

Polymeroberflächen mit erhöhter Oberflächenenergie und Verfahren zur Herstellung derselben

Die Erfindung betrifft Polymeroberflächen mit erhöhter Oberflächen-
5 energie und ein Verfahren zur Erhöhung der Oberflächenenergie von
Polymeroberflächen mit dem Ziel der Verbesserung von
Oberflächeneigenschaften wie z.B. Haftung von Lacken, Druckfarben
und Klebstoffen, sowie Bedruckbarkeit, Verklebbarkeit und
Benetzbarkeit.

10

Die Oberflächenenergie kann als messbare Größe für die Bindungskräfte
an der Oberfläche angesehen werden und ist die
Energie, die aufgewandt werden muss, um einen unendlich
ausgedehnten Fest-körper in zwei identische, halb-unendliche Teile zu
15 zerlegen und diese soweit voneinander zu entfernen, dass zwischen
ihnen keine Wechselwirkung mehr besteht.

Dabei ist ein erstes Schritt zum Durchtrennen des Festkörpers in
zwei Bausteine Spaltungsenergie aufzuwenden, während in einem
zweiten Schritt beide Bausteine soweit voneinander entfernt werden,
20 dass sie sich dabei in neue Gleichgewichtspositionen verschieben
können.

Die Nachvernetzung von Polyacrylat- Oberflächen durch Photonen mit
Energien von 4 -11 eV ist bekannt und wird z.B. in der Patentschrift DE
25 10 2008 060 906 A1 beschrieben. Dieses Patent beschreibt in einem
Beispiel (Tabelle 2) die Erhöhung der Oberflächenenergie einer UV-
gehärteten Polyacrylat- Nanokomposit- Beschichtung bei
Nachbestrahlung mit Photonen eines 172 nm Excimerstrahlers von 21
auf 23 mN/m.

30

Nachteilig ist hierbei, dass die Nachbestrahlung mit einem 172 nm
Excimerstrahler nur eine unzureichende Erhöhung der Oberflächen-
energie bewirkt, welche nicht ausreichend ist, um die Bedruck-,
Verkleb- oder Benetzbarkeit der Polymeroberfläche entscheidend zu
35 verbessern.

Um dieses Ziel zu erreichen, sind Oberflächenenergien größer 45 mN/m mit einem polaren Anteil größer 10 mN/m erforderlich.

Der polare Anteil der Oberflächenenergie ist dabei entscheidend für Haftung, Bedruckbarkeit, Verklebbarkeit und Benetzbarkeit.

5

Die Erhöhung der Oberflächenenergie von z.B. Polyacrylat- und Polymethacrylat-Oberflächen durch die Wahl von stärker polaren monomeren und oligomeren Acrylat- oder Methacrylat- Komponenten ist begrenzt und führt zu Oberflächenenergien der Beschichtung kleiner 10 45 mN/m mit polaren Anteilen kleiner als 5 mN/m. Wirksame Additive, die den flüssigen Formulierungen mit dem Ziel der Erhöhung der Oberflächenenergie zugesetzt werden können, sind nicht verfügbar.

Die Wirkung von Koronaentladungen, wird z.B. im Softal Report 102d 15 der SOFTAL Corona & Plasma GmbH, Hamburg, beschrieben. Plasma-Entladungen, die beim Anlegen einer ausreichend hohen Spannung an einen gasgefüllten Kondensator mit unsymmetrischen Elektroden auftreten, bilden leitende Kanäle (streamer), die zu einem zeitlich begrenzten elektrischen Kurzschluss führen. Im Entladungskanal 20 entstehen sowohl positive Ionen mit kinetischen Energien bis zu 100 eV als auch Elektronen mit Energien von 12 bis 16 eV. Elektronen und Ionen mit diesen Energien sind in der Lage, in Luft z.B. reaktive Sauerstoff-Spezies wie atomaren Sauerstoff und Ozon bzw. auf der Oberfläche des zu behandelnden Polymeren Radikale und Radikationen 25 zu erzeugen. Da streamer nur Lebensdauern von einigen 10 ns haben und mit typischen Frequenzen von 10 kHz auftreten, werden Koronaanlagen bei höheren Erregerfrequenzen betrieben.

Die beschriebene Koronabehandlung ist jedoch nicht geeignet, eine 30 wirksame und vor allem langandauernde Erhöhung der Oberflächenenergie von Polyacrylaten, Polymethacrylaten und Vinylpolymeren zu erzielen.

Bei der thermischen Degradation von z. B. Poly(n-butylacrylat) unter Anwesenheit von Sauerstoff entstehen Kohlendioxid, Buten, Butanol 35 und Fragmente der Polymerkette. Mit geringerer Ausbeute entstehen Monomere wie Butylacrylat, niedrigmolekulare Alkane und Alkene, Kohlenmonoxid und Wasserstoff.

/ V.V.Krongauz, M.T.K.Ling, Photo-crosslinked acrylate degradation kinetics, J.Ther.Anal.Calorim. (2009) 96: 715-725/

Analoge Prozesse der oxidativen Degradation der Polymeroberfläche erwartet man bei Elektronen- und Ionenbeschuss des Polymeren bei

5 Anwesenheit von Sauerstoff.

Durch Koronabehandlung wird der polare Anteil der Oberflächenenergie von Polyacrylaten und Polymethacrylaten unmittelbar nach der

Behandlung zwar erhöht, die Wirkung lässt jedoch innerhalb einiger Tage stark nach, so dass kein nachhaltiger Effekt erzielt wird. Ursache

10 dieses Effektes kann die Migration niedermolekularer polarer Verbindungen an die Oberfläche und ihr Übergang in die Umgebungsluft sein.

Migration wird jedoch verhindert, wenn die polaren chemischen Gruppen an Polymerketten oder Polymerfragmente gebunden sind.

15 Dann erhält man eine dauerhafte Erhöhung des polaren Anteils der Oberflächenenergie.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Lösungen zu

entwickeln, die eine langandauernde Erhöhung der Oberflächenenergie

20 von Polyacrylat- und Polymethacrylat-Oberflächen auf größer/gleich 45 mN/m mit polaren Anteilen größer 10 mN/m erzeugen.

Diese Aufgabe wird durch die erfindungsgemäße Lösung gemäß den Patentansprüchen 1 bis 8 gelöst.

25

Erfindungsgemäß erfolgt eine Bestrahlung der Polymeroberfläche mit Photonen eines Xe₂-Excimerstahlers in einer Stickstoff-Sauerstoff-Atmosphäre bei Sauerstoff-Konzentrationen von 0,1 bis 1 Vol%.

30 Die erfindungsgemäße Lösung soll im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen und zwei Abbildungen näher erläutert werden.

Erfindungsgemäß wird die Polymeroberfläche mit Photonen bestrahlt, die Energien von 6,5 bis 7,8 eV aufweisen. Die Photonenquelle wird so

35 nah wie möglich an die Polymeroberfläche gebracht.

Zwischen der Photonenquelle und der Polymeroberfläche befindet sich ein Stickstoff- Sauerstoff- Gemisch mit Sauerstoffkonzentrationen zwischen 0.1 und 1 Vol.%. Ein Teil der Photonen wird vom Sauerstoff absorbiert. Die restlichen Photonen erreichen die Polymeroberfläche. In
5 Abbildung 1 sind die Eindringtiefen der Photonen in Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen mit 0,1 und 1 Vol% Sauerstoff dargestellt.

Photonen mit Energien zwischen 6,5 und 7,8 eV, die von Sauerstoff absorbiert werden, erzeugen durch elektronische Anregung des
10 Sauerstoff- Moleküls atomaren Sauerstoff, der in einer Reaktion mit molekularem Sauerstoff zu Ozon umgesetzt wird. Es ist bekannt, dass Ozon mit Polymeren reagieren und Peroxy- Radikale bilden kann, die die Degradation von Polymeren an der Oberfläche auslösen können.
/ S.D.Razumovski, A.A. Kefeli, G.E.Zaikov: European Polymer Journal
15 Volume 7 (1971) p. 275-286/

Die Degradationsprodukte des Polymeren enthalten an der Oberfläche Sauerstoff in Form von polaren chemischen Gruppen. Diese tragen zur Erhöhung des polaren Anteils der Oberflächenenergie bei.

20 Von den Photonen mit Energien zwischen 6,5 und 7,8 eV, die die Polymeroberfläche erreichen, dringen einige 10 bis 100 nm in das Polymer ein. Durch elektronische Anregung von Molekülzuständen im Polymeren werden Primärprozesse ausgelöst, die letztendlich zur
25 Erzeugung von Polymerradikalen führen.

Polymerradikale reagieren mit dem Sauerstoff des Stickstoff-Sauerstoff-Gemisches zu Peroxyradikalen, die Degradationsprozesse an der Polymeroberfläche auslösen und somit ebenfalls zur Erzeugung polarer
30 chemischer Gruppen und damit zur Erhöhung des polaren Anteils der Oberflächenenergie beitragen.

Als Photonenquellen werden vorteilhaft Excimerstrahler verwendet, die technisch als Linienquellen mit Längen bis zu 2,5m hergestellt werden
35 können. Flächenquellen erhält man durch Zusammenschalten mehrerer Linienquellen.

Als Photonenquelle steht folgender Excimerstrahler zur Verfügung

Excimer Emissionswellenlänge Photonenenergie
Typische Eindringtiefe in Polymeren

	(nm)	(eV)	(nm)
5 Xe ₂	Maximum	von 6,5,	Maximum
< 100	bei 172	bis 7,8	bei 7,2

Vorteilhaft benutzt man Xe₂-Excimerstrahler, da diese ein breites
 10 Emissionsband von 160 bis 185 nm aufweisen. Durch Wahl der
 Sauerstoffkonzentration im der Bestrahlungszone kann man absichern,
 dass ausreichend Ozon erzeugt wird aber auch genügend Photonen die
 Oberfläche des Polymers erreichen. Das Spektrum des Xe₂-
 Excimerstrahlers und die Eindringtiefe von Xe₂-Excimer-Photonen in
 15 einem Stickstoff/ Sauerstoff-Gemisch werden in Abbildung 1
 beispielhaft dargestellt.

Das physikalische Wirkprinzip, der Aufbau und die Anwendung von
 Excimerstrahlern werden z. B. in

- 20 1. B. Eliasson, U. Kogelschatz: Appl. Phys. B 46, p.229 (1988)
 2. U. Kogelschatz: Pure J Appl. Chem. Vol 62, p. 1667 (1990)
 3. U. Kogelschatz. Proceedings Thenth Int. Conf. Gas Discharges an
 their Applications, Vol. II, p. 972 (1992)
 4. R. Mehnert, I. Janovsky, A. Pincus: UV & EB Curing Technology
 25 and Equipment, Wiley- SITA, London
 beschrieben.

Wie Abbildung 1 zeigt, wird z.B. bei einer Sauerstoff-Konzentration von
 1 % der kurzwellige Anteil des Excimer-Emissionsspektrums stark
 30 absorbiert. Für Photonen im Maximum des Spektrums von 172 nm
 beträgt die Eindringtiefe ca. 5,5 cm und steigt für Photonen mit
 Wellenlängen größer als 175 nm auf über 10 cm an.

Erfindungsgemäß wird deshalb die Polymeroberfläche in einer Stickstoff-
 35 Sauerstoff- Atmosphäre mit Photonen eines Xe₂-Excimerstrahlers
 bestrahlt.

Überraschend wurde gefunden, dass die Oberflächenenergie dann maximal erhöht wird, wenn Photonen sowohl vom Sauerstoff in der Gasphase als auch an der Polymeroberfläche etwa zu gleichen Anteilen absorbiert werden.

5

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird die Polymeroberfläche in einer Bestrahlungskammer unter Spülen der Kammer mit einem Stickstoff-Sauerstoff- Gemisch durch Photonen eines Xe₂-Excimerstrahlers bestrahlt.

- 10 Die Bestrahlungszeiten können dabei 0,01 bis 300s, vorzugsweise 0,05 bis 50 s, besonders vorzugsweise 0,1 bis 5 s betragen.
Die Sauerstoff- Konzentrationen können zwischen 0,1 und 2 Vol%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,5 Vol% betragen.

- 15 Die Erfindung bezieht sich im Allgemeinen auf Polymere von Acrylat-, Methacrylat – und Vinylverbindungen.

Beispiele

20 Beispiel 1

- Ein UV-härtbarer Acrylat- Nanokomposit- Lack (Hersteller Cetelon Nanotechnik GmbH, Eilenburg, Sa.) wird auf eine 12 µm Folie aus biaxial orientiertem Polypropylen (BOPP) im Tiefdruckverfahren
25 aufgetragen. Das Auftragsgewicht beträgt 3 bis 4 g/m². Die so beschichtete BOPP Folien wird mit einer Geschwindigkeit von 30 m/min durch eine UV-Härtungsanlage gefahren und dort unter Stickstoff ausgehärtet. Die Aushärtung wird mittels Infrarot (ATR)-Spektroskopie über den Umsatz der olefinischen Doppelbindungen
30 gemessen. Der gemessene Umsatz von 93% der Doppelbindungen bedeutet, dass die UV-Härtung als vollständig zu betrachten ist. Die Oberflächenspannung der Beschichtung wird mit einem Kontaktwinkelmessgerät DAS 30 der Fa. Krüss GmbH Hamburg bestimmt.

- 35 Man erhält folgende Werte:

Oberflächenspannung in mN/m 41,9
dispenser Anteil 37,9 polarer Anteil 3,9

Danach wird die beschichtete Folie in einer Pilotanlage der Fa. IOT GmbH Leipzig bestrahlt, die aus Abwicklung, Bestrahlungskammer mit Xe₂-Excimerstrahler und Aufwicklung besteht. Die Bestrahlungskammer wird mit einem Stickstoff- Sauerstoff- Gemisch gespült, das 0,4Vol% Sauerstoff enthält. Die Sauerstoff- Konzentration wird mittels Nadelventil stabil eingestellt und mit einem Gerät GSM V6 der Fa. Metrotec GmbH Kirchheim gemessen. Die Bahngeschwindigkeit wird auf 30 m/min eingestellt.

Nach der Bestrahlung wird die Oberflächenspannung erneut gemessen.

Man erhält folgende Werte:

Oberflächenspannung in mN/m 51
dispenser Anteil 39 polarer Anteil 12

Betrachtung des Ergebnisse bzgl. Beispiel 1

Nach Bestrahlung mit einem Xe₂-Excimerstrahler in einem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch erhöht sich die Oberflächenenergie auf 51 mN/m. Der polare Anteil steigt signifikant von 3,9 auf 12 mN/m und übertrifft damit die erforderlichen 10 mN/m.

Beispiel 2

Die bestrahlte Probe aus Beispiel 1 wird unter Laborbedingungen gelagert. Gemessen wird die Oberflächenspannung als Funktion der Zeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt

Betrachtung des Ergebnisses bzgl. Beispiel 2:

Der polare Anteil der Oberflächenspannung ist nach 85 Tagen Lagerung auf 11 mN/m gesunken. Die Oberflächenspannung liegt mit 48 mN/m jedoch deutlich über dem geforderten Wert von 45 mN/m. Der polare Anteil übertrifft die geforderten 10 mN/m.

Beispiel 3

Die bestrahlte Folie mit erhöhter Oberflächenenergie wird auf einen Druckbogen kaschiert. Aus dem Druckbogen werden Faltschachteln hergestellt. Die Teile der Faltschachteln werden auf der bestrahlten Folie streifenförmig mit Dispersionsklebstoff beschichtet und maschinell bei

Produktionsgeschwindigkeiten bis 200 m/min verklebt. Auf eine Vorbehandlung wie z.B. Plasmabehandlung wird verzichtet. Nach einer Lagerzeit von 30s wird ein Schälwiderstand von >200 N/m erreicht.

5 Ergebnis bzgl. Beispiel 3:

Mit der erfindungsgemäß bestrahlten Folie werden die geforderten Klebenahtfestigkeiten der Faltschachtelmuster erreicht. Auf eine technisch übliche Vorbehandlung in der Faltschachtelmaschine wie z. B. Plasma- oder Koronabehandlung kann somit verzichtet werden.

10

Beispiel 4

Auf einer Beschichtungsanlage der Fa. finitec performance films GmbH, Berlin wird eine Bestrahlungskammer mit einem Xe₂-Excimerstrahler der Fa. IOT GmbH Leipzig installiert. Die Dosisleistung des Xe₂-Excimerstrahlers beträgt maximal 25 mJ/cm^2 . Wahlweise wird auch ein Xe₂-Excimer-Doppel-Strahler eingesetzt. Damit wird eine Dosisleistung von 45 mJ/cm^2 erreicht (Abbildung 2).

20 Die Sauerstoff-Konzentration in der Bestrahlungskammer wird auf 0,5% eingestellt. Bestrahlt wird eine BOPP-Folie mit einer Polyacrylat-Nanokomposit- Beschichtung entsprechend Beispiel 1.

Die Beschichtungsanlage ist für Bahngeschwindigkeiten bis 200 m/min ausgelegt. Untersucht wird die Abhängigkeit der Oberflächenenergie der Beschichtung von der Bahngeschwindigkeit bei Dosisleistungen der Excimerquelle von 25 und 45 mJ/cm^2 .

25

Die zusammengefassten Werte sind aus Tabelle 2 ersichtlich

Betrachtung des Ergebnisses bzgl. Beispiel 4

Unter technischen Bedingungen und dem Einsatz eines Xe₂-Excimer-Doppel-Strahlers mit 45 mJ/cm^2 Dosisleistung können polare Anteile der Oberflächenenergie von größer 10 mN/m bei Bahngeschwindigkeiten bis zu 110 m/min erreicht werden.

35

Patentansprüche

Anspruch 1:

- 5 Polymeroberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine erhöhte Oberflächenenergie aufweist.

Anspruch 2:

- 10 Polymeroberfläche nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erhöhte Oberflächenenergie über einem Zeitraum von mindestens drei Monaten stabil bleibt.

Anspruch 3:

- 15 Verfahren zur Herstellung von Polymeroberflächen mit erhöhter Oberflächenenergie, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymeroberfläche in einem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch mit Photonen eines Xe₂-Excimerstrahlers bestrahlt wird.

Anspruch 4:

- 20 Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlung in einer Kammer erfolgt, die mit einem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch gespült wird.

Anspruch 5:

- 25 Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Sauerstoff-Konzentration zwischen 0,1 und 2 Vol%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,5 Vol% beträgt.

Anspruch 6:

- 30 Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlung mit Photonen des Xe₂-Excimerstrahlers bei Bestrahlungszeiten von 0,01 bis 300 s, vorzugsweise 0,05 bis 50 s, besonders vorzugsweise 0,05 bis 5 s erfolgt.

Anspruch 7:

- 35 Verfahren nach Anspruch 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als polymere Substrate Acrylat-, Methacrylat – und Vinylverbindungen verwendet werden.

Anspruch 8:

Verwendung eines Verfahrens zur Behandlung von Polymeroberflächen
durch Bestrahlung mit Photonen eines Xe₂-Excimerstrahlers in einer
Stickstoff-Sauerstoff-Atmosphäre zur Erhöhung der Oberflächenenergie
5 der Polymeroberflächen.

Anspruch 9:

Verwendung von Acrylat-, Methacrylat – und Vinylverbindungen als
polymere Substrate.
10

Anspruch 10:

Verwendung eines Xe₂-Excimerstrahlers zur Erhöhung der
Oberflächenenergie der Polymeroberflächen in einem Verfahren zur
Behandlung von Polymeroberflächen.
15

20

25

30