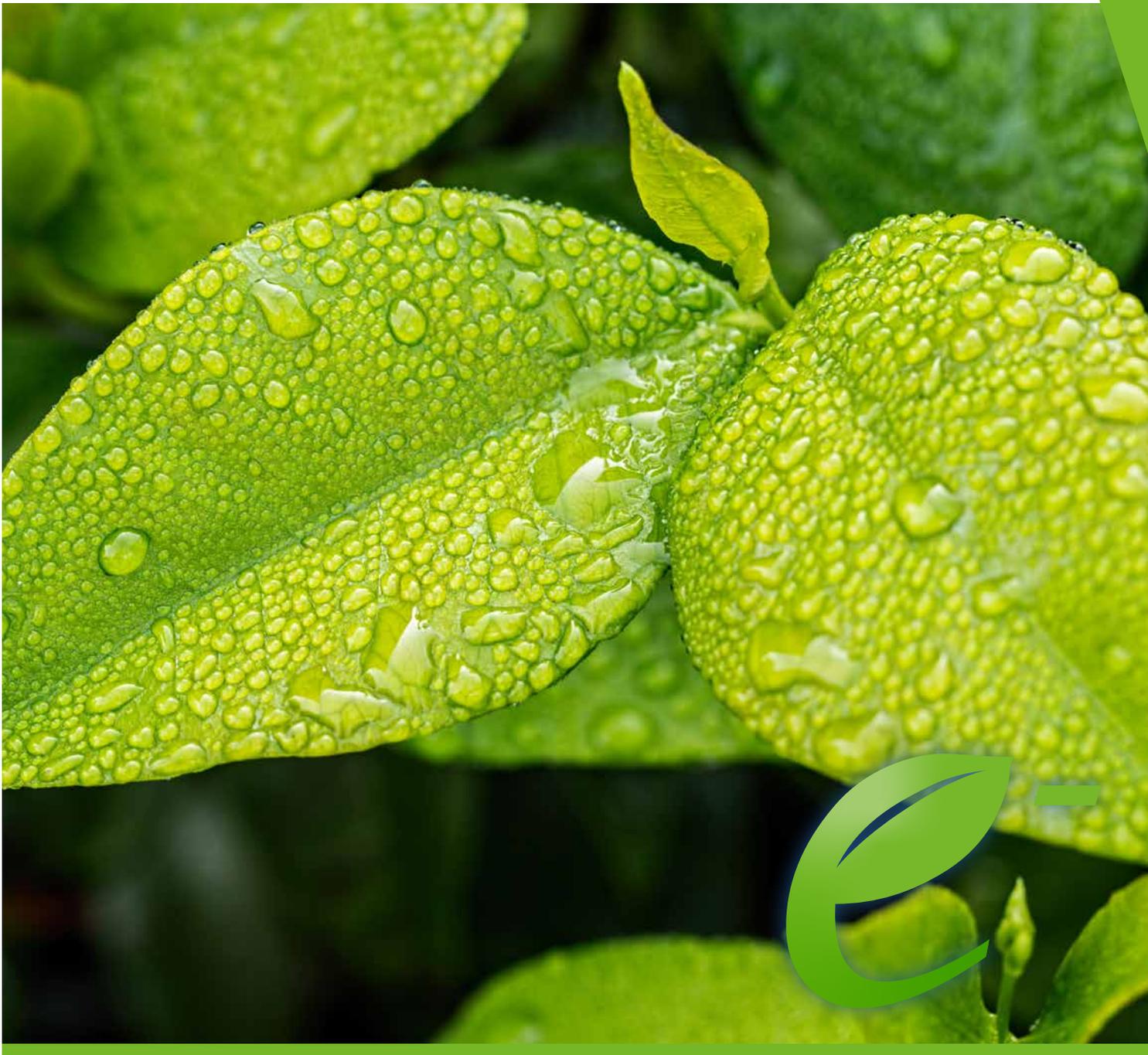


Härtung flüssiger Beschichtungen auf Formteilen

Roboter gesteuerte Härtung durch Elektronenbehandlung



Kurzfassung

Die aktuellen Anforderungen an Oberflächenveredlungstechnologien sind komplex und umfassend z. B. die Verringerung/Eliminierung des Anteils flüchtiger organischer Bestandteile (VOC), die Möglichkeit eines Materialrecyclings, eine hohe Fertigungseffizienz, einen hohen Durchsatz, einen verringerten Energieverbrauch, eine materialsparende Fertigung sowie eine hohe dekorative und funktionelle Wirkung.

Steigende Energiepreise und wachsendes Umweltbewusstsein beschleunigen die Anwendung alternativer Verfahren zur Überführung einer flüssigen Beschichtung in eine feste Lackschicht.

Der Betrieb kompakter, niederenergetischer Elektronenemitter an einem Industrieroboter ermöglicht eine umweltfreundliche nichtthermische Härtung flüssiger Beschichtungen auf dreidimensionalen Formteilen.

Inhalt

1. Standardisierte Anlagen, die kein Standard sind	3
2. Physikalisches Verfahren der nichtthermischen Härtung	4
3. Exakte Prozesssteuerung	7
4. Kompaktes Anlagendesign	10
5. Elektronenstrahlhärtung von Beschichtungen und Lacken	11
6. Lackapplikation.....	13
7. Zusammenfassung	13
8. Kontakt	14
9. Literatur	14

1. Standardisierte Anlagen, die kein Standard sind

Die ASIS GmbH mit Stammsitz im bayerischen Landshut ist Systemanbieter für automatisierte Anlagen in der Oberflächentechnik. Das international aufgestellte Unternehmen exportiert von vier Standorten in Deutschland und einem Tochterunternehmen bei Shanghai in über 30 Länder weltweit.

Das Leistungsspektrum umfasst neben Turnkey-Anlagen zur Nasslack- oder Emailbeschichtung, Anlagen zur Qualitätssicherung und Oberflächenbearbeitung, Nasslack-Applikationstechnik sowie Sicherheits- und Steuerungstechnik.

Ein eigener Standort für digitale Simulation erarbeitet Materialflusssimulationen, offline Roboterprogrammierungen und Machbarkeitsstudien.

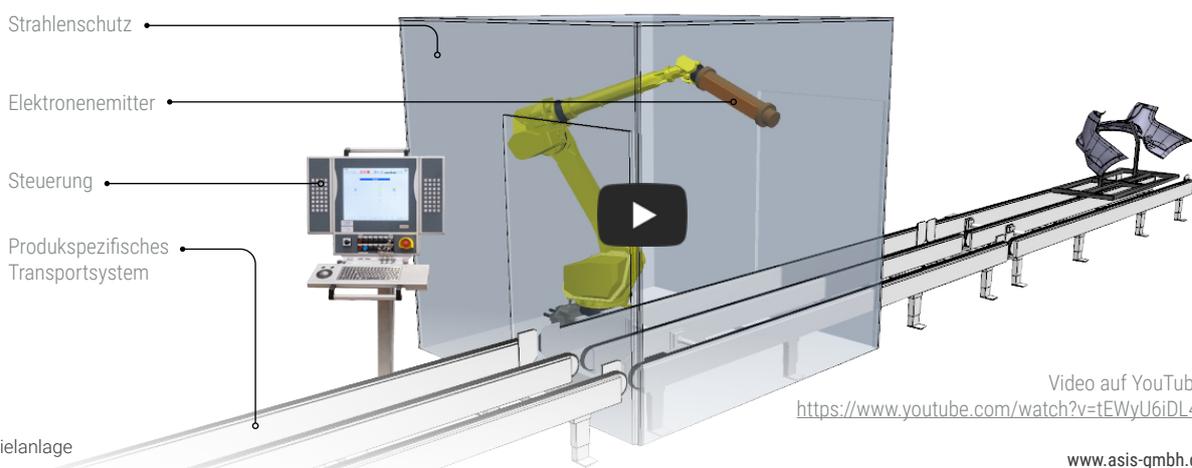


ASIS in Zahlen

- Gegründet: 01.05.1998
- Vorsitzender der Geschäftsführung: Hans-Jürgen Multhammer
- Qualitätssicherung: ISO 9001
- Informationssicherheit: TISAX
- Exportländer: > 30 weltweit



Neuestes Geschäftsfeld sind Komplettlösungen im Bereich Inline-Elektronenstrahltechnologie für die Oberflächen- und Randschichtmodifizierung von Kunststoffteilen. Diese Industrieanlagen bestehen aus kompakten Elektronenemittern sowie einem produktspezifischen Transport-, Steuerungs- und Strahlenschutzsystem (siehe Abb. 1).



Video auf YouTube:
<https://www.youtube.com/watch?v=tEWyU6iDL4k>

2. Physikalisches Verfahren der nichtthermischen Härtung

Flüssige Beschichtungen erfordern während der Überführung in eine feste Lack-schicht Energie, die z. B. zum Verdampfen des Lösemittels oder Wassers bzw. zur Polymerisation und Vernetzung benötigt wird (Abb. 2).

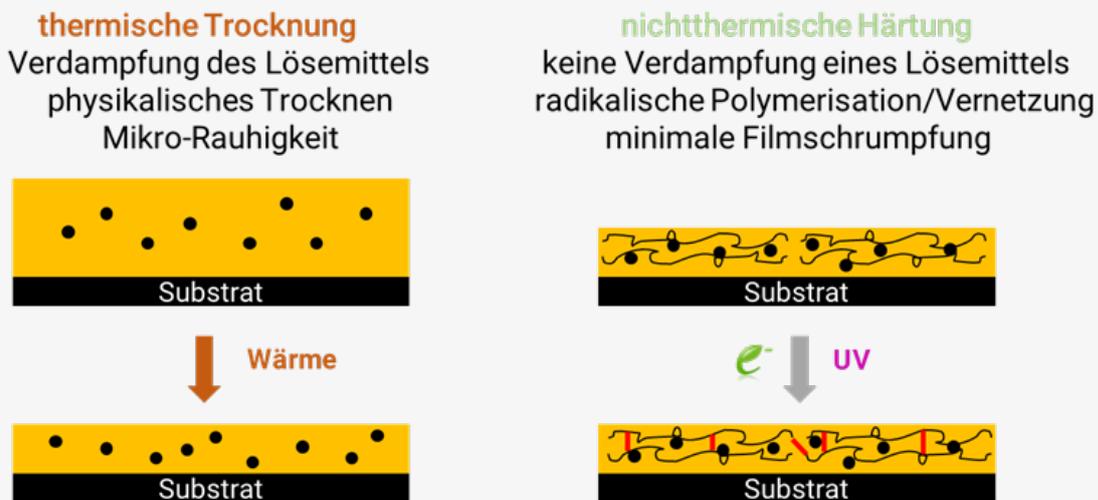


Abb. 2: Vergleich von thermischer Trocknung und nichtthermischer Härtung

Die industrielle thermische Trocknung flüssiger Beschichtungen ist mit einem hohen Energieverlust verbunden. Abhilfe können hier z. B. die Strahlungstrocknung und -härtung schaffen, da diese einen zielgerichteten Energieeintrag in die flüssige Beschichtung ermöglichen.

Die dabei zur Anwendung kommende Wellenlänge (λ) (Abb. 3) bestimmt nicht nur die Energie der elektromagnetischen Strahlung ($E_{em} [eV] = 1240/\lambda [nm]$), sondern auch die Art der Wechselwirkung mit der flüssigen Beschichtung.

Während elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen $> 800 \text{ nm}$ die flüssige Beschichtung trocknet, kann elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen $< 400 \text{ nm}$ chemische Reaktionen in der flüssigen Beschichtung initiieren und diese härten.

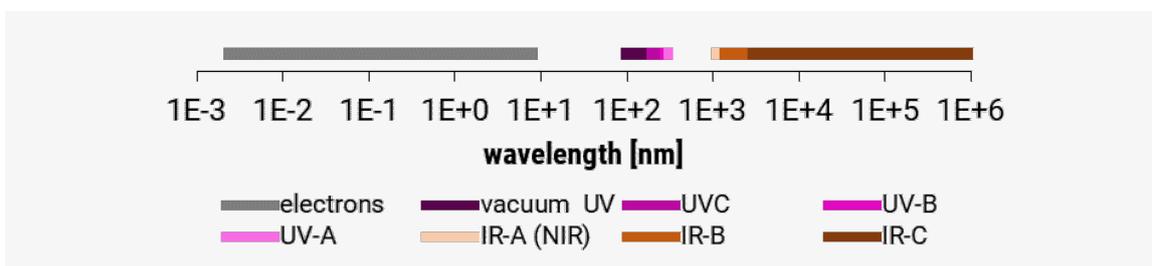


Abb. 3: Vergleich verschiedener thermischer und nichtthermischer Verfahren

Die am Markt etablierten Trocknungs- und Härtingsverfahren unterscheiden sich nicht in der generellen Zusammensetzung der Beschichtung, aber bezüglich Bindemittelart, Lösemittelanteil und Reaktionsgeschwindigkeit.

Das schnellste Verfahren zur Überführung einer flüssigen Beschichtung in eine feste Lackschicht ist die Strahlenhärtung ($\lambda < 400 \text{ nm}$). Im Vergleich zur thermischen Trocknung bietet dieses nichtthermische Verfahren z. B. die Vorteile der lösemittelfreien Härtung und der sofortigen Weiterverarbeitbarkeit.

Am Markt sind die UV-Härtung (UVH) und die Elektronenstrahlhärtung (ESH) etabliert. Letztere bietet im Vergleich zur UVH die nachfolgenden Vorteile:

- höhere Aushärtegrade, dadurch bessere Chemikalien- / Kratzbeständigkeit
- höhere Produktgeschwindigkeit im Härtingsprozess
- keine Beschränkung bezüglich Pigmentierung und Füllstoffe
- kein Einsatz toxischer Photoinitiatoren
- geringere Substraterwärmung
- kontrollierte Härtung pigmentierter dicker Beschichtungen

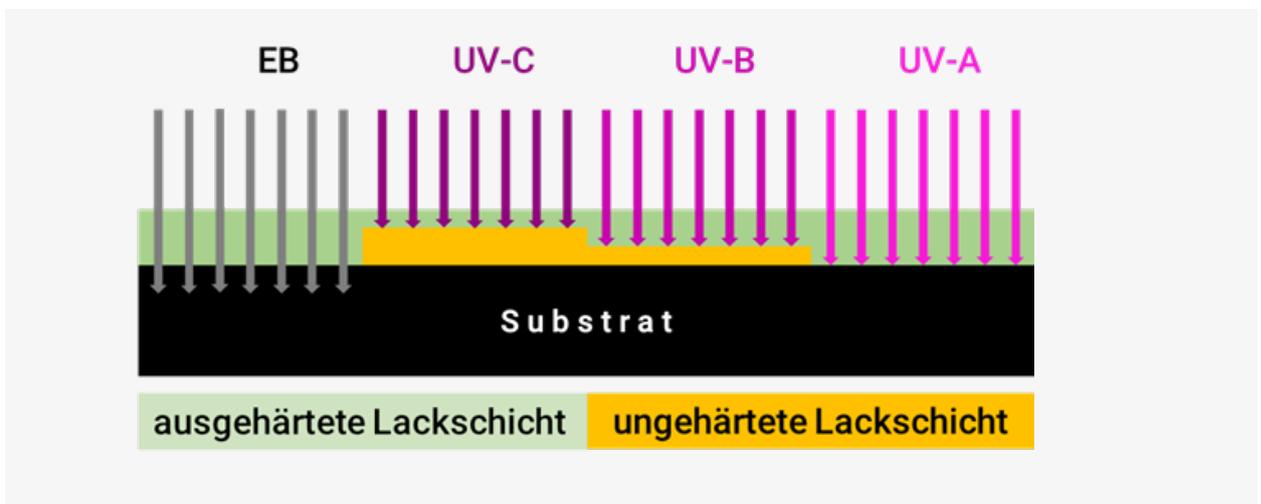


Abb. 4: Vergleich der Eindringtiefe von UVH und ESH

Dieses meist unbekannte physikalische Verfahren der nichtthermischen Härtung bietet ein enormes Potential für eine nachhaltige und umweltschonende Härtung flüssiger Beschichtungen auf unterschiedlichen Substraten und Geometrien.

Im Vergleich zu thermischen Verfahren können der Energieverbrauch und die CO₂-Emission deutlich reduziert werden, was beim Betreiber zu Kostensenkungen und Nachhaltigkeit führt.

Die ersten industriellen Anwendungen der ESH erfolgten in den 1970er Jahren.

So wurden z. B. bei der FORD Motors Corporation, Beschichtungen auf Kunststoff-Interieurteilen mittels ESH gehärtet [2].

Die wesentlichen Anwendungen sind gegenwärtig:

- Härtung von Druckfarben (Flexodruck, Rollenoffsetdruck) auf Verpackungen [3]
- Härtung von Beschichtungen (z. B. Möbeldekor, Coil Coating [4])
- Härtung von Beschichtungen auf Platten, Fasadenelementen, Türen für Außenanwendungen (ESH-Lacke besitzen eine hohe Beständigkeit im Außenbereich) [5]
- Härtung von Überdrucklacken für Lebensmittelverpackungen (sofort aushärtende, lösemittelfreie Alternative zur Laminierung bei gleichzeitig hervorragender Hitze-, Kratz- und Lösemittelbeständigkeit, geringer Migration, frei von Photoinitiatoren) [4]
- Härtung hochabriebfester Fußbodenbeläge (z. B. Industriefußboden, Fertigparkett) [6]
- Härtung von Lacken auf Deckschichtpapieren zur Herstellung von HPL (High-Pressure-Laminate) und CPL (Continuous-Pressure-Laminate) [3]

Parameter	thermisch	ESH
Feststoffgehalt der flüssigen Beschichtung	60 %	100 %
Masse der festen Lackschicht pro m ²	20 g	20 g
VOC pro m ² bei einer Lösemitteldichte von 0,9 g/cm ³	12 g	0 g
Energiebedarf	~0,091 kWh/m ²	~0,028 kWh/m ²
CO ₂ -Freisetzung durch Lösemittelverbrennung	37 g/m ²	0 g/m ²

Tabelle 1: Energieverbrauch und CO₂-Freisetzung für thermische Trocknung und ESH [1]

3. Exakte Prozesssteuerung

Bei der nachhaltigen und hochproduktiven ESH wird auf den Einsatz chemischer Reaktionsinitiatoren (z. B. Photoinitiatoren) verzichtet, da die niederenergetischen Elektronen ihre kinetische Energie in mehreren Wechselwirkungen an die Atome und Moleküle aller Beschichtungsbestandteile übertragen.

Am Ende des Energieübertragungsprozesses kommt es zur Spaltung kovalenter Bindungen und zur Bildung freier Radikale (siehe Abb. 5). Diese reagieren mit den Doppelbindungen der Oligomere / Monomere und starten die Polymerisation.

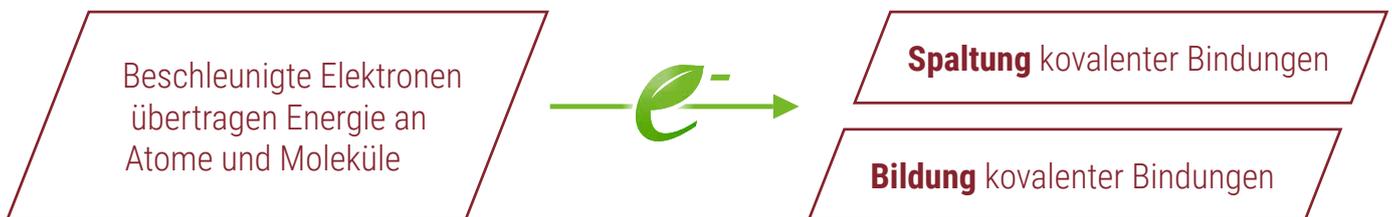


Abb. 5: Grundmechanismen der Wechselwirkung beschleunigter Elektronen

Die Radikale sind Ausgangspunkt komplexer chemischer Reaktionen, die zu einer Veränderung der chemischen Struktur sowie veränderten chemischen (z. B. Creme-, UV-Beständigkeit), mechanischen (z. B. hohe Härte, Kratzbeständigkeit, Abriebfestigkeit) und thermischen (z. B. hohe thermische Beständigkeit) Eigenschaften der Beschichtung führen.

Eine maßgeschneiderte Härtung der flüssigen Beschichtung ist durch die gezielte Wahl der Prozessparameter Beschleunigungsspannung, Strahlstrom, Dosis und Dosisleistung möglich. Darüber hinaus sind die Prozessparameter von den Komponenten der zu härtenden Beschichtung (Oligomere, Monomere, Pigmente, Füllstoffe, Additive) und der chemischen Umgebung während der ESH abhängig.

Die chemische Umgebung umfasst die Gasatmosphäre, Wasser, pH-Wert und Temperatur während der Elektronenbehandlung. Eine Übersicht der Elektronen induzierten chemischen Reaktionen ist in der Abbildung 6 dargestellt.

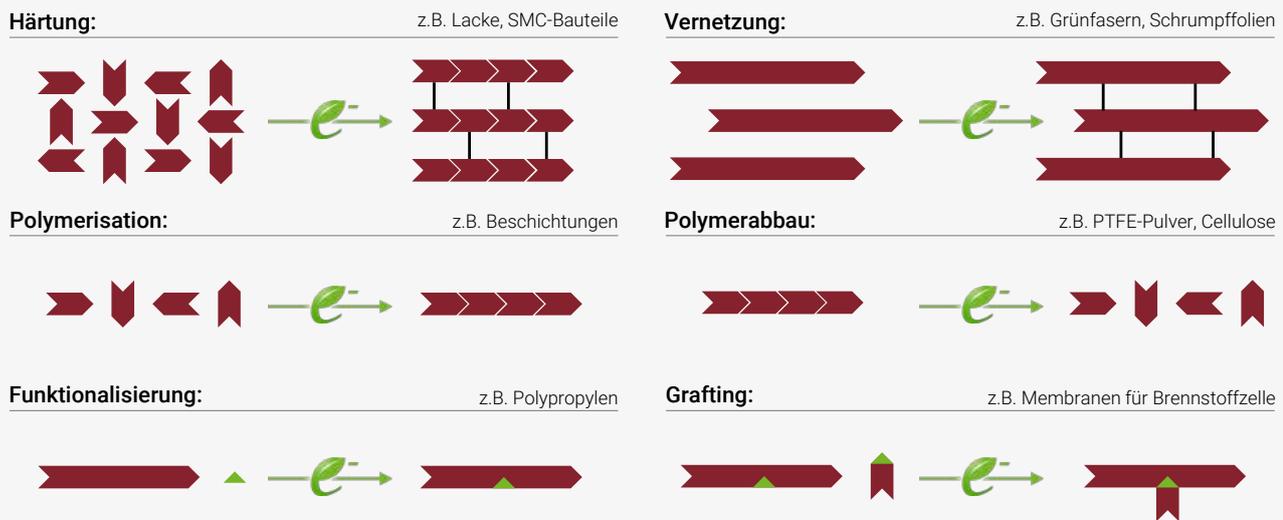


Abb. 6: Übersicht Elektronen induzierter chemischer Reaktionen

Die Dosis charakterisiert die pro Masse absorbierte Energie und steuert die erzeugte Anzahl von Radikalen und somit die Intensität der gewünschten chemischen Reaktion. Die Einheit der Dosis ist Gray (Kurzzeichen: Gy).

Für die Härtung flüssiger Beschichtungen ist in Abhängigkeit von der Lackrezeptur eine Dosis im Bereich von 40 kGy bis 80 kGy erforderlich (Abb. 7).

Die Dosisleistung während der ESH beschreibt die pro Zeit absorbierte Dosis.

Damit steuert sie die Radikalerzeugungsrate und beeinflusst alle zeitabhängigen Prozesse während der nichtthermischen Härtung, wie z. B. die Reaktionskinetik, sekundäre Reaktionen mit Luftsauerstoff und die Temperaturerhöhung in der Beschichtung.

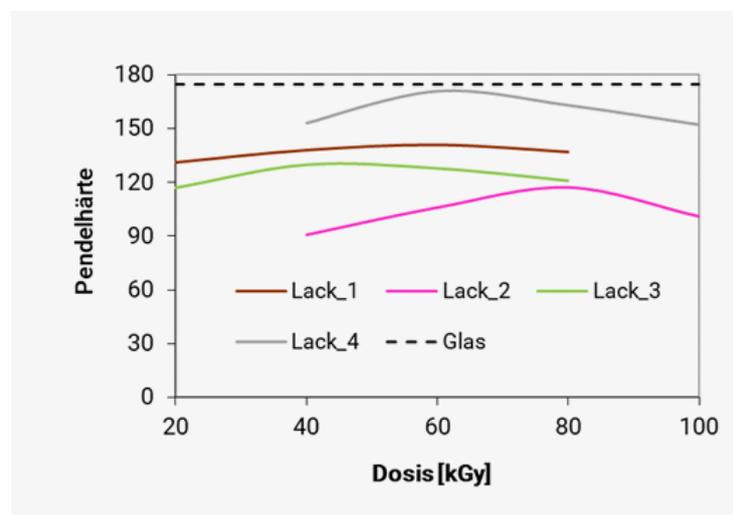


Abb. 7: Einfluss der Dosis auf die Pendelhärte für verschiedene Lacksysteme

Da die Anwesenheit von Sauerstoff die Härtung der flüssigen Beschichtung behindert, ist eine inerte Gasatmosphäre während der ESH erforderlich.

Die Dosisleistung während der ESH beeinflusst den erforderlichen Sauerstoffrestgehalt für eine vollständige Härtung der flüssigen Beschichtung (Abb. 8).

Die ESH mit hohen Dosisleistungen ermöglicht einen höheren Sauerstoffrestgehalt (> 3000 ppm) und eine erhöhte Wirtschaftlichkeit der ESH.

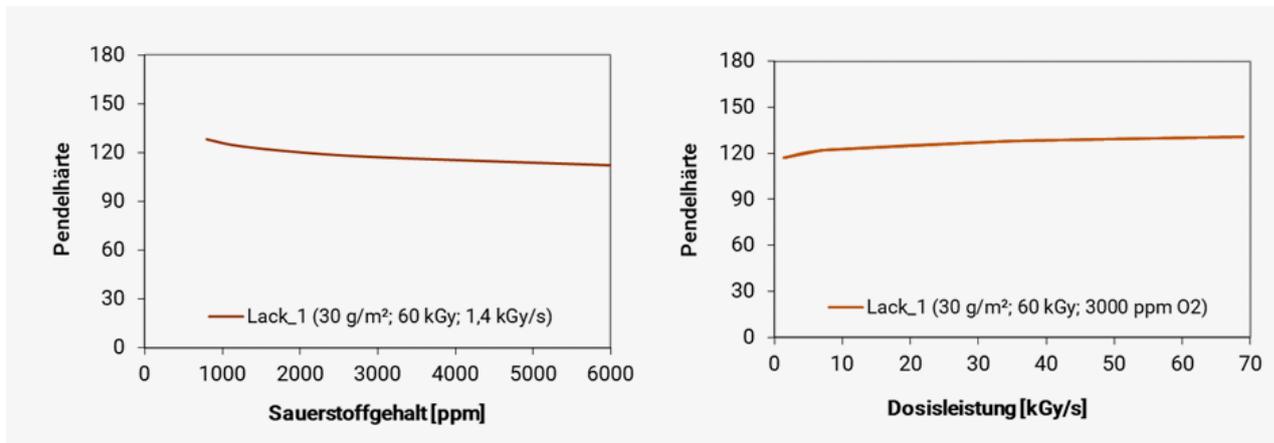


Abb. 8: Einfluss von Dosisleistung und Sauerstoffrestgehalt auf die Pendelhärte

Die Beschleunigungsspannung bestimmt den räumlichen Energieeintrag in die zu härtende flüssige Beschichtung und ist der jeweiligen Beschichtungsdicke anzupassen, um den Energieeintrag in das Substrat und eine unerwünschte Substratschädigung zu minimieren sowie die Energieeffizienz der Härtung zu optimieren (Abb. 9).

Der Strahlstrom steuert den zeitlichen Energieeintrag in die Randschicht und somit die Dosisleistung und die Oberflächenrate (Abb. 10).

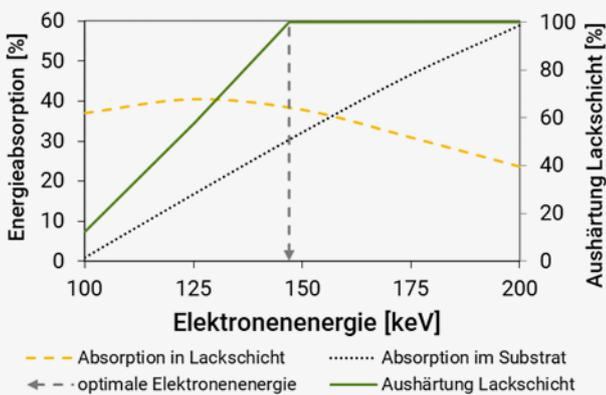


Abb. 9: Energieabsorption und Aushärtungsgrad einer 80 g/m² dicken Beschichtung als Funktion der Elektronenenergie

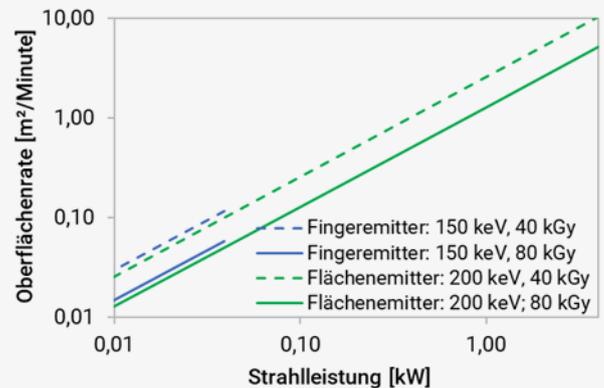


Abb. 10: Oberflächenrate als Funktion der Strahlleistung

4. Kompaktes Anlagendesign

Die Verfügbarkeit wartungsfreier kompakter niederenergetischer Elektronenemitter im Energiebereich von 80 keV bis 200 keV gestattet deren Kopplung mit einem Roboter, die ESH flüssiger Beschichtungen auf dreidimensionalen Bauteilen und deren Integration in die Produktionslinie (Abb. 11).

Diese Anlagen zeichnen sich durch geringe Kosten, geringe Servicezeiten sowie hohe Energieeffizienz, hohe Oberflächenrate und hohe Standzeiten aus.

Bei Außenanwendungen ist meist ein hoher UV-Schutz erforderlich. Hier bietet die ESH einen energieeffizienten Lösungsansatz. Darüber hinaus kann diese Anlagentechnik zur Oberflächenfunktionalisierung dreidimensionaler Kunststoffteile vor einem Beschichtungs- oder Klebprozess verwendet werden.

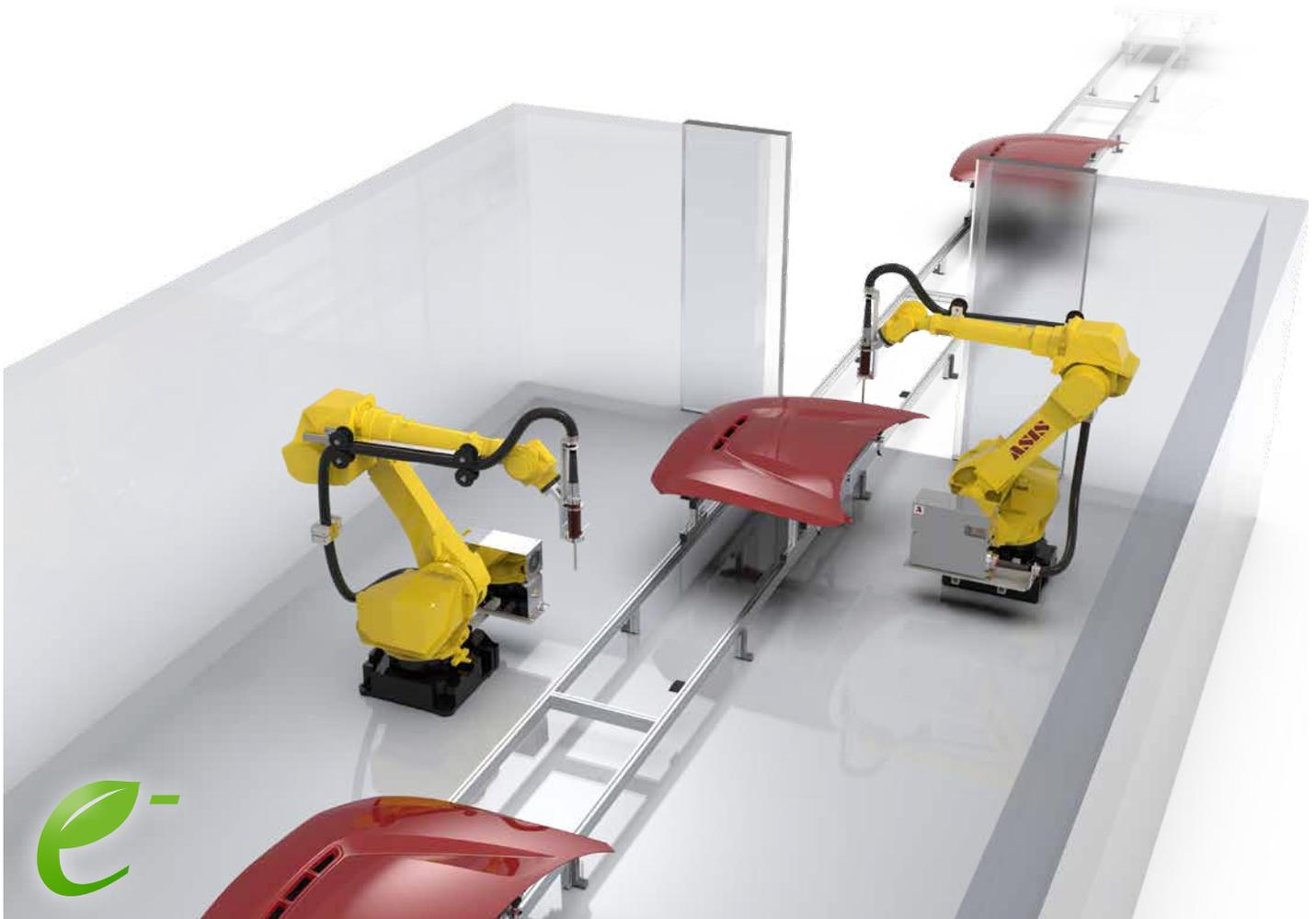


Abb. 11: Robotergesteuerte ESH dreidimensionaler Formteile

5. Elektronenstrahlhärtung von Beschichtungen und Lacken

Die ESH kennzeichnet die in Abwesenheit von Photoinitiatoren durch niederenergetische Elektronen initiierte radikalische Polymerisation und Vernetzung sowie die schnelle Überführung spezieller reaktiver organischer Beschichtungen in ein festes polymeres Netzwerk, d. h. in eine gebrauchsfertige Oberfläche.

Die wesentlichen Bestandteile der zum Einsatz kommenden Lacke sind ungesättigte Oligomere (Bindemittel), ungesättigte Reaktivverdünner, die in das Netzwerk eingebunden werden, sowie Pigmente, Füllstoffe und Additive.

Bei den am Markt verfügbaren 100%- Pulver- und Wasserlacken sind weitgehend keine organischen Lösemittel (flüchtige organische Verbindungen - VOC) enthalten. Je nach Anwendung werden Polyesteracrylate (breiter Viskositätsbereich), Epoxyacrylate (hart, sehr schnelle Härtung, hoher Glanz), Urethanacrylate (hart bis flexibel, aliphatisch: Außenanwendungen) oder Aminoacrylate (hohe Härtungsgeschwindigkeit) als Bindemittel verwendet.

Vorteile:

- erhöhte Filmeigenschaften (z. B. hohe Härte, hohe Kratzbeständigkeit, hohe Abriebfestigkeit, hohe thermische Beständigkeit, hohe Lösemittelbeständigkeit, hoher Glanz, geringer Schrumpf, keine Alterung durch UV-Licht)
- kaum Emission flüchtiger Stoffe (VOC)
- Niedrigtemperaturprozess
- stabile Verarbeitungszeiten
- drastische Senkung des Energieverbrauchs (um 70 – 80 %) im Vergleich zur thermischen Trocknung
- geringerer Raumbedarf im Vergleich zur thermischen Trocknung
- 100 %ige Recyclingfähigkeit (z. B. keine Veränderung des Oversprays)

Nachteile:

- kaum / keine Härtung im Schattenbereich
- erhöhte Kosten für Beschichtungsformulierungen (teure Rohstoffe, kleinere Volumen)
- strahlenhärtbare Oligomere können Hautreizungen und Geruchsbelästigung verursachen
- Arbeiten in Atmosphäre mit geringem Restsauerstoffgehalt
- höhere Investitionskosten
- zusätzliche Abschirmung gegen Röntgen- und Bremsstrahlung
- geringe Viskositätskontrolle und bedingte Spritzfähigkeit der Beschichtungsformulierungen

Der Einsatz wasserbasierter Lacke verbessert die Viskositätseinstellung und die Spritzfähigkeit, erfordert jedoch einen zusätzlichen Trocknungsschritt, der mit einem zusätzlichen Energieverbrauch und längeren Applikationszeiten sowie reduzierten Filmeigenschaften verbunden ist.

Die robotergesteuerte ESH gestattet eine energieeffiziente und nachhaltige Härtung flüssiger Beschichtungen auf dreidimensionalen Formteilen.

Ausgehend von den bauteilspezifischen CAD-Daten, den Kalibrierungsparametern des zum Einsatz kommenden Elektronenemitters und einem Programmierungstool werden die Modifizierungsbahnen für komplexe dreidimensionale Formteile berechnet.

Das neue Verfahren führt zu erhöhten Schichteigenschaften sowie geringerem Energieverbrauch und CO₂-Ausstoß.

Kompakte Niederenergiebeschleuniger nutzen Linien- (Flächenemitter) und Punktkathoden (Fingeremitter) sowie eine einstufige Beschleunigung, sodass kein Scanner zur Strahlauffächerung benötigt wird.

Das für die Erzeugung freier Elektronen erforderliche Vakuumsystem wird in Strahlaustrittsrichtung durch ein dünnes Elektronenaustrittsfenster abgeschlossen. Die niederenergetischen Elektronen geben beim Verlassen des Vakuumsystems einen Teil ihrer kinetischen Energie im Elektronenaustrittsfenster ab und erwärmen dieses. In einer 11 µm dicken Titanfolie werden ungefähr 11 % (bei 200 keV) bis 39 % (bei 100 keV) der Elektronenenergie absorbiert.

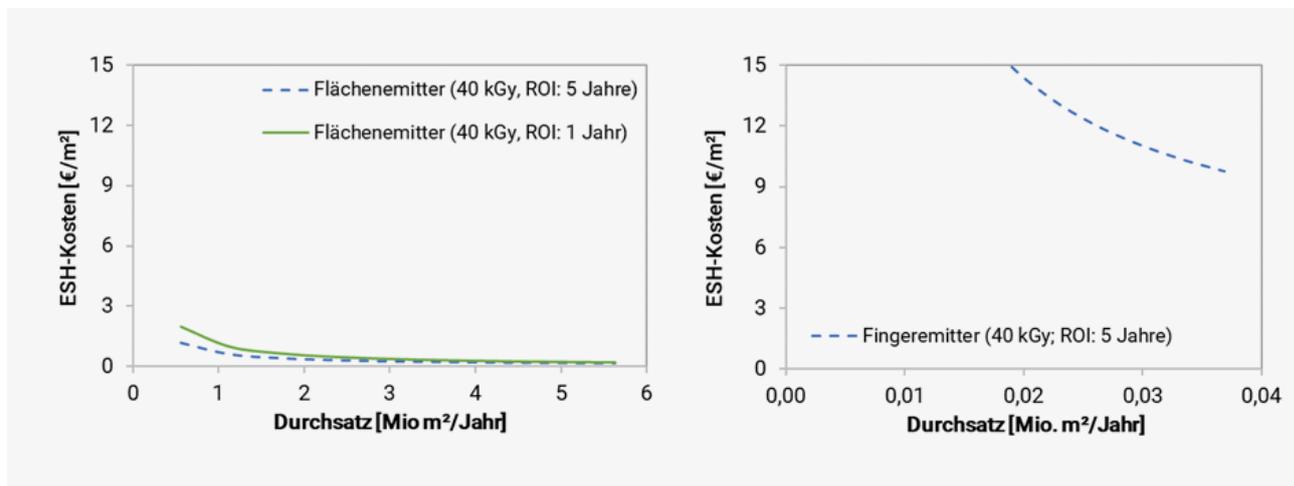


Abb. 12: ESH Kosten inklusive Stickstoff für die Härtung einer 80 g/m² Beschichtung (Abb. 9) mit einem Flächenemitter und einem Fingeremitter.

Zu hohe Betriebstemperaturen des Elektronenaustrittsfensters führen zur Ermüdung und später zum mechanischen Versagen. Im Interesse langer Lebensdauern wird die flächenspezifische Strahlleistung begrenzt. Somit ist die maximale Strahlleistung kompakter Elektronenemitter auch von der Fläche des Elektronenaustrittsfensters abhängig. Die geforderte 3D-Fähigkeit eines kompakten Elektronenemitters nimmt mit zunehmender Fläche des Elektronenaustrittsfensters und Strahlleistung ab.

Eine wirtschaftliche Härtung flüssiger Beschichtungen auf dreidimensionalen Formteilen erfordert somit den Einsatz effizienter Flächenemitter in Kombination mit einem 3D-fähigen Fingeremitter (siehe Abb. 12).

6. Lackapplikation

Die Beschichtung dreidimensionaler Formteile mit niedrigviskosen festkörperreichen Lacken (high solids) kann mit verschiedenen Verfahren wie z. B. dem elektrostatischen Spritzverfahren erfolgen.

ESH-Lacke gehören zu den hochviskosen festkörperreichen Lacken und erfordern eine Modifizierung der Lackapplikationstechnik, um die Viskosität der ESH-Lacke anforderungsspezifisch zu senken.

Dies ist z. B. durch die Erwärmung des ESH-Lackes in einem Lackdurchlauferhitzer oder den Einsatz einer temperaturgesteuerten Spritzkabine möglich.

In Zusammenarbeit mit einem Lackhersteller kann durch die Verwendung nieder-viskoser Bindemittelsysteme die Viskosität des ESH-Lackes anwendungsspezifisch verringert werden.

7. Zusammenfassung

Die Kopplung niederenergetischer kompakter Elektronenemitter mit einem Industrieroboter ermöglicht die ESH-Härtung flüssiger Beschichtungen auf dreidimensionalen Formteilen.

Diese nichtthermische Härtungsmethode stellt erhöhte Schichteigenschaften sowie einen geringeren Energieverbrauch und CO₂-Ausstoß in Aussicht.

Die ESH benötigt spezielle Lackformulierungen, eine Anpassung der Lackapplikationstechnik und eine inerte Atmosphäre während der ESH.

Eine wirtschaftliche ESH komplexer dreidimensionaler Formteile erfordert den Einsatz effizienter Flächenemitter in Kombination mit einem 3D-fähigen Fingeremitter (siehe Abb. 12).

Die Kosten der ESH inklusive Investitions- (ROI: 1 Jahr), Energie-, Stickstoff- und Wartungskosten sind kleiner 0,35 € pro m², wenn die jährlich zu härtende Oberfläche dreidimensionaler Formteile mehr als 4 Mio m² beträgt.

8. Kontakt

Für weitergehende Informationen oder Fragen zur Elektronenbehandlung wenden Sie sich an:



Dr. rer.-nat. Uwe Gohs

u.gohs@asis-gmbh.de

ASIS GmbH
Kiem-Pauli-Straße 3
84036 Landshut

www.asis-gmbh.de



Otto Pritscher

o.pritscher@asis-gmbh.de

ASIS GmbH
Kiem-Pauli-Straße 3
84036 Landshut

www.asis-gmbh.de

9. Literatur

- [1] Berejka, A. J. Electron beam curing of coil coatings. 2003 RadTech Report, September/October 2003, pp. 47-53
- [2] Glöckner, P.; Jung, T.; Struck, S.; Studer, K. Radiation curing for coatings and printing inks, Vincents Network, Hannover, Germany, 2008, ISBN 978-3-86630-904-4
- [3] Nablo, S. V.; Tripp, E. P. Electron curing for high speed paper, film and foil converting. Radiat. Phys. Chem. 14, S. 481 (1979)
- [4] Koshiishi, K. Tomosue, K. Honma, N., Sukeda, E., Masuhara, K. Application of low energy electron beam to precoated steel. 1990 RadTech Report, May/June 1990, pp. 21-27
- [5] Twomey, B. J.: Radiation cured coatings - some commercial successes. Phys. Chem. 14, S. 69 (1979)
- [6] Holl, P.: Two ideal applications for the low energy electron-beam accelerator: Vulcanization of pressure-sensitive adhesives and controlled through-curing of coatings on parquet. In: Radiation Physics and Chemistry 1995, 46(4-6), S. 953-958