



(11) **EP 3 453 463 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**12.02.2020 Patentblatt 2020/07**

(51) Int Cl.:  
**B05D 3/06 (2006.01)** **B05D 5/02 (2006.01)**  
**B05D 5/06 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **18020282.2**

(22) Anmeldetag: **26.06.2018**

(54) **VERFAHREN ZUR EINSTELLUNG VON AMPLITUDE UND FREQUENZ DER MIKROFALTUNG BEI  
DER PHOTOCHEMISCHEN MATTIERUNG STRAHLENHÄRTBARER BESCHICHTUNGEN**

METHOD FOR ADJUSTING THE AMPLITUDE AND FREQUENCY OF MICRO-FOLDING BY MEANS  
OF PHOTOCHEMICAL MATTING OF RADIOHARDENABLE COATINGS

PROCÉDÉ D'AJUSTEMENT D'AMPLITUDE ET DE FRÉQUENCE DE MICRO-PLIAGE DANS LORS  
DU MATAGE PHOTOCHEMIQUE DES REVÊTEMENTS DURCISSABLES PAR RAYONNEMENT

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB  
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO  
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **06.09.2017 DE 102017008353**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**13.03.2019 Patentblatt 2019/11**

(73) Patentinhaber: **IOT - Innovative  
Oberflächentechnologien  
GmbH  
04318 Leipzig (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Mehnert, Reiner  
04416 Markkleeberg (DE)**  
• **Schubert, Rolf  
04155 Leipzig (DE)**

(74) Vertreter: **Köhler, Tobias  
Patentanwälte  
Tobias Köhler und Volkmar Müller  
Kohlgartenstrasse 33-35  
04315 Leipzig (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A1- 2 794 126 DE-A1- 19 842 510**  
**DE-A1-102008 061 244 US-A1- 2013 059 105**

**EP 3 453 463 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Einstellen von Faltungsamplituden und -frequenzen bei der photochemischen Mattierung strahlenhärtbarer Oberflächen.

**[0002]** Der Effekt der photochemischen Mikrofaltung strahlenhärtbarer Beschichtungen durch die Absorption hochenergetischer UV-Strahlung, wie sie im Wellenlängenbereich von 160 bis 230 nm durch z.B. Xenon-oder KrCl-Excimerstrahler erzeugt wird, ist bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (SCHUBERT ET AL., FARBE + LACK, vol. 117/5, 2011, pages 21 FF, BAUER ET AL., PROGRESS IN ORG. COATINGS, vol. 64, 2009, pages 474 - 481, SCHUBERT ET AL., SURFACE&COATINGS TECHNOLOGY, vol. 203, 2009, pages 3734-3740) und wird zur Mattierung strahlenhärtbarer Beschichtungen eingesetzt.

**[0003]** Auf diese Weise können tiefmatte Oberflächen erzeugt werden, ohne dass chemische Mattierungsmittel verwendet werden müssen.

**[0004]** Die Mikrofaltung selbst wird topografisch durch Messgrößen wie Faltungsamplituden und Faltungsfrequenzen charakterisiert.

Beide Größen bestimmen den Glanzgrad und die haptische Anmutung der mikrostrukturierten Oberfläche.

**[0005]** Dieser Zusammenhang wird z.B. in der Offenlegungsschrift DE 10 2006 042 063 A1 dargestellt.

**[0006]** Die topografische Struktur der Mikrofaltung wird von der Art des verwendeten Excimerstrahlers, der Bestrahlungsdosis, der Formulierung der Beschichtung, von der Zeit, die zwischen der Herstellung der Mikrofaltung und der Endhärtung vergeht und von Beschichtungseigenschaften wie Viskosität und Temperatur bestimmt.

**[0007]** Besonders bedeutungsvoll für die Einstellung der Struktur der Mikrofaltung ist die Viskosität der Beschichtung. Diese wird durch die Formulierung festgelegt und in Allgemeinen auf das verwendete Beschichtungsverfahren abgestimmt. Sie kann deshalb nicht oder nur im eingeschränkten Maße an die Erfordernisse der photochemischen Mikrofaltung angepasst werden.

**[0008]** EP 2 794 126 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von matten Oberflächen welches durch eine Mikrofaltung von Acrylat/Methacrylat-Formulierungen durch Bestrahlung erzeugt wird. Dabei wird zunächst die aufgebrachte Formulierung mittels einer Ga-dotierten Hg-Mitteldrucklampe, welche eine Wellenlänge zwischen 200 nm und 420 nm emittiert vorbestrahlt. Anschließend wird die erhaltene Beschichtung mit einer Excimerlampe mit einer Wellenlänge von 172 nm bestrahlt, was eine Mikrofaltung erzeugt. Anschließend wird die Beschichtung mit einer UV-Strahlung ausgehärtet. Es wird beschrieben, dass homogene matte Beschichtungen hergestellt werden können, wenn die strahlenhärtbare Beschichtung in einem der Mikrofaltung vorgelagerten Schritt mit langwelliger, polychromatischer UV-Strahlung von z.B. gasdotierten Hg-Mitteldrucklampen bestrahlt wird. Dieser Prozessschritt wird auch als "Vorgelierung" bezeichnet.

**[0009]** Physikalisch ist diese Vorgelierung eine unvollständige UV-Härtung der Beschichtung. Hier wird nur ein Teil, typisch kleiner 50%, der ursprünglich vorhandenen Acrylat-Doppelbindungen umgesetzt. Die langwellige, polychromatische UV-Strahlung durchdringt die gesamte Schicht und erzeugt schon bei Bestrahlungsdosen von 20 - 100 mJ/cm<sup>2</sup> eine unvollständige Polymerisation und Vernetzung über die gesamte Schichtdicke. Die Beschichtung bleibt noch flüssig, besitzt jedoch eine höhere Viskosität als die unbestrahlte Beschichtung.

**[0010]** Es ist jedoch bekannt, dass bei derart unvollständiger UV-Härtung radikalische Polymerisations- und Vernetzungsprozesse auch nach Abschaltung der Bestrahlung zeitlich und räumlich weiter ablaufen.

**[0011]** Diese Vorgänge werden als Nachhärtung (post-curing) bezeichnet (R. MEHNERT ET AL., EUROPEAN COATING SHOW 2011, CONGRESS PROCEEDINGS).

**[0012]** Als Folge der UV-Nachhärtung steigt die Viskosität in der Tiefe der gesamten Schicht, ist jedoch zeitlich und räumlich nicht stabil. Die Struktur der nachfolgenden Mikrofaltung wird auf diese Weise negativ beeinflusst.

**[0013]** Die zeitliche und räumliche Instabilität der unvollständigen Polymerisation und Vernetzung über die gesamte Schichtdicke erweist sich als technischer Nachteil.

**[0014]** Trotz konstanter Dosisleistung der langwelligen, polychromatischen UV-Strahler treten Schwankungen in der Topografie der Mikrofaltung auf, die zu Unterschieden in Glanz und Haptik der Oberfläche führen.

**[0015]** Als Folge dieser Instabilität schwankt vor allem der bei 85° Lichteinfall gemessene Glanz.

**[0016]** Dieser technisch unerwünschte Effekt tritt besonders dann auf, wenn durch Erhöhung der Dosis der Vorbestrahlung z.B. der Glanzgrad bei 60° Lichteinfall gesenkt werden soll.

**[0017]** Bei streifendem Lichteinfall erscheint die mattierte Oberfläche teilweise glänzend und fleckig.

**[0018]** Eine vorbestimmte und gezielte Einstellung von Amplitude und Frequenz der Mikrofaltung und damit der Haptik der Oberfläche, ist auf diese Weise nicht möglich.

**[0019]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches diesen Nachteil behebt. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst.

**[0020]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine vorbestimmbare und über die gesamte beschichtete Fläche gleichmäßige Struktur der Mikrofaltung dann erzeugt werden kann, wenn die unvollständige UV-Härtung nur an der Oberfläche der Beschichtung in einem Schichtbereich bis zu wenigen Mikrometern Tiefe erfolgt.

**[0021]** Zur Auslösung der unvollständigen UV-Härtung im Oberflächenbereich von wenigen Mikrometern Tiefe eignen sich besonders kurzwellige, monochromatische UV-Strahler, die z.B. als Hg-Niederdruckstrahler zur Verfügung stehen.

**[0022]** Bei einem Druck von wenigen Millibar emittiert eine Quecksilberentladung hauptsächlich Hg-Resonanzlinien bei 185 und 254 nm.

5 **[0023]** In Formulierungen von Beschichtungen, die Acrylate oder Methacrylate sowie Photoinitiatoren enthalten, werden Photonen mit einer Wellenlänge von 185 nm sowohl von Acrylat/Methacrylat-Molekülen als auch vom Photoinitiator absorbiert.

**[0024]** Abweichend von vorgenanntem liegt die Wellenlänge von 254 nm in den meisten Fällen oberhalb des Absorptionsbereiches von Acrylaten/Methacrylaten und wird ausschließlich vom Photoinitiator absorbiert.

10 **[0025]** Bei typischen Photoinitiator-Konzentrationen von  $10^{-1}$  mol/l und Extinktionskoeffizienten des Photoinitiators bei 254 nm von  $\epsilon = 1 - 4 \times 10^4$  l/mol cm schätzt man bei einer Extinktion (EXT) von 1, entsprechend 90% Absorption der Photonen, gemäß  $EXT = c \times \epsilon \times l$  eine Eindringtiefe l von 2,5 bis 10  $\mu\text{m}$  ab.

**[0026]** Die Eindringtiefe von 185 nm Photonen in Acrylaten/Methacrylaten ist noch geringer und beträgt zwischen 0,5 und 1,5  $\mu\text{m}$ .

15 **[0027]** Bei Absorption der kurzwelligen monochromatischen Strahlung von Hg-Niederdruckstrahlern in Acrylat/Methacrylat-Formulierungen entsteht somit ein Tiefenprofil von Startradikalen der Polymerisation im Oberflächenbereich von wenigen Mikrometern.

**[0028]** In Formulierungen von Beschichtungen, die Acrylate oder Methacrylate, aber keine Photoinitiatoren enthalten, werden nur die Photonen mit einer Wellenlänge von 185 nm absorbiert.

20 Das Tiefenprofil der Startradikale für die Polymerisation ist dann auf maximal 1,5  $\mu\text{m}$  begrenzt und eine Erhöhung der Viskosität beschränkt sich auf diesen Tiefenbereich.

**[0029]** Auf diese Weise ist eine Einstellung von Amplitude und Frequenz der Mikrofaltung auch für Formulierungen möglich, deren Endhärtung mit Elektronen erfolgt und die keine Photoinitiatoren enthalten.

25 Allerdings wird für diese eine Einstellung von Amplitude und Frequenz der Mikrofaltung eine relative hohe Bestrahlungsdosis benötigt, da die Intensität der wirksamen 185 nm Linie nur 20% der Gesamtintensität der Emission ausmacht.

**[0030]** Bei Acrylat/Methacrylat-Formulierungen, die Photoinitiatoren enthalten, erfolgt die Einstellung der Eindringtiefe der 185 und 254 nm Photonen und damit der daraus resultierenden Erhöhung der Viskosität der Beschichtung an der Oberfläche durch die Wahl der geeigneten Photoinitiator-Konzentration.

30 **[0031]** Bei Acrylat/Methacrylat-Formulierungen, die keine Photoinitiatoren enthalten, erfolgt die Erhöhung der Viskosität in einer Oberflächenschicht bis zu 1,5  $\mu\text{m}$  Tiefe durch Absorption der 185 nm Photonen.

**[0032]** Schon die Zugabe von Photoinitiatoren mit einem Anteil von wenigen Zehntel Gew.% bewirkt jedoch eine deutliche Verringerung der Bestrahlungsdosis, die zur Einstellung einer vorbestimmten Faltungsamplitude und -frequenz erforderlich ist. Bei konstanter Bestrahlungsdosis lassen sich Faltungsamplitude und -frequenz auch durch Variation der Photoinitiator-Konzentration einstellen.

35 **[0033]** In einem ersten Schritt wird gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens die Bestrahlung der Beschichtung mit kurzwelliger, monochromatischer Strahlung von Hg-Resonanzlinien bei 185 und 254 nm mit Dosen von 60 bis 1000 mJ/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise von 100 bis 600 mJ/cm<sup>2</sup> zur Erhöhung der Viskosität im Oberflächenbereich bis zu Tiefen von 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise bis zu 5  $\mu\text{m}$  realisiert, bevor in einem zweiten Schritt die Bestrahlung der so bereitgestellten Beschichtung mit inhomogenem Tiefenprofil der Viskosität durch Photonen eines Xenon- oder KrCl- Excimerstrahlers zur Auslösung der photochemischen Mikrostrukturierung erfolgt.

40 **[0034]** In besonderer Ausgestaltung des ersten Verfahrensschrittes kann die Einstellung von Faltungsamplitude und -frequenz durch Bestrahlung einer Photoinitiator-freien Beschichtung mit kurzwelliger, monochromatischer Strahlung bei 185 nm mit Dosen von 100 bis 1500 mJ/cm<sup>2</sup> erfolgen.

45 **[0035]** Ebenfalls ist es möglich, die Einstellung von Faltungsamplitude und -frequenz mit kurzwelliger, monochromatischer Strahlung von Hg-Resonanzlinien bei 185 und 254 nm bei konstanter Bestrahlungsdosis durch die Wahl der Photoinitiator-Konzentration im Bereich von 0,1 bis 0,5 Gew.% zu erreichen.

**[0036]** Acrylat/Methacrylat-Formulierungen bestehen im Allgemeinen aus höherviskosen, oligomeren Bindemitteln wie Urethan-, Epoxid- und Polyester-Acrylaten sowie Reaktivverdünnern wie Acrylat-Monomeren mit ein bis vier Acrylat-Doppelbindungen pro Molekül.

50 **[0037]** Zur Auslösung der Polymerisation durch UV-Strahlung werden Photoinitiatoren zugesetzt. Werden Elektronen zur Aushärtung der Beschichtungen verwendet, kann auf Photoinitiatoren verzichtet werden.

Eine spezielle Art strahlenhärtbarer Formulierungen sind Nanokomposite. Hier werden in die Acrylat/Methacrylat-Matrix nanoskalige Siliziumdioxid-Partikel eingearbeitet (R:MEHNERT,F.BAUER,UV-CURABLE ACRYLATE NANOCOMPOSITES, J.POLYM.RES. vol.12 (2005),pages 483-491).

55 **[0038]** Quecksilber-Niederdruckstrahler sind Gasentladungslampen aus synthetischem oder natürlichem Quarz, die bei Wellenlängen von 254 und 185 nm emittieren und einen optischen Wirkungsgrad von ca. 40% haben.

**[0039]** Die mit 185 nm Photonen erreichbare spektrale Bestrahlungsstärke beträgt ca. 20% derjenigen bei 254 nm.

**[0040]** Eine um bis zu einer Größenordnung leistungstärkere Ausführungsform von Quecksilber-Niederdrucklampen

sind Amalgam-Lampen. Wegen ihrer im Vergleich zu Hg-Mitteldruckstrahlern geringen Leistung werden Hg-Niederdruckstrahler im Allgemeinen nicht zur UV-Härtung eingesetzt. Diese Eigenschaft ist jedoch von Vorteil, wenn man eine unvollständige Oberflächenhärtung erreichen will, wie sie im erfindungsgemäßen Verfahren genutzt wird.

**[0041]** Excimer-Lampen sind Gasentladungslampen mit einem Lampenkörper aus synthetischem Quarz und einer Füllung aus Xenon (Xenon-Excimerstrahler mit einer Emission bei 172 nm) oder Krypton mit einem Chlorspender (KrCl-Excimerstrahler mit einer Emission bei 222 nm). Sie emittieren quasi-monochromatische VUV/UV-Strahlung, die beim Zerfall angeregter Dimer-Moleküle wie  $\text{Ar}_2^*$ ,  $\text{Xe}_2^*$  bzw.  $\text{KrCl}^*$  entsteht (B. ELIASON, U. KOGELSCHATZ, APPL. PHYS. B, vol. 46 (1988), pages 299-303).

**[0042]** Eine Reihe weiterer Dimer-Moleküle sind auch als Quellen von Excimerstrahlung geeignet, haben jedoch bisher kaum technische Anwendung gefunden.

Die Eindringtiefe von 126 nm Photonen beträgt in Acrylat/Methacrylat Beschichtungen einige 10 nm, für 172 nm weniger als 500 nm und für 222 nm 2  $\mu\text{m}$ .

**[0043]** Als Folge der Absorption der Excimerstrahlung entstehen in der Beschichtung Startradikale, die zu Polymerisation und Vernetzung im Oberflächenbereich führen. Die Oberfläche vergrößert sich dadurch um bis zu 20% und bildet Faltenstrukturen. Diesen Vorgang bezeichnet man als photochemische Mikrofaltung.

**[0044]** Durch photochemische Mikrofaltung entsteht zwar eine vernetzte, feste Oberflächenschicht, die Beschichtung bleibt in der Tiefe jedoch unvernetzt.

Deshalb wird in einem folgenden Schritt die Beschichtung durch UV- oder Elektronenstrahl-Härtung vollständig ausgehärtet.

**[0045]** Zur Untersuchung der Topografie der durch photochemische Mikrofaltung entstandenen Oberfläche wird das Verfahren der Weißlichtinterferometrie (WLI) verwendet.

**[0046]** Dieses Verfahren nutzt die Interferenzen von breitbandigem Licht. Der Strahl einer Lichtquelle wird durch einen Strahlteiler aufgespalten.

Ein Teil wird zu einem Referenzspiegel geführt, der andere senkrecht dazu auf das zu messende Objekt.

Ein Strahl wird am Referenzspiegel reflektiert und der andere an der zu messenden der Probe.

Beide reflektierte Strahlen überlagern sich auf dem Rückweg und werden von einer Kamera aufgezeichnet. Interferenzen treten auf, wenn die Längendifferenz zwischen Referenzspiegel und Probe kleiner als die Kohärenzlänge des Lichtes ist. Die Probe wird senkrecht durch den interferierenden Bereich bewegt.

**[0047]** Als Folge entsteht entstehen Interferenzbilder die im Scanbereich die Topografie der Oberfläche abbilden.

**[0048]** Anhand der folgenden Beispiele werden die erfindungsgemäßen Lösungen näher beschrieben.

#### Beispiel 1

**[0049]** Eine strahlenhärtbare Acrylat-Nanokomposit Beschichtung der Fa. Cetelon Nanotechnik Eilenburg (G) mit der Typenbezeichnung 830/800 103 wird mit einer Labor-Lackgießmaschine der Fa. Barberan Castelldefels (SP) auf ein Melamin-Substrat aufgetragen. Die Schichtdicke beträgt 90  $\mu\text{m}$ . Nach einigen Sekunden Wartezeit bis zur Einstellung einer glatten Oberfläche wird die Beschichtung mit Hg-Niederdrucklampen bestrahlt.

Zehn Hg-Niederdrucklampen des Typs UVN 80 4C 15/1000 der Fa. UV Meyer Ilmenau (G) sind geometrisch parallel angeordnet und befinden sich in einer Bestrahlungskammer, die u. a. auch zur optischen Abschirmung der Strahlung dient.

**[0050]** Die beschichteten Proben werden auf einem Förderband durch die Bestrahlungskammer gefahren. Bei gleichbleibender Leistung der Hg-Niederdruckstrahler wird die Bestrahlungsdosis durch die Geschwindigkeit und die Anzahl der Durchläufe eingestellt. Die Dosis wird mit einem Dosimeter der Fa. Epigap Berlin (G) gemessen. Bei einem Durchlauf mit 10 m/min Geschwindigkeit wird eine Dosis von 85  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  erreicht. Die Bestrahlung erfolgt stets an Luft.

**[0051]** Anschließend wird die Probe mit einer Geschwindigkeit von 20 m/min durch den Strahlbereich eines 172 nm Excimerstrahlers gefahren. Die Bestrahlungsdosis wird auf 2  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  eingestellt und bei allen Versuchen beibehalten. Im gleichen Durchlauf erfolgt die UV-Endhärtung durch einen Hg-Mitteldruckstrahler einer spezifischen elektrischen Leistung von 150 W/cm. Sowohl Excimer-Bestrahlung als auch UV-Endhärtung erfolgen unter Stickstoff bei Sauerstoffgehalten < 50 ppm.

**[0052]** Da die gehärtete Beschichtung auf der Melaminoberfläche nicht ausreichend haftet, können Teile vom Substrat abgezogen und analysiert werden.

Die Oberflächentopografie der Proben wird auf diese Weise mit Weißlichtinterferometrie bestimmt. Die Analysenfläche beträgt ca. 600x600  $\mu\text{m}$ . Da an jeder Position der Fläche ein Profil abgeleitet werden kann, ist die Messung von Faltungsamplitude und -frequenz möglich.

**[0053]** In Abbildung 1 ist eine Serie von Faltungsstrukturen dargestellt, die im Dosisbereich von 0 bis 510  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  aufgenommen wurden.

Deutlich ist die sehr grobe Faltung ohne Vorbestrahlung mit Hg-Niederdrucklampen zu erkennen. Bereits bei Vorbestrahlung mit 85  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  wird die Faltung feiner.

**[0054]** Bei Erhöhung der Dosis sinkt die Faltungsamplitude während die Faltungsfrequenz ansteigt. Entsprechende

Messwerte sind in Tabelle 1 (letzte Spalte) zusammengefasst. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Faltungsamplituden und -frequenzen der Oberflächen lassen sich in weiten Grenzen durch die Dosis der Bestrahlung mit Hg-Niederdruckstrahlern einstellen.

**[0055]** Abbildung 1 zeigt diesen Zusammenhang. Erfindungsgemäß sinkt mit steigender Dosis der Bestrahlung die Faltungsamplitude und die Faltungsfrequenz steigt an. Bei streifender Berührung der Oberfläche mit der Hand stellt man fest, dass die Oberfläche mit steigender Dosis der Vorbestrahlung immer glatter wird. Erfindungsgemäß ist die Haptik der Oberfläche ebenfalls einstellbar.

**[0056]** In Tabelle 1 sind Glanzwerte für die unterschiedlichen Proben angegeben. Ohne Vorbestrahlung ist eine gleichmäßige Mattierung nicht möglich. Die Haptik ist ungenügend.

Die Probe hat aber bereits ab einer Vorbestrahlungsdosis von 85 mJ/cm<sup>2</sup> eine tiefmatte, haptisch ansprechende Oberfläche. Bei höheren Dosen verstärkt sich diese Tendenz.

Der bei 60° gemessene Glanz sinkt leicht mit zunehmender Dosis, während der bei 85° bestimmte Glanzwert ansteigt. Die bei streifendem Lichteinfall geprüfte Beschichtung weist jedoch eine gleichmäßige Mattierung auf. Diese Bewertung wird durch die Prüfung der Haptik gestützt.

Die Glanzwerte der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten mattierten Beschichtungen können in bestimmten Grenzen durch die Wahl der Dosis der Bestrahlung mit Hg-Niederdruckstrahlern eingestellt werden.

| Vorbestrahlung mit 185 und 254 nm Dosis in mJ/cm <sup>2</sup> | Glanz bei 60° | Glanz bei 85° | Bewertung der Haptik der Oberfläche | Einstellung von Amplitude (in µm) und Frequenz (Schwingungen pro 600 µm) der Faltung |
|---------------------------------------------------------------|---------------|---------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Ohne                                                          | 11,6          | 2,4           | nicht i.O.                          | 14/2                                                                                 |
| 85                                                            | 3,8           | 8,8           | i.O.                                | 8/12                                                                                 |
| 170                                                           | 3,4           | 9,9           | i.O.                                | 6/20                                                                                 |
| 255                                                           | 3,5           | 9,6           | i.O.                                |                                                                                      |
| 340                                                           | 3,4           | 12,5          | i.O.                                | 5/30                                                                                 |
| 510                                                           | 3,2           | 13,8          | i.O.                                | 4/33                                                                                 |

Beispiel 2 (nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung)

**[0057]** Eine Acrylat-Nanokomposit Beschichtung der Fa. Cetelon Nanotechnik Eilenburg (G) mit der Typenbezeichnung 830/800 103 wird mit einer Labor-Lackgießmaschine der Fa. Barberan Castelldefels, Barcelona (SP) auf ein Melamin-Substrat aufgetragen.

**[0058]** Die Schichtdicke beträgt 90 µm. Nach einigen Sekunden Wartezeit bis zur Einstellung einer glatten Oberfläche wird die Beschichtung entsprechend dem Stand der Technik mit einer Ga-dotierten Hg-Mitteldrucklampe vorbestrahlt.

**[0059]** Die Ga-Lampe befindet sich auf einer Bestrahlungskammer, durch die ein Förderband führt.

**[0060]** Die Bestrahlungsdosis wird mit einem UV-Radiometer der Fa. Epigap Berlin (G) gemessen.

**[0061]** Um Dosen im Bereich bis 100 mJ/cm<sup>2</sup> zu erreichen, wird die elektrische Leistung der Ga-Lampe auf das technische Minimum von 30% eingestellt und die Geschwindigkeit des Durchlaufs zwischen 10 und 50 m/min variiert. Die Bestrahlung erfolgt an Luft.

**[0062]** Anschließend wird die Probe mit einer Geschwindigkeit von 20 m/min durch den Strahlbereich eines 172 nm Excimerstrahlers gefahren. Die Bestrahlungsdosis wird auf 2 mJ/cm<sup>2</sup> eingestellt und bei allen Versuchen beibehalten.

**[0063]** Im gleichen Durchlauf erfolgt die UV-Endhärtung durch einen Hg-Mitteldruckstrahler einer spezifischen elektrischen Leistung von 150 W/cm. Sowohl Excimer-Bestrahlung als auch UV-Endhärtung erfolgen unter Stickstoff bei Sauerstoffgehalten < 50 ppm.

**[0064]** Da die gehärtete Beschichtung auf der Melaminoberfläche nicht ausreichend haftet, können Teile abgezogen und analysiert werden. Die Oberflächentopografie der Proben wird auf diese Weise mit Weißlichtinterferometrie bestimmt.

**[0065]** Die Analysenfläche beträgt ca. 600x600 µm.

Da an jeder Position der Fläche ein Profil abgeleitet werden kann, ist die Messung von Faltungsamplitude und -frequenz möglich. In Abbildung 2 ist eine Serie von Faltungsstrukturen dargestellt, die im Dosisbereich von 0 bis 110 mJ/cm<sup>2</sup> aufgenommen wurden.

**[0066]** Deutlich ist wieder die sehr grobe Faltung ohne Vorbestrahlung zu erkennen. Bereits bei 23 mJ/cm<sup>2</sup> wird die Faltung jedoch sehr fein und ändert ihre Struktur bis 43 mJ/cm<sup>2</sup> kaum. Bei 110 mJ/cm<sup>2</sup> erscheint die Mattierung der Probe bei streifendem Einfall inhomogen bis fleckig. Die Faltungsamplitude liegt im Bereich von 1 µm. Die Faltungsfrequenz steigt stark an und ist nicht mehr auswertbar.

## EP 3 453 463 B1

**[0067]** In Tabelle 2 sind die Glanzwerte der Proben angegeben. Für Dosen zwischen 23 und 43 mJ/cm<sup>2</sup> sind die Glanzwerte vergleichbar. Der Glanzwert bei 60° ist etwas höher als in Beispiel 1.

**[0068]** Bei 85° liegt der Glanzwert bereits bei 23 bis 28. Bei 110 mJ/cm<sup>2</sup> ist eine gleichmäßige Mattierung nicht mehr möglich. Alle Glanzwerte schwanken je nach Ort der Messung.

**[0069]** Die Vorbestrahlung mit Ga-dotierten Hg-Mitteldruckstrahlern führt zwar in Dosisbereich < 100 mJ/cm<sup>2</sup> zu einer homogenen Mattierung mit befriedigender Haptik, ist jedoch nicht über die Dosis steuerbar.

**[0070]** Ein weiterer Nachteil ist der hohe Glanz bei streifendem Lichteinfall. Schon bei Dosen im Bereich von 100 mJ/cm<sup>2</sup> wird die Mattierung inhomogen und technisch unakzeptabel.

**[0071]** Weder Faltungsamplitude und -frequenz noch die Glanzwerte können nach dem Verfahren, das dem Stand der Technik entspricht, über die Dosis der Vorbestrahlung eingestellt werden.

| Vorbestrahlung mit Ga-dotiertem Hg-Mitteldruckstrahler Dosis in mJ/cm <sup>2</sup> | Glanz bei 60° | Glanz bei 85° | Bewertung der Haptik der Oberfläche | Einstellung von Amplitude (in μm) und Frequenz (Schwingungen pro 600 μm) der Faltung |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Ohne                                                                               | 11,6          | 2,4           | nicht i.O.                          | 14/2                                                                                 |
| 23                                                                                 | 3,8           | 28            | i.O.                                | 3/45                                                                                 |
| 34                                                                                 | 4,0           | 23            | i.O.                                |                                                                                      |
| 43                                                                                 | 3,9           | 23            | i.O.                                | 3/42                                                                                 |
| 110                                                                                | 5,9-10*       | 66-84*        | nicht i.O.                          | 1/nicht auswertbar                                                                   |
| *schwankend je nach Messposition                                                   |               |               |                                     |                                                                                      |

### Beispiel 3

**[0072]** Ein Acrylat-Lack der Fa. Lott Lacke Herford (G) mit der Typenbezeichnung LM 4446, der keinen Photoinitiator enthält, wird mit einem 30 μm Drahtzettel auf eine Lack-Prüfkarte aufgetragen.

**[0073]** Nach einigen Sekunden Wartezeit bis zur Einstellung einer glatten Oberfläche wird die Beschichtung mit Hg-Niederdrucklampen bestrahlt. Bestrahlungsanordnung und Dosismessung entsprechen den Angaben aus Beispiel 1. Wie in Beispiel 1 erfolgt die Bestrahlung an Luft.

**[0074]** Anschließend wird die Probe mit einer Geschwindigkeit von 20 m/min durch den Strahlbereich eines 172 nm Excimerstrahlers gefahren. Die Bestrahlungsdosis wird auf 3 mJ/cm<sup>2</sup> eingestellt und bei allen Versuchen beibehalten. Im gleichen Durchlauf erfolgt die UV-Endhärtung durch einen Hg-Mitteldruckstrahler einer spezifischen elektrischen Leistung von 150W/cm.

**[0075]** Sowohl Excimer-Bestrahlung als auch UV-Endhärtung erfolgen unter Stickstoff bei Sauerstoffgehalten < 50 ppm.

**[0076]** Die Oberflächenstruktur wird mit einem Lichtmikroskop gemessen und aufgezeichnet. Wie in Abbildung 3 dargestellt ist die Faltungsstruktur der nicht vorbestrahlten Probe gröber als die der erfindungsgemäß vorbestrahlten Probe.

Durch die Vorbestrahlung der Beschichtung mit Photonen der Wellenlängen 185 und 254 nm wird erfindungsgemäß die Faltungsamplitude verringert und die Faltungsfrequenz erhöht.

### Beispiel 4

**[0077]** Einem Acrylat-Lack der Fa. Lott Lacke Herford (G) mit der Typenbezeichnung LM 4446, der ursprünglich keinen Photoinitiator enthält, werden 0,125 bis 0,5 Gew.% eines Photoinitiatorgemisches bestehend aus 50 Gew.% Darocure 1183 und 50 Gew.% Irgacure 184 (BASF Ludwigshafen (G)) zugegeben.

Der Lack wird mit einem 30 μm Drahtzettel auf eine Lack-Prüfkarte aufgetragen.

Nach einigen Sekunden Wartezeit bis zur Einstellung einer glatten Oberfläche wird die Beschichtung mit Hg-Niederdrucklampen bestrahlt. Die Formulierung LM 4446 wird als "Softlack" bezeichnet, weil er besonders feine Faltungsstrukturen bildet.

**[0078]** Bestrahlungsanordnung und Dosismessung entsprechen den Angaben aus Beispiel 1. Wie in Beispiel 1 erfolgt die Bestrahlung an Luft.

**[0079]** Anschließend wird die Probe mit einer Geschwindigkeit von 20 m/min durch den Strahlbereich eines 172 nm Excimerstrahlers gefahren. Die Bestrahlungsdosis wird auf 3 mJ/cm<sup>2</sup> eingestellt und bei allen Versuchen beibehalten.

Im gleichen Durchlauf erfolgt die UV-Endhärtung durch einen Hg-Mitteldruckstrahler einer spezifischen elektrischen Leistung von 150W/cm. Sowohl Excimer-Bestrahlung als auch UV-Endhärtung erfolgen unter Stickstoff bei Sauerstoffgehalten < 50 ppm.

**[0080]** Die Oberflächentopografie der Proben wird mit Weißlichtinterferometrie bestimmt.

Die Analysenfläche beträgt ca. 600x600 µm. Da an jeder Position der Fläche ein Profil abgeleitet werden kann, ist die Messung von Faltungsamplitude und -frequenz möglich.

**[0081]** Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Faltungsamplituden und -frequenzen der Oberflächen lassen sich bei konstanter Bestrahlungsdosis durch die Wahl der Photoinitiator-Konzentrationen der Beschichtung mit Hg-Niederdruckstrahlern einstellen.

Abbildung 4 zeigt diesen Zusammenhang.

In Tabelle 4 sind Faltungsamplituden und -frequenzen für die unterschiedlichen Proben angegeben. Erfindungsgemäß sinkt bei konstanter Bestrahlungsdosis mit steigender Photoinitiator-Konzentration die Faltungsamplitude und die Faltungsfrequenz steigt an.

| Photoinitiator-Konzentration in %<br>Vorbestrahlung mit 185 und 254 nm,<br>Dosis konstant 20 mJ/cm <sup>2</sup> | Glanz<br>bei 60° | Glanz<br>bei 85° | Bewertung der<br>Haptik der<br>Oberfläche | Einstellung von Amplitude (in<br>µm) und Frequenz<br>(Schwingungen pro 600 µm)<br>der Faltung |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,125                                                                                                           | 2,1              | 6,7              | i.O.                                      | 8/15                                                                                          |
| 0,25                                                                                                            | 2,3              | 15               | i.O.                                      | 4/25                                                                                          |
| 0,5                                                                                                             | 2,3              | 19               | i.O.                                      | 3/30                                                                                          |

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Einstellung von Amplitude und Frequenz der Mikrofaltung bei der photochemischen Mattierung strahlenhärtbarer Beschichtungen, bei welchem auf der Basis von Acrylat/Methacrylat-Formulierungen die Beschichtung mit kurzwelliger, monochromatischer Strahlung eines Quecksilber-Niederdruckstrahlers mit Emissionslinien bei 185 und 254 nm und Dosen von 15 bis 600 mJ/cm<sup>2</sup> oder auf der Basis von photoinitiatorfreier Acrylat/Methacrylat-Formulierungen mit monochromatischer Strahlung einer Wellenlänge von 185 nm mit Dosen von 100 bis 1500 mJ/cm<sup>2</sup> bestrahlt wird, danach durch einen Excimerstrahler mit Emissionslinien im Bereich von 172 bis 222 nm durch Bestrahlung mit Dosen von 0,5 bis 10 mJ/cm<sup>2</sup> mikrostrukturiert wird und nachfolgend die mikrostrukturierte Beschichtung mittels UV- oder Elektronenbestrahlung durchgehärtet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem Amplitude und Frequenz der Mikrofaltung bei der photochemischen Mattierung strahlenhärtbarer Beschichtungen durch Bestrahlung mit kurzwelliger, monochromatischer Strahlung eines Quecksilber-Niederdruckstrahlers bei konstanter Bestrahlungsdosis durch die Wahl der Photoinitiator-Konzentration im Bereich von 0,1 bis 0,5 Gew.% einzustellen sind.

## Claims

1. A method for adjusting the amplitude and frequency of the microfolding during the photochemical matting of radiation-curable coatings based on acrylate/methacrylate formulas in which the coating is irradiated with short-wave, monochromatic radiation from a low-pressure mercury lamp with emission lines at 185 and 254 nm and doses of 15 to 600 mJ/cm<sup>2</sup> or of coatings based on photoinitiator-free acrylate/methacrylate formulas with monochromatic radiation at a wavelength of 185 nm with doses of 100 to 1500 mJ/cm<sup>2</sup>, after which the coating is microstructured using an excimer emitter with emission lines in the range from 172 to 222 nm through irradiation with doses of 0.5 to 10 mJ/cm<sup>2</sup>, after which the microstructured coating is cured by means of UV or electron beam curing.

2. Method according to claim 1 in which the amplitude and frequency of microfolding in the photochemical matting of radiation-curable coatings is adjusted through irradiation with short-wave, monochromatic radiation from a low-pressure mercury lamp with a constant irradiation dose by selecting a photoinitiator concentration in the range from 0.1 to 0.5% by weight.

## Revendications

1. Procédé de réglage de l'amplitude et de la fréquence de la microdissociation lors du matage photochimique de revêtements durcissables par rayonnement, pour lequel est irradié sur la base de formulations acrylate/méthacrylate le revêtement avec un rayonnement monochromatique de courte longueur d'onde d'un émetteur au mercure à basse pression avec des lignes d'émission de 185 et 254 nm et des doses de 15 à 600 mJ/cm<sup>2</sup> ou sur la base de formulations acrylate/méthacrylate sans photoamorceur avec un rayonnement monochromatique d'une longueur d'onde de 185 nm avec des doses de 100 à 1500 mJ/cm<sup>2</sup>, ensuite est microstructuré par un rayonnement Excimer avec des lignes d'émission dans une gamme de 172 à 222 nm par un rayonnement avec des doses de 0,5 à 10 mJ/cm<sup>2</sup>, ensuite le revêtement microstructuré est durci dans la masse par un rayonnement UV ou aux électrons.
2. Procédé selon la revendication 1, pour lequel l'amplitude et la fréquence de la microdissociation lors du matage photochimique de revêtements durcissables par rayonnement doivent être réglées par le rayonnement monochromatique de courte longueur d'onde d'un émetteur au mercure à basse pression avec une dose de rayonnement constant par le choix de concentration de photoamorceur dans une gamme de 0,1 à 0,5 % en poids.

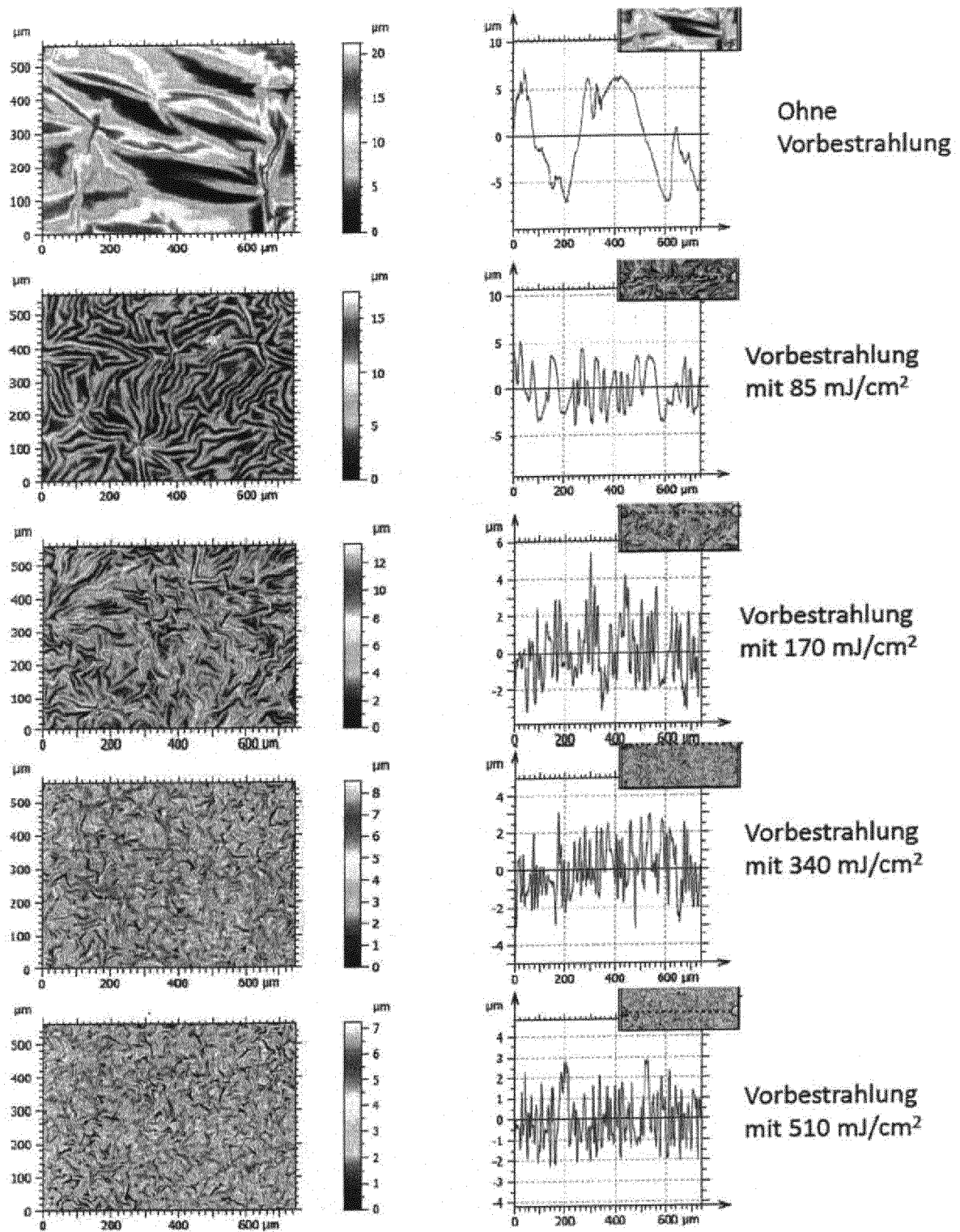


Abbildung 1: Vorbestrahlung mit Hg-Niederdrucklampen. Abhängigkeit der Faltungsstruktur von der Dosis

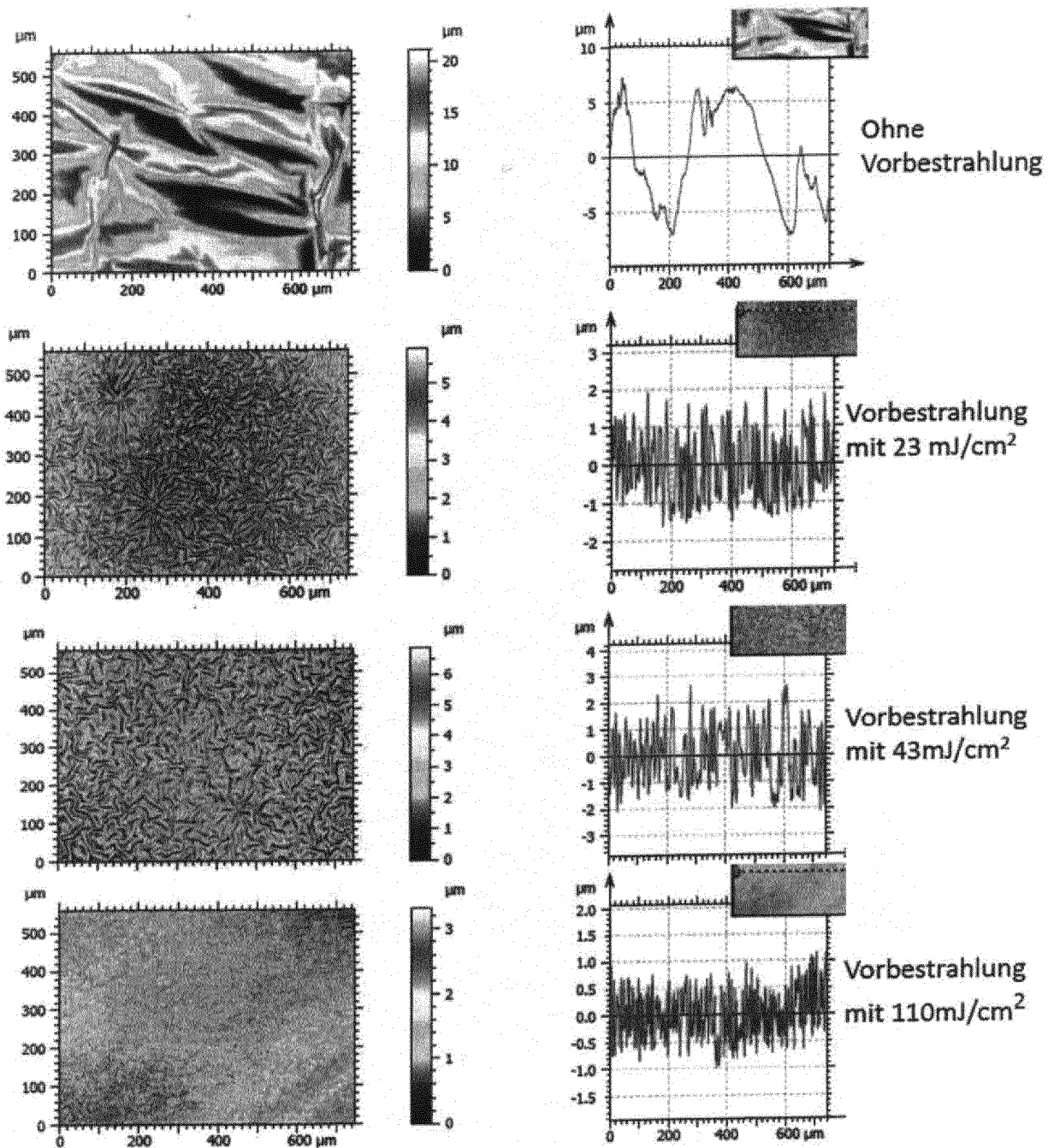


Abbildung 2: Vorbestrahlung mit Ga-dotierter Hg-Mitteldrucklampe: Faltungsstruktur als Funktion der Dosis

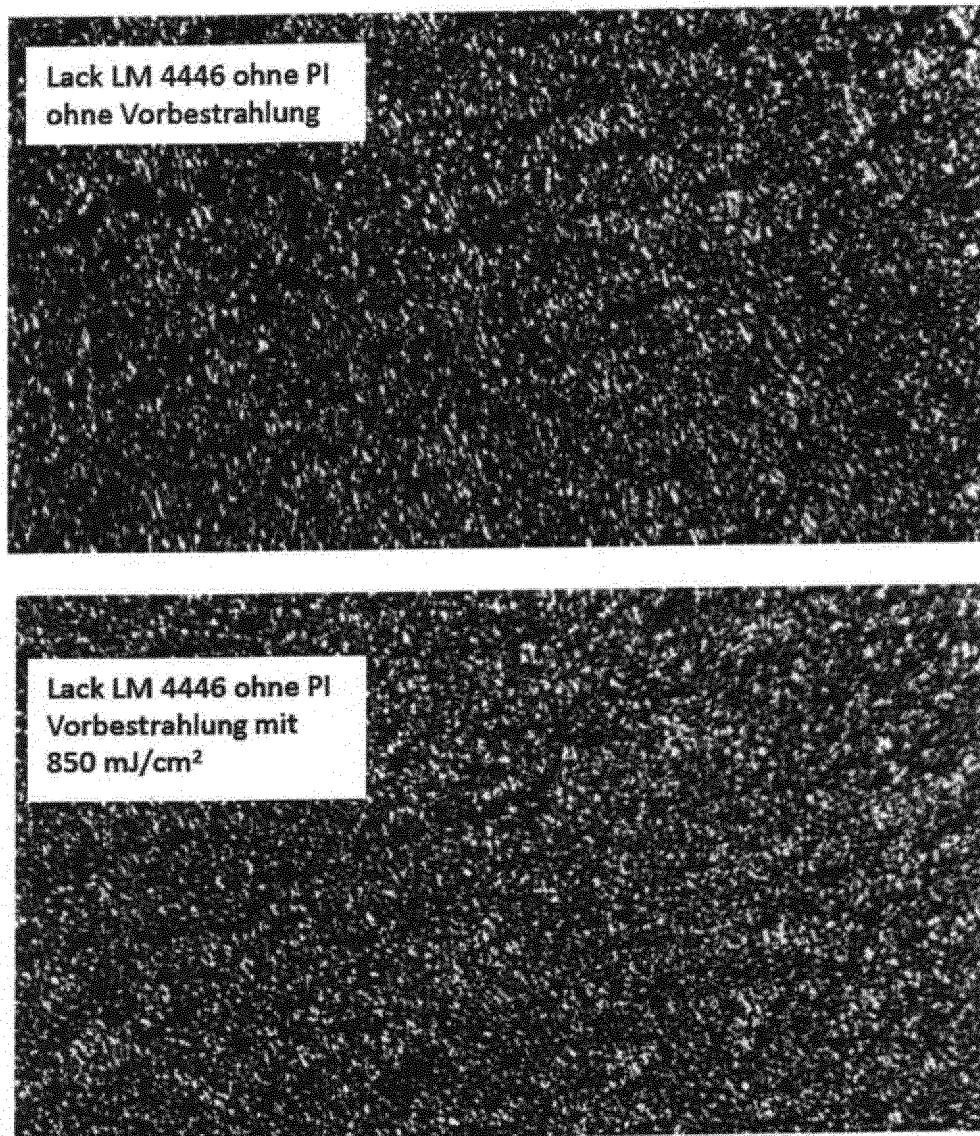


Abbildung 3: Beschichtung ohne Photoinitiator. Einfluss der Vorbestrahlung mit Hg-Niederdrucklampen auf die Oberflächenstruktur

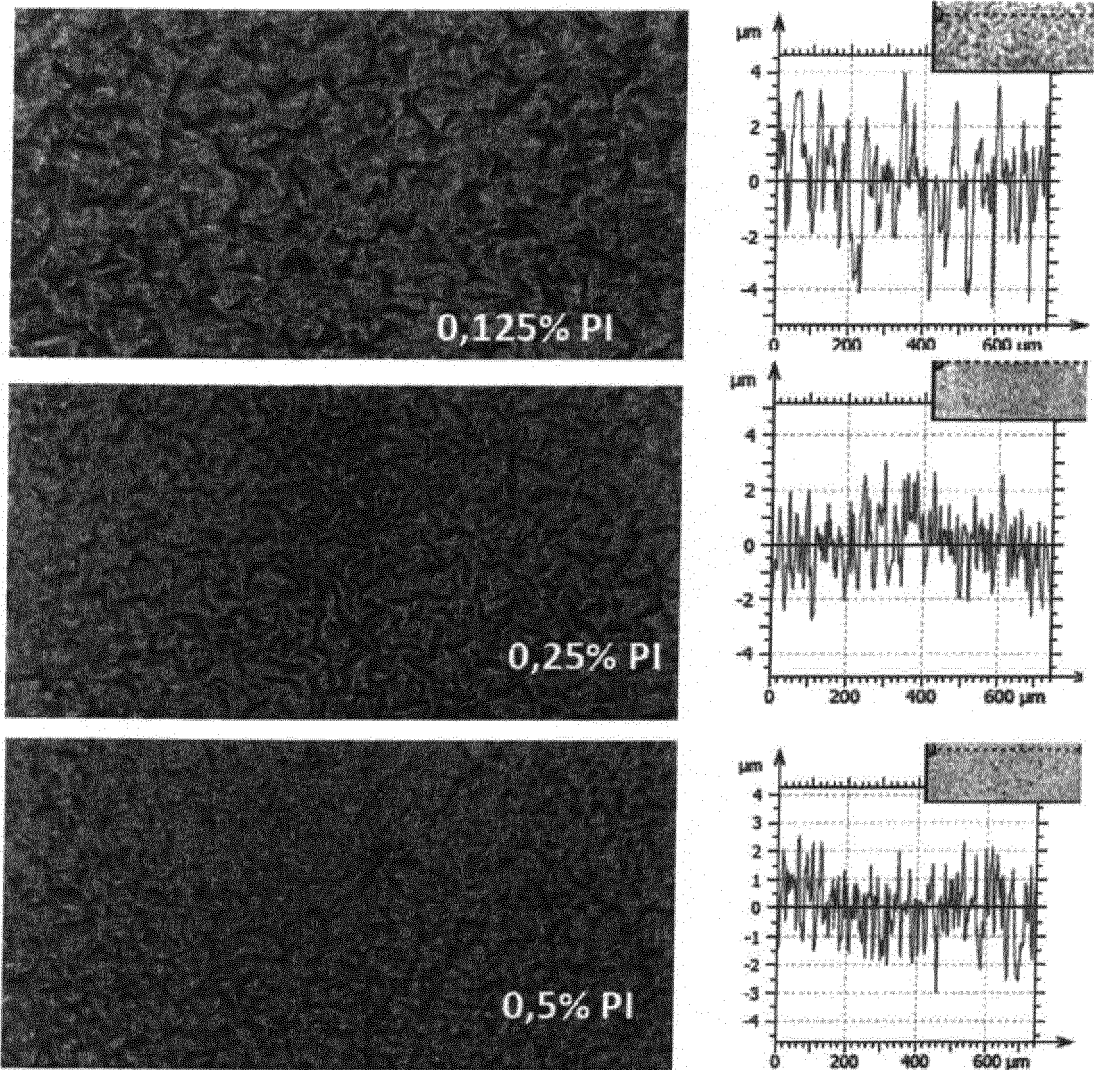


Abbildung 4: Vorbestrahlung mit Hg-Niederdrucklampen bei konstanter Dosis von  $20 \text{ mJ/cm}^2$ . Faltungsstruktur als Funktion der Photoinitiator-Konzentration

## IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102006042063 A1 [0005]
- EP 2794126 A1 [0008]

### In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **SCHUBERT et al.** FARBE + LACK, 2011, vol. 117/5, 21 FF [0002]
- **BAUER et al.** PROGRESS IN ORG. COATINGS, 2009, vol. 64, 474-481 [0002]
- **SCHUBERT et al.** SURFACE&COATINGS TECHNOLOGY, 2009, vol. 203, 3734-3740 [0002]
- **R. MEHNERT et al.** EUROPEAN COATING SHOW 2011, CONGRESS PROCEEDINGS, 2011 [0011]
- **R:MEHNERT ; F.BAUER.** UV-CURABLE ACRYLATE NANOCOMPOSITES. J.POLYM.RES., 2005, vol. 12, 483-491 [0037]
- **B.ELIASON ; U.KOGELSCHATZ.** APPL.PHYS.B, 1988, vol. 46, 299-303 [0041]