



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1600 38

Int.Cl.³

3(51) B 05 D 3/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 05 D/ 2313 091

(22) 30.06.81

(44) 27.04.83

(71) siehe (72)

(72) AMLONG, UWE-JENS, DR. RER. NAT. DIPL.-PHYS.; HELLER, JUERGEN, DIPL.-PHYS.; JUNGE, KARL-HEINZ, DIPL.-ING.; DD;

(73) siehe (72)

(74) KOMBINAT VEB NARVA "ROSA LUXEMBURG", BFSL, 1017 BERLIN, EHRENBERGSTR. 11-14

(54) VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG INTENSIVER REAKTION DURCH ELEKTROMAGNETISCHE ENERGIE

(57) Das Verfahren ist vor allem bei der Polymerisation anwendbar. Das Ziel ist die Erhöhung des Wirkungsgrades durch vollständige Umsetzung der eingesetzten Strahlung in chemische Reaktionsenergie. Die Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zu finden, bei dem die Emissionsmaxima und die Absorptionsmaxima annähernd in Übereinstimmung gebracht werden. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Bestrahlung in mindestens zwei von 5 Bereichen durchgeführt wird, wobei die Bereiche zwischen 300 und 345 nm, 340 und 365 nm, 355 und 375 nm, 372 und 392 und zwischen 390 und 410 nm liegen sowie eine umgesetzte Leistung pro cm Lichtbogenlänge von 100 W bei einem Strahlerabstand von 2 bis 60 cm über eine Dauer von mindestens 1/1000 s auf die zu bestrahlenden Objekte einwirkt. Die Erfindung kann bei Beschichtungen, Flächengebilden oder Gegenständen aus Polymeren, auch faserverstärkt, für Halbleiter, Druckplatten, Profile, Rohre, Behälter und andere Konstruktionselemente verwendet werden.

Verfahren zur Erzeugung intensiver Reaktionen durch
elektromagnetische Energie

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung intensiver chemischer Reaktionen auf Oberflächen und/oder in Gegenständen bzw. Objekten wie zur Bestrahlung von organischen und anorganischen Substanzen, Werkstoffen oder Gegenständen und zur Beeinflussung von Vorgängen wie z. B. zur Trocknung oder Regenerierung von Gegenständen, für Kopierzwecke oder dergleichen, insbesondere zur Polyaddition, Polykondensation und Polymerisation, auch zur Pfropf- oder Zweigpolymerisation, vorzugsweise zur Polymerisation von verfestigbaren Polymeren und/oder Monomeren und/oder ihren Verbindungen und/oder Mischungen, durch elektromagnetische Energie, insbesondere zur Fotopolymerisation von Beschichtungen, Flächegebilden oder Gegenständen, z. B. aus Aktivatoren bzw. Sensibilisatoren, insbesondere Fotosensibilisatoren enthaltenden Epoxidharzen, ungesättigten Polyesterharzen, Akrylharzen, Polyurethanen oder dergleichen, ggf. in Mischung mit Füll- und/oder Farbstoffen und/oder Pigmenten, auch faser- und/oder whiskersverstärkt, emittiert durch mindestens einen Strahler.

Charakteristik der bekannten technischen Lösung

Chemische Polyadditions-, Polykondensations- und insbesondere Polymerisations- und hier auch Pfropf- oder Zweigpolymerisationsreaktionen werden ebenfalls durch elektromagnetische Wellen unterschiedlicher Wellenbereiche, insbesondere im IR-, UV- und auch in energiereicheren Strahlungsbereichen durchgeführt (siehe z. B. das Schweizer Patent 517.126), die sich insbesondere auf die Strahlungshärtung mit Gammastrahlen oder (Brushwell, W., Neue Methoden der Lackhärtung, Farbe und Lack 80 (1974) Nr. 2, S. 137 - 139 und 5, S. 431 - 433) auf die Härtung durch Elektronen- oder UV-Strahlen beziehen. Hier wird die UV-Härtung mit Quecksilberdampf-Hochdruckstrahlern durchgeführt, obwohl bekannt ist, daß diese Strahler nur ein Linienspektrum mit einem Emissionsmaximum bei 365/366 nm besitzen und weder diese Wellenlängen, noch die dort emittierte Energie den Absorptionsbanden der bekannten und optimal wirkenden Sensibilisatoren entsprechen, so daß auf diese Weise nur sehr dünne Lackschichten bis 75 μm härtbar sind. Das gleiche gilt für die Fotopolymerisation von Epoxidharzen gemäß US-Patent 3.205.157, zu der noch Härtezeiten von 10 min erforderlich sind.

Sollen Beschichtungen, Flächengebilde oder Gegenstände z. B. aus einem Sensibilisator enthaltenden ungesättigten Polyesterharzen oder den genannten anderen Harzen fotopolymerisiert bzw. gehärtet werden, die noch Glasfaserverstärkungsmaterialien enthalten, so können entweder nur Schichtdicken bis etwa 2,5 mm wirtschaftlich mit den genannten und vorhandenen UV- und/oder IR-Strahlungsquellen polymerisiert werden, oder die Polymerisations- bzw. Härtezeiten und die entsprechenden Härtestrecken sind so groß bzw. lang, daß eine solche Härtung weder technisch noch ökonomisch sinnvoll ist (siehe z. B. Koch, Kh. u. a. ZIS-Mitteilungen 21

(1979) Nr. 7, S. 740 - 750). Durch das DD-Patent 121.329 wurde es möglich, mit einem neuen Sensibilisator das Absorptionsmaximum gegenüber den der bisher als optimal bekannten Sensibilisatoren in den langwelligen UV- und teilweise bis in den IR-Bereich zu verschieben und auf diese Weise mit herkömmlichen UV- und/oder IR-Hochdruckstrahlungsquellen bis etwa 10 mm dicke glasfaserverstärkte Schichten zu fotopolymerisieren.

Eine ähnliche Entwicklung ist durch Nicolaus, W. und Hesse, A., Praktikable Härtung dickwandiger GF-UP-Lamine mit UV-Licht, Tagung Freudenstadt (BRD) Oktober 1977, Vortrag 11, 1 - 7 und durch Nicolaus, Hesse und Scholz, Lichthärtung dickwandiger GF-UP-Lamine mit Leuchtstofflampen, Tagung Freudenstadt, Oktober 1980, Vortrag 27, 1 - 9, durchgeführt worden. Diese Arbeiten führten wie die im DD-Patent 121.329 genannten zur Entwicklung eines neuen Sensibilisators, dessen Lichtabsorption gegenüber derjenigen bisher bekannter Sensibilisatoren um etwa 40 nm langwellig verschoben wurde (380 - 420 nm). Bei dieser Entwicklung ist man davon ausgegangen, daß der Sensibilisator im wesentlichen außerhalb des Absorptionsbereiches des ungesättigten Polyesterharzes absorbieren muß. Die Aussage, daß dickwandige GF-UP-Lamine (glasfaserverstärkte ungesättigte Polyesterlamine) mit Leuchtstofflampen (vgl. auch Plastverarbeiter 30 (1979) Nr. 10, S. 653) überhaupt und in vertretbaren Zeiten bei einer Schichtdicke von 10 mm als der obersten Grenze härtbar sind, ist auch unter Verwendung von zusätzlich 2 IR-Strahlern von je 1000 W kritisch (kombinierte UV-Wärmehärtung) und unter Produktionsbedingungen nicht möglich.

Trotzdem es gelungen ist, für UV-Strahlen absorberarme Harze zu entwickeln, und trotzdem es weiterhin gelungen ist, Sensibilisatoren zu entwickeln, die im wesentlichen außerhalb der Absorption des Harzes absorbieren und auf

diese Weise mit Leuchtstofflampen in vertretbaren Zeiten dünne und mit dotierten oder undotierten Quecksilberdampf-Hochdruckstrahlern und vor allem mit Strahlern mit Mischplasmen bis etwa 10 mm dicke Lamine wirtschaftlich auszuhärten (siehe auch Maschinenmarkt, Würzburg 84 (1978) Nr. 84, S. 1636 - 1640 und 85 (1979) Nr. 8, S. 127), besteht der Nachteil dieser Bestrahlungs- bzw. Härtungsmethode darin, daß entweder nur dünne Schichten aus GF-UP-Laminaten mit Leuchtstofflampen oder dickere Schichten mit Quecksilberdampf-Hochdruckstrahlern in relativ großen Zeiten oder gleichdicke Schichten in etwas kürzeren Zeiten mit den bekannten Hochleistungs-Mischplasmenstrahlern härtbar bzw. fotopolymerisierbar sind und daß die Leuchtstofflampen, die genannten Hochdruckstrahler und auch die bekannten Mischplasmenstrahler in einem solch großen Bereich emittieren, der vom IR- über den sichtbaren bis zum UV-Gebiet reicht, so daß ein großer Teil der von diesen Strahlern emittierten Energie nicht im für die UV-Härtung bzw. Fotopolymerisation wirksamen Wellenbereich (etwa 300 bis 400 nm) liegt und somit für die Fotopolymerisation verlorenght.

Da das Emissionsspektrum der genannten handelsüblichen Hochleistungsstrahler weder dem Absorptionsspektrum des Sensibilisators und auch, wenn überhaupt, nur teilweise den Polymerbedingungen entspricht und noch nicht einmal ihre Hauptmaxima und schon gar nicht ihre Nebenmaxima weder als Linie noch als Bereich übereinstimmen, setzen diese Strahler nur einen Bruchteil ihrer emittierten Energie fotochemisch um, so daß zwar die Polymeroptimierung und die Sensibilisatoroptimierung jeweils erhebliche technische Fortschritte mit sich brachten, jedoch ist der technische und ökonomische Aufwand besonders für dickere Lamine über 2,5 mm heute noch unvertretbar hoch, zumal die durch nicht genutzte Energie entstehende Wärme durch Be- und Entlüftungssysteme abgeführt werden muß.

In der DE-AS 2442879 wird ein Verfahren zum Härten von lichthärtbaren Anstrichmitteln und Überzugsmassen beschrieben. Dort wird ein Strahlungsbereich von 180 bis 500 nm angegeben. Dieses Verfahren ist sehr uneffektiv, da zum einen das Aushärten in mindestens zwei aufeinanderfolgenden Prozessen durchgeführt wird und zum anderen ein breiter Strahlungsbereich zur Verfügung steht, der nur zum kleinen Teil genutzt wird und für die Bereiche der Absorptionsmaxima nur Strahlung mit geringer Intensität vorhanden ist.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Beseitigung der Nachteile der genannten Verfahren und die Erhöhung des Wirkungsgrades durch möglichst vollständige Umsetzung der abgestrahlten Energie in chemische Reaktionsenergie, um in geringerer Zeit eine höhere Qualität und Quantität der Beschichtung und Gegenstände zu erhalten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Erzeugung intensiver chemischer Reaktionen durch elektromagnetische Energie zu schaffen, das die eingesetzte Energie effektiv in chemische Reaktionsenergie umsetzt, um dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit und die Vernetzungsdichte zu erhöhen, die eingesetzte Energie zu senken und die negativen Wirkungen durch ungenügende Energieübertragung und dadurch unterschiedliche oder ungenügende Vernetzungsdichte oder durch überhöhte Energieübertragung auftretende innere Spannungen zu vermeiden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sämtliche chemische Reaktionen wesentlich intensiviert werden, wenn in mindestens zwei engen Emissionsbereichen, in denen jeweils ein Emissionsmaximum liegt, eine definierte Energie emittiert wird und in diesen Wellenlängenbereichen ein Haupt- und/oder ein Nebenabsorptionsbereich der zu bestrahlenden Oberfläche oder des Gegenstandes vorliegt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Bestrahlung in mindestens zwei der nachgenannten Bereiche, vorzugsweise in drei oder mehr Bereichen, im ersten Bereich I, der Wellenlängen etwa zwischen 300 und 345 nm umfaßt und ein Maximum, insbesondere bei etwa 325 nm aufweist, bei einer durchschnittlichen spektralen Breite von mindestens 5 nm (etwa innerhalb 323 nm bis 333 nm), im zweiten Bereich II, der Wellenlängen etwa zwischen 340 und 365 nm umfaßt und ein Maximum insbesondere bei etwa 352 nm aufweist, bei einer spektralen Breite von ebenfalls mindestens 5 nm, im dritten Bereich III, der Wellenlängen etwa zwischen 355 und 375 nm umfaßt und ein Maximum insbesondere bei etwa 365 nm aufweist, bei einer durchschnittlichen spektralen Breite von mindestens 5 nm (etwa innerhalb 362 bis 372 nm), im vierten Bereich IV, der Wellenlängen etwa zwischen 372 und 392 nm umfaßt und ein Maximum, insbesondere bei etwa 377 nm aufweist, bei einer durchschnittlichen spektralen Breite von mindestens 5 nm (etwa innerhalb 376 bis 386 nm) und im fünften Bereich V, der Wellenlängen etwa zwischen 395 und 415 nm umfaßt und ein Maximum insbesondere bei etwa 404 nm aufweist, bei einer durchschnittlichen spektralen Breite von mindestens 5 nm (etwa innerhalb 402 bis 412 nm), vorzugsweise in den Bereichen I, II und IV, mit einer umgesetzten Leistung pro cm Lichtbogenlänge von mindestens 100 Watt, vorzugsweise größer 100 Watt, bei einem Strahler-/Objektstand von etwa 1,0 cm bis 60,0 cm, vorzugsweise von etwa 2,0 bis 12,0 cm ein- oder mehrseitig über eine Dauer von mindestens 1/1000 s, über zwischengeschaltete Optiken und/oder Reflektoren zur Bündelung, Aufweitung, Parallelrichtung, Reflexion

Masken, durchstrahlbare Zwischenschichten oder dgl. und/oder in oder über durchstrahlbare(n) Vakuum- oder in Gas- oder Schutzgasatmosphärenkammern, die zur Beschichtung, Abscheidung oder dgl. geeignete gasförmige Monomere und/oder Polymere und/oder Elastomere enthalten, durchgeführt wird.

Weiterhin ist es zweckmäßig, daß Sensibilisatoren den Polymeren und/oder Monomeren und/oder ihren Verbindungen und/oder Mischungen in der Größenordnung von 0,01 bis 10,0 vorzugsweise 0,1 bis 4,0 Gewichtsanteilen zur Verschiebung der Haupt- und/oder Nebenabsorptionsmaxima um mindestens 1,0 nm, vorzugsweise um mehr als 10,0 nm, zugesetzt werden. Als Sensibilisatoren sind bei Epoxidharzen Organohalogenverbindungen, vorzugsweise aromatische Onium- oder Jodoniumsalze oder -komplexsalze, bei ungesättigten Polyesterharzen Benzoin- und/oder Benzil- und/oder Anthrachinon- und/oder Karbonylderivate, vorzugsweise Benzoinäther und Benzilketale oder insbesondere gleichzeitig als Monomeres wirkende Benzoinacrylate oder Furionacrylate oder bei Acrylharzen Benzoinderivate, insbesondere aromatische Ketone, bei Polyurethanen Acrylsäureester oder Acrylatverbindungen anwendbar. Es ist vorteilhaft, daß aus den Sensibilisatoren oder ihren Verbindungen oder Mischungen solche ausgewählt werden, die allein oder in Mischung mit den genannten Polymeren und/oder Monomeren und/oder ihren Verbindungen und/oder Mischungen eine möglichst vollständige Anpassung an mindestens ein, vorzugsweise an die der Bereiche I, II und IV, vorteilhafterweise an alle genannten Emissionsmaxima des oder der Strahler erzeugen.

Das Verfahren ist im weiteren durch die Anwendung von solchen Polymeren und/oder Monomeren und/oder ihren Verbindungen und/oder Mischungen mit einer Jodfarbzahl bzw. einer Farbzahl nach Gardner, insbesondere unter 2,5, vorzugsweise unter 1,3, gegebenenfalls unter Zusatz von Faserverstär-

kungsmaterialien und/oder Pigmenten und/oder Füllstoffen, die die emittierten Strahlen wenig oder nicht absorbieren, insbesondere solche mit einem Brechungsindex von unter 1,7, gekennzeichnet. Vorteilhaft ist der Zusatz von 0,01 bis 3,0 Gewichtsanteilen, bezogen auf den Sensibilisator, von lasierenden Farbstoffen. Bei der Bestrahlung von Polymeren mit Füll-Farbstoffen sowie Faserverstärkungsmaterialien hat sich die Anwendung mechanischer Schwingungen auch im Ultraschallbereich, insbesondere übertragen von unten und/oder oben während der Herstellung und zur Verdichtung, Tränkung, Benetzung, Erzeugung eines innigen Verbundes und von Phasengrenzschichten zwischen den Verbundkomponenten und zur Homogenisierung für eine brechungs- und/oder reflexionsarme oder -freie Ein- und Durchdringung der angewandten elektromagnetischen Energie, vorzugsweise bei beidseitiger Bestrahlung, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Kühlung der Strahler mittels Blas- und/oder Saugluftströmen, als zweckmäßig erwiesen.

Die erfindungsgemäßen Wirkungen konnten vor allem durch den Einsatz eines Metallhalogenstrahlers mit Emissionsmaxima bei 313 nm, 325 nm, 352 nm, 366 nm, 377 nm und 410 nm erzielt werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Fig. I zeigt die relative spektrale Strahldichteverteilung eines geeigneten Strahlers für das erfindungsgemäße Verfahren.

Beispiel 1 zur Erzeugung intensiver chemischer, insbesondere fotochemischer Reaktionen

Die Erhöhung des Umsatzes und der Reaktionsgeschwindigkeit bei chemischen und insbesondere bei fotochemischen Reaktionen bei gleichzeitiger erheblicher Energieeinsparung ist ein Erfordernis unserer Zeit. Diesem Erfordernis konnte bisher ohne die Erfindung und die dabei erfindungsgemäß aufgetretenen überraschenden Effekte nicht entsprochen werden, da auch hier nicht bekannt war, daß zur Erhöhung des Umsatzes und der Reaktionsgeschwindigkeit ganz bestimmte elektromagnetische Wellen, insbesondere vom IR- über den sichtbaren einschließlich dem UV-Bereich, insbesondere im UV-, vorzugsweise im UV-A-Bereich, nutzbar gemacht werden können, wenn diese ganz bestimmte Parameter aufweisen, das heißt, daß die Emission in mindestens zwei engen Bereichen durchgeführt werden muß, daß diese engen Bereiche eine bestimmte spektrale Breite umfassen müssen, daß in diesen engen Bereichen mindestens ein Emissionsmaximum liegen muß, daß in dieser bestimmten spektralen Breite jedes engen Bereiches eine definierte Energie emittiert werden muß und daß mindestens diese beiden Spektralgebiete einem Haupt- und/oder Nebenabsorptionsbereich, vorzugsweise einem Haupt- und Nebenabsorptionsmaximum der zu bestrahlenden Oberfläche und/oder des Gegenstandes beziehungsweise der chemischen Substanz angepaßt sein müssen. Überraschenderweise wurde gefunden, daß alle chemischen und insbesondere fotochemischen Reaktionen und vorzugsweise chemische Verfestigungs- bzw. Härtungsreaktionen, insbesondere Polymerisationsreaktionen und auch Pfropf- und Zweigpolymerisationsreaktionen mit wesentlich weniger umgesetzter Leistung bei gleichzeitiger Umsatz- und/oder Reaktionsgeschwindigkeitserhöhung und/oder Vernetzungsdichte durchführbar sind, wenn die dazu erforderlichen intensiven Reaktionen durch elektromagnetische Wellen im vorgenannten Bereich insbesondere im UV- und vorzugsweise im UV-A-Bereich durchgeführt werden, insbesondere durch

mindestens einen Strahler, der Energie in mindestens zwei exakt definierten Maxima emittiert.

Zur Erzeugung intensiver chemischer Reaktionen auf Oberflächen und/oder in Gegenständen oder auf oder in Substanzen insbesondere zur Polyaddition, Polykondensation und Polymerisation, auch zur Pfropf- oder Zweigpolymerisation, vorzugsweise zur Polymerisation von verfestigbaren Polymeren oder Monomeren und/oder ihren Verbindungen und/oder Mischungen durch elektromagnetische Energie, insbesondere zur Fotopolymerisation von Beschichtungen, Flächengebilden oder Gegenständen, zum Beispiel aus Sensibilisatoren, insbesondere Fotosensibilisatoren oder Sensibilisatoren und Katalysatoren enthaltenden Epoxidharzen, ungesättigten Polyesterharzen, Akrylharzen, Polyurethanen oder dergleichen, gegebenenfalls in Mischung mit Füll- und/oder Farbstoffen und/oder Pigmenten auch faser- und/oder whiskersverstärkt, insbesondere verstärkt durch faden-, seil-, strang- oder bandförmige Verstärkungsmaterialien, wird die erforderliche Bestrahlung durch Energie mindestens eines Strahlers, der in mindestens zwei Maxima im Wellenlängenbereich der IR- bis einschließlich der UV-Strahlung insbesondere im UV-Bereich, vorzugsweise im UV-A-Bereich emittiert, durchgeführt, und zwar erfindungsgemäß in mindestens zwei der genannten Bereiche vorzugsweise in drei oder mehr genannten Bereichen, die denen bei der Darlegung des Wesens der Erfindung entsprechen und mit einer umgesetzten Leistung pro cm Lichtbogenlänge von mindestens 100 W, vorzugsweise größer 100 W, insbesondere bei einem Strahler/Objektabstand von etwa 1 cm bis etwa 30 cm, vorzugsweise von etwa 2,0 bis etwa 10,0 cm, ein- oder mehrseitig über eine Dauer von mindestens $1/1000$ s bis etwa 2,0 h (anwendungsfallabhängig) durchgeführt wird. Die genannte Bestrahlung erfolgt gegebenenfalls über zwischengeschaltete Optiken oder Reflektoren und zwar entweder zur Bündelung und/oder Aufweitung und/oder Parallelrichtung und/oder

Reflexion der genannten Strahlen, wobei die durchstrahlbaren Optiken vorzugsweise aus Kieselglas oder aus ultraviolettdurchlässiger Keramik oder anderen UV-durchlässigen Gläsern oder Kunststoffen bestehen. Außerdem können die genannten Strahlen auch über Faseroptiken bzw. Glasfaseroptiken bzw. sogenannte Lichtleiter übertragen werden. Sollte eine Filterung, beispielsweise einiger Wellenlängen oder Wellenlängenbereiche erforderlich sein, werden in dem Strahlengang geeignete Filter angeordnet.

Sollen jedoch nur bestimmte Bereiche der Oberfläche bzw. des Gegenstandes oder Objektes bestrahlt werden, sind entsprechende Masken in den Strahlengang einzuschalten. Soll zum Beispiel ein durchstrahlbares Objekt, beispielsweise bei der Herstellung von Schichten oder Gegenständen aus glasfaserverstärkten Polymeren, insbesondere ungesättigtem Polyester, beidseitig bestrahlt werden, wird dieses auf einer durchstrahlbaren Zwischenschicht, zum Beispiel einer UV-durchlässigen Folie, insbesondere bestehend aus Polyethylenterephthalat (PETP), gelagert und auch von unten durch diese Folie bestrahlt.

Außerdem ist es möglich, die Bestrahlung in durchstrahlbaren oder über durchstrahlbare Vakuum- oder Gas- oder Schutzgasatmosphärenkammern durchzuführen.

Hierbei ist es insbesondere zur Beschichtung von Oberflächen oder Gegenständen günstig, wenn die genannte Atmosphäre mit geeigneten gasförmigen Monomeren und/oder Polymeren und/oder Elastomeren angereichert ist. Der zu beschichtende Gegenstand wird hierbei in eine Vakuumkammer gebracht, in die nach dem Evakuieren zum Beispiel gasförmiges Hexachlorbutadien oder Tetrafluorethylen eingebracht wird. Nun wird mit Energie in mindestens zwei genannten Bereichen insbesondere den Bereichen I und IV bestrahlt, wodurch auf dem

genannten Gegenstand bzw. seiner Oberfläche eine dünne, völlig zusammenhängende Polymerschicht gebildet wird, deren Haftung außerordentlich hoch ist.

Dieses Verfahren der Fotoabscheidung kann durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Erzeugung intensiver Reaktionen wesentlich verbessert werden. Es können auf diese Weise nicht nur höhere Schichtdicken erzeugt, sondern diese auch in wesentlich kürzerer Zeit hergestellt werden.

Insbesondere zur Fotopolymerisation werden solche Aktivator- bzw. Sensibilisatoren mit den genannten Polymeren und/oder Monomeren und/oder ihren Verbindungen und/oder Mischungen innig gemischt, die in der Größenordnung von 0,01 bis ca. 10,0 vorzugsweise von 0,1 bis 3,0 Gewichtsanteilen (bezogen auf das Polymer und/oder Monomer und/oder ihre Verbindungen und/oder Mischungen) mindestens ein Haupt- und/oder Nebenabsorptionsmaximum des Polymeren und/oder Monomeren und/oder ihrer Verbindungen und/oder Mischungen um mindestens 1,0 nm, vorzugsweise um 10,0 nm oder mehr, positiv oder negativ verändern.

Auf diese Weise erfolgt eine möglichst genaue Anpassung des Aktivators bzw. Fotosensibilisators bzw. seiner Absorptionsbanden und/oder der Absorptionsbanden insbesondere der Aktivator- bzw. Fotosensibilisator-, Polymer- und/oder Monomer- und/oder ihrer Verbindungs- und/oder -mischungsmischung an die Emissionsbande, insbesondere an ein, vorzugsweise zwei oder mehr als zwei genannte Emissionsmaxima des oder der Strahler.

Zur schnellen Verfestigung und insbesondere zur Erzielung eines hohen Vernetzungsgrades der verwendeten Polymeren oder Monomeren und/oder ihrer Verbindungen und/oder Mischungen werden aus den bekannten Aktivatoren bzw. Sensibilisatoren insbesondere solche Fotosensibilisatoren und/oder entsprechende Verbindungen und/oder entsprechende Mischungen, z. B. als Triplettsensibilisatoren, ausgewählt, die allein oder in Mischungen mit den genannten Polymeren und dergleichen

eine möglichst vollständige Anpassung an die Emissionsbanden in den Bereichen I, II und IV, insbesondere an alle genannten Emissionsbanden und insbesondere an die dortigen Emissionsmaxima des oder der genannten Strahler erzeugen. Solche Aktivatoren bzw. Fotosensibilisatoren für Epoxidharze sind z. B. Organohalogenverbindungen, vorzugsweise aromatische Onium- oder Jodoniumsalze oder -komplexsalze (die z. B. bei der genannten Bestrahlung eine Lewissäure abspalten). Für ungesättigte Polyesterharze kommen als Aktivatoren bzw. Sensibilisatoren oder ihre Verbindungen und/oder Mischungen insbesondere Benzoin- und/oder Benzil- und/oder Anthrachinon- und/oder Karbonylderivate, vorzugsweise jedoch Benzoinäther und Benzilketale oder gleichzeitig als Monomeres wirkende Benzoinakrylate oder Furionakrylate oder dergleichen infrage. Als Aktivatoren bzw. Photosensibilisatoren für Akrylharze kommen z. B. Benzoinderivate, insbesondere jedoch aromatische Ketone oder für Polyurethane kommen z. B. Akrylsäureester oder Akrylatverbindungen oder dergleichen infrage. Für die Anpassung an die genannten Bereiche I, II und IV werden insbesondere Benzoin- und/oder Anthrachinon- und/oder Karbonyl- und/oder aromatische Ketonderivate und/oder Benzilketale verwendet.

Weiterhin ist es für die Fotopolymerisation der genannten Polymere usw. günstig, wenn diese vorzugsweise glasklar sind oder wenigstens eine Jodfarbzahl bzw. eine Farbzahl nach Gardner insbesondere unter 2,5 vorzugsweise unter 1,3 haben. Auch ist es insbesondere für festigkeitsbeanspruchte Konstruktionen vorteilhaft, wenn die genannten Polymere usw. Faserverstärkungsmaterialien enthalten und insbesondere solche, die die emittierten Strahlen wenig oder nicht absorbieren, vorzugsweise solche mit einem Brechungsindex von unter 1,7. Vorzugsweise sollten jedoch solche Faserverstärkungsmaterialien, insbesondere Glasfaserverstärkungsmaterialien verwendet werden, deren Brechungsindex dem des Polymeren und/oder Monomeren und/oder ihren Verbindungen und/oder Mischungen entspricht oder zumindest nahe kommt, beispielsweise um 1,5.

Ist es erforderlich, daß Farbpigmente und/oder Füllstoffe verwendet werden sollen, gilt hierfür Gleiches wie für die vorgenannten Verstärkungsmaterialien.

Weiterhin können auch etwa 0,01 bis etwa 30,0 Gewichtsanteile (bezogen auf den Fotosensibilisator) insbesondere lasierende Farbstoffe den genannten Polymeren usw. beige-mischt werden.

Von großem Vorteil ist es, wenn insbesondere vor der Erzeugung intensiver chemischer Reaktionen die zu be- oder zu durchstrahlenden Beschichtungen, Flächengebilde, Gegenstände bzw. Objekte mechanischen Schwingungen, beispielsweise zwischen 10 Hz und 50 kHz bei einer Amplitude von etwa 2,5 mm bis etwa 0,01 mm (etwa proportional mit steigender Frequenz Verkleinerung der Amplitude) beispielsweise in einer Etappe oder in mehreren Etappen von 0,05 min bis etwa 10 min, bei der Herstellung von faserverstärkten Gegenständen von etwa 0,5 bis etwa 3 min. ausgesetzt werden, wobei die Übertragung der Schwingungen vorzugsweise senkrecht zur Faserrichtung (von oben und/oder unten auf das zu erzeugende Laminat) während der Herstellung erfolgen sollte.

Die genannten Schwingungen dienen insbesondere zur Verdichtung der zu erzeugenden Flächengebilde und/oder Gegenstände, zur Tränkung und insbesondere zur Benetzung der Faserverstärkungsmaterialien mit den genannten Polymeren usw. und insbesondere zur Erzeugung eines innigen Verbundes und von Phasengrenzschichten zwischen den organischen Polymeren usw. und der insbesondere anorganischen Faserverstärkung und bewirken bei Abstimmung der Schwingungsparameter mit den Polymer- und Verstärkungsparametern eine Homogenisierung von Polymeren usw. und von Verstärkungsmaterialien, insbesondere durch die erzeugte Phasengrenzschicht zwischen Polymeren usw. und Fasern und somit eine brechungs- und/oder reflektionsarme oder -freie Ein- und Durchdringung der angewandten elektromagnetischen Energie insbesondere im UV-Bereich, vorzugsweise in den genannten Emissionsbe-

reichen I bis V. Zur Vermeidung von Überhitzungen, insbesondere bei Verwendung mehrerer nebeneinander und/oder beidseitig des zu erzeugenden Laminates angeordneter Strahler ist es von Vorteil oder sogar erforderlich, die Strahler vorzugsweise mittels Blas- und/oder Saugluftströmen zu kühlen. Zur Erzeugung intensiver chemischer Reaktionen auf Oberflächen und/oder in Schichten und/oder Gegenständen bzw. Objekten werden zuerst solche Emissionsquellen bzw. Strahler vorzugsweise für den UV-Bereich, insbesondere Halogen-Metall dampfstrahler hergestellt, die ihre Energie in mindestens zwei Emissionsmaxima bzw. -schwerpunkten einer umgesetzten Leistung pro Zentimeter Lichtbogenlänge von mindestens 100 W emittieren und zwar erfindungsgemäß bei Wellenlängen insbesondere zwischen 313 und 328 nm, vorzugsweise bei 313, 323 und 325 nm, und zwar insbesondere für die Absorption durch den Aktivator bzw. Sensibilisator als einem Emissionsschwerpunkt (I) und bei Wellenlängen insbesondere zwischen 348 und 358 nm, vorzugsweise bei 351 bis 353 nm, insbesondere für die Absorption durch den Aktivator bzw. Sensibilisator und/oder das Polymer und/oder Monomer und/oder ihre Verbindungen oder Mischungen, als dem zweiten Emissionsschwerpunkt (II), gegebenenfalls zusätzlich bei Wellenlängen insbesondere zwischen 375 und 382 nm, vorzugsweise bei 376 bis 378 nm, insbesondere für die Absorption durch den Aktivator bzw. Sensibilisator als einem weiteren Emissionsschwerpunkt (III) und/oder bei Wellenlängen insbesondere zwischen 360 und 370 nm, vorzugsweise bei 364 bis 368 nm, insbesondere für die Absorption durch den Aktivator bzw. Sensibilisator und/oder das Polymer usw. als ebenfalls einem weiteren Emissionsschwerpunkt (IV) und/oder bei Wellenlängen insbesondere zwischen 402 und 412 nm, vorzugsweise bei 404 bis 410 nm, insbesondere für die Absorption durch den Aktivator bzw. Sensibilisator als ebenfalls einem weiteren Emissionsschwerpunkt (V).

Danach werden diese Strahler mit den erforderlichen Vorschalt- und Zündgeräten und Spannungsquellen und/oder mit herkömmlichen IR- oder UV-Strahlern parallel und/oder hintereinandergeschaltet und in der Nähe von zu bestrahlenden bzw. zu erzeugenden Beschichtungen, Flächengebilden oder Gegenständen bzw. Objekten angeordnet.

Selbstverständlich können mehrere der vorgenannten Strahler mit mindestens zwei genannten Emissionsschwerpunkten (der Schwerpunkte I bis V) mit weiteren herkömmlichen UV- und/oder IR-Strahlern gleichzeitig, nacheinander oder abwechselnd angewandt und angeordnet werden, z. B. für eine kontinuierliche Herstellung von Flächengebilden oder Gegenständen insbesondere aus faserverstärkten Polymeren usw. Zur Herstellung der genannten Halogen-Metalldampfstrahler und zur Strahlungserzeugung und -emission in den vorgenannten Wellenlängen bzw. Emissionsbereichen insbesondere den Emissionsschwerpunkten und zu ihrer nachfolgenden Absorption, z. B. durch die genannten Polymere oder Monomere und/oder ihre Verbindungen und/oder Mischungen und die genannten Aktivatoren bzw. Fotosensibilisatoren, werden bekannte und für die UV-Strahlung durchlässige Entladungsgefäße mit darin angeordneten Elektroden hergestellt und mit mindestens einem Edelgas, mindestens einem Puffergas oder Pufferdampf und mit mindestens einem Metall oder einer Metallverbindung insbesondere aus der Gruppe der Lanthaniden, vorzugsweise mit Lutetium und/oder Lutetiumverbindungen und/oder mit Metallen und/oder Metallverbindungen insbesondere mit Indium und/oder Thallium und/oder Kadmium und/oder Verbindungen dieser Elemente, gefüllt, verschlossen und danach mit ihren Elektroden an Spannungsquellen über Vorschalt- und Zündgeräte angeschlossen. Dabei ist es von Vorteil, wenn die zur Emission eingesetzten genannten Metallverbindungen Halogenide sind.

Zur Herstellung eines Strahlers, der insbesondere im Bereich I und auch im Bereich II und IV emittiert, wird z. B. ein Entladungsgefäß aus Kieselglas oder UV-durchlässiger Keramik mit einem Innendurchmesser von 25 mm und einem Elektrodenabstand von 120 mm verwendet, in das eine Füllung von 2500 Pa Argon, 175 mg Quecksilber, 15 mg Lutetiumjodid (LuJ_3), 1 mg Indiumjodid (InJ) und 7 mg Cäsiumjodid (CsJ) gebracht wird.

Nach Verschließen des Entladungsgefäßes und Anschluß an eine Spannungsquelle von 380 V über ein geeignetes Vorschaltgerät stellt sich nach Zündung und einer Einbrennzeit von 15 min eine Leistung von 2 kW bei einer Spannung von ca. 230 V am Strahler ein.

Die Entladung ist diffus, die als Licht wahrgenommene Strahlung bläulich. Durch die Zugabe von Indium erhält das Lutetiumspektrum zusätzliche Linien bei 325 nm, so daß insbesondere von 325 - 340 nm, also dem Bereich I und darüber hinaus auch in den Bereichen II und IV fast lückenlose Strahlungsenergie zur Verfügung steht. Da die emittierte Strahlung mit hohem Wirkungsgrad erzeugt wird, erhält man auch nach evtl. notwendiger Ausfilterung bestimmter Spektralbereiche noch hohe Bestrahlungsstärken.

Selbstverständlich kann ein Entladungsgefäß mit einem Innendurchmesser von 22 mm und einem Elektrodenabstand von 85 mm auch eine Füllung von 3000 Pa Argon, 200 mg Quecksilber, 0,25 mg Thalliumjodid und 1,25 mg Indiumjodid enthalten. Hierbei stellt sich nach einer Einbrennzeit von ca. 15 min am 380-V-Netz mit einem geeigneten Vorschaltgerät eine Leistung von 1000 W bei einer Spannung von 230 V am Strahler ein. Die emittierte Strahlung enthält die Energie der Linien des Quecksilbers, Thalliums und Indiums. So zeigt sich eine bevorzugte Emission bei 313 nm durch Quecksilber, bei 323 nm durch Thallium sowie bei 325,6 und 325,9 nm durch Indium. In Erscheinung treten auch die Thalliumlinien bei 351,9 und 377,6 nm, sowie die Quecksilber-

linien bei 365/366 und 404,6 nm und die starke Indiumlinie bei 410 nm. Somit emittiert dieser Strahler in allen fünf genannten Schwerpunktbereichen, wie die beigegefügte Figur zeigt.

Insbesondere zur Fotopolymerisation von Beschichtungen oder zur diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Herstellung von Voll- oder Hohlprofilen, Flächengebilden oder Gegenständen aus verstärkten Harzen oder vorzugsweise aus glasfaserverstärkten ungesättigten Polyesterharzen werden vorzugsweise mehrere insbesondere mit Reflektoren ausgerüstete und wie vorgenannt hergestellte und aufgebaute Strahler im genannten Abstand, vorzugsweise in einem Abstand von etwa 6 bis 12 cm, über und/oder unter der zu erzeugenden Beschichtung bzw. den zu erzeugenden Profilen (bei Hohlprofilen auch innerhalb des Profils bzw. innerhalb eines durchstrahlbaren Kernes oder Wickeldornes), Flächengebilden oder dem entsprechenden Gegenstand angeordnet. Die Herstellung einer Beschichtung, einer Platte oder eines Gegenstandes geschieht dann in folgender Weise:

Zuerst wird ein genanntes Polymer und/oder Monomer und/oder eine entsprechende Verbindung und/oder Mischung oder vorzugsweise ein ungesättigtes Polyesterharz, beispielsweise vom VEB Chemische Werke Buna, z. B. der Bunatyp AF (2324), AE (3334), PE (3334), DS (3334) oder auch IN-Typen oder MC 1311, oder das ungesättigte Polyesterharz UP 231 nach dem DD-Patent 89.715, in der entsprechenden Menge mit etwa 0,5 bis 4,0, insbesondere etwa 3,0 Gewichtsteilen (bezogen auf das ungesättigte Polyester) eines genannten Photosensibilisators, beispielsweise Benzoinäther (z. B. dem handelsüblichen Sensibilisator B1 aus Benzoinchloräthyläther oder mit dem Rotsensibilisator gemäß DD-Patent 121.329 vom VEB Spezialchemie Leipzig) innig gemischt und anschließend auf eine insbesondere flache oder waagerecht angeordnete und vorzugsweise für die genannten elektromagnetischen Wellen durchstrahlbare Unterlage oder Her-

stellungsform oder eine entsprechende Folie vorzugsweise aus Polyethylenterephthalat (PETP) in der jeweils erforderlichen Schichtdicke aufgebracht.

Erforderlichenfalls können dem ungesättigten Polyester noch ein bis zwei Gewichtsprozent einer Wachs- oder Paraffinlösung (z. B. 3%ig in Styrol) zur Vermeidung einer Luftinhibierung beigemischt werden.

Das Aufbringen der Polyestermischung geschieht vorzugsweise durch druckloses gleichmäßiges Auflaufenlassen z. B. auf die genannte Folie bzw. die Herstellungsform oder die entsprechende Unterlage, z. B. nach dem Einkopfgießverfahren.

Unmittelbar danach oder nach einer kurzen Entlüftungszeit wird diese Polyester/Sensibilisatormischung (z. B. aus AF 2324 oder UP 231, gemischt mit 3 Gewichtsteilen des Sensibilisators P1), beispielsweise einer Schichtdicke von 1 mm der vorgenannten Bestrahlung, insbesondere mit mindestens einem der beschriebenen Strahler bei einem Bestrahlungsabstand von etwa 6 cm ein- oder beidseitig ausgesetzt und vorzugsweise mit Energie aller genannten Bereiche I bis V bei einseitiger Bestrahlung mindestens 4 bis 8 s oder bei beidseitiger Bestrahlung 3 bis 5 s lang bestrahlt. Danach ist diese Schicht fotochemisch gehärtet bzw. fotopolymerisiert und somit verfestigt und kann als flache feste Platte von der Folie bzw. der Unterlage entnommen werden.

Zum Vergleich wurde die Fotopolymerisation unter den selben Bedingungen jedoch mit mindestens einem UV-Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler 1200 W durchgeführt. Bei einseitiger Bestrahlung war die genannte Schicht erst nach ca. 60 s und bei beidseitiger Bestrahlung nach etwa 30 s fotopolymerisiert.

Analoge Ergebnisse werden mit glasfaserverstärkten ungesättigten Polyesterharzschichten erzielt, wobei hierbei die Fotopolymerisationszeiten bei gleichen Schichtdicken (1 Lage Stapelbindermatte 450 g/m^2 in Abhängigkeit des Faser/

Harz-Anteiles und des verwendeten Glasfaserverstärkungs-materials (Stapelbindermatte, Gewebe, Gewirke, Vlies oder dergleichen) doppelt bis dreifach so hoch sind und mit zunehmender Schichtdicke noch ansteigen.

Werden die glasfaserverstärkten ungesättigten Polyester-schichten bzw. -lamine vor der Fotopolymerisation jedoch 2 bis 3 min den genannten mechanischen Schwingungen beispielsweise mit 50 Hz bei einer Amplitude von ca. 1,0 bis 1,5 mm ausgesetzt, kann durch die dadurch eintretende vollständige Benetzung der Faser und die Bildung der Phasengrenzschicht zwischen Faser und Harz die fotopolymerisierbare Schichtdicke verdoppelt werden, weil die UV-Strahlen durch Interferenzeffekte mit der Phasengrenzschicht brechungs- und reflexionsfrei durch das homogenisierte Laminat dringen. Außerdem wird die Fotopolymerisationszeit gegenüber schwingungsfrei hergestellten Laminaten etwa um 30 % herabgesetzt.

Selbstverständlich können die Beschichtungen auch kontinuierlich durchgeführt werden, indem der zu beschichtende Gegenstand während der Bestrahlung oder der Fotopolymerisation kontinuierlich transportiert wird.

Ähnliches gilt für die kontinuierliche Herstellung von Flächengebilden wie flachen Platten, Wellpolyesterplatten oder dergleichen. Hierbei werden die Ausgangsstoffe kontinuierlich mit der durchstrahlbaren und vorzugsweise mittransportierten bzw. als endloses Band umlaufenden Unterlage oder Folie transportiert.

Die Herstellung von Voll- oder Hohlprofilen geschieht beispielsweise nach dem Zieh- oder dem Zieh-/Wickel-, dem Wickel- oder dem Schleuderverfahren, insbesondere ebenfalls bei kontinuierlichem Transport der zugeführten Ausgangsmaterialien, beispielsweise von Rovingsträngen, vorzugsweise einer Schwingungsbehandlung zur vollständigen Benetzung usw., der anschließenden Fotopolymerisation und dem kontinuierlichen Abtransport der fertigen Schichten oder Gegenstände.

231309 1

21

Hierbei bestehen die Wickelkerne oder Schleuderformen vorzugsweise für eine beidseitige Bestrahlung aus durchstrahlbaren Werkstoffen, z. B. aus Akrylglas oder UV-durchlässiger Keramik oder aus PMMA oder PETP.

Auch die Herstellung von Vorprodukten oder Halbzeugen oder sogenannten Prepregs ist möglich, weil die Bestrahlung zu jedem erforderlichen Zeitpunkt unterbrochen werden kann, insbesondere, wenn das Harz einen stabilen oligomeren klebfreien Zustand während der Polymerisation erreicht hat.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Erzeugung intensiver chemischer Reaktionen zur Polyaddition, Polykondensation, vorzugsweise Polymerisation, wie auch zur Pfropf- oder Zweigpolymerisation durch elektromagnetische Energie, insbesondere zur Fotopolymerisation von Beschichtungen, Flächengebilden oder Gegenständen, z. B. aus Sensibilisatoren, insbesondere Fotosensibilisatoren enthaltenden Epoxidharzen, ungesättigten Polyesterharzen, Acrylharzen, Polyurethanen oder dergleichen emittiert durch mindestens einen Strahler im Wellenlängenbereich von IR bis UV-Strahlung, vorzugsweise im UVA-Bereich, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung in mindestens zwei der nachgenannten Bereiche, vorzugsweise in drei oder mehr Bereichen, im ersten Bereich I, der Wellenlängen etwa zwischen 300 und 345 nm umfaßt und ein Maximum insbesondere bei etwa 325 nm aufweist, im zweiten Bereich II, der Wellenlängen etwa zwischen 340 und 365 nm umfaßt und ein Maximum insbesondere bei etwa 352 nm aufweist, im dritten Bereich III, der Wellenlängen etwa zwischen 355 und 375 nm umfaßt und ein Maximum insbesondere bei etwa 365 nm aufweist, im vierten Bereich IV, der Wellenlängen etwa zwischen 372 und 392 nm umfaßt und ein Maximum insbesondere bei etwa 377 nm aufweist und im fünften Bereich V, der Wellenlängen etwa zwischen 395 und 415 nm umfaßt und ein Maximum insbesondere bei etwa 404 nm aufweist, vorzugsweise in den Bereichen I, II und IV, mit einer umgesetzten Leistung pro cm Lichtbogenlänge von mindestens 100 Watt, bei einem Strahler-/Objektstand von etwa 1,0 cm bis 60,0 cm und ein oder mehrseitig über eine Dauer von mindestens 1/1000 s, durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Maximum des ersten Bereiches zwischen 323 nm und 333 nm liegt, des zweiten Bereiches zwischen 350 nm und 360 nm, des dritten Bereiches zwischen 362 und 372 nm, des vierten Bereiches zwischen 376 und 386 nm und des fünften Bereiches zwischen 402 nm und 412 nm liegt.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die spektrale Breite für die Maxima 5 nm beträgt.
4. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Strahler/Objektstand von 2,0 - 12,0 cm eingehalten wird.
5. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung über Optiken und/oder Reflektoren und/oder Lichtleiter oder entsprechende Filter, Masken und/oder durchstrahlbare Zwischenschichten durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung im Vakuum, unter Schutzgasatmosphäre oder unter einer Gasatmosphäre, die zur Beschichtung geeignete gasförmige Monomere und/oder Polymere und/oder Elastomere enthält, durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Punkt 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Sensibilisatoren den Polymeren und/oder Monomeren und/oder ihren Verbindungen und/oder Mischungen in der Größenordnung von 0,01 bis 10,0, vorzugsweise 0,1 bis 4,0 Gewichtsanteile zur Verschiebung der Haupt- und/oder Nebenabsorptionsmaxima um mindestens 1,0 nm, vorzugsweise um mehr als 10,0 nm, zugesetzt werden.
8. Verfahren nach Punkt 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei Epoxidharzen Sensibilisatoren aus Organohalogenver-

bindungen, vorzugsweise aromatischen Onium- oder Jod-oniumsalzen oder -Komplexsalzen eingesetzt werden.

9. Verfahren nach Punkt 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei Polyesterharzen Sensibilisatoren aus Benzoin- und/oder Benzil- und/oder Anthrachinon- und/oder Karbonyl-derivaten, vorzugsweise Benzoinäther und Benzilketale oder insbesondere gleichzeitig als Monomeres wirkende Benzoinacrylate oder Furionacrylate eingesetzt werden.
10. Verfahren nach Punkt 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei Acrylharzen Sensibilisatoren aus Benzoinderivaten, insbesondere aromatischen Ketonen, eingesetzt werden.
11. Verfahren nach Punkt 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei Polyurethanen Sensibilisatoren aus Acrylsäureestern oder Acrylatverbindungen eingesetzt werden.
12. Verfahren nach Punkt 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß aus den Sensibilisatoren oder ihren Verbindungen oder Mischungen solche ausgewählt werden, die allein oder in Mischung mit den genannten Polymeren und/oder Monomeren und/oder ihren Verbindungen und/oder Mischungen eine möglichst vollständige Anpassung an mindestens ein, vorzugsweise an die der Bereiche I, II und IV, insbesondere alle genannten Emissionsmaxima des oder der Strahler erzeugen.
13. Verfahren nach Punkt 1 bis 12, gekennzeichnet durch die Anwendung von solchen Polymeren und/oder Monomeren und/oder ihren Verbindungen und/oder Mischungen mit einer Jodfarbzahl bzw. einer Farbzahl nach Gardner, unter 2,5, vorzugsweise unter 1,3, gegebenenfalls unter Zusatz von solchen insbesondere Faserverstärkungsmaterialien und/

oder Pigmenten und/oder Füllstoffen, die die emittierten Strahlen wenig oder nicht absorbieren, insbesondere solche mit einem Brechungsindex von unter 1,7, insbesondere einem solchen, der dem Brechungsindex des Polymeren und/oder Monomeren und/oder ihren Verbindungen und/oder Mischungen entspricht oder nahekommt.

14. Verfahren nach Punkt 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß den Sensibilisatoren 0,01 bis 3,0 Gewichtsanteile lasierende Farbstoffe zugesetzt werden.
15. Verfahren nach Punkt 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß Farbstoffe, Füllstoffe oder Faserstoffe enthaltende Polymere und/oder Monomere vor ihrer Bestrahlung mechanischen Schwingungen, vorzugsweise im Ultraschallbereich zur Beeinflussung von Phasengrenzschichten ausgesetzt werden.
16. Verfahren nach Punkt 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung mit Halogenmetалldampfstrahlern mit Emissionsmaxima bei 313 nm, 325 nm, 352 nm, 366 nm, 377 nm und 410 nm durchgeführt wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnung

231309

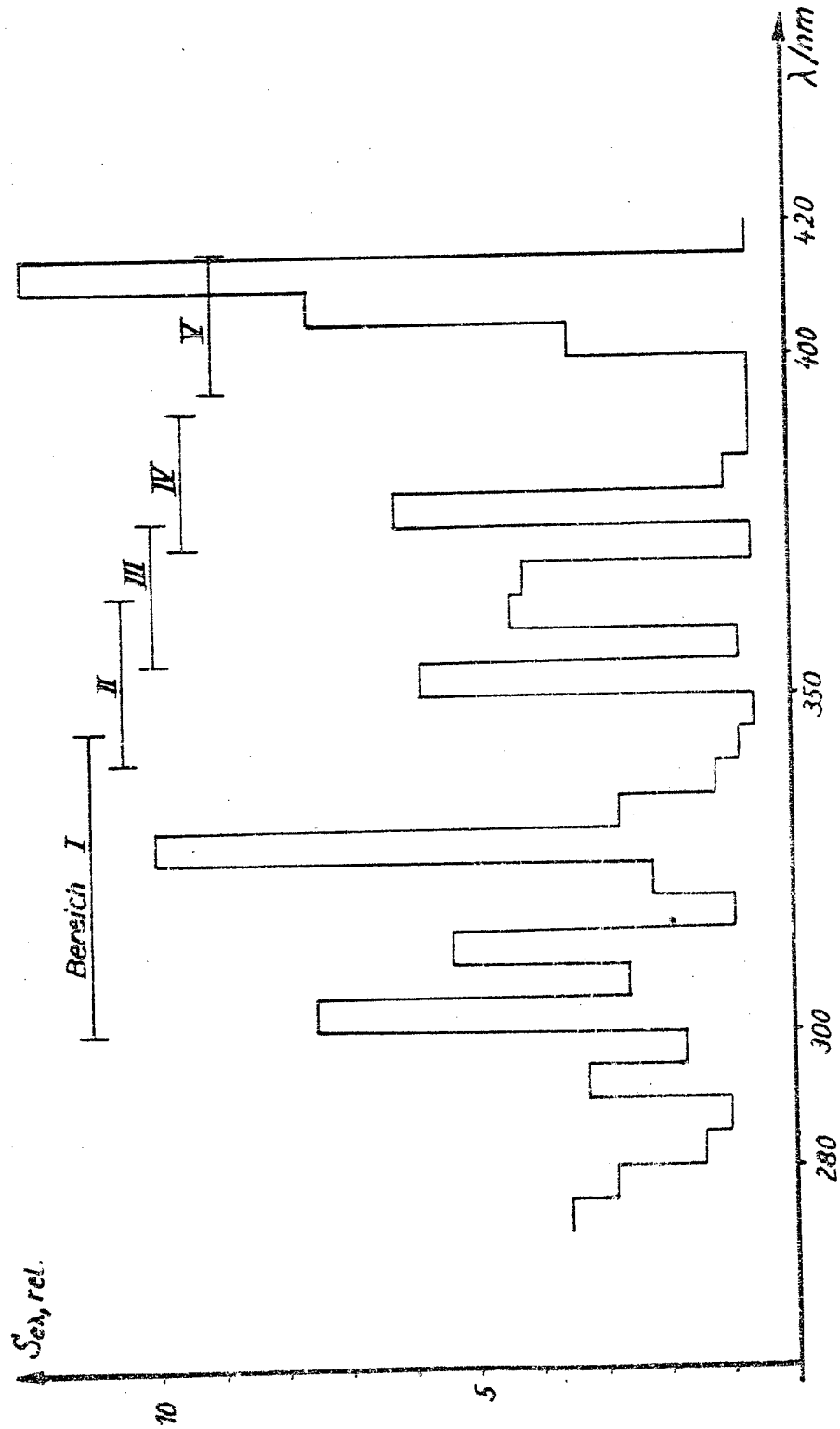


Fig. 1