

IOT - Innovative Oberflächentechnologien GmbH
Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig



Industrielle UV-Härtung von Druckfarben und Beschichtungen ohne Quecksilber-UV-Strahler

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 37812/01-21 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Prof. Dr. Reiner Mehnert

Januar 2024

Inhaltsverzeichnis	Seite
Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	3
Zusammenfassung der Ergebnisse	5
Einleitung	6
Hauptteil	
1. Edelgas-Halogen-Excimere als Strahlenquellen: Reaktionsschema und Emission, Wirkungsgrad, Lebensdauer	7
2. Emissionsspektren und Bestrahlungsstärken von Edelgas-Halogen-Excimerstrahlern und LED im Vergleich zur Emission von Mitteldruck-Quecksilberstrahlern	9
3. Emissionsspektren von Edelgas-Halogen-Excimerstrahlern und LED im Vergleich zum optischen Absorptionsspektrum von Photoinitiatoren	11
4. Mechanischer Aufbau von Edelgas-Halogen-Excimerstrahlern nach IOT Standard	11
5. Emissionsspektren und Bestrahlungsstärken von Edelgas-Halogen-Excimerstrahlern	
5.1 KrCl* 222 nm	14
5.2 XeJ* 253 nm	15
5.3 XeCl* 308 nm	16
6. Edelgas-Halogen-Excimerstrahler und LED auf der Laboranlage der IOT	17
7. UV-Härtung von Lacken und Druckfarben mit Edelgas-Halogen-Excimerstrahlern und der Kombination Edelgas-Halogen-Excimerstrahler/LED	
7.1 Umsatz von Acrylat-Doppelbindungen als Maß für den Vernetzungsgrad bei UV-Härtung mit Edelgas-Halogen-Excimerstrahlern oder Mitteldruck-Quecksilberstrahlern	18
7.2 UV-Härtung mit KrCl* (222nm) Excimerstrahlern	19
7.3 UV-Härtung mit XeJ* (253 nm) Excimerstrahlern	23
7.4 UV-Härtung mit XeCl*(308 nm) Excimerstrahlern	26
8. UV-Härtung bei erhöhter Sauerstoffkonzentration im Inertgas	29
9. Demonstration der Anwendbarkeit der quecksilberfreien UV-Härtung im Industriellen Maßstab	30
Fazit	31
Literatur	32

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abb.1: Zeitprofile der Hochspannung zur Anregung der Gasentladung in einem Xenon/Chlor-Gemisch (blau) und der Exciplex-Emission bei 308 nm (gelb)

Abb.2: Bestrahlungsstärke (Irradiance) eines KrCl*-Strahlers bei einem Betrieb über 750 h

Abb.3: Emissionsspektrum eines Mitteldruck-Quecksilberstrahlers (blau) im Vergleich zum optischen Absorptionsspektrum des Photoinitiators IC 819 und der Emission von Edelgas-Halogen Excimerstrahlern und LED

Abb.4: Optische Absorptionsspektren von Photoinitiatoren für die Oberflächen- und Tiefenhärtung

Abb.5: Segment des zylindrischen Entladungsraums eines Edelgas-Halogen Excimerstrahlers mit Hochspannungs-Generator und Wasserkühlung

Abb.6: Zeitprofil der Zündspannung (links) und der Entladungsspannung der Barriere (rechts) eines 308 nm Excimerstrahlers

Abb.7: Beleuchtungsstärke (Irradiance) eines 308 nm Excimerstrahlers als Funktion der Generatorleistung bei Anregung der Entladung mit Rechteckimpulsen (orange) oder mit Sinusspannung (blau)

Abb.8: Mechanischer Aufbau von Edelgas-Halogen Excimerstrahlern mit Hochspannungsgenerator, Kühleinheit und Inertgas-Einspeisung. Integration der Strahler in eine UV-Härtungsanlage der IOT (untere Abbildung)

Abb.9: Potenzialenergie-Diagramm von Edelgas-Halogen Molekülen mit radiativen Übergängen (senkrechte Pfeile) [1]

Abb.10: Emissionsspektrum und Beleuchtungsstärke eines KrCl* Excimerstrahlers

Abb.11: Emissionsspektrum und Beleuchtungsstärken eines XeJ* Excimerstrahlers

Abb.12: Emissionsspektrum und Beleuchtungsstärken eines XeCl* Excimerstrahlers

Abb.13: Prototyp einer von der IOT entwickelten Bestrahlungseinheit bestehend aus Inertkammer mit Edelgas-Halogen Excimerstrahler und 395nm LED-Einheiten

Abb.14: ATR-FTIR Spektrum eines UV-härtbaren Acrylatlacks mit Bande der Acrylat-Doppelbindung bei 810 cm^{-1}

Abb.15: DB-Umsatz eines transparenten, UV-härtbaren Möbellacks als Funktion der Dosis bei Bestrahlung mit einem 308 nm Excimerstrahler (blau) bzw. einer Kombination aus 308 nm Excimerstrahler und 395 nm LED (orange)

Abb.16: DB-Umsatz eines für Möbeloberflächen eingesetzten UV-Lacks bei einer Schichtdicke von $45\text{ }\mu\text{m}$ als Funktion der Bahngeschwindigkeit: DB-Umsatz auf der Vorderseite der Schicht nach Bestrahlung mit 308 nm und 395 nm LED (blau), DB-Umsatz auf der Rückseite nach Bestrahlung mit 308 nm und 396 nm LED (orange) und nach Bestrahlung mit 308 nm ohne 395 nm LED (grau).

Abb.17: DB-Umsatz eines UV-härtbaren Industrielacks, der alternativ mit einem 160 W/cm Mitteldruck-Quecksilberstrahler, einem experimentellen 278 nm LED Strahler oder einem 308 nm Excimerstrahler mit 200 mW/cm^2 Bestrahlungsstärke bei Bahngeschwindigkeiten von 10 bis 40 m/min ausgehärtet wurde

Abb.18: DB-Umsatz als Funktion der Bahngeschwindigkeit bei Härtung mit einem XeCl*-Excimerstrahler einer Leistung von 60 W/cm (blau), einem DirectCure Quecksilberstrahler (orange), einem XeCl*-Excimerstrahler mit Gaskühlung und 4 W/cm Leistung (grau) oder der Kombination aus einem 4 W/cm Excimerstrahler und einer 395 nm LED mit 12W/cm² Leistung (gelb)

Abb.19: Konzentration von flüchtigen Acrylaten aus Beschichtungen, die mit einem XeCl* Excimerstrahler bzw. mit einem DirectCure Quecksilberstrahler gehärtet wurden.

Abb.20: Entladungsbild und Photonenfluss einer sinuserregten Barriereentladung in KrCl

Abb.21: DB-Umsatz als Funktion der Bahngeschwindigkeit bei Härtung eines Möbellacks mit einem KrCl* Excimerstrahler (blau) oder einem konventionellen Mitteldruck-Quecksilberstrahler

Abb.22: DB-Umsatz als Funktion der EB-Dosis bei Härtung des Möbellacks von Abbildung 21 mit 160 keV Elektronen

Abb.23: DB-Umsatz auf Vorder (VS)- und Rück (RS)-Seite der Beschichtung als Funktion der Schichtdicke. Effekt der Härtung mit der Kombination KrCl*-Excimerstrahler/ 395 nm LED

Abb.24: DB-Umsatz als Funktion der Bahngeschwindigkeit: Erhöhung des DB-Umsatzes durch Nachhärtung. DB-Umsatz gemessen unmittelbar nach Herstellung der Beschichtung (blau) bzw. nach 24 Stunden (orange)

Abb 25: Emissionsbild, Generatorspannung (gelb) und Photonenfluss (rot) eines XeJ* Excimerstrahlers. Generatorspannung 5 kV bei 4kW Generatorleistung, Frequenz 500 kHz

Abb.26: DB-Umsatz eines transparenten, UV-härtbaren Möbellacks als Funktion der Dosis bei Bestrahlung mit einem 253 nm Excimerstrahler (blau) bzw. einer Kombination aus 253 nm Excimerstrahler und 395 nm LED (orange)

Abb.27: DB-Umsatz als Funktion der Bahngeschwindigkeit bei Härtung eines Möbellacks mit einem XeJ* Excimerstrahler (blau), der Kombination XeJ* Excimerstrahler/395 nm LED (orange) oder einem DirectCure Quecksilberstrahler (grau)

Abb.28: DB-Umsatz als Funktion der Photoinitiatorkonzentration (PIG) bei Härtung eines Möbellacks mit einem XeJ* Excimerstrahler

Abb.29: DB-Umsatz einer mit einem 308 nm Excimerstrahler bzw. der Kombination 308 nm Excimerstrahler/395 nm LED bei unterschiedlichen Restsauerstoff-Konzentrationen gehärteten Beschichtung

Abb.30: IOT Excimer/UV Anlage zur Härtung von Beschichtungen auf flächigen Substraten

Tabelle 1: Polymerisationsgeschwindigkeit und Photonenabsorption

Tabelle 2: Umsatz der Acrylat-Doppelbindungen eines UV-Lacks bei Härtung mit Mitteldruck-Quecksilberstrahlern, Edelgas-Halogen-Excimerstrahlern und der Kombination Excimerstrahler/LED

Tabelle 3: UV-Härtung unter Stickstoff bei Sauerstoff-Konzentrationen von 0,5 bis 1,5%

Zusammenfassung der Ergebnisse

In der EU könnte ab 24.02.2027 die Herstellung von Quecksilber-Mitteldrucklampen verboten werden.

Gibt es eine realistische Möglichkeit, alternative Techniken der UV-Härtung zu entwickeln, ohne die vorhandene Vielfalt und Qualität von UV-Beschichtungen einzuschränken?

Wir untersuchen in dieser Arbeit die Leistungsfähigkeit der Kombination aus Excimerstrahlern und LED als Alternative zur industriellen UV-Härtung mit Mitteldruck-Quecksilberstrahlern.

Als Alternative zur UV-Härtung mit Quecksilber-Mitteldruckstrahlern wird die Anwendung von Edelgas-Halogen-Excimerstrahlern in Kombination mit LED als Strahlenquellen vorgeschlagen. Mit monochromatischen Emissionen bei 222, 253, 308, 365, 395 und 405 nm wird das Emissionsspektrum von Quecksilberstrahlern durch diese Kombination weitgehend nachgebildet.

Entwickelt wurden leistungsstarke Edelgas-Halogen Excimerstrahler mit Beleuchtungsstärken (gemessen der Substratebene) von 180, 40 bzw. 150 mW/cm² bei 222, 253 bzw. 308 nm. Wenn die applizierten Dosen 50 mJ/cm² erreichen oder überschreiten, werden mit diesen Strahlern ähnliche UV-Härtungsergebnisse erzielt wie bei Verwendung von konventionellen Quecksilberstrahlern mit einer elektrischen Leistung von 160 W/cm. Die Bestrahlung bei Wellenlängen von 222 bis 308 nm bewirkt vor allem eine ausreichende Oberflächenhärtung. Die LED-Bestrahlung erzeugt Tiefen- und Endhärtung. Marktübliche Lack- und Druckfarben-Formulierungen können mit ähnlicher Effizienz gehärtet werden wie bei Anwendung von Quecksilberstrahlern.

Technische und ökologische Vorteile einer kombinierten Bestrahlungsquelle Edelgas-Halogen-Excimerstrahler /LED im Vergleich zu Quecksilber-Mitteldruckstrahlern sind

- wesentlich geringerer Wärmeeintrag in das Substrat,
- keine Aufwärmzeit, Ein- und Ausschaltzeit im Sekundenbereich
- kein mechanischer Shutter erforderlich
- keine Verwendung von Quecksilber.

Excimer-/LED-Strahler können eine kompakte Einheit bilden und geometrisch in UV-Anlagen so angeordnet werden, wie für Quecksilberstrahler üblich.

Die Bestrahlung unter inerter Atmosphäre erweist sich als vorteilhaft. Für viele Anwendungsfälle können jedoch Sauerstoffkonzentrationen bis 1,5% im Inertgas Stickstoff toleriert werden. UV-Härtung mit der Kombination Excimerstrahler/LED unter Stickstoff ist eine energieeffiziente und damit wirtschaftliche Alternative zur UV-Härtung mit Quecksilberstrahlern an Luft.

Bestrahlungsanlagen bestehend aus Excimerstrahler, LED und Inertkammer stehen anwendungsbereit zur Verfügung.

Einleitung

In der EU Directive 2022/279 wird festgelegt, dass die gegenwärtig geltende Ausnahmeregelung für die Herstellung von Quecksilberlampen „emitting light in the ultraviolet spectrum“ am 24. Februar 2027 beendet wird. Hiervon betroffen sind alle Mitteldruck-Quecksilberlampen, die für die UV-Härtung eingesetzt werden.

Eine der gegenwärtigen technischen Situation der UV-Härtung entsprechende und technisch gut begründete Stellungnahme dazu wurde z.B. von IKEA verlautbart: „Our clear intention is to move away from mercury containing UV lamps, however the existing alternatives are not able to fully replace them yet. During the last 10 years, we have evaluated, tested, and partly implemented other curing possibilities, where possible. We will continue to do this and once there is a realistic alternative to mercury UV lamps, we will start to convert our lines accordingly“.

Will man Quecksilber-Mitteldruckstrahler für die UV-Härtung ersetzen und gleichzeitig marktübliche Photoinitiatoren sowie bestehende Lack- und Druckfarbenformulierungen weiterhin im vollen Umfang nutzen, dann sollten die als Alternative ausgewählten Bestrahlungsquellen sowohl Spektrum als auch Bestrahlungsstärken der Quecksilberstrahler nachbilden, ähnliche Lebensdauern aufweisen und möglichst wenig Energie verbrauchen.

Als alternatives Bestrahlungssystem wird in dieser Arbeit eine Kombination aus monochromatischen Edelgas-Halogen-Excimerstrahlern und LED vorgeschlagen und beschrieben.

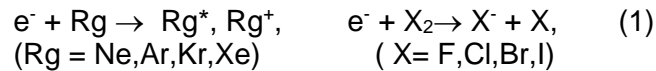
Vergleicht man die Emission einer Kombination Edelgas-Halogen Excimerstrahler und LED-Strahler mit der eines Hg-Mitteldruckstrahlers, dann ist ersichtlich, dass nahezu alle intensiven Emissionslinien des Hg-Mitteldruckstrahlers durch Excimerstrahler und LED erzeugt werden können. Auch die Lebensdauern von Excimerstrahlern sind vergleichbar mit denen von Quecksilberstrahlern. Für LED liegen die Lebensdauern deutlich höher. Wie später gezeigt wird, lässt sich auch die Energieeffizienz der UV-Härtung verbessern – vor allem wenn unter Stickstoff gehärtet wird.

Die technische Herausforderung besteht darin, Edelgas-Halogen-Excimerstrahler zu entwickeln, die ausreichende Bestrahlungsstärken aufweisen, um Polymerisationsgeschwindigkeiten und Umsätze zu erreichen, wie sie mit Quecksilberstrahlern möglich sind. Von der Fa. Noblelight wurden dazu in letzter Zeit umfangreiche Entwicklungsarbeiten zur Optimierung des Wirkungsgrads der Excimerstrahler geleistet. Das Ergebnis der Entwicklung sind Edelgas-Halogen-Excimerstrahler, wie sie im folgenden Hauptteil charakterisiert werden.

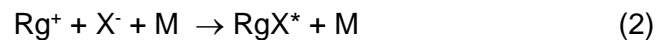
Hauptteil

1. Edelgas-Halogen-Excimere als Strahlenquellen: Reaktionsschema und Emission, Wirkungsgrad, Lebensdauer

Eine große Zahl unterschiedlicher atomarer, molekularer und ionischer Teilchen sind an der Erzeugung von Edelgas-Halogen-Excimeren beteiligt, Energiereiche Elektronen, die in den Mikroentladungen erzeugt werden, können Edelgasatome anregen oder ionisieren sowie über dissoziativen Elektroneneinfang Halogenanionen bilden [1,2] :



Bei Edelgas-Drücken von einigen Zehntel bar ist die Rekombination von Edelgas-Kationen mit Halogen-Anionen der überwiegende Prozess zur Erzeugung von Edelgas-Halogen Excimerem (Exciplexen) RgX^* . Für den Ablauf dieser Reaktion ist ein dritter Stoßpartner M erforderlich, um überschüssige Energie abzuführen. Deshalb ist diese Reaktion druckabhängig:



Edelgas-Halogen Exciplexe können außerdem über die Reaktion



erzeugt werden,

Edelgas-Halogen Exciplexe sind instabil und zerfallen unter Emission der charakteristischen Strahlung $h\nu$



innerhalb weniger Nanosekunden.

Die radiative Abregung des Exciplexes konkurriert mit einer strahlungslosen Desaktivierung durch den folgenden Stoßprozess:



Deshalb ist der Wirkungsgrad der Exciplex-Emission druckabhängig, Es existiert ein Druckbereich für das Edelgas, bei dem der Wirkungsgrad der Emission ein Maximum erreicht [3]. Im Rahmen des Projektes wurden Strahlenquellen auf der Basis von $KrCl^*$ (222 nm), XeJ^* (253 nm und $XeCl^*$ (308 nm) für den industriellen Einsatz zur UV-Härtung entwickelt.

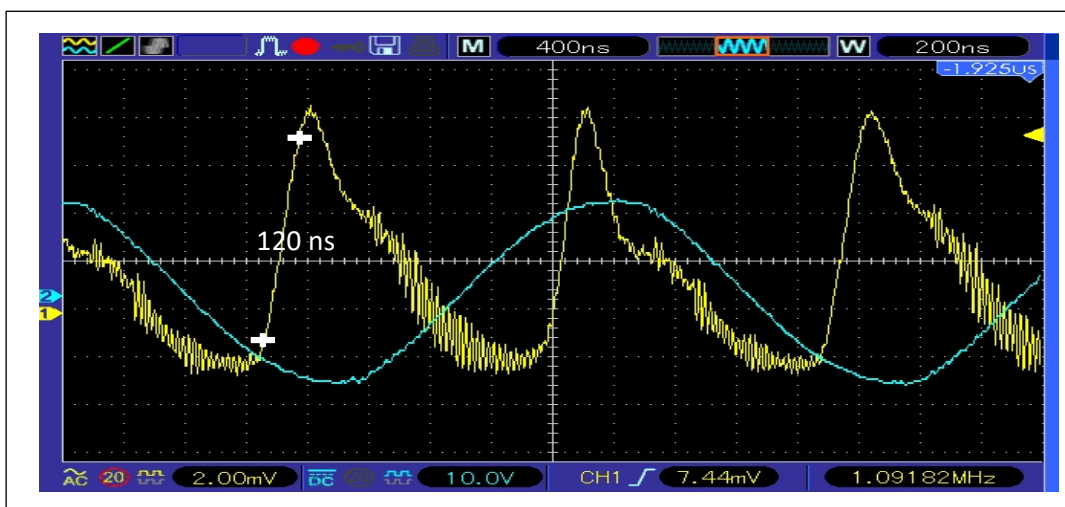


Abb.1: Zeitprofile der Hochspannung zur Anregung der Gasentladung in einem Xenon/Chlor-Gemisch (blau) und der Exciplex-Emission bei 308 nm nm (gelb)

Phänomenologisch kann die oben skizzierte Reaktionsfolge zur Erzeugung und Abregung der Edelgas-Halogen Exciplexe über die in Abbildung 1 dargestellten Zeitprofile erklärt werden.

Wie aus Abbildung 1 ersichtlich, erfolgt die Emission oberhalb einer Zündspannung sowohl im Bereich der positiven als auch der negativen Halbwelle der Hochspannung. Die Amplitude der Hochspannung beträgt hier 10 kV. Zur Zündung der Gasentladung werden ca. 8 kV benötigt. Danach steigt die Emission in ca. 120 ns an. Als Folge der Desaktivierung des Exciplexes nach Reaktion (5) beobachtet man noch im Zündbereich der Hochspannung eine Abnahme der Emission. Nach Erlöschen der Zündung folgt die Abnahme der Emission einem anderen Zeitgesetz, da die Nachbildung von Exciplexen hier ausgeschlossen ist.

Eine wichtige Kenngröße von Edelgas-Halogen Excimerstrahlern ist ihr radiativer Wirkungsgrad. Er wird angegeben als Verhältnis der durch Emission abgegebenen Energie zur eingespeisten elektrischen Energie. Voronov [3] gibt für den Wirkungsgrad von KrCl^* , XeJ^* und XeCl^* einen Bereich von 5 bis maximal 10% an.

Eine Abschätzung des Wirkungsgrads der in diesem Projekt entwickelten Edelgas-Halogen Excimerstrahler ergibt folgende Werte: KrCl^* 6%, XeJ^* 1,3% und XeCl^* 6,8%.

Da Edelgas-Halogen Excimerstrahler keine Innenelektroden besitzen und auch Solarisierung der Lampenwand durch die Wahl eines geeigneten Quarzes weitgehend vermieden werden kann, sind Lebensdauern zu erwarten, die länger als die von Mitteldruck-Quecksilberstrahlern oder 172 nm Excimerstrahlern sind.

Zhang und Boyd [4] erreichten mit XeCl^* -Strahlern Lebensdauern von 4000 h. Diese Lebensdauer wurden allerdings mit sehr leistungsschwachen Strahlern gemessen. Im Rahmen des Projektes wurden dazu eigene Untersuchungen mit wesentlich leistungsstärkeren Edelgas-Halogen Excimerstrahlern durchgeführt.

In Abbildung 2 sind die Ergebnisse eines Lebensdauer-Tests eines KrCl^* Strahlers über 750 h dargestellt. Auch nach inzwischen weit längerem Betrieb ist der Strahler noch voll funktionsfähig.

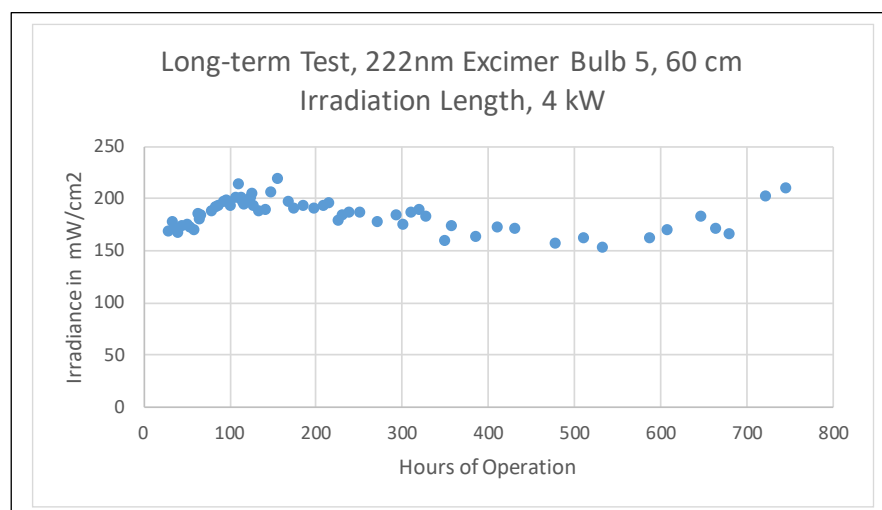


Abb.2: Bestrahlungsstärke (Irradiance) eines KrCl^* -Strahlers bei einem Betrieb über 750 h

2. Emissionsspektren und Bestrahlungsstärken von Edelgas-Halogen-Excimerstrahlern und LED im Vergleich zur Emission von Mitteldruck-Quecksilberstrahlern

Vergleicht man die Emission einer Kombination aus Edelgas-Halogen Excimerstrahlern und LED-Strahlern mit der Emission eines Hg-Mitteldruckstrahlers, dann ist ersichtlich, dass nahezu alle intensiven Emissionslinien des Hg-Mitteldruckstrahlers durch Excimerstrahler und LED erzeugt werden können (siehe Abbildung 3). Wie später gezeigt wird, lässt sich auch die Energieeffizienz der UV-Härtung verbessern – vor allem wenn unter Stickstoff gehärtet wird.

Weitere technische und ökologische Vorteile einer kombinierten Bestrahlungsquelle Edelgas-Halogen-Excimerstrahler /LED im Vergleich zu Quecksilber-Mitteldruckstrahlern sind

- wesentlich geringerer Wärmeeintrag in das Substrat
- keine Aufwärmzeit, Ein- und Ausschaltzeit im Sekundenbereich
- kein mechanischer Shutter erforderlich
- keine Verwendung von Quecksilber

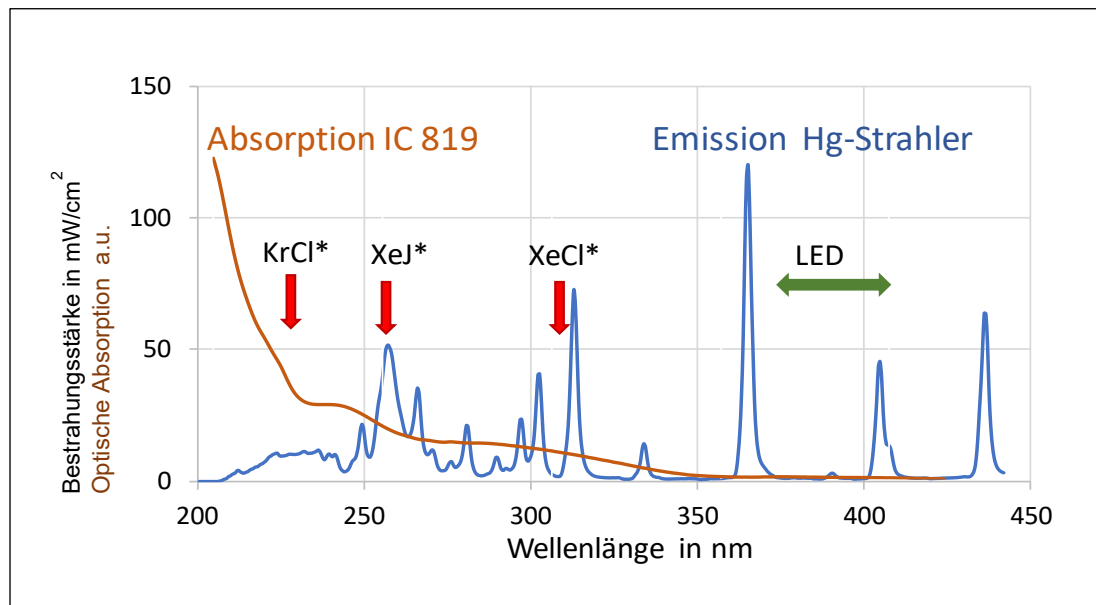


Abb.3: Emissionsspektrum eines Mitteldruck-Quecksilberstrahlers (blau) im Vergleich zum optischen Absorptionsspektrum des Photoinitiators IC 819 und der Emission von Edelgas-Halogen Excimerstrahlern und LED

Die technische Herausforderung besteht darin, Edelgas-Halogen-Excimerstrahler zu entwickeln, die ausreichende Bestrahlungsstärken aufweisen, um Polymerisationsgeschwindigkeiten und Umsätze zu erreichen, wie sie mit Quecksilberstrahlern möglich sind. Von der Fa. Noblelight wurden dazu in letzter Zeit umfangreiche Entwicklungsarbeiten zur Optimierung des Wirkungsgrads der Excimerstrahler geleistet. Das Ergebnis der Entwicklung sind Edelgas-Halogen-Excimerstrahler, wie sie in den folgenden Beispielen charakterisiert werden.

Da es sich bei Excimerstrahlern und LED um monochromatische Strahlenquellen handelt, können sowohl die Absorption der Photonen als auch die Polymerisationsgeschwindigkeiten relativ einfach abgeschätzt werden. Im Folgenden wird das für einen UV-Lack dargestellt, der 2 Gew.% Photoinitiator Irgacure 819 enthält.

Für die Polymerisationsgeschwindigkeit (Kettenwachstumsgeschwindigkeit) v_p wurde die folgende Beziehung abgeleitet [1]:

$$v_p = k_p (k_t)^{-1/2} [M] (\Phi_i I_a)^{1/2} \quad (6)$$

$$I_a = I_o (1 - \exp(-2.303\epsilon[PI]d)) \quad (7)$$

k_p und k_t sind die Geschwindigkeitskonstanten für Kettenwachstum und Kettenabbruch, $[M]$ ist die Monomerkonzentration, I_a ist die Anzahl der Photonen, die pro Sekunde und Quadratzentimeter in einer Schicht mit der Dicke d absorbiert werden und Φ_i ist die Quantenausbeute der Startradikale, die durch Anregung des Photoinitiators erzeugt werden. I_o ist der Photonenfluss, der von der jeweiligen Strahlenquelle erzeugt wird, $[PI]$ ist die Konzentration des Photoinitiators, ϵ ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient des Photoinitiators bei der Wellenlänge des Strahlers.

Tabelle 1: Polymerisationsgeschwindigkeit und Photonenabsorption

Emissionswellenlänge des verwendeten Eximerstrahlers bzw. der LED	in nm	308	395
[PI] Konzentration Irgacure 819	in mol l ⁻¹	4,78x10 ⁻²	4,78x10 ⁻²
ϵ Extinktionskoeffizient Irgacure 819	in l mol ⁻¹ cm ⁻¹	6,70x10 ³	6,94x10 ²
Bestrahlungsstärke	in mW cm ⁻²	200	1100
Photonenenergie	in eV	4.025	3.139
I_o Photonenfluss	in Anzahl der Photonen s ⁻¹ cm ⁻²	3,1x10 ¹⁷	21,9x10 ¹⁷
Nach Gleichung (2): I_a Anzahl der Photonen, die in einer 10 μ m dicken Schicht pro Sekunde und Quadratzentimeter von [PI] absorbiert werden.		1,48 x10¹⁷	1,62x10¹⁷
Nach Gleichung (1): Verhältnis der Polymerisations-Geschwindigkeitskonstanten $V_p(308)/V_p(395) \sim (I_a(308))^{1/2}/(I_a(395))^{1/2}$ Nach Gleichung (1).			0,95

Für einen 308 nm Excimerstrahler und einen 395 nm LED-Strahler werden realistische Bestrahlungsstärken von 200 bzw. 1100 mW/cm² angenommen. Ausgangswerte und Ergebnisse sind in Tabelle1 zusammengefasst:

Obwohl der durch den LED-Strahler erzeugte Photonenfluss $I_o(395)$ um den Faktor 7 höher ist als der des Excimerstrahlers $I_o(308)$, erreichen beide Strahler bei einer Lackschichtdicke von 10 μ m etwa die gleiche Polymerisationsgeschwindigkeit. Es ist aber auch ersichtlich, dass der Excimerstrahler die Oberflächenhärtung deutlich verbessert. In der 10 μ m dicken Lackschicht werden etwa gleichviel Excimer- wie LED-Photonen absorbiert. Damit wird die Anzahl der Startradikale für die Polymerisation bei zusätzlicher Excimerbestrahlung verdoppelt. Daraus resultieren z.B. eine höhere Mikro-Kratzbeständigkeit und eine verbesserte Chemikalienbeständigkeit.

3. Emissionsspektren von Edelgas-Halogen-Excimerstrahlern und LED im Vergleich zum optischen Absorptionsspektrum von Photoinitiatoren

Wie aus Gln.7 ersichtlich, ist die Anzahl der Excimer-Photonen, die pro Sekunde und Quadratcentimeter vom Photoinitiator absorbiert wird, von der Extinktion (absorbance) des Photoinitiators bei der Emissionswellenlänge abhängig. Es gilt: je höher die Extinktion bei der Emissionswellenlänge, desto höher die Konzentration der Startradikale und desto höher die Polymerisationsgeschwindigkeit (Gln.6).

Photoinitiatoren, die für optimale Wirkung bei Quecksilberstrahlung ausgewählt wurden, können im Regelfall auch für die UV-Härtung mit der Kombination Excimerstrahler/LED verwendet werden.

In Abbildung 4 sind optische Absorptionsspektren von Photoinitiatoren zusammengestellt, die für Oberflächen- und Tiefenhärtung häufig verwendet werden. Photoinitiatoren, wie ein Gemisch aus IC 1173 und 184 (PIG) oder Methylbenzoylformat (MBF), weisen ein Absorptionsmaximum bei 254 nm auf.

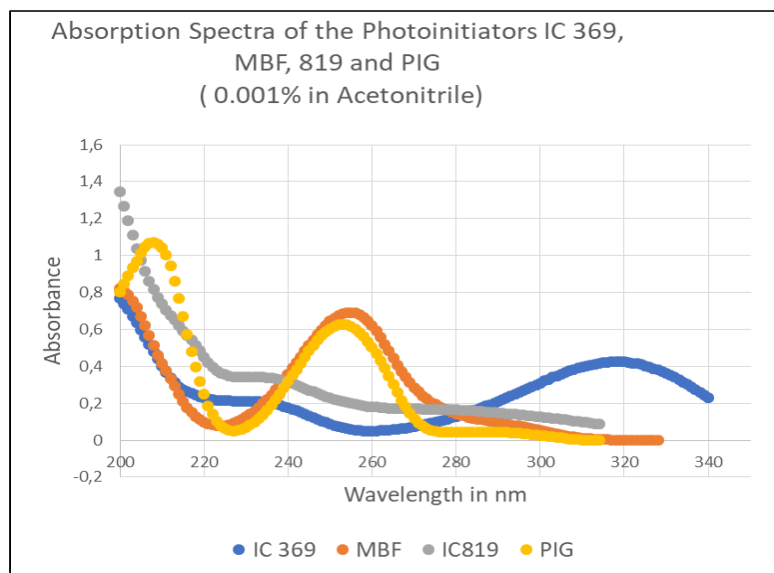


Abb.4: Optische Absorptionsspektren von Photoinitiatoren für die Oberflächen- und Tiefenhärtung

XeJ* Excimerstrahler mit einer Emission von 253 nm sind deshalb besonders geeignet für die Härtung von UV-Lacken oder Druckfarben, die diese Photoinitiatoren enthalten. Leider ist der Wirkungsgrad dieser Strahler gegenwärtig noch weit geringer als für KrCl*- oder XeCl*-Excimerstrahler. Hier lohnt es sich, weiteren Aufwand zur Erhöhung der Effizienz des XeJ*-Strahlers zu treiben.

4. Mechanischer Aufbau und elektrische Anregung von Edelgas-Halogen-Excimerstrahlern nach IOT Standard

In Abb.5 ist das Segment eines Edelgas-Halogen-Excimerstrahlers dargestellt. Das Gasgemisch befindet sich in einem geschlossenen zylindrischen Quarzgefäß zwischen zwei Elektroden. Die Gasentladung wird gezündet, wenn die sinusförmige Hochspannung bei einer Frequenz von ca. 500 kHz die Zündspannung des Gasgemisches überschreitet [5,6]. Sowohl im Bereich der positiven als auch der negativen Halbwelle der Hochspannung tritt dann die charakteristische Edelgas-Halogen-Excimeremission auf (siehe auch Abb.1).

Für die quecksilberfreie UV-Härtung stehen in der IOT gegenwärtig Edelgas-Halogen Excimerstrahler mit den Emissionswellenlängen 222, 253 und 308 nm zur Verfügung. Die zylindrischen Lampenkörper aus Quarz, Hochspannungsbuchse, Elektroden und Kanäle zur Wasserkühlung befinden sich in einem Gehäuse aus Al-Strangguss.

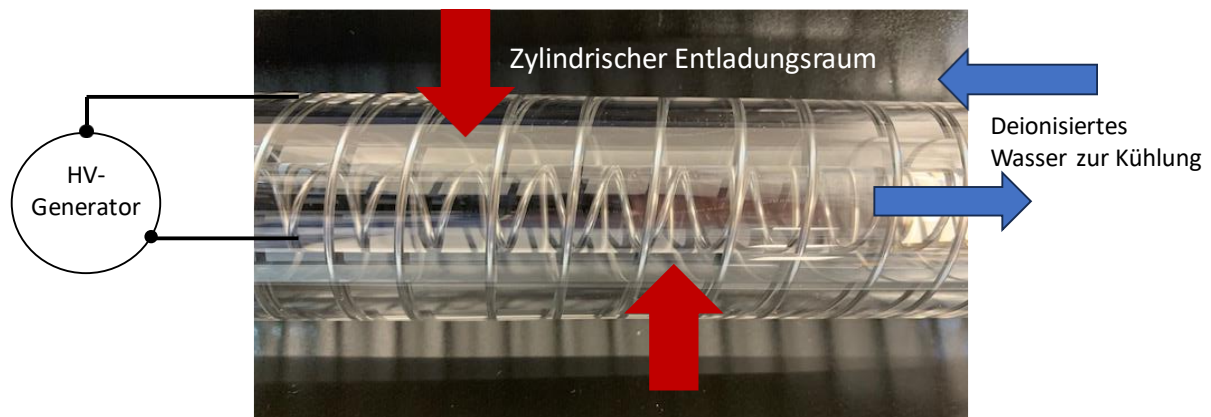


Abb.5: Segment des zylindrischen Entladungsraums eines Edelgas-Halogen Excimerstrahlers mit Hochspannungs-Generator und Wasserkühlung

Die Excimerstrahler sind auf der Außenseite mit einem Hüllrohr umgeben, so dass Kühlwasser den Lampenkörper umfließen kann. Der Kühlwasserfluss kann so eingestellt werden, dass die Oberfläche der Excimerstrahler nicht mehr als 40°C beträgt. Oberhalb des Hüllrohrs befindet sich eine Düse, über die Stickstoff zur Inertisierung der Bestrahlungszone eingespeist wird.

Die Barriereentladung der in diesem Projekt entwickelten Edelgas-Halogen Excimerstrahler mit 600 mm Leuchtlänge wird durch eine hochfrequente sinusförmige Wechselspannung mit Amplituden bis zu 10 kV und Frequenzen im Bereich von 500 kHz gezündet und unterhalten. Die maximale Generatorleistung beträgt 4 kW. Verwendet werden Resonanz-Transformer Generatoren, deren Resonanzkreis aus einer Drossel zur Strombegrenzung, einem Transformator und der zur Sekundärseite des Transformators parallelen Kapazität der Entladung besteht. Drossel, Transformator und Parallelkapazität werden über eine Brückenschaltung mit MOSFETs und Inversdioden gespeist, so dass eine sinusförmige Zünd- und Entladungsspannung entsteht [7]. In Abbildung 6 ist dieser Vorgang aufgezeichnet. Technisch vorteilhaft ist, dass die Zündspannung nur wenig höher als die maximale Entladungsspannung ist.

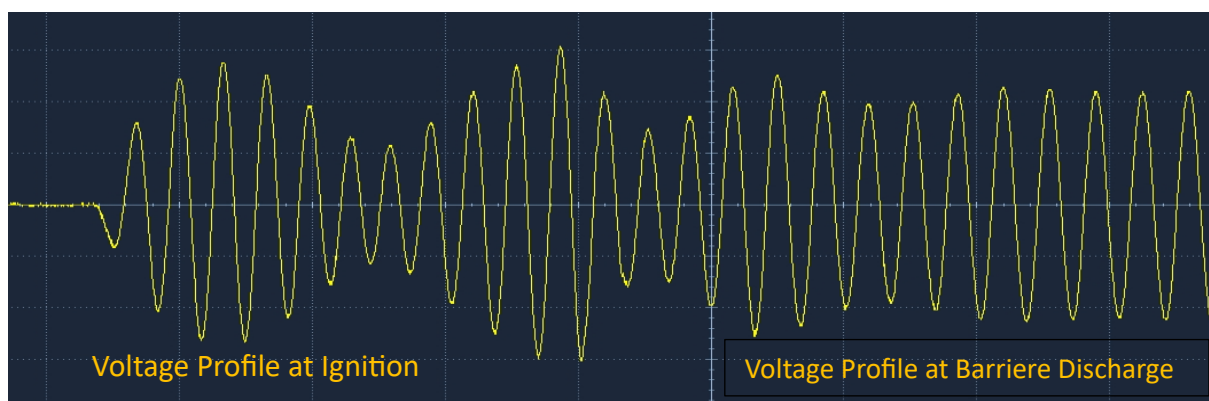


Abb.6: Zeitprofil der Zündspannung (links) und der Entladungsspannung der Barriere (rechts) eines 308 nm Excimerstrahlers.

Bei Xe^{2*} Excimerstrahlern wurde nachgewiesen, dass der Wirkungsgrad der Emission durch die Flankensteilheit der Entladungsspannung beeinflusst wird. Steilere Flanken ergeben einen höheren Wirkungsgrad [8]. Da die Erhöhung des Wirkungsgrads eine entsprechende Verringerung der einzuspeisenden elektrischen Leistung ermöglicht, wurde dieses Prinzip auch für die zu entwickelnden Edelgas-Halogen Excimerstrahler geprüft.

Zur Verfügung stand ein Generator, der Rechteckimpulse mit einer Dauer von 2µs mit Anstiegsflanken < 100 ns bei einer Wiederholfrequenz von 120 kHz liefert, Die maximale Leistung betrug 1,8 kW.

In Abbildung 7 ist die für einen 308 nm Excimerstrahler gemessene Beleuchtungsstärke als Funktion der Generatorleistung für beide Anregungsarten dargestellt.

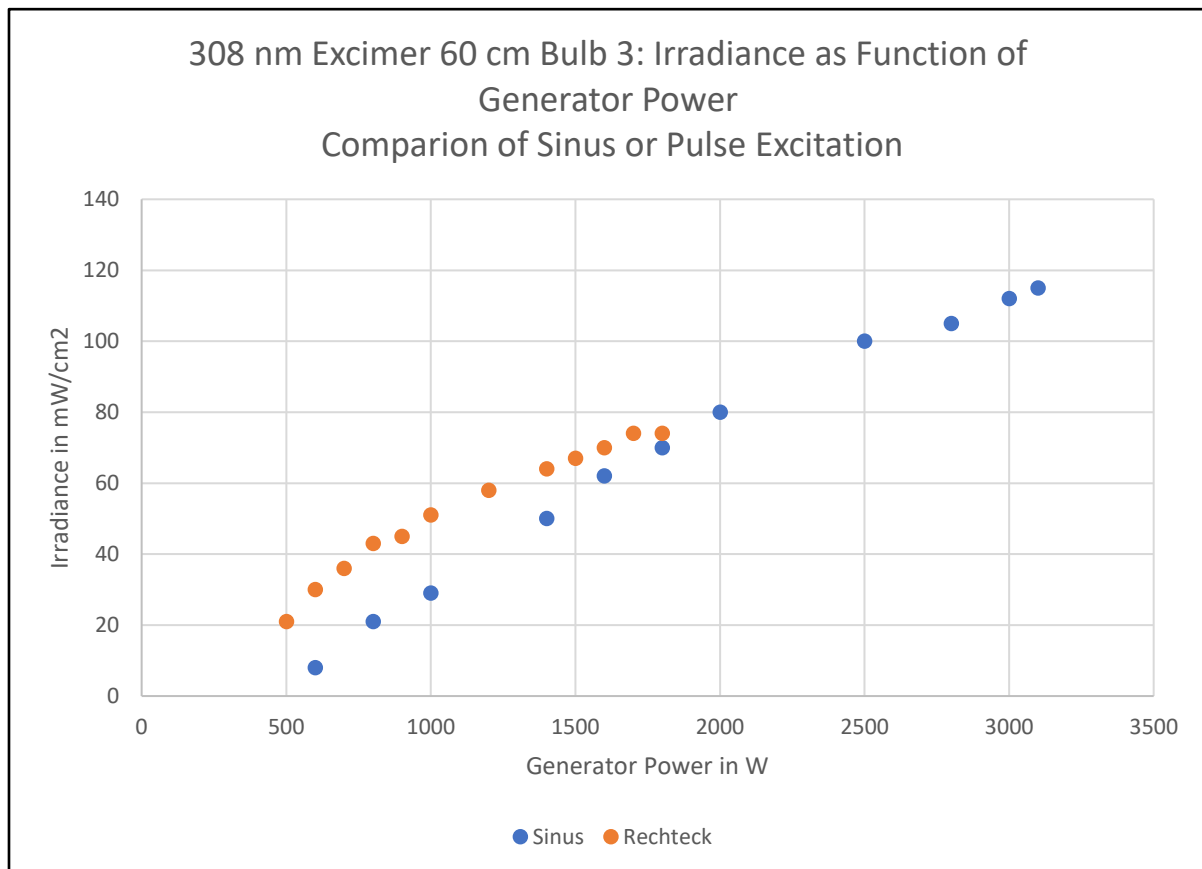


Abb.7: Beleuchtungsstärke (Irradiance) eines 308 nm Excimerstrahlers als Funktion der Generatorleistung bei Anregung der Entladung mit Rechteckimpulsen (orange) oder mit Sinusspannung (blau)

Wie aus Abbildung 7 ersichtlich, wird bei niedrigen Generatorleistungen mit der Rechteckentladung tatsächlich ein höherer Wirkungsgrad erzielt. Der Effekt verringert sich jedoch bei höheren Leistungen.

Da für die quecksilberfreie UV-Härtung Excimerstrahler mit Generatorleistungen > 2 kW erforderlich sind, werden für die IOT Entwicklungen Hochspannungsgeneratoren mit Sinusanregung einer Generatorleistung bis 7 kW eingesetzt.

Die Edelgas-Halogen Excimerstrahler der IOT mit den Emissionswellenlängen 222, 253 und 308 nm besitzen ein einheitliches Design. Sie können problemlos in UV-Härtungsanlagen integriert werden. Die die Einschübe der Excimerstrahler für 222, 253 und 308 nm sind

baugleich, so dass ein Wechsel bei feststehendem Außengehäuse einfach und schnell ausgeführt werden kann.

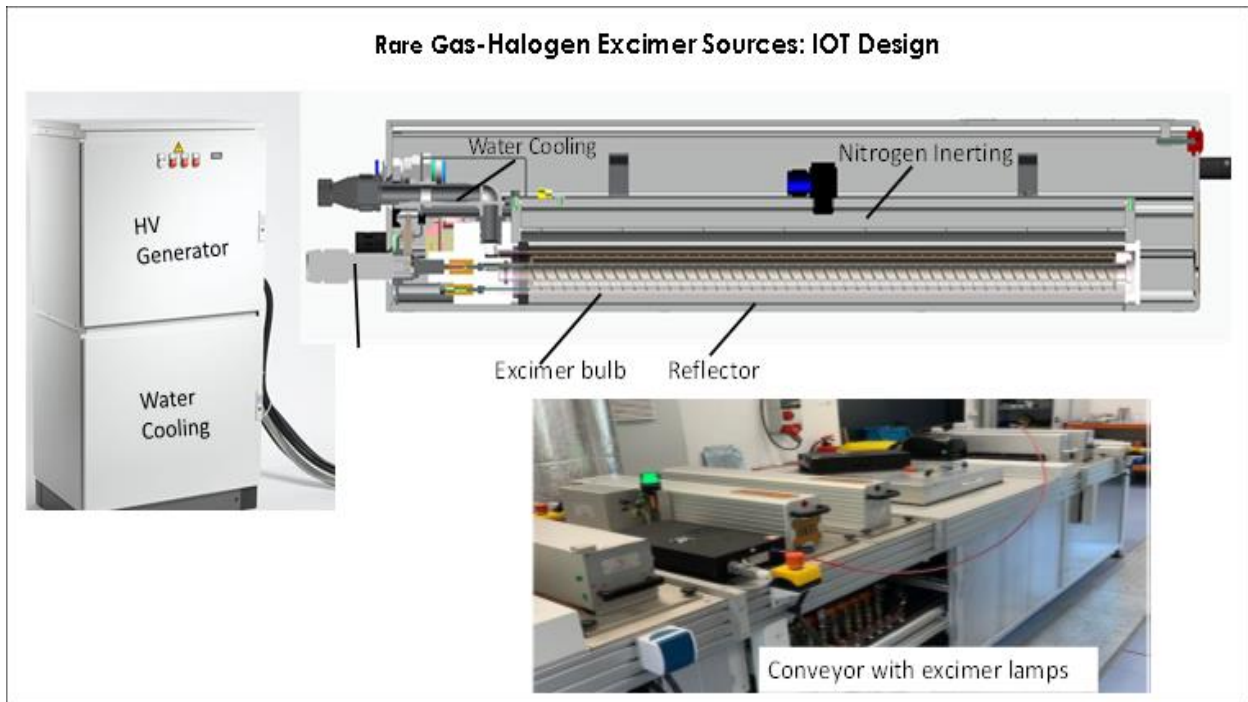


Abb.8: Mechanischer Aufbau von Edelgas-Halogen Excimerstrahlern mit Hochspannungsgenerator, Kühleinheit und Inertgas-Einspeisung. Integration der Strahler in eine UV-Härtungsanlage der IOT (untere Abbildung)

5. Emissionsspektren und Bestrahlungsstärken von Edelgas-Halogen-Excimerstrahlern

5.1 Potenzialdiagramm von Edelgas-Halogen Molekülen und Form des Emissionsspektrums

Ein vereinfachtes Potenzialdiagramm von Edelgas-Halogen Molekülen ist in Abbildung 9 dargestellt [1]. Der Grundzustand besteht aus dem 1S-Zustand des Edelgasatoms und dem 2P-Zustand des Halogenatoms. Als Folge der Spin-Bahn-Kopplung sind die 2P-Niveaus des Halogenatoms aufgespalten, so dass drei Energieniveaus entstehen. Der erste gebundene angeregte Zustand des RgX^* Moleküls ist ebenfalls in drei Niveaus aufgespalten. Mögliche radiative Übergänge sind als senkrechte Linien eingezeichnet. Neben der Hauptlinie der Emission B-X treten oberhalb und unterhalb dieser Energie ebenfalls Emissionen auf. Auf diese Weise entsteht ein breites, unsymmetrisches Emissionsspektrum. Dieses ist charakteristisch für Edelgas-Halogen Exciplexe [8].

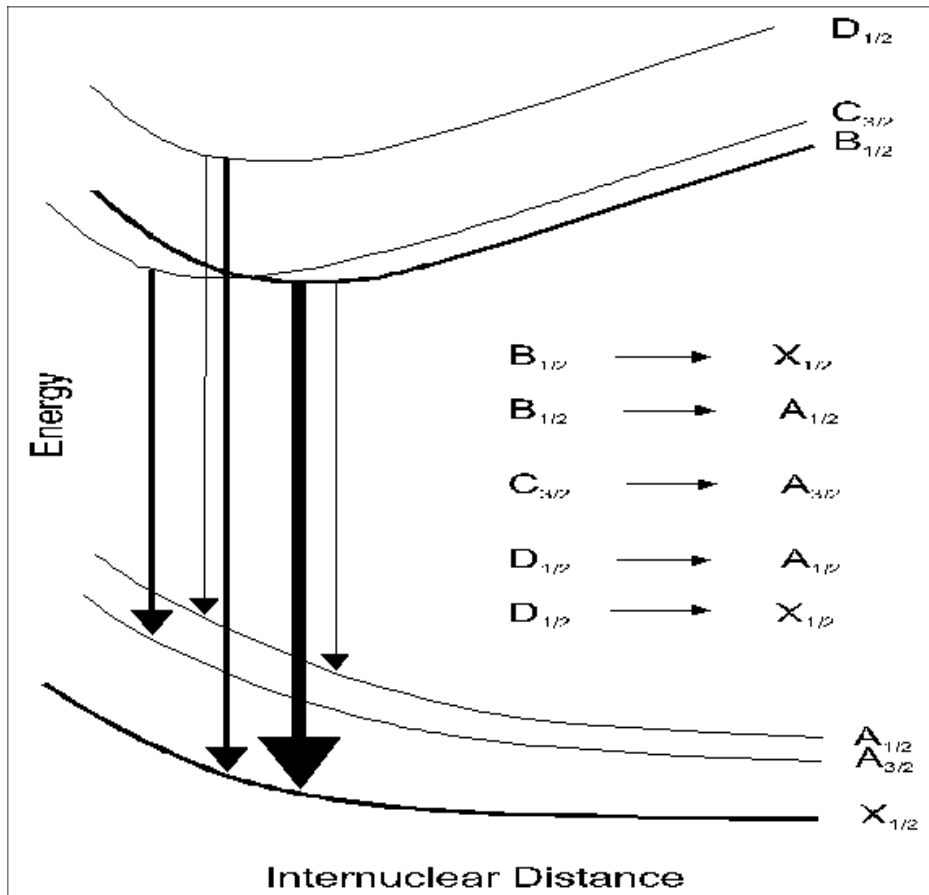


Abb.9: Potenzialenergie-Diagramm von Edelgas-Halogen Molekülen mit radiativen Übergängen (senkrechte Pfeile) [1]

5.2 KrCl* 222 nm

In Abbildung 10 sind Emissionsspektrum (links) und die Beleuchtungsstärke als Funktion der Generatorleistung eines KrCl* Excimerstrahlers dargestellt. Vermessen wurden jeweils 5 Excimerstrahler mit unterschiedlichen Fülldrücken und Chlor-Konzentrationen.

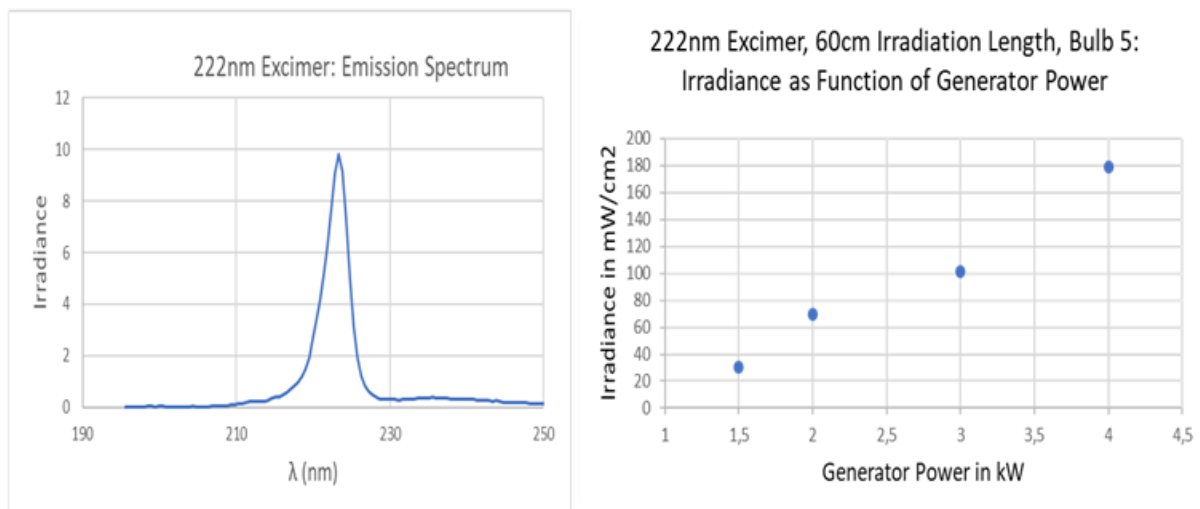


Abb.10: Emissionsspektrum und Beleuchtungsstärke eines KrCl* Excimerstrahlers

Bei einer Generatorleistung von 4 kW wird eine Beleuchtungsstärke von 180 mW/cm² erreicht. Damit stehen für den industriellen Einsatz zur UV-Härtung die bisher leistungsstärksten KrCl* Excimerstrahler zur Verfügung.

5.3 XeJ* 253 nm

Das Emissionsspektrum eines XeJ* Excimerstrahlers besteht aus mehreren Linien. Bei 206 nm erscheint die Resonanzlinie von Jod. Die intensivste Emission des XeJ* Moleküls liegt bei 253 nm. Oberhalb dieser Wellenlänge wird eine weitere Emission von XeJ* und die eines J₂* Moleküls gemessen.

Die Beleuchtungsstärken sind deutlich geringer als für KrCl* oder XeCl* Excimerstrahler. Bei der realen UV-Härtung wird dieser Mangel jedoch weitgehend durch die hohe Extinktion vieler Photoinitiatoren bei 253 nm kompensiert, so dass auch diese Excimerstrahler für den industriellen Einsatz in der UV-Härtung geeignet sind.

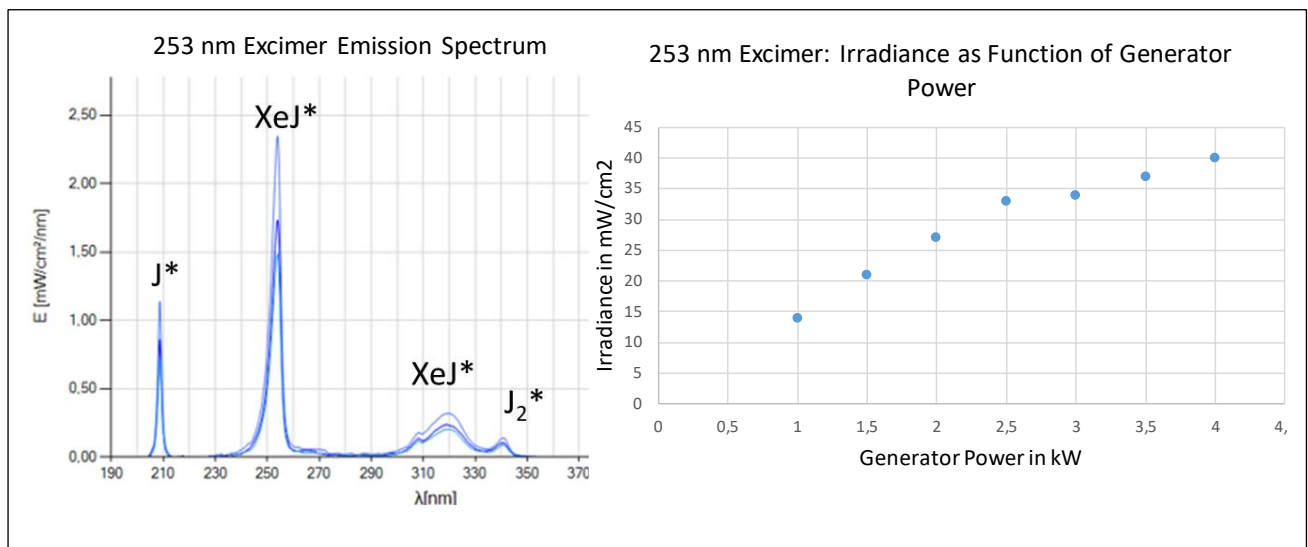


Abb.11: Emissionsspektrum und Beleuchtungsstärken eines XeJ* Excimerstrahlers

5.4 XeCl* 308 nm

Das Emissionsspektrum des XeCl* Excimerstrahlers besteht aus einer intensiven Linie bei 308 nm und einer flachen Emission zwischen 320 und 360 nm, Die Form des Spektrums ergibt sich aus dem Potentialdiagramm. Offensichtlich tragen auch Übergänge des Typs B-A und C-A schwach zum Gesamtspektrum bei.

Bei 3 kW Generatorleistung erreicht die Bestrahlungstärke 140 mW/cm² und liegt damit etwas höher als beim KrCl* Excimerstahler, Umfangreiche Untersuchungen zur UV-Härtung von Lacken und Druckfarben legen nahe, dass XeCl* Excimerstrahler universell einsetzbare Bestrahlungsquellen für die Oberflächenhärtung sein können. Aufgrund der hohen Bestrahlungsstärke kann die Betriebsspannung am Excimerstrahler niedrig gehalten werden. Die Betriebsspannung liegt dann unterhalb des maximal möglichen Wertes von 10 kV. Damit erhöht sich die Zuverlässigkeit der Strahlenquelle im industriellen Einsatz.

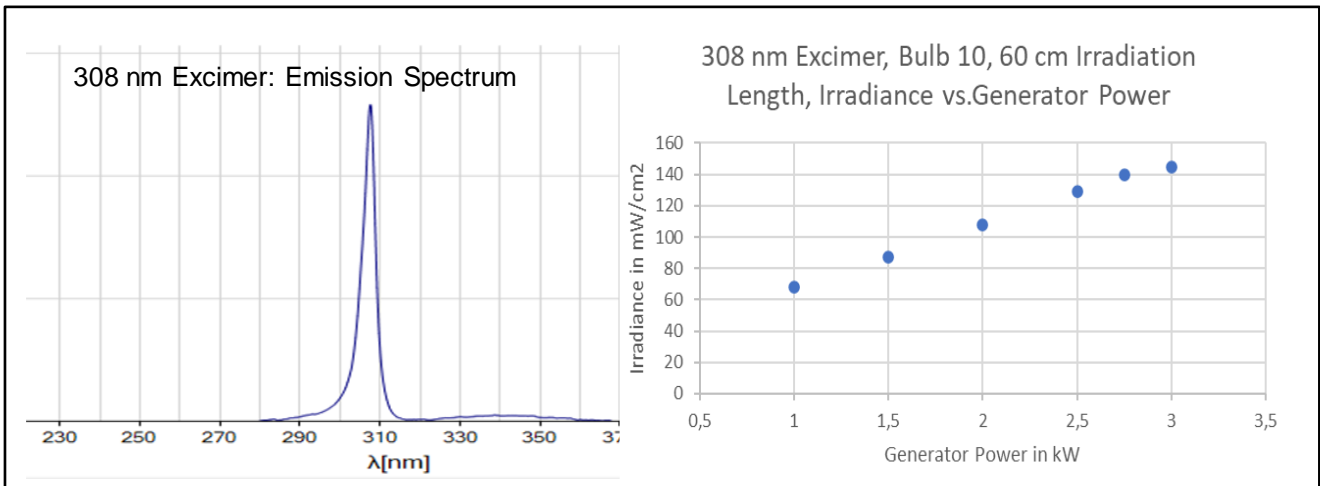


Abb.12: Emissionsspektrum und Beleuchtungsstärken eines XeCl* Excimerstrahlers

6. Edelgas-Halogen-Excimerstrahler und LED als Kombination: Technische Ausführung

Wie in Abbildung 3 dargestellt wird, kann das Emissionsspektrum eines Quecksilber-Mitteldruckstrahlers durch eine Kombination bestehend aus Excimerstrahlern und LED weitgehend nachgebildet werden. Die Excimerstrahler bewirken eine optimale UV-Härtung im Oberflächenbereich, während LED mit Emissionswellenlängen zwischen 365 und 405 nm Tiefenhärtung erzeugen.

UV-Härtung mit der Kombination Excimerstrahler/LED ist dann besonders vorteilhaft, wenn die Bestrahlung unter Stickstoffatmosphäre erfolgt. Da Sauerstoffinhibierung des komplexen Härtingsprozesses auf diese Weise vermieden wird, ist der Härtingsprozess energieeffizient und die erzeugten Oberflächeneigenschaften wie Kratz- und Chemikalienbeständigkeit sind optimal.

Technisch lassen sich die Anforderungen an eine UV-Härtung mit der Kombination Excimerstrahler/LED unter Stickstoff relativ einfach umsetzen.

In Abbildung 13 ist der in der IOT entwickelte Prototyp einer solchen Bestrahlungseinheit dargestellt. Excimerstrahler und LED-Einheiten sind auf eine geschlossene Kammer mit Ein- und Ausgang für beschichtete Substrate montiert. In das Außengehäuse des Excimerstrahlers können wahlweise 222, 253 oder 308 nm Excimerstrahler eingeschoben werden.

Die mit Stickstoff gespeiste Düse im Strahlergehäuse dient zur Inertisierung der Kammer. Die niedrigste Konzentration an Sauerstoff wird damit genau in der Reaktionszone erzeugt. Weitere Düsenelemente werden zur Volumeninertisierung genutzt.

Die LED-Einheiten befinden sich in Bahnrichtung hinter dem Excimerstrahler. Es werden LED-Strahler der Leistungsklasse 16 W/cm² empfohlen.

Die im Rahmen dieses Projektes aufgebauten und charakterisierten Excimerstrahler hatten Leuchtlängen von 600 mm. Bei einer maximalen Generatorleistung von 3 kW hat der Excimerstrahler eine spezifische elektrische Leistung von 50 W/cm. Als nächste Generation sind Excimerstrahler mit 1400 mm Leuchtlänge geplant. Bei gleicher spezifischer elektrischer Leistung von 50 W/cm sind dann Generatoren mit 7 kW Leistung erforderlich. Solche Generatoren werden in der IOT bereits für industrielle Xe₂* Excimerstrahler genutzt und sollten dann auch für Edelgas-Halogen Excimerstrahler einsetzbar sein.

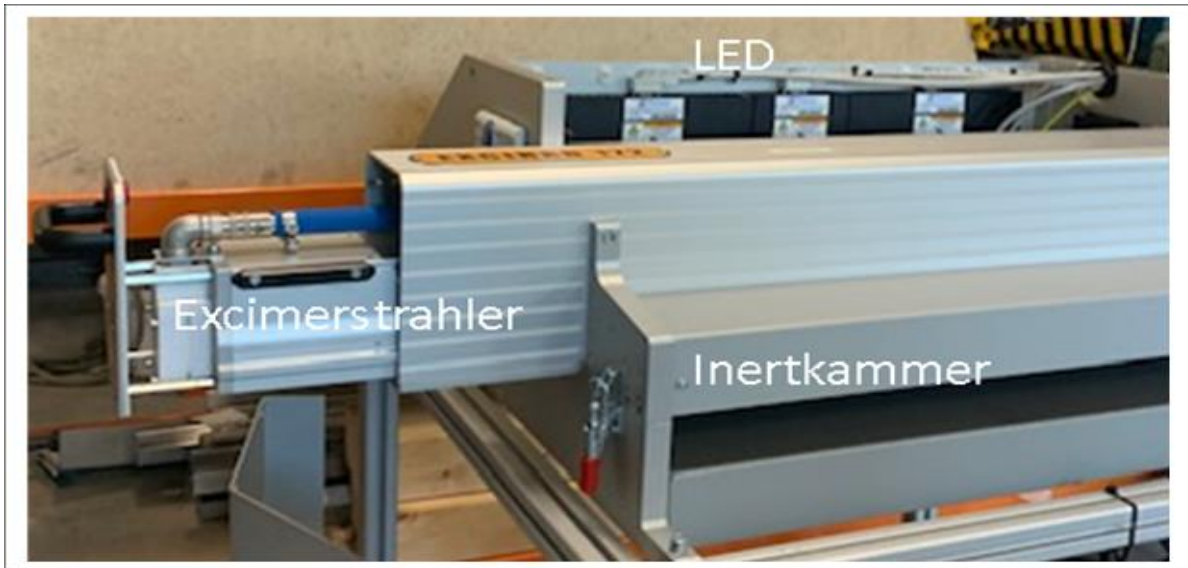


Abb.13: Prototyp einer von der IOT entwickelten Bestrahlungseinheit bestehend aus Inertkammer mit Edelgas-Halogen Excimerstrahler und 395nm LED-Einheiten.

7. UV-Härtung von Lacken und Druckfarben mit Edelgas-Halogen-Excimerstrahlern und der Kombination Edelgas-Halogen-Excimerstrahler/LED

7.1 Umsatz von Acrylat-Doppelbindungen als Maß für den Vernetzungsgrad bei UV-Härtung mit Edelgas-Halogen Excimerstrahlern oder Mitteldruck-Quecksilberstrahlern

Es ist üblich, den Vernetzungsgrad einer UV-gehärteten Polyacrylat-Beschichtung durch den prozentualen Umsatz der Acrylat-Doppelbindungen des verwendeten UV-Lacks zu charakterisieren. Die nach der UV-Härtung verbliebenen Acrylat-Doppelbindungen können zuverlässig mittels ATR-FTIR-Analysen bestimmt werden. Als Umsatz in % bezeichnet man das Verhältnis der Zahl der umgesetzten Acrylat-Doppelbindungen zur Zahl der vor der UV-Härtung vorhandenen Acrylat-Doppelbindungen $\times 100$. Experimentell bestimmt wird der Umsatz aus dem Verhältnis der Flächen von -C=C- Schwingungen im Infrarotspektrum, z.B. bei den Wellenzahlen 810 oder 1420 cm^{-1} , vor und nach der UV-Härtung. In Abbildung 14 wird diese Methodik erläutert.

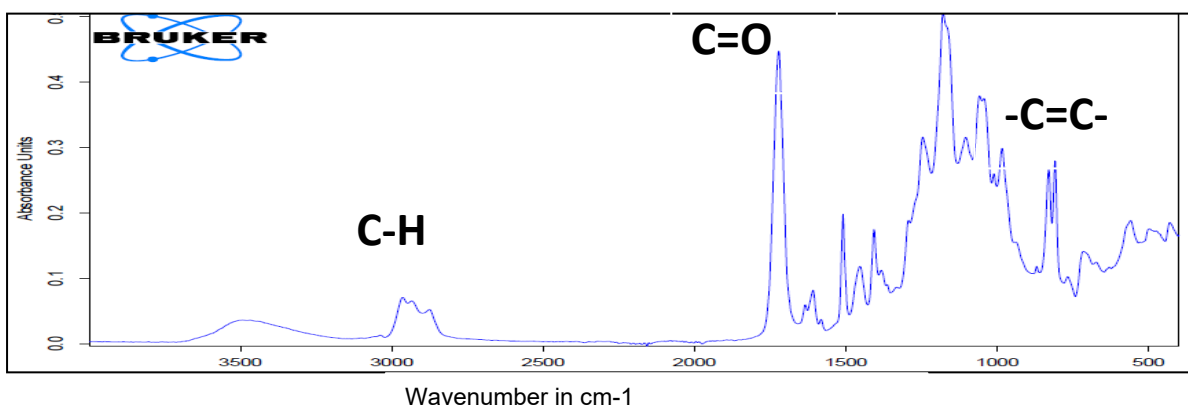


Abb.14: ATR-FTIR Spektrum eines UV-härtbaren Acrylatlacks mit Bande der Acrylat-Doppelbindung bei 810 cm^{-1}

Die Bestimmung des Umsatzes von Acrylat-Doppelbindungen wurde hier verwendet, um die Effizienz der Vernetzung von UV-Lacken durch Quecksilberstrahler bzw. der Kombination Excimerstrahler und LED zu vergleichen.

Ein industrieüblicher UV-Lack für Möbelfolien wurde mit einer Schichtdicke von 10 µm auf eine PET-Folie aufgetragen und unter Stickstoff mit unterschiedlichen Quecksilber- oder Excimerstrahlern sowie mit Kombinationen aus Excimerstrahlern und LED bei einer Bahngeschwindigkeit von 10 m/min ausgehärtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Umsatz der Acrylat-Doppelbindungen eines UV-Lacks bei Härtung mit Mitteldruck-Quecksilberstrahlern, Edelgas-Halogen-Excimerstrahlern und der Kombination Excimerstrahler/LED

UV-Strahler	Wellenlänge in nm	Umsatz der Acrylat-Doppelbindungen für Lack 156200 in %
DirectCure Hg-Strahler (160W/cm)	Polychromatisch, Zusatzpeak bei 215 nm	94,5
Hg-Strahler (160 W/cm)	Polychromatisch	93,5
XeCl*	308	92,2
XeCl* + LED (12 W/cm ²)	308 + 395	93,0
XeJ*	253	90
XeJ* + LED (12 W/cm ²)	253+ 395	92
KrCl*	222	92
KrCl* + LED	222 + 395	92.7

Mit der Kombination Edelgas-Halogen-Excimerstrahler und LED wird der Umsatz fast erreicht, der mit einem leistungsstarken konventionellen Quecksilberstrahler zu erzielen ist. Nur nach Härtung mit dem DirectCure Quecksilberstrahler werden etwas höhere Umsätze gemessen.

7.2 UV-Härtung mit XeCl*(308 nm) Excimerstrahlern

In Abbildung 15 ist der Doppelbindungs-(DB) Umsatz eines transparenten UV-Lacks für Möbeloberflächen als Funktion der Dosis dargestellt, die mit einem XeCl* Excimerstrahler oder der Kombination 308 nm Excimerstrahler/ 395 nm LED einer Beluchtungsstärke von 12 W/cm² appliziert wurde.

Bei Bestrahlung mit 308 nm Photonen wird nach einer Dosis von 56 mJ/cm² praktisch der unter diesen Bedingungen maximale Umsatz von 91% erreicht. Bei einer Verdopplung der Dosis steigt der Umsatz kaum an. Im unteren Dosisbereich kann man jedoch eine Erhöhung des Umsatzes erzielen, wenn ein 395 nm LED-Strahler mit 12 W/cm² Leistung dem Excimerstrahler nachgeschaltet wird.

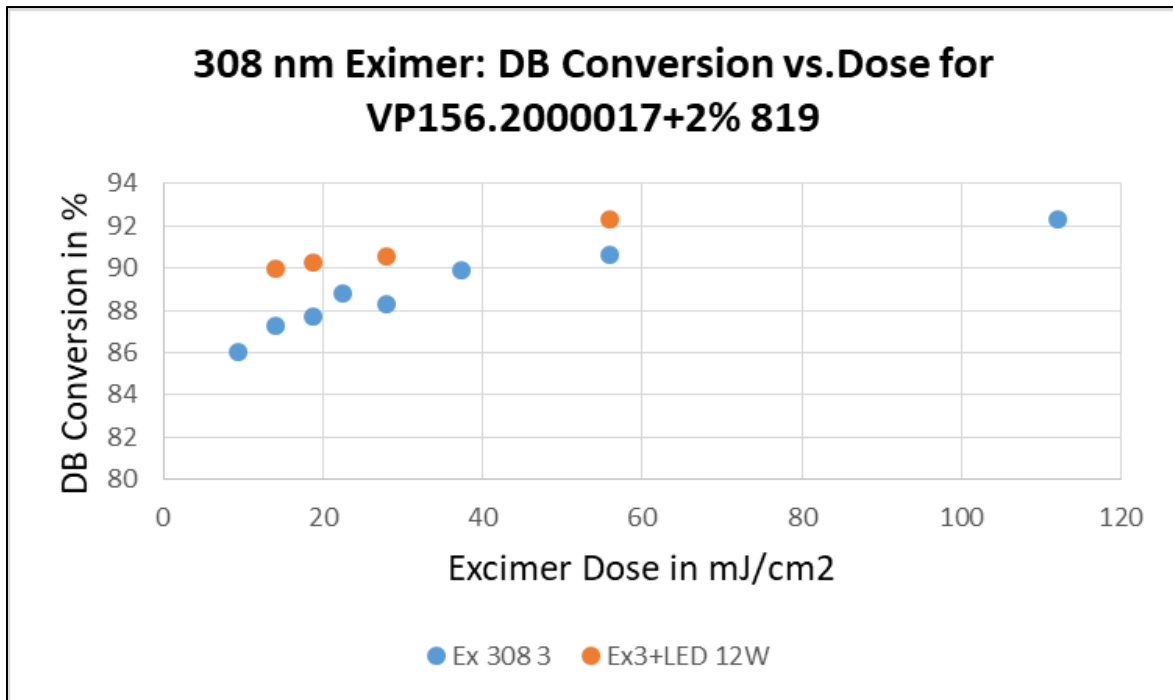


Abb.15: DB-Umsatz eines transparenten, UV-härtbaren Möbellacks als Funktion der Dosis bei Bestrahlung mit einem 308 nm Excimerstrahler (blau) bzw. einer Kombination aus 308 nm Excimerstrahler und 395 nm LED (orange)

Da bei den üblichen, für UV-Lacke verwendeten Konzentration von Photoinitiatoren, bei 10 µm Lackschichtdicke bereits 50% der 308 nm Photonen des Excimerstrahlers absorbiert wurden (siehe Tab.1) sind höhere Schichtdicken allein mit dem Excimerstrahler nicht mehr durchzuhärten. In Abbildung 16 ist dieser Umstand dargestellt.

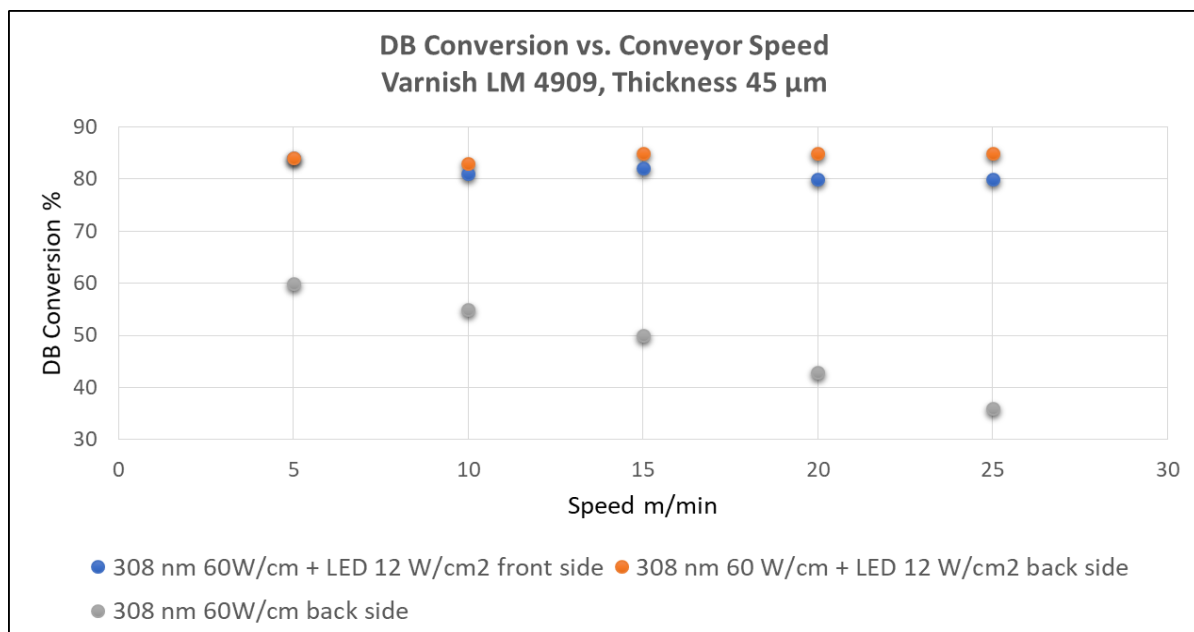


Abb.16: DB-Umsatz eines für Möbeloberflächen eingesetzten UV-Lacks bei einer Schichtdicke von 45 µm als Funktion der Bahngeschwindigkeit: DB-Umsatz auf der Vorderseite der Schicht nach Bestrahlung mit 308 nm und 395 nm LED (blau), DB-Umsatz auf der Rückseite nach Bestrahlung mit 308 nm und 396 nm LED (orange) und nach Bestrahlung mit 308 nm ohne 395 nm LED (grau).

In Abbildung 16 ist deutlich zu sehen, dass für die UV-Härtung von dicken Schichten 308 nm Photonen zwar hilfreich für die Oberflächenhärtung sind aber die Tiefenhardtung mit Photonen erreicht werden muss, die z.B. von LED im Wellenlängenbereich von 365 bis 405 nm emittiert werden.

Für dieses Projekt relevant ist die Fragestellung, ob zur Oberflächenhardtung auch andere quecksilberfreie Strahlenquellen eingesetzt werden können. Für die Prüfung dieser Frage wurde uns von der Fa. Phoseon eine experimentelle 278 nm LED mit 2,2 W/cm² Bestrahlungsstärke (an der Oberfläche) kurzzeitig zur Verfügung gestellt. Ein Vergleich der Härtungsergebnisse eines UV-Industrielacks bei alternativer Bestrahlung mit einem 160W/cm Mitteldruck-Quecksilberstrahler, einem 308 nm Excimerstrahler oder einem 278 nm LED-Strahler zeigt Abbildung 17 .

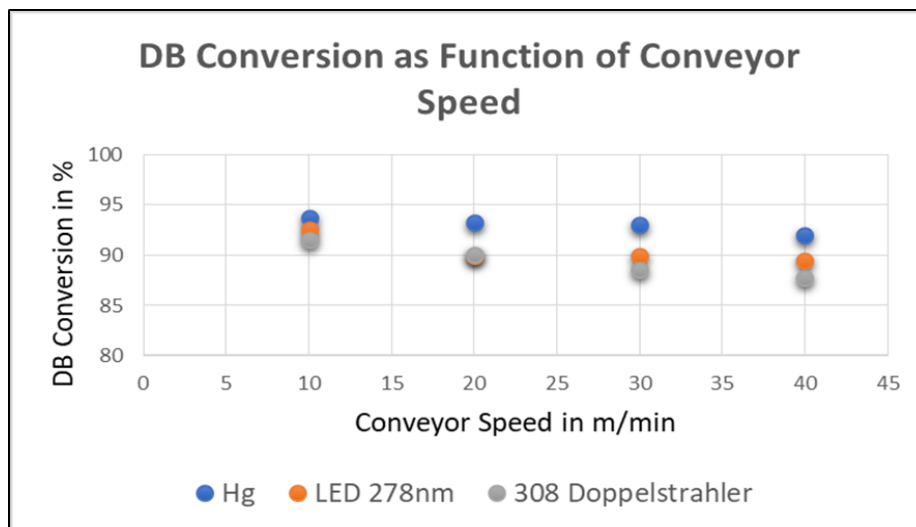


Abb.17: DB-Umsatz eines UV-härtbaren Industrielacks, der alternativ mit einem 160W/cm Mitteldruck-Quecksilberstrahler, einem experimentellen 278 nm LED-Strahler oder einem 308 nm Excimerstrahler mit 200 mW/cm² Bestrahlungsstärke bei Bahngeschwindigkeiten von 10 bis 40 m/min ausgehärtet wurde

Wie in Abbildung 17 zu sehen ist, können UVC LED durchaus ernstzunehmende Konkurrenten von Edelgas-Halogen Excimerstrahlern für die quecksilberfreie UV-Härtung werden. Das Prinzip eines gleichwertigen Ersatzes für Quecksilberstrahler bleibt jedoch gleich: Erforderlich sind UVC-Strahlung für die Oberflächenhardtung und UVA für die Tiefenhardtung.

Mit leistungsstarken XeCl* Excimerstrahlern ist die Härtung von UV-Druckfarben ebenso effizient möglich wie für niedrigviskose transparente UV-Lacke. In Abbildung 18 ist als Beispiel das Härtungsergebnis als DB-Umsatz für eine schwarze Flexodruckfarbe bei Bahngeschwindigkeiten bis 80 m/min dargestellt.

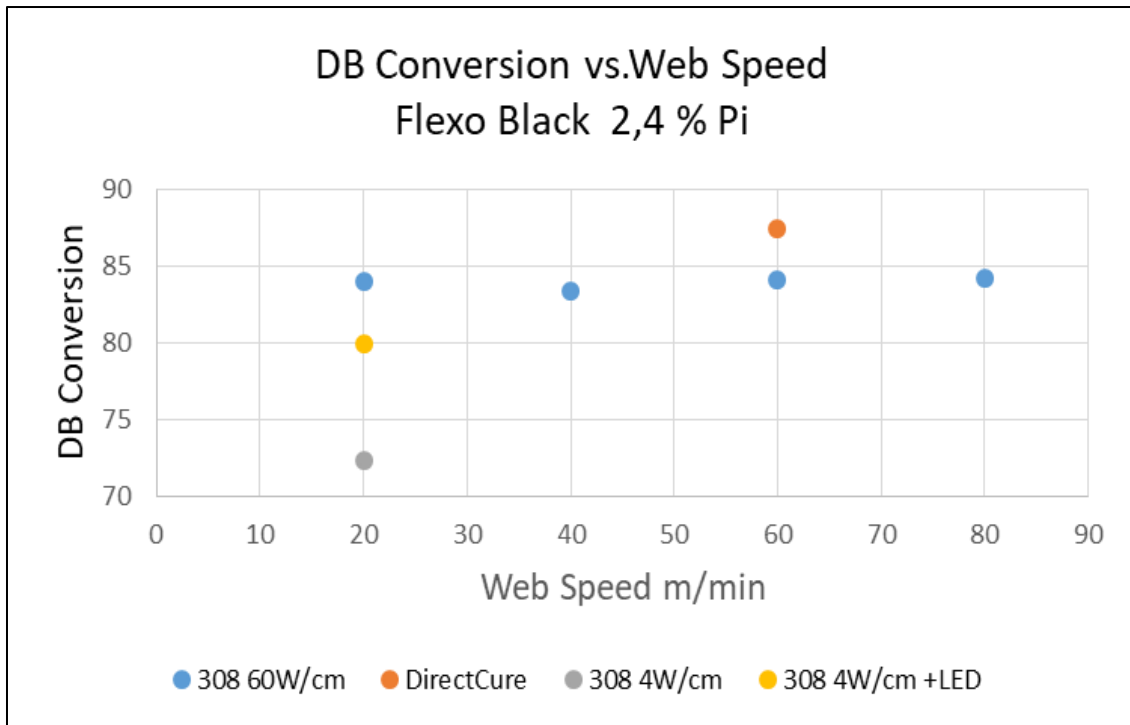


Abb.18: DB-Umsatz als Funktion der Bahngeschwindigkeit bei Härtung mit einem XeCl*-Excimerstrahler einer Leistung von 60W/cm (blau), einem DirectCure Quecksilberstrahler (orange), einem XeCl*-Excimerstrahler mit Gaskühlung und 4W/cm Leistung (grau) oder der Kombination aus einem 4W/cm Excimerstrahler und einer 395 nm LED mit 12 W/cm² Leistung (gelb)

Die in Abbildung 18 dargestellten Ergebnisse führen zu der Schlussfolgerung, dass gasgekühlte 308 nm Excimerstrahler gegenwärtig zu leistungsschwach für den industriellen Einsatz sind. Dieser Nachteil kann auch nicht durch Kombination mit einer leistungsstarken LED kompensiert werden.

Die Barriereentladung eines XeCl* Excimerstrahlers kann durchaus mit elektrischen Leistungen zwischen 50 und 100 W/cm betrieben werden. Die nichtradiative Leistung muss dann aber durch eine ausreichende Wasserkühlung abgeführt werden. Werden Barriereentladungen hoher Leistung nur mit Gaskühlung betrieben, erreichen die Oberflächentemperaturen der Lampen schnell mehrere Hundert Grad und damit einen instabilen Betriebszustand.

Wie auch in Tabelle 1 schon beschrieben, ist auch für Druckfarben der DB-Umsatz bei Härtung mit DirectCure Quecksilberstrahlern noch etwas höher als beim Einsatz von Excimerstrahlern mit oder ohne LED.

Neben dem Umsatz von Acrylat-Doppelbindung ist die Migration nicht umgesetzter, flüchtiger Acrylate aus UV-gehärteten Beschichtungen ein wichtiges Kriterium für die Qualität der UV-Härtung. Die Untersuchungen zur Migration von Acrylaten aus Beschichtungen wurden vom Kooperationspartner IOM durchgeführt. Mittels SPME/GCMS [9] wurde die Konzentration flüchtiger Acrylate von Beschichtungen bestimmt, die bei Bahngeschwindigkeiten von 10 bzw. 40 m/min mit einem 308 nm Excimerstrahler (60W/cm) bzw. einem DirectCure Quecksilberstrahler (160 W/cm) gehärtet wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 19 dargestellt.

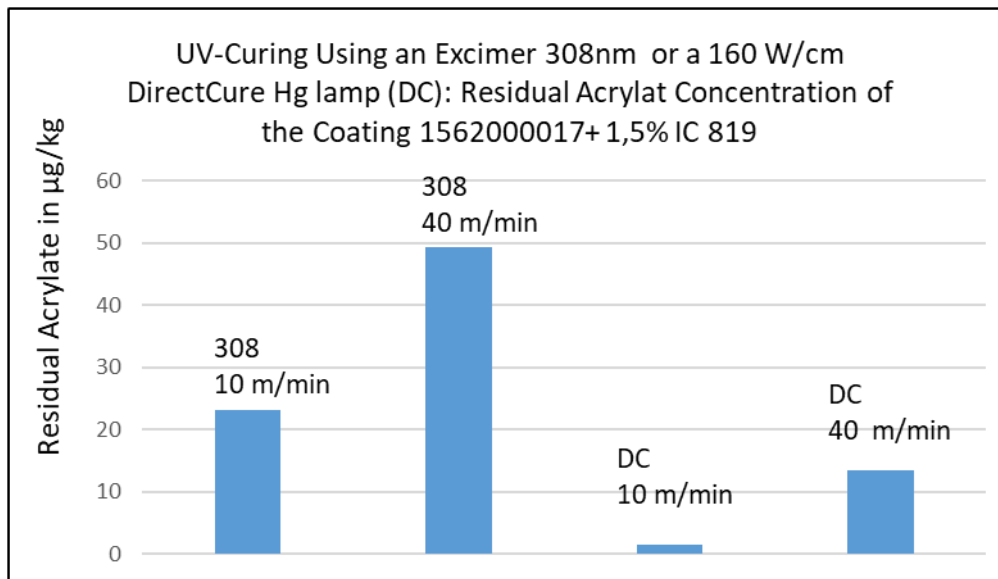


Abb.19: Konzentration von flüchtigen Acrylaten aus Beschichtungen, die mit einem XeCl* Excimerstrahler bzw. mit einem DirectCure Quecksilberstrahler gehärtet wurden.

Wie auch für den DB-Umsatz gemessen, erreicht der Excimerstrahler nicht völlig die ausgezeichnete Härtingsqualität des DirectCure Quecksilberstrahlers. Für eine ganze Reihe von entsprechend der Verordnung EG 10/2011 toxikologisch bewerteten Acrylaten liegt der Grenzwert der spezifischen Migration bei 50 µg/kg, Dieser Grenzwert wird für Excimerbestrahlung bei einer Bahngeschwindigkeit von 40 m/min erreicht aber bei DirectCure Härting weit unterschritten. Für toxikologisch unbewertete Acrylate liegt der Grenzwert der spezifischen Migration bei 10 µg/kg. Er wird für DirectCure gehärtete Beschichtungen bei 40 m/min knapp überschritten ist jedoch um den Faktor 4 geringer als für mit Excimer gehärteten Beschichtungen. In Betracht zu ziehen ist jedoch, dass bei diesen Härtingsversuchen die elektrische Leistung des DirectCure Strahlers das 2,7-fache des Excimerstrahlers betrug. Schon mit zwei Excimerstrahlern wäre eine deutliche Verringerung der Migration zu erwarten.

7.3 UV-Härtung mit KrCl* (222 nm) Excimerstrahlern

In Abbildung 20 ist das Emissionsverhalten einer sinuserregten Barriereentladung in KrCl dargestellt. Deutlich sichtbar sind streamerförmige Entladungslinien, die die Quellen von Photonenimpulsen sind. Im Rahmen dieses Projektes wurden fünf KrCl* Excimerstrahler mit unterschiedlichen Fülldrücken und Chlor Dotierungen untersucht. Mit einer optimierten Füllung wurde bei 4kW Strahlerleistung eine Beleuchtungsstärke von 180 mW/cm erreicht.

Mit dieser Konfiguration wurden eine Reihe von UV-Härtungsversuchen durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden.

Abbildung 21 zeigt den DB-Umsatz, der nach Härting eines UV-Lacks für Möbeloberflächen mit einem 67 W/cm KrCl* Excimerstrahler bzw. mit einem konventionellen 160 W/cm Quecksilberstrahler gemessen wurde. Wie auch in Tabelle 1 angegeben, liegt der DB-Umsatz bei Excimerhärtung nur ca. 1% unter dem Wert, der bei Härting mit dem Quecksilberstrahler erreicht wird.

Eine Härting des gleichen Möbellacks (hier ohne Photoinitiator) mit 160 keV Elektronen ergab DB-Umsätze, die selbst bei einer sehr hohen Dosis von 60 kGy unter den bei UV-Härtung gemessenen Werten liegen (siehe Abbildung 22).

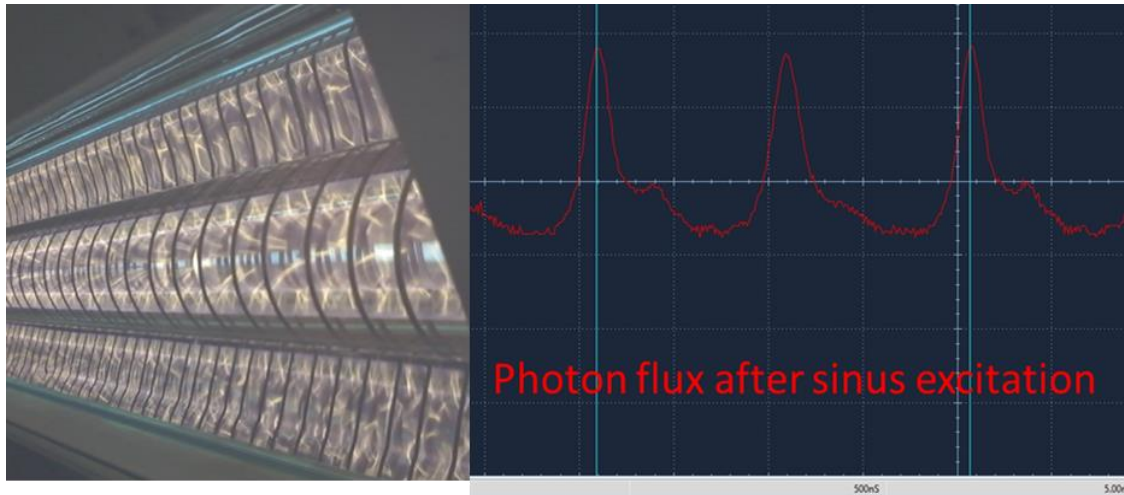


Abb.20: Entladungsbild und Photonenfluss einer sinuserregten Barriereentladung in KrCl

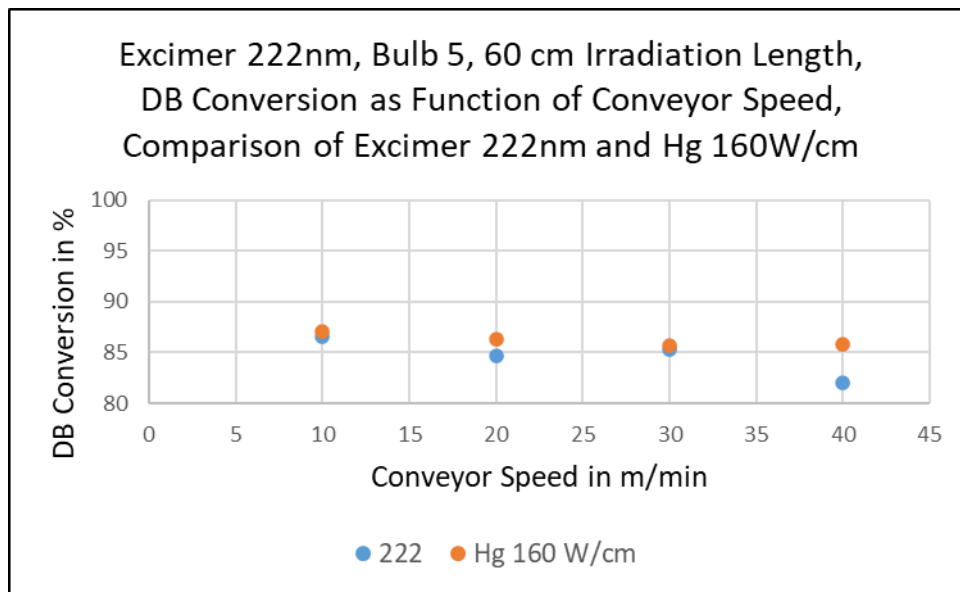


Abb.21: DB-Umsatz als Funktion der Bahngeschwindigkeit bei Härtung eines Möbellacks mit einem KrCl* Excimerstrahler (blau) oder einem konventionellen Mitteldruck-Quecksilberstrahler

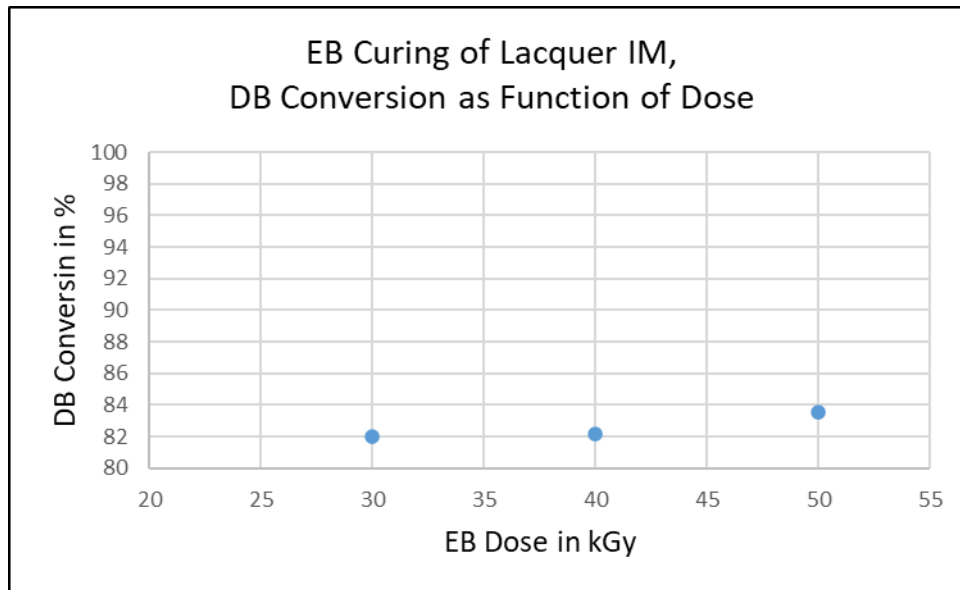


Abb.22: DB-Umsatz als Funktion der EB-Dosis bei Härtung des Möbellacks von Abbildung 21 mit 160 keV Elektronen

Die Eindringtiefe von 222 nm Photonen in Acrylate beträgt 3-5 μm [10]. Damit ist eine sehr gute Oberflächenhärtung erreichbar. Für die Härtung dickerer Schichten ist jedoch zusätzlich ein Strahler mit längerwelliger Emission erforderlich. Abbildung 23 verdeutlicht diesen Effekt. Bei 6 μm Schichtdicke sind die DB-Umsätze für Vorder- und Rückseite der Beschichtung noch gleich. Schon bei 10 μm sinkt der Umsatz auf der Rückseite deutlich und ist für 20 bzw. 30 μm inakzeptabel. Bei Bestrahlung mit der Kombination KrCl* Excimer/ 395 nm LED wird eine exakte Durchhärtung erreicht. Die auf Vorder- und Rückseite gemessenen DB-Umsätze bleiben selbst bei 30 μm Schichtdicke gleich.

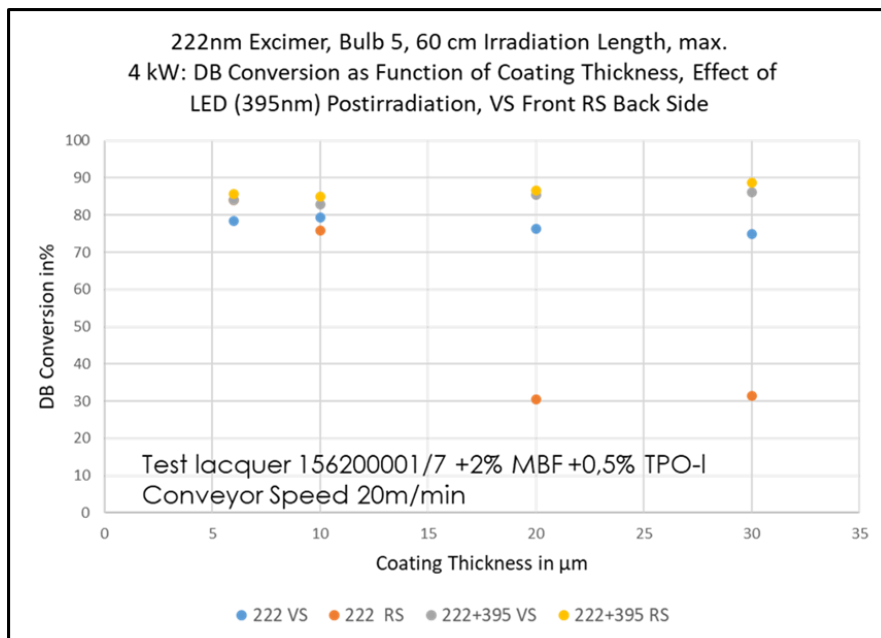


Abb.23: DB-Umsatz auf Vorder (VS)- und Rück (RS)- Seite der Beschichtung als Funktion der Schichtdicke. Effekt der Härtung mit der Kombination KrCl* Excimerstrahler/ 395 nm LED

Bemerkenswert ist, dass der DB-Umsatz einiger mit 222 nm Photonen gehärteter Beschichtungen nach 24 Stunden deutlich ansteigt. Diesen Effekt zeigt Abbildung 24. Die Energie von 222 nm Photonen ist ausreichend, um neben Photoinitiator-Molekülen auch Elektronen der Acrylat-Doppelbindung anzuregen. Die so entstehenden angeregten Zustände des Acrylat-Moleküls können über intermediäre Tripletzustände Acrylatradikale bilden, die zur Vernetzung beitragen können. Offensichtlich bleiben in der hochviskosen Matrix der Beschichtung Acrylat-Radikale über Stunden erhalten, die bei geeigneter Bewegung der Polymerketten mit noch vorhandenen Acrylat-Doppelbindungen reagieren und damit weitere Vernetzungsprozesse auslösen können. So kommt es zur Nachhärtung.

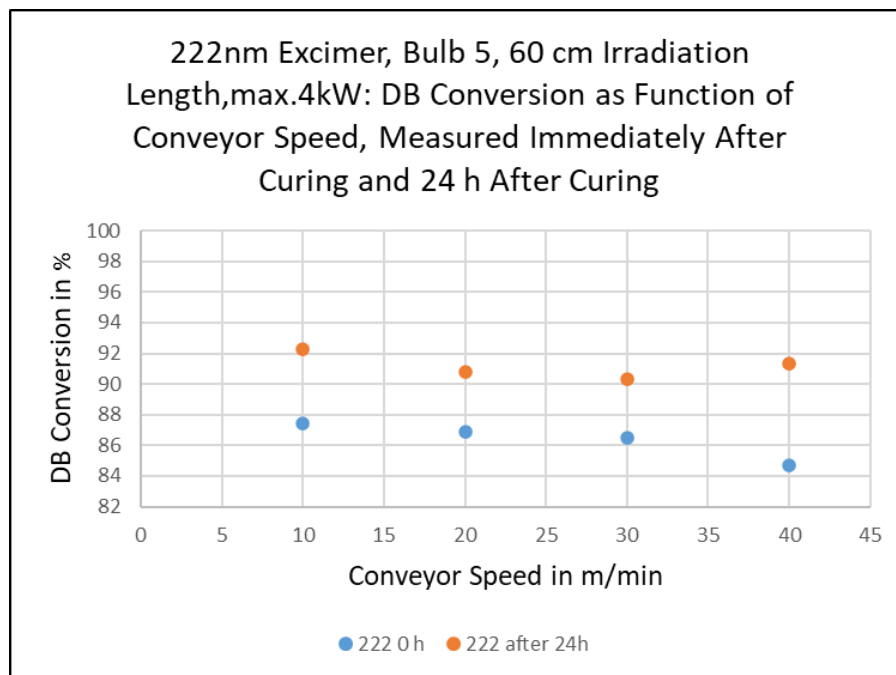


Abb.24: DB-Umsatz als Funktion der Bahngeschwindigkeit: Erhöhung des DB-Umsatzes durch Nachhärtung. DB-Umsatz gemessen unmittelbar nach Herstellung der Beschichtung (blau) bzw. nach 24 Stunden (orange)

7.4 UV-Härtung mit XeJ (253 nm) Excimerstrahlern

In Abbildung 25 ist das Emissionsverhalten einer sinuserregten Barriereentladung in XeJ dargestellt.

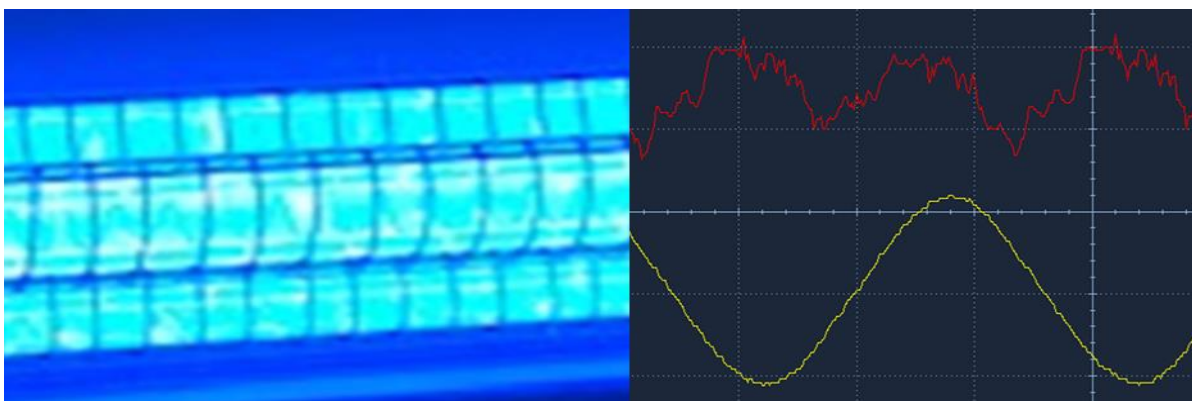


Abb 25: Emissionsbild, Generatorspannung (gelb) und Photonenfluss (rot) eines XeJ* Excimerstrahlers. Generatorspannung 5 kV bei 4kW Generatorleistung, Frequenz 500 kHz

Deutlich sichtbar sind streamerförmige Entladungen, die die Quellen von Photonenimpulsen sind. Im Rahmen dieses Projektes wurden fünf XeJ* Excimerstrahler mit unterschiedlichen Fülldrücken und Jod Dotierungen untersucht. Mit einer optimierten Füllung wurde bei 4kW Strahlerleistung eine Beleuchtungsstärke von 40 mW/cm erreicht.

Mit dieser Konfiguration wurden eine Reihe von UV-Härtungsversuchen durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden.

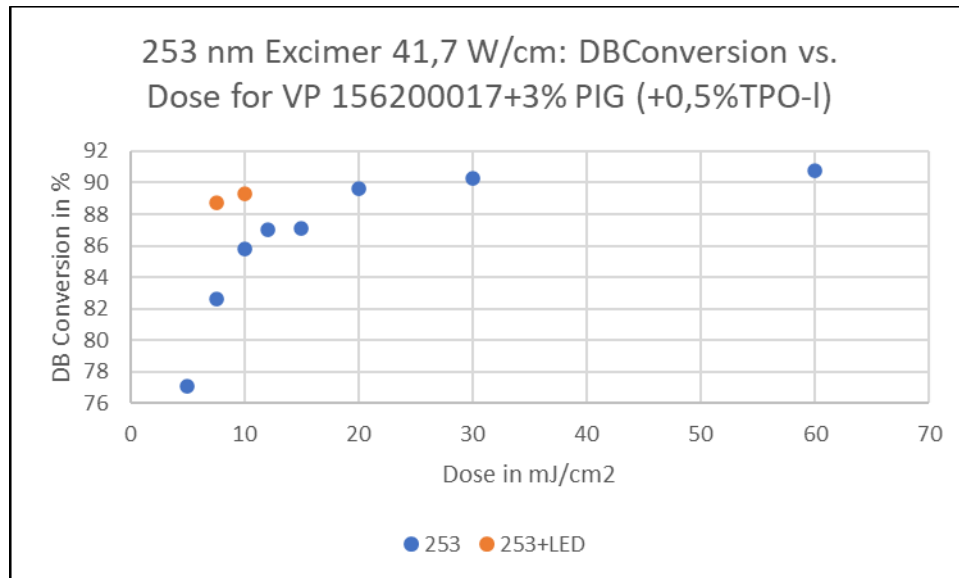


Abb.26: DB-Umsatz eines transparenten, UV-härtbaren Möbellacks als Funktion der Dosis bei Bestrahlung mit einem 253 nm Excimerstrahler (blau) bzw. einer Kombination aus 253 nm Excimerstrahler und 395 nm LED (orange)

In Abbildung 26 ist der Doppelbindungs (DB)-Umsatz eines transparenten UV-Lacks für Möbeloberflächen als Funktion der Dosis dargestellt, die mit einem XeJ* Excimerstrahler oder der Kombination 253 nm Excimerstrahler/ 395 nm LED einer Beleuchtungsstärke von 12 W/cm² appliziert wurde.

Die verwendeten Photoinitiatoren (z.B. PIG, siehe auch Abb.4) haben bei 253 nm Absorptionsmaxima. Photoinitiator und Excimerstrahler sind in diesem Fall optimal aufeinander abgestimmt. Deshalb wird bereits für Dosen zwischen 20 und 30 mJ/cm² der maximale DB-Umsatz erreicht.

In Abbildung 27 werden DB-Umsätze verglichen, die bei Härtung eines Möbellacks mit einem XeJ*Excimerstrahler (blau), der Kombination XeJ*Excimerstrahler/395 nm LED (orange) und einem 160W/cm DirectCure Quecksilberstrahler gemessen wurden.

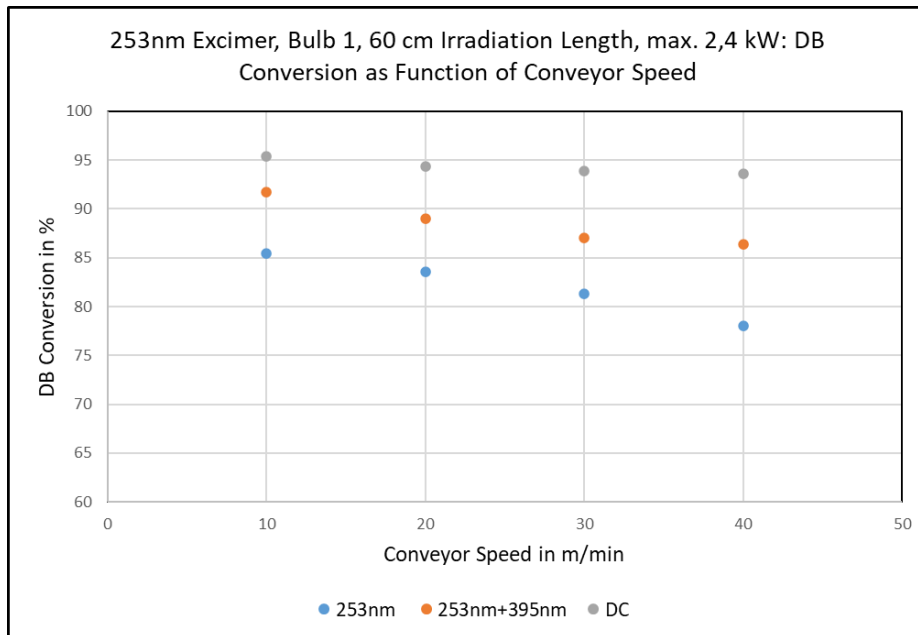


Abb.27: DB-Umsatz als Funktion der Bahngeschwindigkeit bei Härtung eines Möbellacks mit einem XeJ* Excimerstrahler (blau), der Kombination XeJ* Excimerstrahler/395 nm LED (orange) oder einem DirectCure Quecksilberstrahler (grau)

Die in Abb.27 dokumentierten DB-Umsätze für der XeJ* Excimerstrahler bzw. der Kombination XeJ* Excimerstrahler/395 nm LED sind vergleichbar mit DB_Umsätzen, die mit KrCl* (siehe Abb. 23) bzw. XeCl* Excimerstrahlern gemessen wurden.

Bei der Anwendung des XeJ* Excimerstrahlers erweist es sich als Vorteil, dass optimal an die Emission bei 253 nm angepasste Photoinitiatoren zur Verfügung stehen.

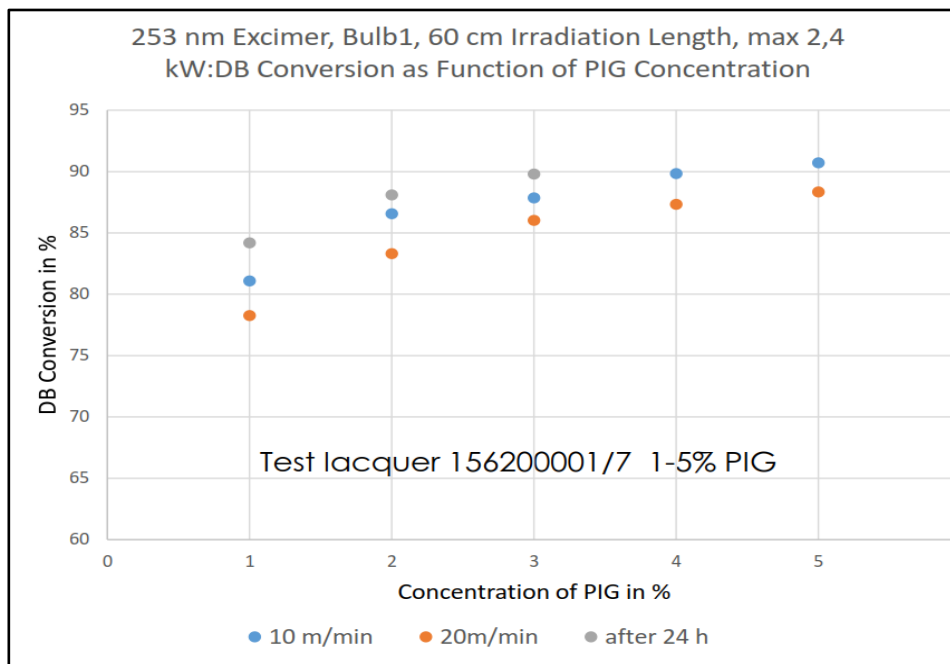


Abb.28: DB-Umsatz als Funktion der Photoinitiatorkonzentration (PIG) bei Härtung eines Möbellacks mit einem XeJ* Excimerstrahler

Wie in Abbildung 28 gezeigt wird, sind für ein Gemisch aus den Photoinitiatoren IC 1173/IC 184 (70/30) Konzentrationen von 2 bis 3 Gew.% ausreichend, um den Sättigungsbereich für den DB-Umsatz zu erreichen. Außerdem wirkt sich der Nachhärtungseffekt positiv auf den DB-Umsatz aus (graue Punkte in Abbildung 28).

8. UV-Härtung bei erhöhter Sauerstoffkonzentration im Inertgas: technische und wirtschaftliche Aspekte

Wenn die UV-Härtung in Stickstoffatmosphäre statt an Luft erfolgt, wird die Inhibierung der Vernetzung durch Sauerstoff weitgehend vermieden. Vor allem Oberflächeneigenschaften der Beschichtung wie Mikrokratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit werden entscheidend verbessert. Deshalb wird empfohlen, auch die UV-Härtung mit der Kombination Excimerstrahler/LED in inerter Atmosphäre durchzuführen. Nicht in jedem Fall muss dabei auf hochreinen Stickstoff aus der Flüssigverdampfung zurückgegriffen werden. In vielen Anwendungsfällen ist es ausreichend, bei Sauerstoffkonzentrationen im Bereich von 0,5 bis 1,5 % zu arbeiten. Ein Beispiel für den Einfluss von Sauerstoff auf den Doppelbindungs-Umsatz einer mit Excimerstrahler/LED gehärteten Beschichtung ist in Abb.29 dargestellt. Stickstoff mit Restsauerstoff-Konzentrationen von 0,1 bis 1,5 % kann mit technisch ausreichenden Flussraten durch Kompressor-Druckwechsel-Adsorption (PSA)-Anlagen für die Inertisierung erzeugt werden [11]. Für einen Stickstofffluss von 150 Nm³/h benötigen solche Anlagen eine elektrische Leistung von 40-45 kW.

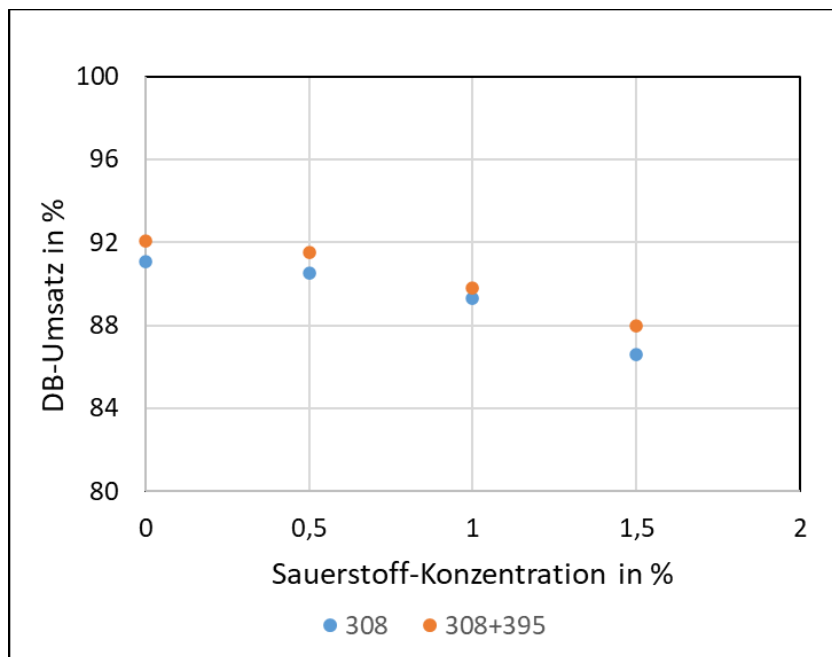


Abb.29: DB-Umsatz einer mit einem 308 nm Excimerstrahler bzw. der Kombination 308 nm Excimerstrahler 395 nm LED bei unterschiedlichen Restsauerstoff-Konzentrationen gehärteten Beschichtung

Wirtschaftliche Aspekte der UV-Härtung unter Stickstoff lassen sich beispielhaft an einer typischen UV- Härtingsanlage für Beschichtungen auf Möbelteilen darstellen. Betrachtet wird eine 1400 mm breite UV-Härtungsanlage, die mit einer Bahngeschwindigkeit von 20 m/min betrieben wird. Bei UV-Härtung an Luft sind 5 Quecksilber-Mitteldruckstrahler mit einer elektrischen Leistung von jeweils 120 W/cm erforderlich, um Oberflächen mit guter Chemikalien- und Kratzbeständigkeit zu erreichen. Bei Inertisierung benötigt man ca. 150 Nm³/h Stickstoff für einen stabilen Betrieb. Der Stickstoff kann durch eine containergroße Kompressor-PSA-Anlage bereitgestellt werden. Die elektrische Leistung für die Erzeugung von Stickstoff zur Inertisierung der Bestrahlungszone beträgt hier 45 kW.

Da Sauerstoff-Inhibierung weitgehend vermieden wird, können Beschichtungen mit den erforderlichen Beständigkeiten durch Härtung mit der Kombination Excimerstrahler/LED hergestellt werden. Die elektrische Leistung dieser Bestrahlungseinheit beträgt nur 17 kW, während für fünf Quecksilberstrahler 84 kW aufgebracht werden müssen. In Tabelle 3 sind diese Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 3: UV-Härtung unter Stickstoff bei Sauerstoff-Konzentrationen von 0,5 bis 1,5%

Parameter	UV-Härtung an Luft mit Hg-Mitteldruckstrahlern	UV-Härtung mit der Kombination Excimer/LED unter Stickstoff mit 0,1 bis 1 % Sauerstoff
Bahnbreite	1400 mm	1400 mm
Bahngeschwindigkeit	20 m/min	20 m/min
UV-Härtung	an Luft	unter Stickstoff mit 0,1% bis 1,5% Sauerstoff
Anzahl der UV-Strahler	5 x 120W/cm	1x 50W/cm Excimer 1x LED 16 W/cm ²
El. Leistung UV-Strahler	84 kW	7 kW Excimer+ 10 kW für 16W/cm ² LED
El. Leistung zur Erzeugung von Stickstoff	0	45 kW für 150 Nm ³ /h
Kosten für Stickstoff	0	nur Kosten für die Elektroenergie und Wartung der Kompressor-PSA-Anlage

UV-Härtung mit der Kombination Excimerstrahler/LED unter Stickstoff bei moderaten Restsauerstoff-Konzentrationen von 0,1 bis 1,5% ist eine energieeffiziente und damit wirtschaftliche Alternative zur UV-Härtung mit Quecksilberstrahlern an Luft.

Stickstoff wird durch eine Kompressor-PSA-Anlage direkt an der Linie zur Verfügung gestellt. Nach Investition der Anlage entstehen für die Erzeugung von Stickstoff nur Energie- und Wartungskosten. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, werden diese Kosten durch den geringeren Energieverbrauch der Kombination Excimerstrahler/LED mehr als kompensiert. Einer elektrischen Leistung von 84 kW bei UV-Härtung an Luft stehen 62 kW bei UV-Härtung unter Stickstoff gegenüber.

9. Demonstration der Anwendbarkeit der quecksilberfreien UV Härtung im industriellen Maßstab

Zur Demonstration der Anwendbarkeit der quecksilberfreien UV-Härtung investiert die IOT GmbH 2024 in eine 140 cm breite Demonstrationsanlage für die Beschichtung und Excimer/LED UV-Härtung von flächenförmigen Materialien.

Die Anlage besteht aus einer Walzenauftragsmaschine, einem Förderband mit LED-Vorhärtung, einem Inertkanal mit 172nm Excimerstrahler für die Mattierung von Oberflächen, wahlweise 222, 253 oder 308 nm Excimerstrahlern, einer LED-Zeile mit 395nm LED Strahlern (16 W/cm²) und einem DirectCure Quecksilberstrahler als Vergleichsmöglichkeit zur

quecksilberfreien UV-Härtung sowie einer Kompressor PSA Anlage zur Erzeugung von Stickstoff. Eine baugleiche Anlage ist in Abbildung 30 dargestellt.



Abb.30: IOT Excimer/UV Anlage zur Härtung von Beschichtungen auf flächigen Substraten

Fazit

- Als Alternative zur UV-Härtung mit Quecksilber-Mitteldruckstrahlern wird die Anwendung von Edelgas-Halogen-Excimerstrahlern in Kombination mit LED als Strahlenquellen vorgeschlagen.
- Mit monochromatischen Emissionen bei 222, 253, 308, 365, 395 und 405 nm wird das Emissionsspektrum von Quecksilberstrahlern durch diese Kombination weitgehend nachgebildet.
- Die Bestrahlung bei Wellenlängen von 222, 253 und 308 nm bewirkt vor allem eine ausreichende Oberflächenhärtung. Die LED-Bestrahlung bei Wellenlängen von 365 bis 405nm erzeugt Tiefen- und Endhärtung.
- Die Bestrahlung unter inerter Atmosphäre erweist sich als vorteilhaft. Für viele Anwendungsfälle können Sauerstoffkonzentrationen bis 1,5% im Inertgas Stickstoff toleriert werden.
- UV-Härtung mit der Kombination Excimerstrahler/LED unter Stickstoff ist eine energieeffiziente und damit wirtschaftliche Alternative zur UV-Härtung mit Quecksilberstrahlern an Luft.

Literatur

- [1] R.Mehnert , A.Pincus, I.Janovsky: UV&EB Curing Technology and Equipment. Wiley, London 1999
- [2] B. Gellert; U. Kogelschatz: "Generation of Excimer Emission in Dielectric Barrier Discharges". Applied Physics B. **52** (1): p.14–21, 1991
- [3] A.I.Voronov: "Mercury Free UV Light Sources Based on Excimer Lamps". 17th International Conference on Gas Discharges and Their Applications. p.502-504, 2008
- [4] J.Zhang, I.W.Boyd: "Lifetime Investigation of excimer UV sources". Appl. Surface Science 168 p. 296-299, 2000
- [5]U. Kogelschatz, B. Eliasson, W. Egl: "[Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications](#)". J. Phys. (Paris). Series IV. **7** (C4). p.47–66. 1997
- [6]Ulrich Kogelschatz, V. Tarasenko (ed.). "Excimer lamps: history, discharge physics, and industrial applications". Proceedings of the SPIE. SPIE Proceedings. 5483 p. 272–286, 2004
- [7] H.P.Daub:" Ein adaptives Impuls-EVG zum Betrieb von dielektrisch behinderten Gasentladungen". Dissertation Universität Karlsruhe,2009
- [8] U. Kogelschatz: "Ultraviolet excimer radiation from nonequilibrium gas discharges and its application in photophysics, photochemistry and photobiology". J. Opt. Technol. 79 (8) p.484-493, 2012
- [9] [Chemische Analysen von Lebensmitteln- und Getränken \(sigmaaldrich.com\)](#)
- [10] L. Prager, L.Wennrich, W.Knolle, S.Naumov, A.Prager: "Absorption of acrylates and polysilazanes in the far UVC and the VUV regions". Materials Chemistry and Physics134, p.235-242, 2012
- [11] [So funktioniert ein PSA-Stickstoffgenerator - Atlas Copco Deutschland](#)

Dank

Für die ideenreiche und engagierte Mitarbeit an diesem Projekt bedanke ich mich sehr herzlich bei Frau Ulrike Buchnat, Herrn Thiemo Dathe, Herrn Nikolaus Manolikakes, Herrn Peter Römer und Frau Dr. Anna Leichsenring