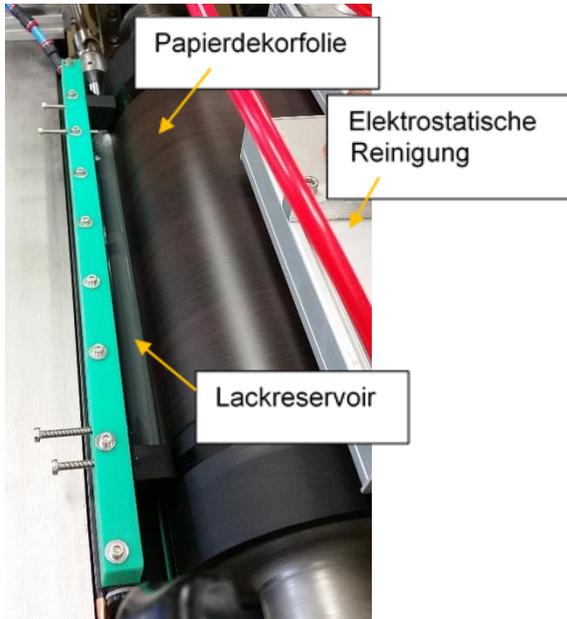


Abbildung 8: Foto des Gravurrakel-Auftragssystems der Laborbeschichtungsmaschine (Labcoater, IOM).

Das Auftragssystem verfügt über ein Lackreservoir direkt über dem Gravurrakel (siehe Abbildung 8). Das in einem Raketbett gelagerte Gravurrakel wird an die Gegenwalze pneumatisch angelegt, wobei die Feineinstellung mechanisch realisiert wird. Spalt und Anpressdruck können so an das jeweilige Substrat sehr fein angepasst werden. Das Lackreservoir ist seitlich mit einer flexiblen Dichtung versehen, die einen sehr geringen Abrieb und hohe Beständigkeit gegenüber den getesteten Lacken aufwies. Die Gegenwalze führt das Substrat (z.B. PET, Dekorpapier oder PVC-Folie) in den Spalt zwischen Gravurrakel und Gegenwalze. Dort erfolgt auch die Lackzufuhr. Durch die Geometrie der Gravur der Rakel kann das Auftragsgewicht eingestellt werden. Als Gravurrakelmaterial können sowohl verchromte als auch nicht verchromte Metallrakel sowie abriebbeständigere Keramikrakel verwendet werden.

Das Substrat läuft über eine Silikon-beschichtete Walze (Durchmesser 160 mm, Shore Härte 60), die optional bis $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperierbar ist. Die Umdrehungszahl sowie die Drehrichtung des Gravurrakels ist einstellbar, ist aber i.d.R. gegenläufig.

In Abbildung 9 ist der Aufbau des Gravurrakel-Auftragssystems dargestellt, dass an der Pilotanlage der IOT verwendet wird.

Das Gravurrakel mit Halterung und seitlicher Abdichtung befindet sich auf einem Schlitten, der pneumatisch an- und abgefahren werden kann. Das Gravurrakel wird separat angetrieben und läuft in einem pneumatisch gestützten Raketbett aus Polyurethan. Die Feineinstellung des Rakels an das Substrat geschieht ebenfalls pneumatisch. Sowohl Spalt als auch Anpressdruck an das Substrat können feinfühlig eingestellt werden. Eine elastische seitliche Dichtung sorgt dafür, dass der in die Raketelzone befindliche Lack nicht austreten kann.

Das Substrat läuft über eine PU-beschichtete Walze (Durchmesser 200 mm, Shore Härte 60). Die Drehrichtung des Rakels wird gegenläufig zu der der Gegenwalze gewählt. Die Umdrehungszahl des Rakels korreliert mit der Bahngeschwindigkeit.

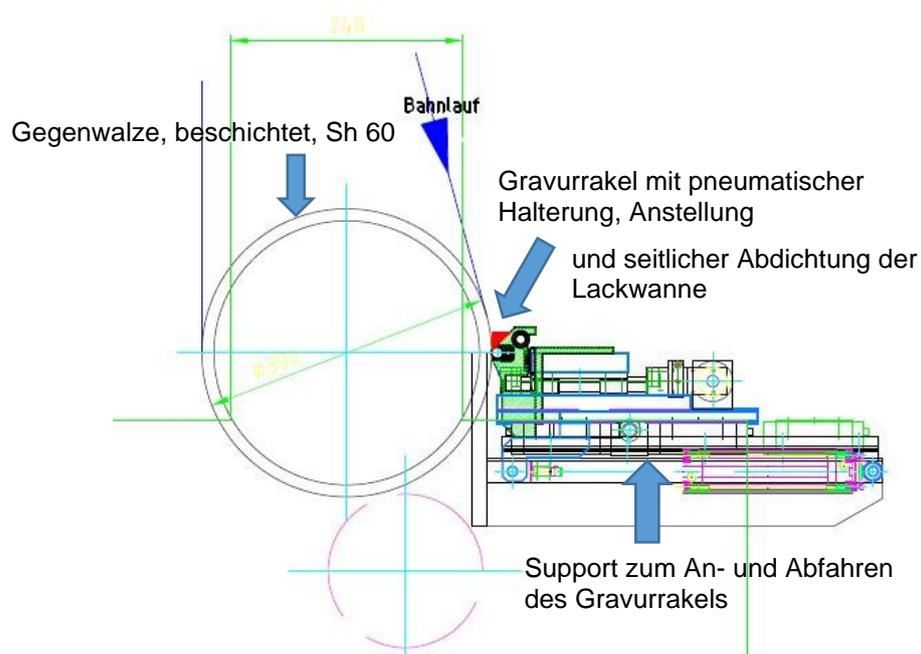


Abbildung 9: Aufbau des im Projekt verwendeten Gravurrakel-Auftragsystems.

In der folgenden Abbildung 10 ist auch eine „Industrievariante“ des Gravurrakel-Systems angegeben. Diese wurde bisher hauptsächlich für wässrige Lacke als Papierstrich verwendet.

Nach unseren Erfahrungen mit der „Laborvariante“ halten wir es für denkbar, dass dieses System auch für den Auftrag von lösemittelfreien Lacken verwendet werden kann.

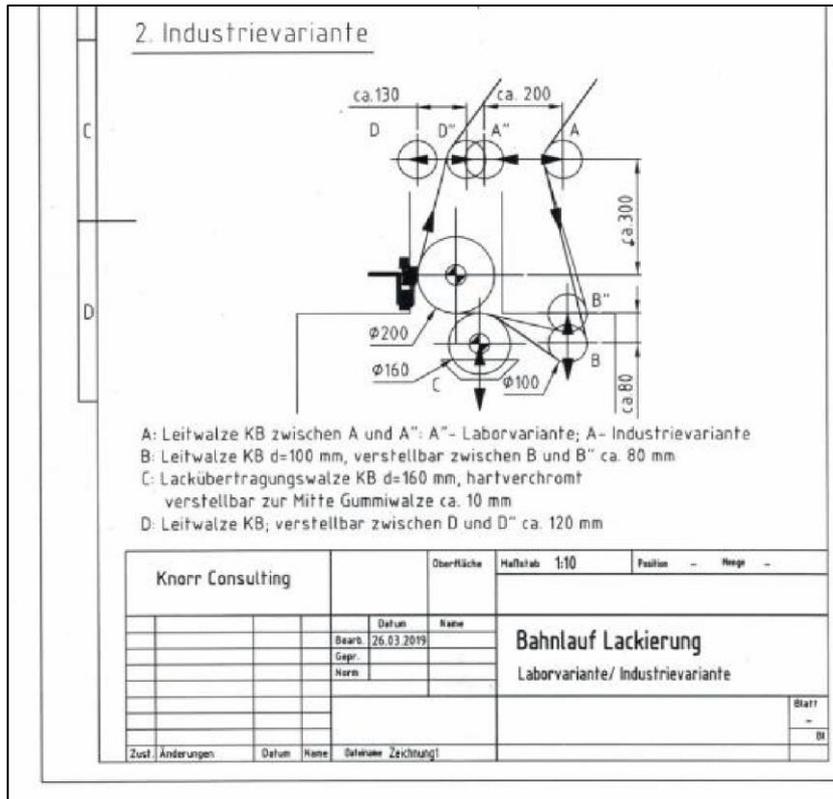


Abbildung 10: „Industrievariante“ eines Gravurrakel-Auftragungssystems

Das Gravurrakel wird an die Gegenwalze angelegt, welche das Substrat führt. Dort erfolgt auch die Lackzufuhr. Der Gravurrakel „zerschneidet“ den lösemittelfreien Lack an der Andruckstelle in Berge und Täler, wobei zunächst eine sägezahnartige Lackstruktur entsteht. Diese starke Störung der Rheologie des Lackes führt dazu, dass unmittelbar nach Verlassen der Andruckstelle des Gravurrakels der Lack vom Berg ins Tal fließt und die Oberfläche sich schnell schließt und glatt wird. Begünstigt wird die Lacknivellierung vor allem von einer sinusförmigen Struktur des Gravurrakels sowie Lackviskositäten $< 100 \text{ mPa s}$, wie im Folgenden näher beschrieben.

Erste Untersuchungen zur Lacknivellierung wurden im Labormaßstab durchgeführt, wobei UV-Hochglanzlacke mit einem Gravurrakel auf verschiedene Substrate, z.B. PET, PETG und Dekorpapier aufgetragen wurden. Das verwendete Gravurrakel ist hier das gleiche, das auch im Auftragswerk der Beschichtungsmaschine verwendet wurde (V-förmige Vertiefung). Das Verlaufsverhalten wurde bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass eine Viskosität $< 100 \text{ mPa s}$ vorteilhaft für eine rasche Lacknivellierung ist, und damit auch für einen Auftrag im technischen Maßstab.

Exemplarisch ist in Abbildung 11 links die temperaturabhängige Viskosität eines hochviskosen UV-Hochglanzlackes der Fa. Plantag gezeigt. In den Fotos rechts ist zu erkennen, dass die Nivellierung des hochviskosen Lack 1 nach erwärmen deutlich schneller als bei Raumtemperatur geschieht. Bei dem deutlich niederviskosen Lack 2 erfolgte hingegen auch bei Raumtemperatur eine sehr schnelle Nivellierung innerhalb weniger Sekunden. Das festgestellte Nivellierungsverhalten ließ sich auf technologische Versuche mit der Laborbeschichtungsmaschine des IOM übertragen.

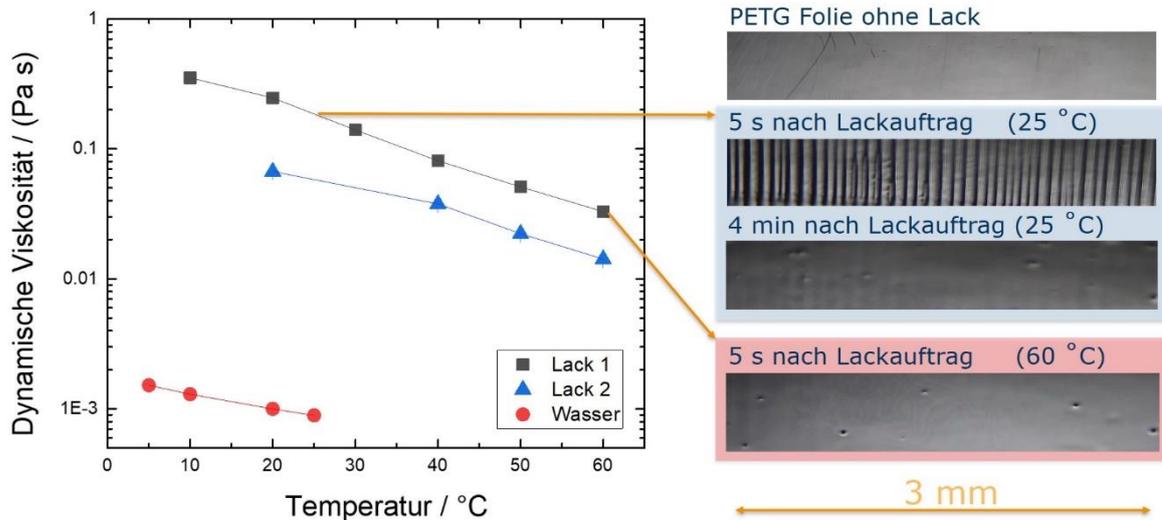


Abbildung 11: Temperaturabhängige dynamische Viskosität von zwei UV-härtbaren Lacken (links) und Fotos während des Nivellierungsvorgangs mit Lack 1 auf PETG Folie (rechts) bei 25 und 60 °C.

In Entwicklungsversuchen an der Laborbeschichtungsmaschine kamen verschiedene Substratfolien zum Einsatz, z.B. eine 50 µm dicke PET-Folie (mittlere Rauheit der Folienoberfläche R_a von 58 nm) sowie geprimtes Dekorpapier (Fa. Impress Surfaces).

Für den Lackauftrag wurden Gravurrakel der Fa. Horst Sprenger mit verschiedenen Geometrien verwendet: sinusförmige oder V-förmige Vertiefungen mit unterschiedlichem Grad der Profilabflachung. Die Gravurrakel wurden hinsichtlich ihrer Oberflächenbeschaffenheit/Profil mechanisch mit einem P-Taster von Mahr (Abbildung 12) und optisch über Mikroskopie und Weißlichtinterferometrie untersucht. Aus den bestimmten Profildaten wurde der Volumenindex berechnet.

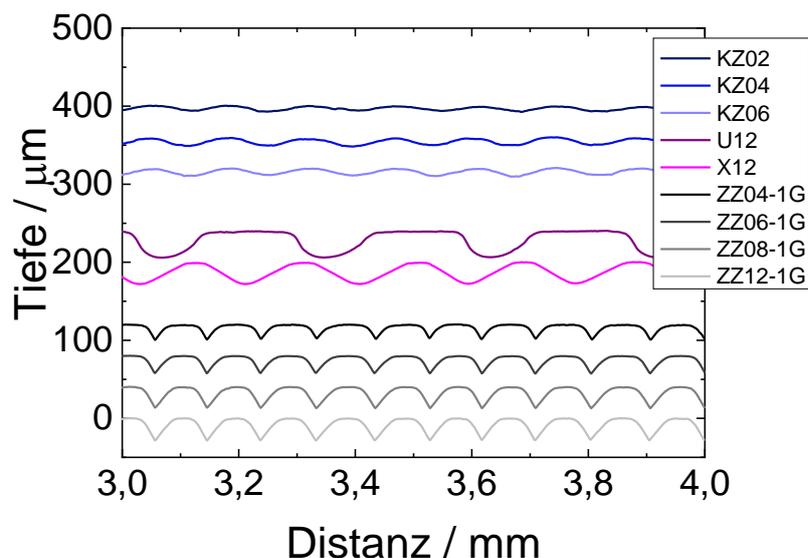


Abbildung 12: Darstellung der mit P-Taster gemessenen Gravurrakelprofile: sinusförmige sowie V-förmige Vertiefungen mit unterschiedlichem Grad der Profilabflachung.

Die Schichtstärke bzw. Auftragsmenge an UV-Lack für ein gegebenes Substrat lässt sich über die geeignete Wahl des Volumenindex der Gravurrakel einstellen (Abbildung 13). Weist die zu beschichtende Oberfläche eine höhere Rauigkeit auf, z.B. im Mikrometerbereich wie für Dekorpapier in Abbildung 2 gezeigt, dann trägt dies zur Auftragsmenge bei. Somit werden bei gleichem Rakel höhere Auftragsmengen auf Dekorpapier erzielt als etwa auf einer PET-Folie. Die Profilform des Gravurrakels sowie dessen Drehrichtung zeigten keinen Einfluss auf die erreichte Auftragsmenge.

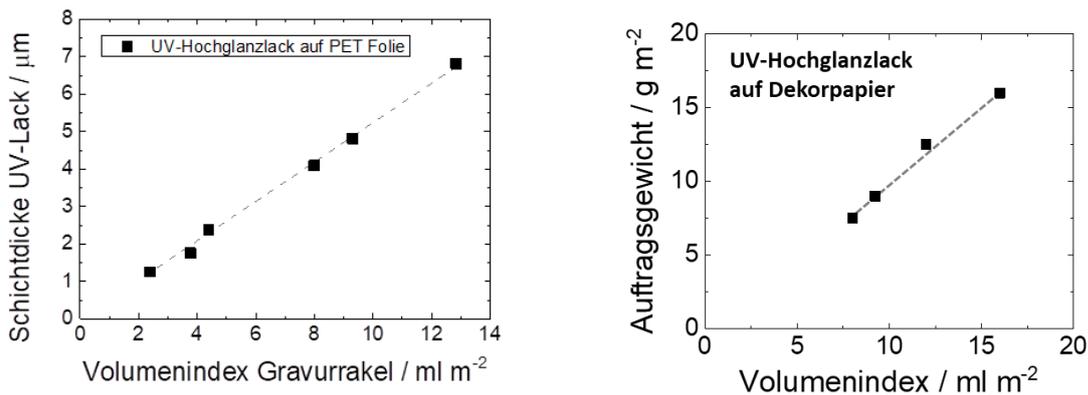


Abbildung 13: Abhängigkeit der Schichtstärke/Auftragsgewicht eines UV-Hochglanzlackes vom Volumenindex des verwendeten Gravurrakels auf PET (links) und Dekorpapier (rechts) als Substratfolie.

Gravurrakel mit sinusförmigem Profil erwiesen sich in Maschinenversuchen bis 60 m min^{-1} als besonders geeignet, um großflächig eine glatte sowie glänzende Oberfläche zu erzielen. Gravurrakel mit stark abgeflachten Profilen waren hingegen ungeeignet, da damit aufgetragene flüssige Lackschichten eine wesentlich längere Nivellierungszeit benötigten, d.h. ungeeignet für hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten sind. Die mit einem stark abgeflachten sowie sinusförmigen Profil erhaltenen UV-Lackoberflächen sind exemplarisch in Abbildung 14 dargestellt.

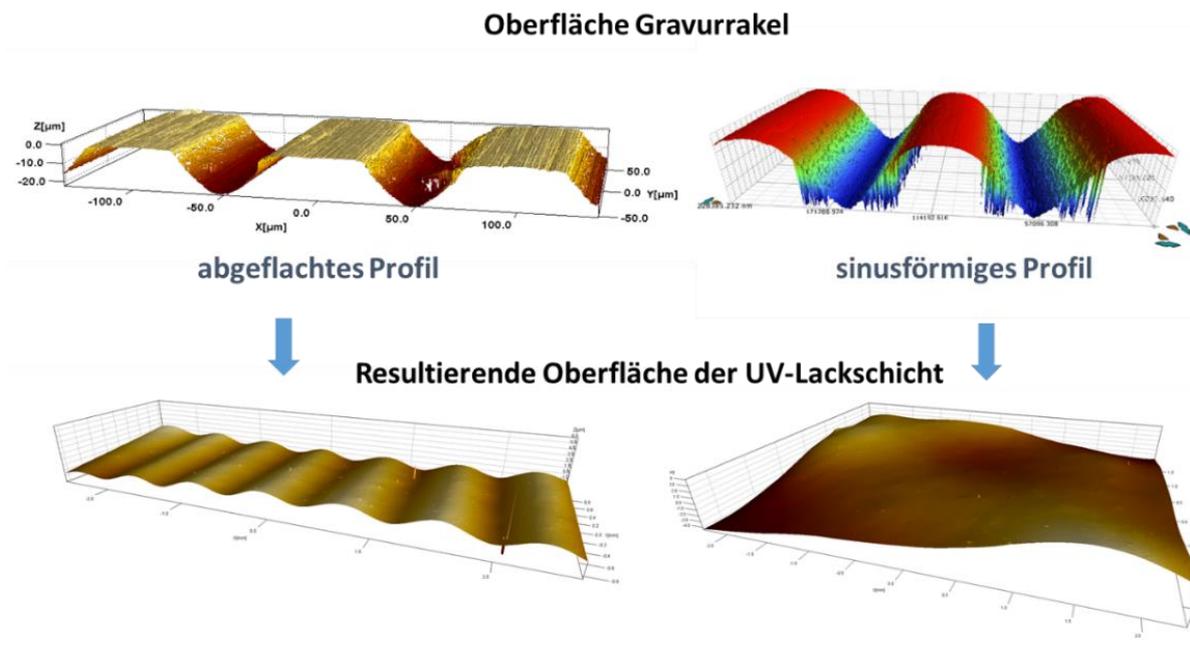


Abbildung 14: Weißlicht-Interferometrie Darstellungen der Struktur eines abgeflachten und eines sinusförmigen Gravurrakels sowie der daraus resultierenden Oberfläche der ausgehärteten UV-Lackschicht auf PET-Folie (die Wölbung im Bild rechts unten resultiert aus dem Einspannen der Folie, hergestellt mit Lösemittelfreien Lack der Fa. Plantag).

Das Auftragsverfahren ist geeignet zur Herstellung von homogenen Schichtstärken. Dies wird exemplarisch in Abbildung 15 für die Schichtdicke eines UV-Hochglanzlacks auf einer PET-Folie verdeutlicht, die bei $3,98 \pm 0,04 \mu\text{m}$ liegt. Gemessen wurde an verschiedenen Positionen auf der Folie, quer zur Bahnrichtung (links nach rechts) sowie für 17 m entlang der Bahnrichtung.

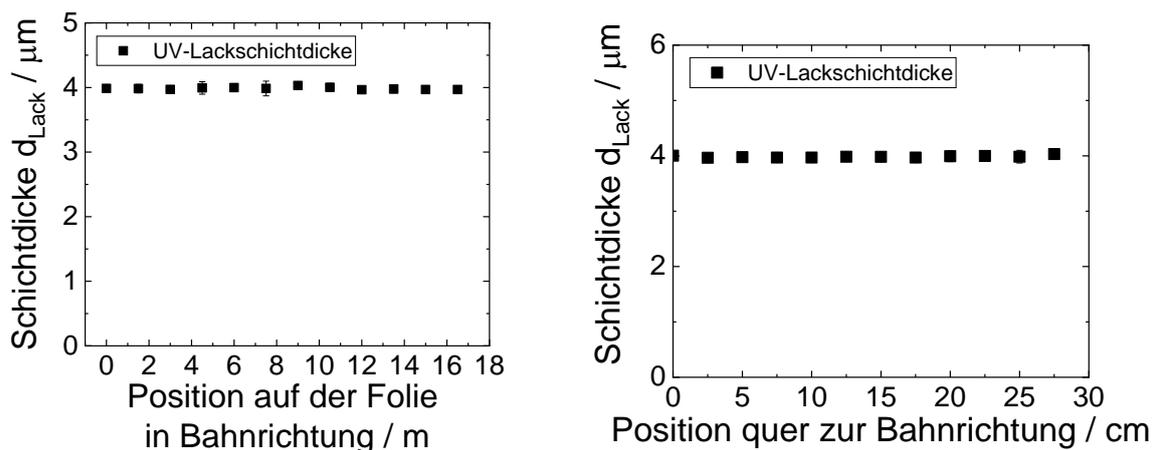


Abbildung 15: Schichtdicken einer UV-Lackschicht quer und entlang der Beschichtungsrichtung (40 m min^{-1} auf PET-Folie).

4.4 UV-gehärtete tiefmatte Beschichtungen für Möbelfolien und Dekorpapiere

Im Verlauf der Entwicklung wurde gefunden, dass sich die Gravurrakel-Auftragstechnik nicht nur für glatte, sondern besonders auch für Substrat-Oberflächen eignet, die Oberflächenstrukturen im Mikrometer-Bereich aufweisen. In Abbildung 16 sind Oberflächen von Dekorpapieren und Finishfolien dargestellt. Hier bestimmt die Faserstruktur des Papiers die Oberfläche. Der Lack „fließt“ beim Auftrag über diese Strukturen und umhüllt sie.

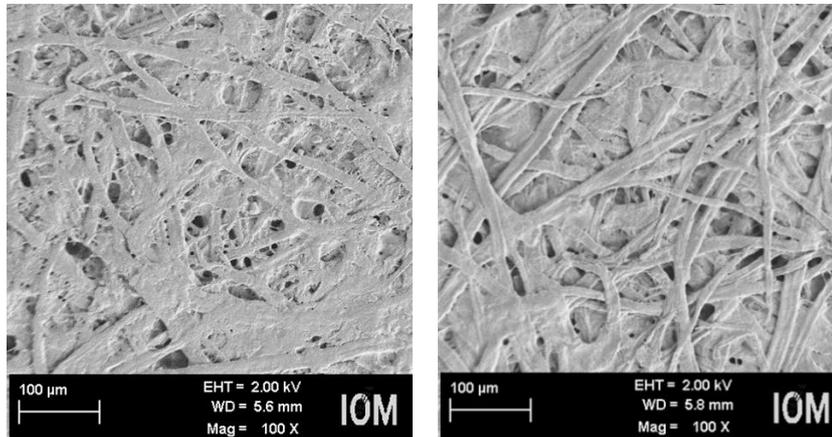


Abbildung 16: Oberflächen von Dekorpapier und Vorimprägnat für Finishfolien.

Die strukturierten Oberflächen wurden mit einem Gravurrakel beschichtet, durch UV-Bestrahlung vorgehärtet, mit einem 172 nm Strahler unter Stickstoffatmosphäre mattiert und mit einem DirectCure-UV-Strahler durchgehärtet. Diese Verfahrensschritte sind schematisch in Abbildung 17 dargestellt.

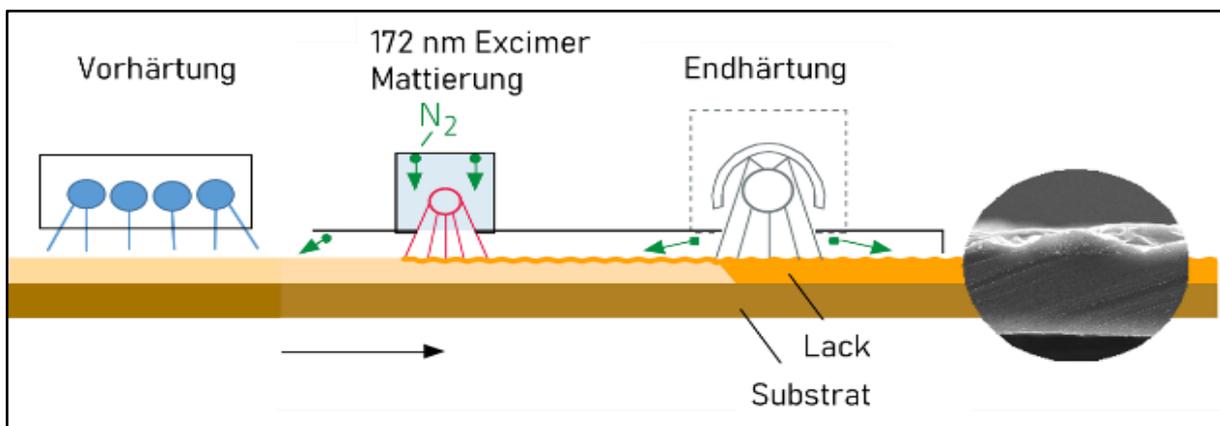


Abbildung 17: Erzeugung von tiefmatten soft-touch Oberflächen mit 100% UV-Systemen: Prozessschritte.

Da diese Anwendungen von der Industrie stark nachgefragt werden und praktisch eine natürliche Ergänzung zu Hochglanzbeschichtungen darstellen, wurden die Untersuchungen in diesen Bereich ausgedehnt. Es wurde gefunden, dass eine Reihe von Hochglanz-Formulierungen bei geeigneter Vorhärtung und Mattierung mit einem 172 nm Excimerstrahler auch hochwertige tiefmatten Oberflächen (Glanzgrad <5 bei 60°) ergaben. In anderen Fällen mussten nur geringfügige Änderungen an den Formulierungen vorgenommen werden.

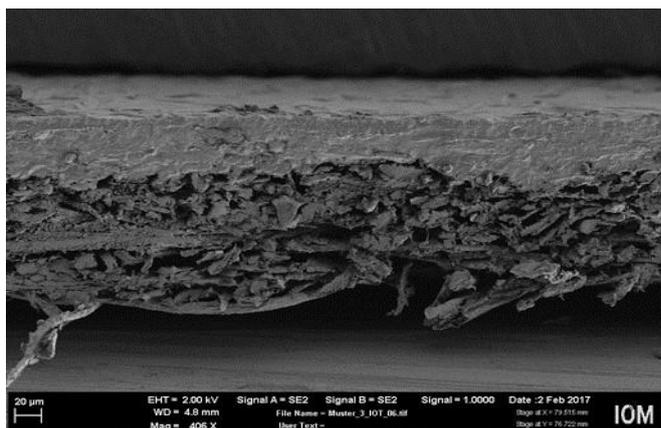


Abbildung 18 zeigt den Querschnitt durch ein beschichtetes Dekorpapier, das als Overlay für Melamin-Plattenmaterial verwendet wird.

In der folgenden Tabelle 2 sind Testergebnisse im Original angegeben, die von einem Kunden des IOT erhalten wurden.

In allen Fällen werden industrielle Standards erreicht oder überschritten.

Abbildung 18: Querschnitt durch beschichtetes Dekorpapier.

Tabelle 2: Testergebnisse für mit Gravurrakel beschichtetes Dekorpapier.

Sample	Coat wt. g/m ²	Gloss		Scratch res.	Martindale		Surface touch	Finger print	Cross cut ISO2409	Coin test
		60°	85°		A	B				
Melam.	12	2,8	4,2	2,5N	A1	B2	***	***	0 (OK)	**

Für die Herstellung von Finishfolien ist die Endhärtung der Lacke durch Elektronenstrahlen traditionell sehr verbreitet. Bereits Anfang der 1980er Jahre wurden die ersten Anlagen mit Elektronenstrahlern ausgerüstet [7]. Da die Endhärtung unter Stickstoff bei optimaler Vernetzungsdosis erfolgte, war die Qualität der Beschichtungen ausgezeichnet. Erstmals konnten hohe Bahngeschwindigkeiten gefahren werden. Gleichzeitig wurden im Vergleich zur UV-Härtung weit geringere Emissionen flüchtiger organischer Substanzen (VOC) erreicht.

Die UV-Härtung, die damals ausschließlich unter Luft erfolgte, war technisch nicht konkurrenzfähig.

Von der IOT wurden vor ca. 20 Jahren mit Stickstoff inertisierte UV-Anlagen entwickelt [8], die inzwischen industrieller Standard sind.

Die Inertisierung der UV-Härtungsanlagen mit Stickstoff verhindert, dass für die Vernetzung erforderliche Radikale durch Sauerstoff „abgefangen“ werden. Praktische Folge des Ausschlusses von Sauerstoff sind höhere Reaktivität bei verringerter Photoinitiator-Konzentration. Damit sinkt auch die VOC-Emission der vernetzten Beschichtung.

Eine weitere drastische Verringerung der Photoinitiator-Konzentration ist durch das ebenfalls von der IOT entwickelte DirectCure-UV-Verfahren möglich [9].

4.5 DirectCure-UV-Endhärtung vs. Elektronenstrahlhärtung

Da es ein erklärtes Ziel des Projektes ist, besonders migrationsarme UV-gehärtete Beschichtungen zu entwickeln, wurde untersucht, ob die DirectCure-UV-Härtung unter inerter Atmosphäre bzgl. Vernetzung und Migration geeignet ist, mit der Elektronenstrahlhärtung zu konkurrieren.

Für diese Versuche wurden die entsprechenden Lacke mit einem Gravurrakel auf einem PET-Substrat mit Gewichten von 5 bis 40 g m⁻² aufgetragen, mit einem Array von Hg-Niederdruckstrahlern (PAC) [10] vorgehärtet und mit einem 172 nm Excimerstrahler mattiert.

Die bereits auf der Oberfläche matten und gehärteten Proben wurden dann entweder bei Bahngeschwindigkeiten von 50 m min⁻¹ mit DirectCure UV-Strahlern einer elektrischen Leistung von 330 W cm⁻¹ oder alternativ mit Elektronen bei einer Dosis von 30 bis 60 kGy durchgehärtet. Auf diese Weise wird ein direkter Vergleich der Wirkung von DirectCure UV und Elektronenstrahlhärtung möglich. Die Lacke zur Elektronenstrahlhärtung enthielten keine Photoinitiatoren. Für die DirectCure-UV-Härtung wurden die Lacke mit 0,5 Gew.% des Photoinitiators TPO-I versetzt. Verglichen wurden Doppelbindungs-Umsatz und die spezifische Migration flüchtiger Komponenten.

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 Adsorberfaser mit dem Analyten beladen. Gleichzeitig kann eine Anreicherung erfolgen. Nach der Beladung wird die Mikrofaser in den Probenraum des Gaschromatographen überführt, dort ausgeheizt und mittels GCMS analysiert. Diese Technik hat den Vorteil, dass Ergebnisse schon nach wenigen Stunden zur Verfügung stehen.

Wie Vergleichsmessungen zeigen [11], sind die Ergebnisse gut mit Extraktionsmethoden und LCMS-Analysen vergleichbar.

Verglichen wurden jeweils die Summen aller Flächen des in Abbildung 19 dargestellten GCMS-Chromatogramms.

Das nach Elektronenstrahlhärtung des Lacks erhaltene Chromatogramm (blau) zeigt eine Reihe Komponenten von flüchtigen Acrylatmonomeren (bezeichnet mit AC) und einen sehr ausgeprägten Benzophenon-Peak (16,9 min). Das als Photoinitiator wirkende Benzophenon wurde hier vom Hersteller dem Lack zugegeben, damit eine feinere Struktur der Mikrofaltung der Oberfläche durch den Excimerstrahler – und damit eine gleichmäßige Mattierung - erreicht wird. Allerdings unterschreitet die gemessene Konzentration bei weitem den Grenzwert der spezifischen Emission für Benzophenon. Für die gemäß EU Verordnung 10/2011 bewertete Substanz Benzophenon wird ein Grenzwert von 600 µg kg⁻¹ angegeben. Aus dem Chromatogramm der Abbildung 19 wurden nach ESH 132 µg kg⁻¹ und nach DirectCure UV 96 µg kg⁻¹ Benzophenon experimentell ermittelt.

Die qualitative Bestimmung der Konzentration einzelner Komponenten wurde durch die Verwendung eines Standards möglich. Die Peakfläche des Standards entspricht einer Konzentration von 5,2 µg kg⁻¹. In Abbildung 19 wurde eine Linie (rot gestrichelt) eingezeichnet, die in etwa einem Limit von 10 µg kg⁻¹ entspricht, das gemäß EU Verordnung 10/2011 als spezifisches Migrationslimit (SML) für unbewertete Substanzen gilt. Diese Linie ist jedoch nur als schematische Leitlinie zu betrachten. Für eine exakte Bewertung sind die Peakflächen mit dem Standard zu vergleichen.

Die Peakflächen der Acrylat-Komponenten (AC) unterscheiden sich wenig. Meist sind die Konzentrationen nach DirectCure UV-Härtung etwas geringer.

Benzophenon wird erwartungsgemäß mit UV stärker umgesetzt als durch Elektronenbestrahlung.

Bei Retentionszeiten zwischen 12,7 und 15,5 min erscheinen (schwarze) Peaks, die eindeutig Degradationsprodukten des Photoinitiators TPO-I zugeordnet werden können. Die Konzentrationen dieser Photoinitiator-Produkte liegen ebenfalls im Bereich von ≤ 10 µg kg⁻¹. Reste von TPO-I wurden nicht nachgewiesen.

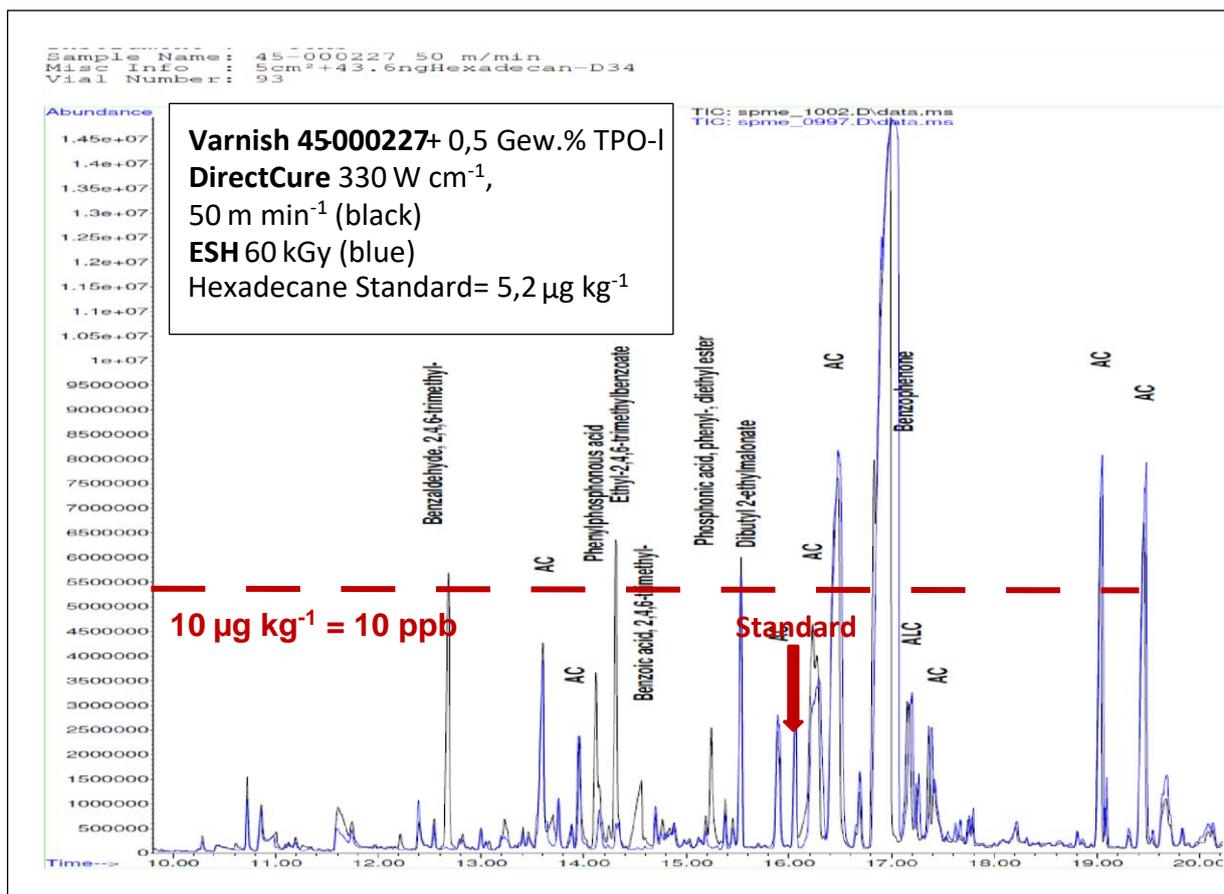


Abbildung 19: Vergleich der GCMS -Chromatogramme der Elektronenstrahl-gehärteten Beschichtung (blau) und der DirectCure UV-gehärteten Beschichtung (schwarz).

Laut Angaben des Herstellers können mit dem ESH-Lack 45-000227 Beschichtungen hergestellt werden, die als konform mit den Grenzwerten der EU Verordnung 10/2011 eingestuft sind. Im Rahmen der Messgenauigkeiten konnte dieses Ergebnis durch unsere Untersuchungen im Wesentlichen bestätigt werden.

Wie in Abbildung 19 dargestellt, tragen sehr viele Komponenten der Beschichtung zur Gesamt-VOC-Emission bei. In dieser Hinsicht sind Beschichtungen mit dem Lack 47000227 kritisch zu betrachten.

Wie das Beispiel der Abbildung 20 zeigt, wurde der für Möbelfolien konzipierte Industrielack LM 4831 wesentlich „sauberer“ formuliert. Nach DirectCure UV-Härtung der Beschichtung liegen die Peaks für flüchtige Acrylate (AC, HDDA) unter oder im Bereich des Standards. Stabilisatoren wie hier Butylhydroxytoluene und BHA sind bewertete Substanzen. Ihre Konzentrationen liegen ebenfalls weit unter dem spezifischen Migrationslimit.

Am Beispiel von Industrielacken für Finish- und Möbelfolien wurde gezeigt, dass Beschichtungen, die durch Elektronenstrahl- oder alternativ durch DirectCure UV-Härtung hergestellt werden vergleichbar niedrige VOC-Emissionswerte aufweisen.

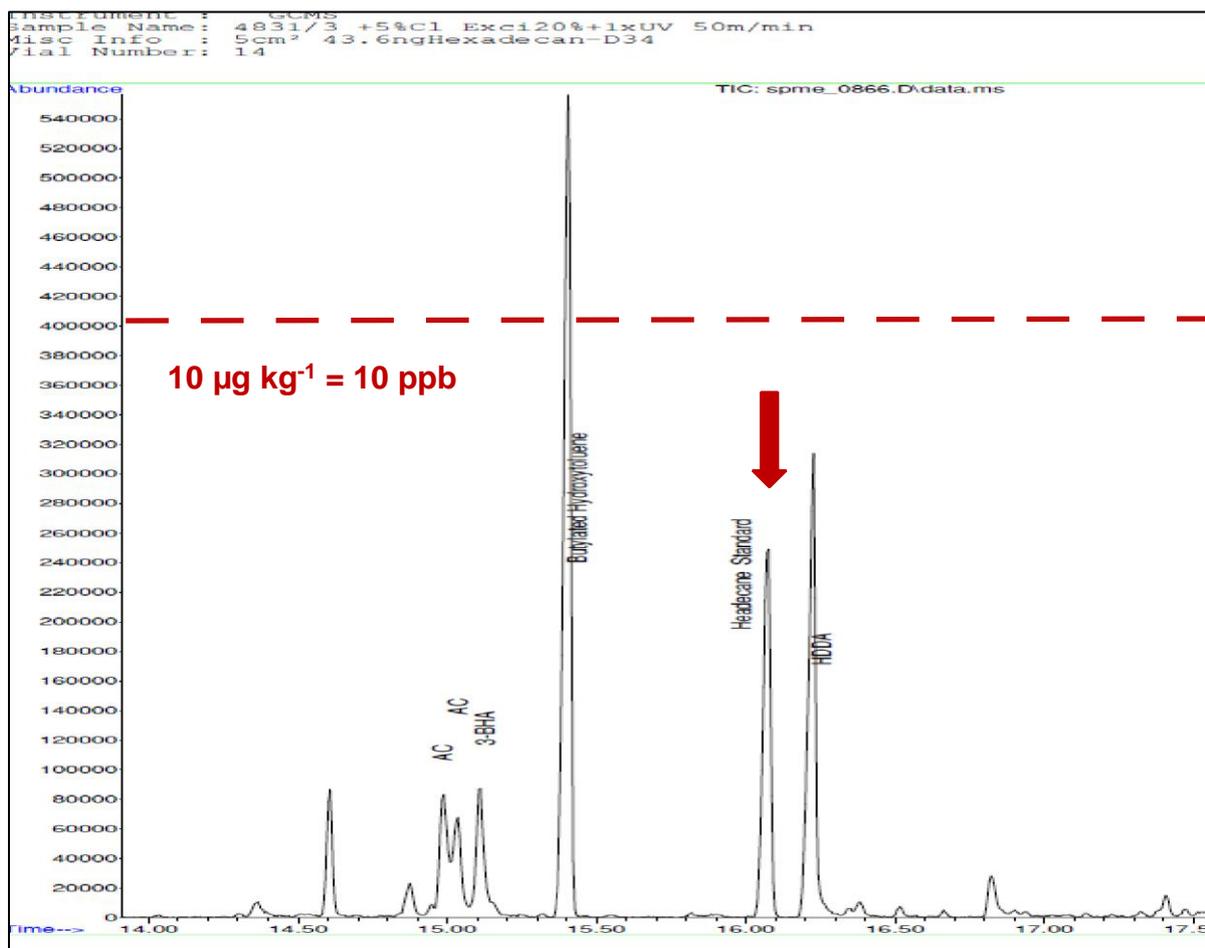


Abbildung 20: VOC-Emission aus Beschichtungen, die mit dem Industrielack LM 4831 durch DirectCure UV-Härtung hergestellt wurden.

Aus Abbildung 19 ist ersichtlich, dass Photoinitiator (PI)-Produkte schon bei einer PI-Konzentration von 0,5 Gew.% deutlich zur VOC-Emission beitragen können. Die Konzentration von 0,5 Gew.% war willkürlich gewählt. Genauere Untersuchungen bei PI-Konzentrationen zwischen 0,1 und 0,5 Gew.% zeigen aber, dass auch für sehr niedrige PI-Anteile sowohl hohe Doppelbindungsumsätze als auch sehr niedrige Konzentration von Emissionsprodukten erreicht werden können. Abbildung 21 zeigt, dass bereits bei einer PI-Konzentration von 0,3 Gew.% der maximale DB-Umsatz gemessen wird.

Untersucht wurden 40 µm dicke Beschichtungen eines ESH-Industrielacks, der für Lebensmittelverpackungen zugelassen ist. Die Aushärtung erfolgte mit DirectCure UV bei einer elektrischen Leistung von 330 W cm⁻¹ und einer Bahngeschwindigkeit von 10 m min⁻¹.

Die sehr gute Durchhärtung der relativ dicken Beschichtung wird durch den hohen Umsatz auf der Unterseite nachgewiesen.

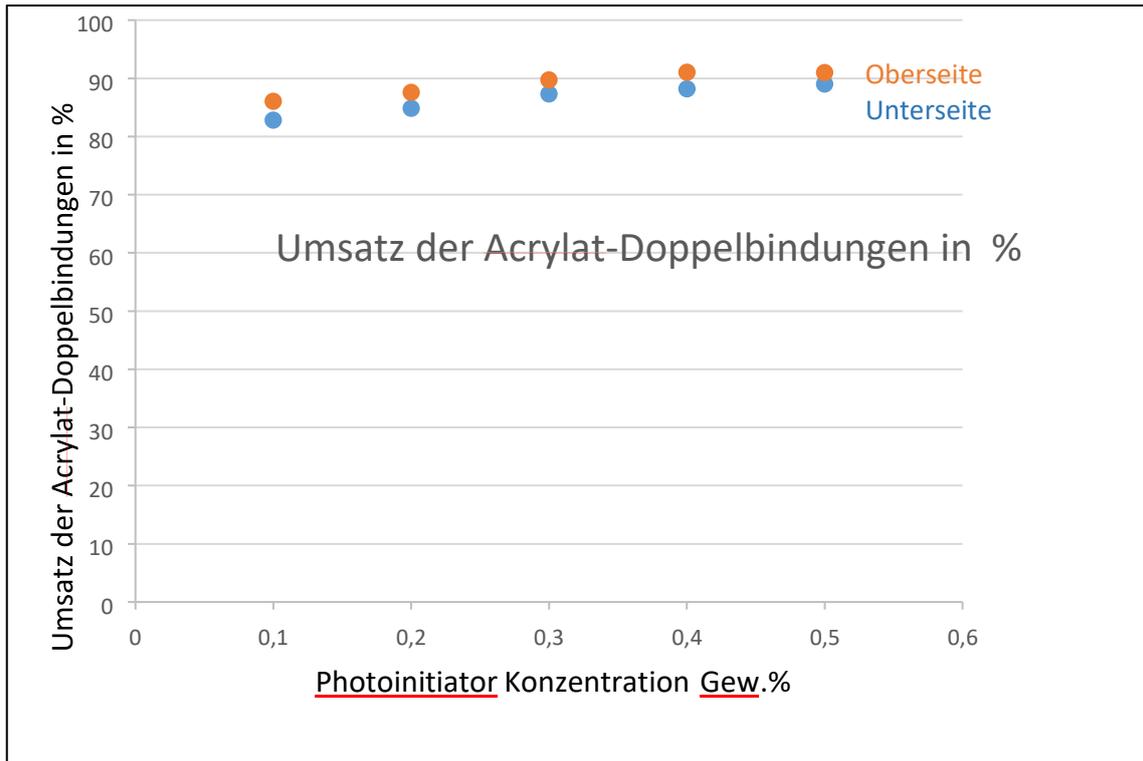


Abbildung 21: Umsatz der Acrylat-Doppelbindungen einer 40 µm dicken Beschichtung, die mit DirectCure UV gehärtet wurde.

Der ESH-Industrielack wurde mit besonders gereinigten Acrylat-Monomeren formuliert. Wie das GCMS-Chromatogramm der Abbildung 22 zeigt, ist selbst bei einem PI-Anteil von 0,1 Gew.% die Konzentration flüchtiger Acrylate (13,5 min) deutlich kleiner als $10 \mu\text{g kg}^{-1}$. Der Photoinitiator oder seine Abbauprodukte sind nicht mehr nachweisbar. Stabilisatoren werden mit Konzentrationen nachgewiesen, die weit unter deren spezifischen Migrationslimit liegen. Bei einer PI-Konzentration von 0,5 Gew.% sind flüchtige Acrylate praktisch nicht mehr nachweisbar. Wie erwartet, treten wieder Emissionen von PI- Abbauprodukten auf. Die Konzentrationen aller unbewerteten flüchtigen Komponenten liegen jedoch unterhalb des spezifischen Migrationslimits von $10 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Bei DirectCure UV-Härtung von Lacken ist die Zugabe von 0,1 bis 0,5 Gew.% eines geeigneten Photoinitiators erforderlich, um ausreichende Durchhärtung und eine entsprechend geringe VOC Emission zu erzielen. Die technischen Härtingsbedingungen können so gewählt werden, dass die Emission von Rest-Photoinitiatoren und PI-Abbauprodukten den Grenzwert von $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ nicht überschreitet.

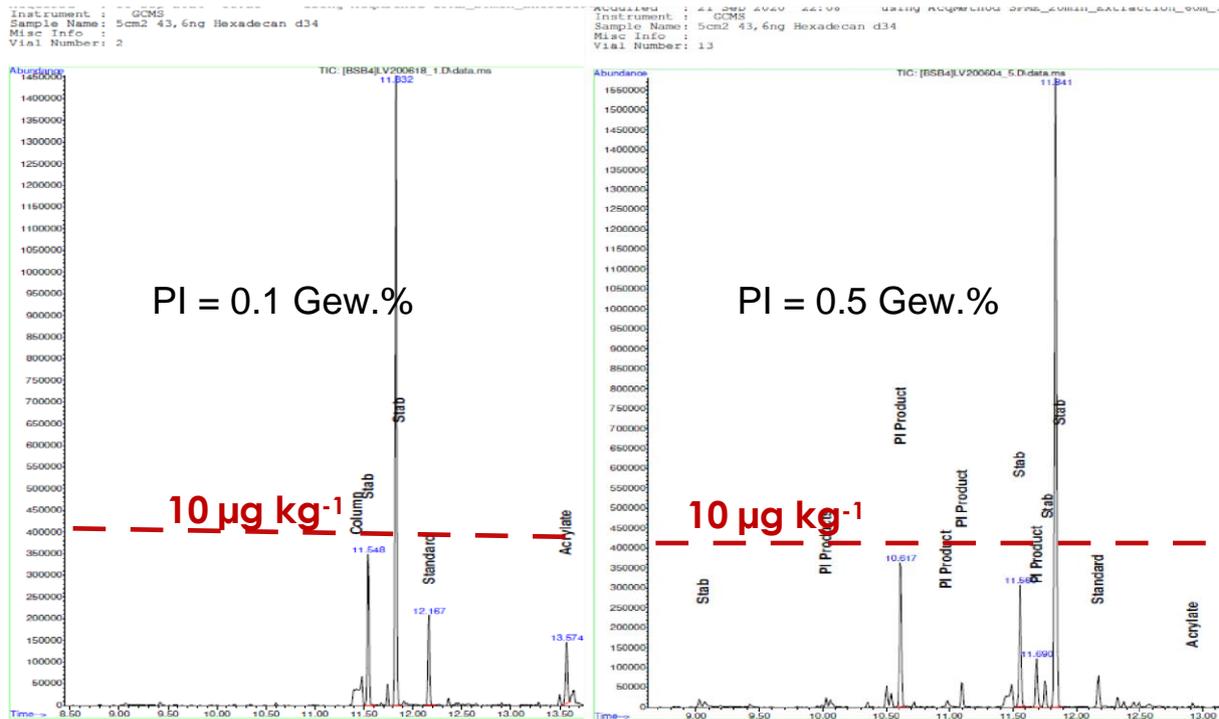


Abbildung 22: GCMS Chromatogramme von Beschichtungen mit einem ESH-Industrielack, dem 0,1 bzw. 0,5 Gew.% des Photoinitiators TPO-I zugegeben wurden und der mit DirectCure UV ausgehärtet wurde.

4.6 Gravurrakel-Demonstratoranlage der IOT: Komponenten und technische Parameter

Im zweiten Halbjahr 2019 hat die IOT in eine Gravurrakel-Pilotanlage investiert, die aus folgenden Hauptkomponenten besteht (Abbildung 23 und Abbildung 24):

- Beschichtungsmaschine mit Ab- und Aufwicklung (Hersteller König & Bauer) Bahnbreite 300 mm, max. Bahngeschwindigkeit 60 m min⁻¹
- Gravurrakelsystem als Auftragswerk (Basiskonstruktion Fa. Horst Sprenger) Variation der Auftragsgewichte von 4 bis 40 g m⁻²
- Vorhärtung mit 6 Hg-Niederdrucklampen (PAC) oder LED (Hersteller IOT)
- Inertkammer mit 172 nm Excimerstrahler und DirectCure UV-Endhärtung (Hersteller IOT).

Die von der IOT getragene Investition hatte ein Gesamtvolumen von ca. 450 T€, verteilt auf 270 T€ für Maschine und Auftragsystem sowie 180 T€ für die von der IOT hergestellten Komponenten.

Die Maschine wird dazu verwendet, Rollenmaterial mit UV-Lacken zu beschichten, die Lackoberflächen vorzuhärten, mit 172 nm Excimerstrahlung zu strukturieren und mit UV-Mitteldruckstrahlern durchzuhärten. Damit können alle in Abbildung 17 dargestellten Prozessschritte ausgeführt werden.

Die Pilotanlage ist mit einem Gravurrakel-Auftragswerk ausgerüstet, das in technischen Komponenten bereits die Erfahrungen berücksichtigt, die mit der IOM Pilotanlage erhalten wurden.

Es wurde genügend Platz vorgesehen, um neben PAC- und LED-Vorhärtung, Inertkammer mit Excimer- und UV-Strahler später auch Aggregate wie Bahnreinigung und Korona einbauen zu können.

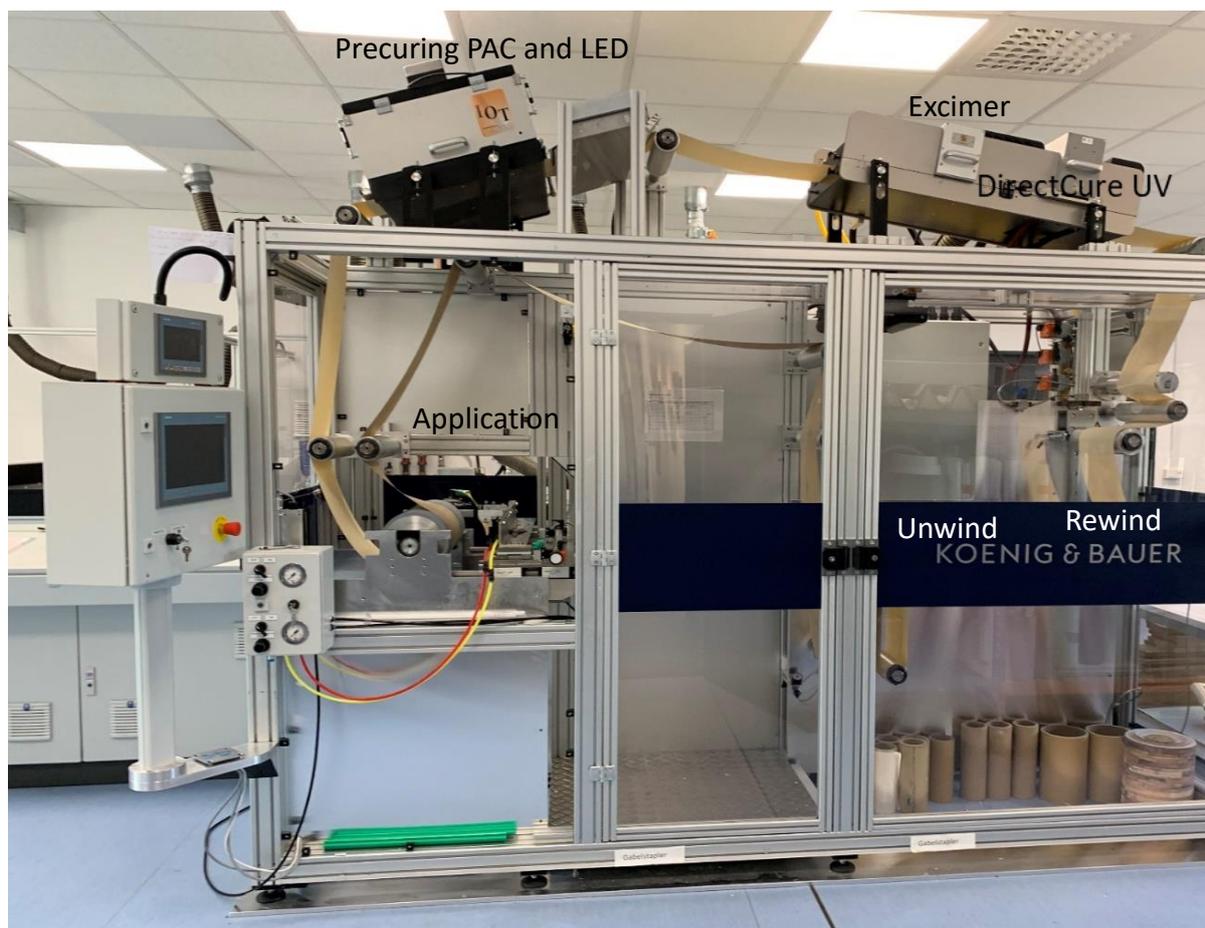


Abbildung 23: IOT-Pilotanlage mit Gravurrakel, Vorhärtung, Excimer und DirectCure UV-Endhärtung.



Abbildung 24: IOT Pilotanlage Bedienung/Steuerung (links), Gravurrakelsystem (rechts).

Die Pilotanlage ist mit einer modernen speicherprogrammierbaren Steuerung ausgerüstet und entspricht den höchsten technischen Anforderungen an Beschichtungsqualität, Bedienbarkeit und Sicherheit. Sie ist damit geeignet, sowohl Verfahren als auch Produkte für potentielle Entwicklungen darzustellen.

Im Dezember 2019 wurden erste Beschichtungen mit IOT eigenen Lacken durchgeführt, die bereits sehr gute matte und glänzende Oberflächen ergaben. Es steht ein von der IOT entwickelter Lack zur Verfügung (siehe Tabelle 1), der ohne Änderung der Formulierung sowohl für matte als auch für glänzende Oberflächen verwendet werden kann. Es wurde des Weiteren gezeigt, dass durch Vorhärtung matte Oberflächen mit einem soft-touch Effekt darstellbar sind [12]. Besonders hervorzuheben ist, dass diese Oberflächen bei geringstem Materialeinsatz von Auftragsgewichten zwischen 4 und 5 g m⁻² bereits Kratz- und Chemikalien-Beständigkeiten aufweisen, wie sie von der Norm für Möbeloberflächen EN DIN 68 861 gefordert werden.

Eine sehr wesentliche Rolle für die Erzeugung von haptisch ansprechenden Oberflächenstrukturen spielt die Vorhärtung. Bei dieser wird Lack bspw. Mit Quecksilber-Niederdrucklampen (PAC) [10] oder LED bestrahlt, wodurch sich ein feineres Faltungsprofil (höhere Frequenz und geringere Amplitude der Faltung) einstellen lässt

So verwandelt sich die in Abbildung 25 oben dargestellte grobe Struktur bei einer Vorhärtung mit einer Dosis von 25 mJ cm⁻² in eine wesentlich feinere Struktur (Abbildung 25 unten), die eine ausgeprägte soft-touch Haptik aufweist. Die Mikrostrukturierung wurde hier mittels Weißlicht-Interferometrie sichtbar gemacht.

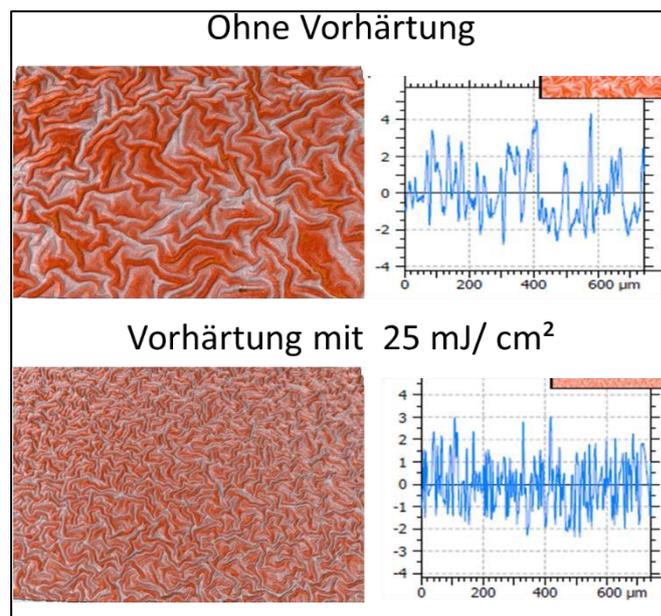


Abbildung 25: Weißlicht-Interferometrie-Aufnahme von Struktur und Profil einer mikrostrukturierten Oberfläche, die mit einem 172nm Excimerstrahler erzeugt wurde (oben). Erzeugung einer feineren Struktur mit soft-touch Haptik durch PAC-Vorhärtung und nachfolgender Excimerbestrahlung (unten).

Die Dosis der Vorhärtung wird so gewählt, dass 40 bis 50 % der Acrylat-Doppelbindungen umgesetzt werden. Die Lackoberfläche bleibt bei diesem Doppelbindungsumsatz noch flüssig, besitzt jedoch eine höhere Viskosität. Dies führt zu einer feineren Faltung durch den Excimerstrahler.

Mit der Gravurrakel-Pilotanlage steht der IOT eine Maschine zur Verfügung, mit der Verfahren und Parameter von Entwicklungsprodukten für potentielle Nutzer aus der Industrie praxisnah demonstriert werden können.

4.7 Demonstration des Verfahrens für potentielle Nutzer in der Industrie

Das Gravurrakel-Auftragsverfahren wurde potenziellen Nutzern aus Industrie vorgeführt und hergestellte Muster zur Verfügung gestellt. Muster wurden sowohl mit Lösemittel-freien und HDDA-freien UV-Lacken verschiedener Hersteller (z.B. Plantag Coatings GmbH, Cetelon Nanotechnik GmbH, Kneho-Lacke GmbH, Lott Lacke GmbH) als auch verschiedenen Substraten (z.B. verschiedene Varianten von Polyesterfolien, Dekorpapiere mit und ohne Vorgrundierung und UV-Primer) hergestellt.

Die Decor Druck Leipzig GmbH (DDL) stellt einen potentiellen Nutzer des Verfahrens dar. Das Hauptaugenmerk von DDL liegt auf den Ersatz von Produkten auf Basis von säurehärtenden (SH) Lacken gegen UV-härtbare Beschichtungen, was den Vorteil hätte, dass die aufwendige Trocknung von SH-Lackschichten entfallen würde. Bei den Teilleistungen konzentrierte sich das IOM unter anderen auf die Herstellung von Mustern sowie die Untersuchung von relevanten Substrat-Lack Kombinationen, um zudem die verwendete Menge an UV-Lack so gering wie möglich zu halten. Die Einsparung von Lackkosten ist ein entscheidender Treiber für die Industrieintroduction des neuen Verfahrens. Ein wesentlicher Punkt dabei ist es bisherige SH-basierte Produkte in gleicher oder besserer Qualität ersetzen zu können. Hierfür wurden verschiedene Dekorpapiersubstrate zunächst hinsichtlich ihrer Eignung für UV-Lackbeschichtungen mit dem Gravurrakel-Auftragssystem bewertet. Dabei wurde festgestellt, dass grundierte Dekorpapiere besonders für die Auftragung von sehr dünnen geschlossenen UV-Lackschichten bis zu 4 g m^{-2} geeignet sind. Ohne Vorgrundierung werden wesentlich höhere Auftragsmengen erzielt (und damit höhere Kosten an UV-Lack), da dann die ausgeprägte Rauheit der Papieroberfläche zu einem zusätzlichen Beitrag zur Lackmenge führt (siehe Abbildung 2). Zum Vergleich ist ein Vorgrundiertes Dekorpapier mit einer dünnen UV-Lackschicht in Abbildung 26 gezeigt (5 g m^{-2}). Erste hochglänzende sowie tiefmatten Muster wurden seitens DDL über interne Tests positiv bewertet, z.B. hinsichtlich aufgetragener Lackmenge, Tesa Test, Aceton Test sowie Chemikalienbeständigkeit, Kratz- und Abriebfestigkeit. Es wurde unter anderem eine deutlich höhere Chemikalienbeständigkeit der UV-Lackschichten im Vergleich zu SH-Lackschichten festgestellt.

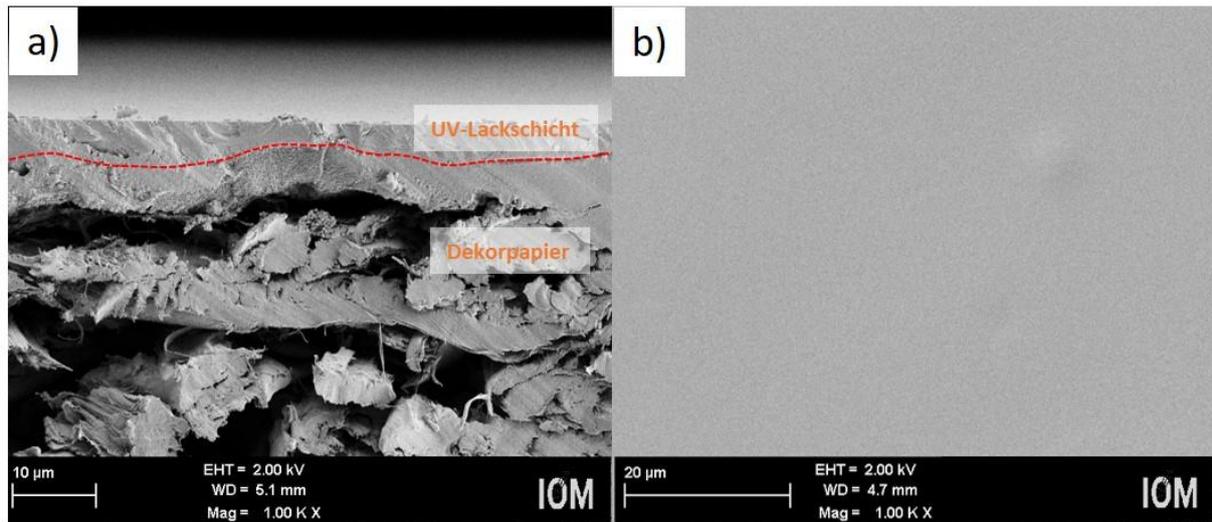


Abbildung 26: Querschnitts durch ein grundiertes Dekorpapier mit UV-Lackschicht (a) sowie die Lackoberfläche (b).

4.8 Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

In der folgenden Tabelle 3 wird auf das Anwendungspotential des neuen Verfahrens hingewiesen. Die Hersteller von beschichteten Dekorpapieren, Finishfolien und thermoplastischen Beschichtungen haben jeweils matte und hochglänzende Oberflächen in ihrem Portfolio. Eine Reihe europäischer und anderer Hersteller wurden bereits mit Excimer- und UV-Technik der IOT ausgerüstet. Die Mattierung mit von der IOT entwickelten und in den Markt eingeführten Excimerstrahlern hat sich weitgehend am Markt durchgesetzt und entsprechende chemische mattierte Beschichtungen verdrängt.

In Analogie dazu kann man erwarten, dass für Hochglanzbeschichtungen das Gravurrakel-Verfahren in Zukunft universell eingesetzt wird. Im Vergleich zu herkömmlichen Auftragsverfahren liegen die technischen, ökologischen und wirtschaftlichen Vorteile auf der Hand:

Technische Vorteile: einfache Handhabung, einfache Variation des Auftragsgewichtes, keine Nachbehandlung der Beschichtung erforderlich.

Ökologische Vorteile: Verwendung lösemittelfreier Lacke, thermische Nachbehandlung oder Einsatz von Prägefolien wird vermieden, geringste VOC Emission

Wirtschaftliche Vorteile: Niedrige Investitionskosten für das Auftragswerk, niedrige Unterhaltungskosten.

Das Unternehmen Decor Druck Leipzig (DDL) hat diese Vorteile erkannt. Die Firmen Horst Sprenger und IOT werden 2021 an DDL die erste Anlage bestehend aus Gravurrakel-Auftragssystem, PAC Vorhärtung, Excimer-Mattierung und DirectCure UV-Härtung ausliefern und in Betrieb nehmen.

Tabelle 3: Anwendungspotential des Gravurrakel-Verfahrens.

Europäische Hersteller von Dekorpapieren und Finishfolien, die über die Ergebnisse des Projektes direkt informiert werden (Daten gemäß [13])		
Hersteller	Jahresproduktion	Bereits vorhandene oder für 2021 bestellte/angefragte Mattierungs- und UV-Härtungstechnik von der IOT
Neodecortech SPA (I)	Dekorpapier 55 Mio m ² Finishfolie 52 Mio m ²	Excimer + DirectCure UV
Lamidecor (SP)	Dekorpapier Finishfolie	Excimer + UV
DDL Leipzig (D)	Finishfolien 50 Mio m ² Dekorpapier	Excimer + DirectCure UV
Interprint (D)	Dekorpapiere, Finishfolien, Melaminfilme, OPP-Filme 1700 Mio m ²	Excimer + (ESH)
Impress (P)	Dekorpapier, Finishfolien	Excimer angefragt (ESH)
Schattdecor (D)	Dekorpapiere, Finishfolien, Melaminfilme 1700 Mio m ²	Excimer + (ESH)
Surteco (D)	Dekorpapiere Finishfolien	Excimer + (ESH)
Hans Schmid (D)	Melaminfilme 200 Mio m ²	Excimer + UV
Europäische Hersteller von Möbelfolien, die über die Ergebnisse des Projektes direkt informiert werden Daten gemäß [13])		
Hersteller	Folienmaterial	Bereits vorhandene oder für 2021 bestellte/angefragte Mattierungs- und UV-Härtungstechnik von der IOT
Alfatherm SPA (I)	PVC, PET	Excimer + UV
DTS Systemoberflächen (D)	PP, PET	Excimer + DirectCure UV (ESH)

Finedecor (D)	PET, PVC	
Gislaved Folie AB (S)	PET, PVC, TPO	Excimer + DirectCure UV
Continental Hornschuch	PVC, PET	Excimer + DirectCure UV
Reisewitz (D)	PVC, PET Lohnbeschichtung	Excimer + UV
Renolit	PP, PVC, PET	Excimer + UV
Senosan (Au)	ABS, Acryl	Excimer + UV

Im März 2021 erscheint in „Farbe und Lack“ (Vincentz Verlag Hannover) der Artikel:

Nikolaus Manolikakes, Rolf Schubert, Reiner Mehnert, *Kratzbeständige Soft-Touch Oberflächen durch Excimer-Mikrostrukturierung*, Farbe und Lack **2021, 3,**

der auch ausführlich über das Gravurrakelsystem als Auftragswerk berichtet. Die technische Zeitschrift „Farbe und Lack“ wurde ausgewählt, weil sie die von der Zielklientel am häufigsten gelesene Literaturquelle ist. Die IOT ist auf allen relevanten Fachmessen als Aussteller vertreten und wird das Verfahren offensiv propagieren.

4.9 Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabens-ergebnisse

In einem Bericht zur Zukunft des Marktes für bedruckte Dekorpapiere, Finishfolien und thermoplastische Folien für Möbeloberflächen [14] wird festgestellt, dass *„new production technologies such as UV/EB curing are being developed to produce high quality furniture foils that possess the same performance features with lower environmental impact and reduced production time. This is expected to lead to the high adoption of new manufacturing technologies in the coming years“*.

Mit dem neuen Verfahren können bei einer Produktion von 100 Mio m² Hochglanzbeschichtung 300 bis 500 t Lösemittel (etwa Butylacetat) und 1200 MWh Energie durch Wegfall der thermischen Trocknung eingespart werden.

Annahmen für die Abschätzung: Auftragsgewicht 12 g m⁻² trocken entsprechend 16 g m⁻² nass, 25 – 50 % Lösemittelanteil und Produktionskapazität 5000 m² Beschichtung pro Stunde, Produktionszeit für 100 Mio m² Hochglanzbeschichtung = 20 000 Stunden bei Leistung des Heißlufttrockners von 60 kW entsprechend 1200 MWh Energie-Einsparung. Daten des Heißlufttrockners: MENSCHICK TROCKENSYSTEME GMBH D-71265 RENNINGEN: Horizontaltrockner für lösemittelhaltigen UV-Lack [15].

Die Ergebnisse der Projektarbeiten zeigen, dass die Flächengewichte der nach dem neuen Verfahren hergestellten Beschichtungen z.B. auf 4-8 g m⁻² reduziert werden können. Dadurch verringert sich die Lackmenge (Annahme 16 g m⁻² nass), die für die Herstellung von 100 Mio m² Hochglanzbeschichtung benötigt wird von 1600 t auf 400-800 t. Damit wird eine bedeutende Schonung von Ressourcen erreicht.

Die Herstellungskosten für die Beschichtung sinken sowohl durch die Einsparung von Energie durch Wegfall der thermischen Trocknung als auch durch eine Verringerung der Lackmenge. Die Verringerung der Kosten ist ein sehr wesentlicher Treiber für die Einführung des Verfahrens.

Diese Ergebnisse sind verschiedenen Industriepartnern bereits mitgeteilt worden.

Die folgende Einschätzung zeigt, dass die durchgeführte Entwicklung Anwendung in einem bedeutenden Marktsegment finden kann.

Die folgende Abbildung 27 bezieht den weltweiten Umsatz des Marktes für Möbelfolien mit 13.1 Mrd. US\$.

Ein Marktforschungsunternehmen sieht dafür folgende Perspektive [16]:

The [furniture films and foils market](#) is majorly driven by the growth of the construction industry, which has a positive impact on the furniture sector; there has been a rise in spending recorded across all regions, particularly China, the U.S., Germany, and India, to name a few. Furniture films and foils are also used for their physical properties, in addition to the design and aesthetic appeal that they provide. Furniture films and foils protect the substrate on which they are applied from physical damage such as scratches, damage from spillage of water or other liquids, protection from stains, and the like. All these benefits help increase the durability and working life of the furniture. As such, the adoption of furniture films and foils is significantly increasing across the globe.

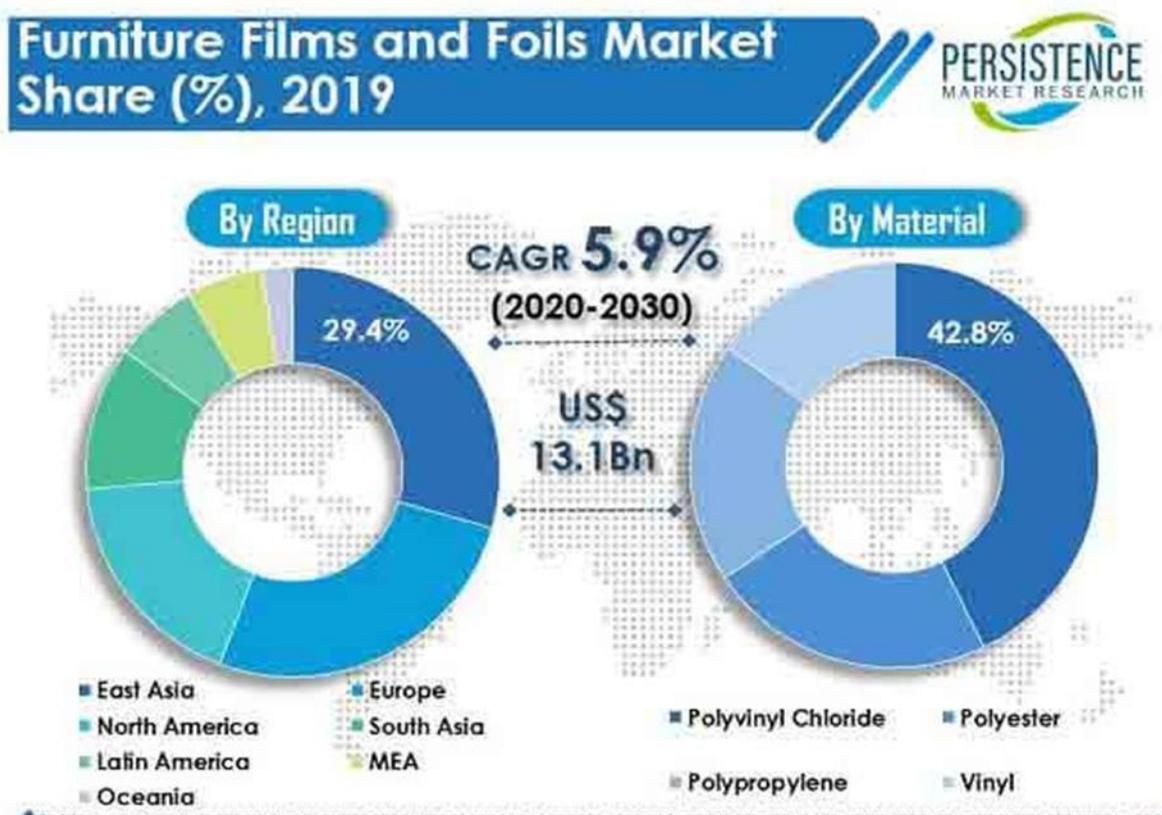


Abbildung 27: Aufteilung des weltweiten Umsatzes des Marktes für Möbelfolien [16].

5. Fazit

Im Rahmen des Projektes wurden die wissenschaftlich-technischen Grundlagen für die industrielle Einführung eines Herstellungsverfahrens von migrationsarmen, lösemittelfreien Hochglanz- und Mattbeschichtungen geschaffen, das die Komponenten Gravurrakel-Auftrag, UV-Vorhärtung, Excimer-Mattierung und DirectCure-UV-Härtung umfasst. Die Fa. DecorDruck Leipzig wird dieses Verfahren als Erstanwender 2021 einführen. Mit der Gravurrakel-Pilotanlage steht der IOT eine Maschine zur Verfügung, mit der Verfahren und Parameter von Entwicklungsprodukten für potentielle Nutzer aus der Industrie praxisnah demonstriert werden können.

6. Literatur

- [1] <https://www.horst-sprenger.com/index.php?id=33&L=1%27A%3D0> (Zugriff am 26.01.2021)
- [2] R.Mehnert, R.Schubert, Th. Riedel, H.Schweiger. Photonen kontra Elektronen. *Farbe und Lack* **2015**, 2, 50-59
- [3] R.Mehnert, C.Riedel, F.Bauer, EP 2 198 981 B1, B05D 3/06, **2008**-12-10
- [4] R.Mehnert, C.Riedel, R.Schubert, Th.Riedel, F.Rudzik, EP 3 045 477 A1, C08F 2/50, **2015**-01-5
- [5] Regulation (EU) No 10/2011, Official Journal of the European Union, 01 **2011**, L 12/1
- [6] <https://www.dr-escherich.de/de/produkte/reinigungssysteme/> (Zugriff am 26.01.2021)
- [7] R.Mehnert, A.Pincus, I.Janowski, R.Stowe, A.Berejka, UV&EB Curing Technology and Equipment, John Wiley & Sons, Chichester, SITA-Technology Ltd., London 1998 ISBN-13: 978-0471978909
- [8] R. Mehnert, C.Riedel, R. Schubert, EP 2 786 807 B1, B05D 3/04, 2013-04-05
- [9] R.Mehnert, R.Schubert, Th. Riedel, H.Schweiger. Photonen kontra Elektronen. *Farbe und Lack* **2015**, 2, 50-59
- [10] R.Mehnert, R.Schubert, EP 3453463B1, B05D 3/06, 2017-09-06
- [11] H.Schweiger, *DirectCure auch für Etiketten-Druckereien*, Vortrag VsKE Frühjahrstagung 2017
- [12] Nikolaus Manolikakes, Rolf Schubert, Reiner Mehnert, *Kratzbeständige Soft-Touch Oberflächen durch Excimer-Mikrostrukturierung* *Farbe und Lack* **2021**, 3
- [13] https://issuu.com/material-technik/docs/g_material-technik_05-2017_oberflae (Zugriff am 26.01.2021)
- [14] <https://www.persistencemarketresearch.com/mediarelease/furniture-films-and-foilmarket.asp> (Zugriff am 26.01.2021)
- [15] <http://www.menschick.de> (Zugriff am 26.01.2021)
- [16] <https://www.persistencemarketresearch.com/mediarelease/furniture-films-and-foilmarket.asp> (Zugriff am 26.01.2021)