

UV-LED-härtbare Beschichtungssysteme

UV-LED curable Coating Systems

Projektleiter

Project leader:

Prof. Dr. Mario Beyer

Projektbearbeiter

Person in-charge:

Prof. Dr. Mario Beyer,
Dr. Christiane Swaboda

Fördermittelgeber

Funded by:

BMW i (INNO-KOM-Ost)

AUSGANGSSITUATION

Strapazierfähige Oberflächen von Holzprodukten wie Parkettböden oder Möbelfronten, aber auch von Kunststoffzeugnissen werden häufig durch die Beschichtung mit transparenten UV-strahlenvernetzenden Acryllacken hergestellt. Die damit erzielbare hohe Vernetzungsdichte führt zu hohen mechanischen Festigkeiten und geringer Beeinträchtigung durch die Einwirkung von Chemikalien. Ein weiterer Vorteil dieser Vernetzungstechnologie ist die hohe Härtungsgeschwindigkeit, die beschichtete Produkte nach wenigen Sekunden weiterverarbeitbar oder stapelbar macht. Die relativ kurzwellige UV-B- und UV-C-Strahlung der dazu verwendeten herkömmlichen Quecksilberstrahler erlaubt den Einsatz synthetisch gut erschlossener und marktverfügbarer Fotoinitiatoren auf der Basis von Benzophenonen oder Phosphinoxiden. Strahler, die im UV-A-Bereich bei Wellenlängen über 320 nm emittieren, konnten bisher für solche Systeme aus unterschiedlichen Gründen nicht eingesetzt werden. Mit der Entwicklung von UV-LED-Strahlern ist nun erstmalig die Möglichkeit gegeben, diese Strahlungsquellen auch für die Erzeugung von Beschichtungen einzusetzen. Allerdings ist dazu eine adäquate Entwicklung im Bereich der Synthese strahlenvernetzender Bindemittel und entsprechender Fotoinitiatoren sowie der Formulierung geeigneter Lackrezepturen notwendig. Das Projekt sollte einen Beitrag dazu liefern.

INITIAL SITUATION

Resilient surfaces of wood-based products, such as parquet flooring or furniture fronts, but also of plastic products are often made by coating them with transparent acrylate lacquers that are crosslinkable by UV irradiation. The high crosslinking density achieved thereby yields high mechanical strengths and low impairment by chemicals otherwise affecting them. Another benefit of this crosslinking technology is the high curing rate enabling coated products to be processed further or to be stacked only after a few seconds. The comparably short-wave UV-B and UV-C irradiation of the conventional mercury radiators used for that purpose permits to apply synthetically well investigated and commercially available photo initiators based on benzophenones or phosphine oxides. Radiators of emissions in the UV-A range at wavelengths of 320 nm could previously not be used for such systems for various reasons. The development of UV-LED radiators has now opened up the possibility to apply also these irradiation sources in providing coatings. This, however, requires adequate development in the field of synthesising irradiation-crosslinking bonding agents and appropriate photo initiators as well as formulating suitable lacquer recipes. This project was intended to make a contribution to that.

ZIELSTELLUNG

Die UV-LED-Technologie kann mittelfristig konventionelle Strahlertechnologie auf Basis von Quecksilber-Mitteldruckstrahlern ersetzen. Dadurch kommt es zu Energie- und Kosteneinsparungen aufgrund einer deutlichen Erhöhung der Strahlerlebensdauer, geringerer Energieverbräuche für Betrieb und Kühlung sowie des Wegfalls von Ozon in der Abluft. Ziel des Vorhabens war die Entwicklung von mit UV-LED-Strahlern vernetzbaren lösungsmittelfreien Beschichtungen für Holzprodukte und Holzwerkstoffe. Dazu sollten Bindemittelsysteme auf Basis verschieden modifizierter Öle und anderer UV-reaktiver-Bausteine entwickelt werden, die mit im langwelligen UV-Bereich emittierenden LED-Strahlern auf Untergründen wie Holz und Holzwerkstoffen unter industriellen Bedingungen vernetzt werden können.

OBJECTIVE

In the medium term, the UV-LED technology is able to replace conventional irradiation technology based on mercury medium-pressure irradiators. Thereby, energy and costs can be saved due to a clear increase of irradiator life, lower energy consumption during operation and for cooling and to the absence of ozone in the exhaust air. The objective of the project was to develop solvent-free coatings for wood products and wood-based materials by applying UV-LED irradiators. To that end, bonding-agent systems were to be developed on the basis of several modified oils and other UV-reactive components that can crosslink on substrates of wood or wood-based materials with LED irradiators emitting light in the long-wave UV range in industrial-scale conditions.



Abb. 1: UV-LED-Laboranlage mit 365 nm und 395 nm Strahlern in Inertisierkammer

Fig. 1: UV-LED laboratory facility with 365-nm and 395-nm irradiators in the inerting chamber

PROJEKTERGEBNISSE

Zur Verringerung der bei Nutzung dieser Technik auftretenden Sauerstoffinhibierung der Härtung im oberflächennahen Bereich und der damit verbundenen Verbesserung der Oberflächenqualität wurden neben radikalisch vernetzenden Systemen auch kationisch polymerisierende Rohstoffe eingesetzt. Außerdem galt es, entsprechende im Bereich 350–400 nm absorbierende Fotoinitiatoren bzw. sensibilisierte Fotoinitiatorkombinationen auszuwählen und zu formulieren.

Nach Evaluierung geeigneter Bindemittelkomponenten und Fotoinitiatoren sowie sensibilisierender Verbindungen wurden Versuchsformulierungen erstellt, die mit UV-LED-Strahlern auf unterschiedlichen Substraten vernetzt wurden. Die erzeugten Schichten wurden mit verschiedenen Methoden hinsichtlich ihrer physikochemischen und ihrer Gebrauchseigenschaften untersucht. Dazu gehörten neben den erreichten mechanischen Eigenschaften auch die Beständigkeit gegenüber Chemikalien in Anlehnung an DIN 68861 Teil 1 (01/2011)/DIN EN 12720 (02/2014). Das Verhalten einiger der mit radikalischen Fotoinitiatoren ausgerüsteten acrylatbasierten Beschichtungen rechtfertigt ihre Anwendung für die Möbelbeschichtung. Das zeigte sich in hohen Pendel- und Mikrohärtungen und dem Übertreffen der für die Einordnung in die Beanspruchungsklasse 1B gem. DIN 68861 Teil 1 (01/2011) notwendigen chemischen Beständigkeiten. Mit nachgewiesenen Arbeitsgeschwindigkeiten von bis zu 50 m/min bei ausreichender Vernetzung ist die Anwendung der LED-Technologie in Verbindung mit den genannten Formulierungen in industriellen Anlagen möglich.

PROJECT RESULTS

In order to reduce oxygen inhibition of the curing in the range close to the surface, occurring due to the use of that technology, and the related enhancement of the surface quality, also cationically polymerising source materials were used apart from radically crosslinking systems. Besides, there was the need to select and formulate appropriate photo initiators or sensitised photo initiator combinations enabling absorption in the 350-400-nm range.

After evaluating suitable bonding agent components and photo initiators as well as sensitising compounds, trial formulations were created that were crosslinked by way of UV-LED irradiators on various substrates. The generated layers were investigated with various methods regarding their physical-chemical and their usability properties. This included also, apart from the mechanical properties achieved, the resistance towards chemicals taking into account DIN 68861 Part 1 (01/2011)/DIN EN 12720 (02/2014). The behaviour of some acrylate-based coatings equipped with radical photo initiators justifies their application in furniture coating. This is supported by high pendulum and micro hardness and by exceeding the chemical resistance required for being grouped in stress class 1B acc.to DIN 68861 Part 1 (01/2011). At proven work rates of up to 50 m/min and sufficient crosslinking, the application of the LED technology in conjunction with the abovementioned formulations is possible in industrial facilities. Also, regarding further coating properties, such as adhesion and transparency, very good results have been achieved.

Auch hinsichtlich weiterer Beschichtungseigenschaften wie Haftung und Transparenz wurden sehr gute Ergebnisse erzielt.

Kationische Bindemittel lassen sich bei optimierter Formulierung ebenfalls hoch vernetzen. Unter den kationisch härtenden Systemen wurden vor allem chemisch modifizierte Pflanzenöle mit erhöhter Reaktivität verwendet. Ihre Reaktivität erwies sich dennoch als zu gering für einen Einsatz unter UV-LED-Härtungsbedingungen bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten. Auch machen die geringere Dichte an reaktiven Gruppen und die damit verbundene hohe Elastizität und geringe Härte diese Rohstoffe für eine Anwendung als Deckbeschichtungen für Möbel oder Fußböden ungeeignet. Dagegen funktionieren solche ölbasierten, UV-LED-vernetzbaaren Beschichtungen als Primer für Holzprodukte mit schlechten Haftungseigenschaften in Bezug auf die Deckbeschichtung. Das können Materialien mit verringerter Benetzbarkeit gegenüber Acrylatlacken sein, z. B. Hölzer mit hohen Fettsäureanteilen. Eine weitere vielversprechende Anwendung für ölbasierte kationisch härtende Lacke ist die Außenbeschichtung. Die hohe Elastizität der Beschichtungen könnte geeignet sein, die klimabedingten Dimensionsänderungen von Holz im Außenbereich zu tolerieren und dadurch Rissbildungen in der Beschichtung über einen Zeitraum von mehreren Jahren zu vermeiden.

Cationic bonding agents, too, allow to be highly crosslinked at optimised formulation. Among the cationically curing systems, mainly the chemically modified vegetable oils of raised reactivity were used. Their reactivity, however, proved to be too low for application under UV-LED-curing conditions at high feed rates. Also, the lower density of reactive groups and the related high elasticity and low hardness render these source materials unfit for application as top coats on furniture or flooring. On the other hand, such oil-based UV-LED-crosslinkable coatings work as primers on wood products of poor adhesion properties with a view to their top coat. These may be materials of reduced wettability as compared to acrylate lacquers, e.g., timbers of high shares in fatty acids. Another promising application for oil-based, cationically curing lacquers is outdoor coating. The high elasticity of the coatings could be suitable for tolerating climate-related dimensional changes of wood in outdoor use, thereby avoiding cracking in the coating over a period of several years.