



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 244 704 A5

4(51) B 05 D 3/06

B 44 D 3/24

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP B 05 D / 290 193 6
(31) PH00541(22) 13.05.86
(32) -14.05.85(44) 15.04.87
(33) AU

(71) siehe (73)

(72) Akerman, Alfred, Dr., US; Klick, David I., Dr., US; Mayrick, Robert G., Dr., AU; Paul, George L., Dr., AU; Reid, Gavin P., Dr., AU; Supurovic, Darko, AU, Tsuda, Haruki, AU

(73) Commonwealth of Australia Department of Industry, Technology and Commerce, Sydney, AU

(54) Verfahren zum Aushärten einer Beschichtung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aushärten einer Beschichtung, bestehend aus dem Aufbringen der Beschichtung auf eine Oberfläche, wobei die Beschichtung aus einer Flüssigkeit oder einem festen Polymer und/oder Oligomer und/oder einem Monomer und mindestens einem Fotoinitiator besteht, und dem Bestrahlen der Beschichtung mit ultravioletten Laserlicht von mindestens einer vorherbestimmten Wellenlänge, wobei die Lichtenergie mit mindestens der einen vorherbestimmten Wellenlänge so ausgewählt wird, daß sie vorzugsweise von mindestens dem einen Fotoinitiator früher als von den anderen Komponenten der Beschichtung absorbiert wird. Die Gesamtenergie für den Aushärtungsprozeß ist deutlich reduziert durch die Anwendung einer Impulsserie des Laserlichtes bei einer niedrigen Einzelimpulsbestrahlung. Eine weitere Verringerung der erforderlichen Gesamtenergie wird durch Reduzierung der Einzelimpulsbestrahlung bei konstanter Impulsfolgefrequenz oder Reduzierung der Impulsfolgefrequenz bei konstanter Einzelimpulsbestrahlung erreicht.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zum Aushärten einer Beschichtung, bestehend aus dem Aufbringen der Beschichtung auf eine Oberfläche, wobei die Beschichtung aus einer Flüssigkeit oder einem festen Polymer und/oder Oligomer und/oder einem Monomer und mindestens einem Fotoinitiator, und dem Bestrahlen der Beschichtung mit ultraviolettem Licht, **gekennzeichnet dadurch**, daß das ultraviolette Licht Laserlicht von mindestens einer vorherbestimmten Wellenlänge ist, wobei die Lichtenergie mit mindestens der einen vorherbestimmten Wellenlänge so ausgewählt wird, daß sie vorzugsweise von mindestens dem einen Fotoinitiator früher als von den anderen Komponenten der Beschichtung absorbiert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß mindestens eine vorbestimmte Wellenlänge eine Maximalwert-Wellenlänge ist.
3. Verfahren nach den Punkten 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Laserlicht mit der mindestens einen vorherbestimmten Wellenlänge in Form von Impulsen auf die Beschichtung angewendet wird.
4. Verfahren nach Punkt 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß mindestens 25 Impulse erforderlich sind, um eine Aushärtung zu bewirken.
5. Verfahren nach Punkt 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß mindestens 50 Impulse erforderlich sind, um eine Aushärtung zu bewirken.
6. Verfahren nach einem der Punkte 3 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Einzelimpulsbestrahlung weniger als 3 mJ/cm^2 beträgt.
7. Verfahren nach einem der Punkte 3 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Einzelimpulsbestrahlung weniger als 1 mJ/cm^2 beträgt.
8. Verfahren nach einem der Punkte 3 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Einzelimpulsbestrahlung weniger als $0,5 \text{ mJ/cm}^2$ beträgt.
9. Verfahren nach einem der Punkte 3 bis 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Impulsfolgefrequenz gering ist.
10. Verfahren nach Punkt 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Impulsfolgefrequenz 250 Hz oder weniger beträgt.
11. Verfahren nach einem der Punkte 3 bis 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine Verringerung der Einzelimpulsbestrahlung bei einer konstanten Impulsfolgerechnung die zur Aushärtung der Beschichtung erforderliche Gesamtenergie reduziert.
12. Verfahren nach einem der Punkte 3 bis 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine Verringerung der Impulsfolgefrequenz bei einer konstanten Einzelimpulsbestrahlung die zur Aushärtung der Beschichtung erforderliche Gesamtenergie reduziert.
13. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 12, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Beschichtung ein Pigment enthält und mindestens die eine vorherbestimmte Wellenlänge des Laserlichtes so ausgewählt wird, daß sie durch das Pigment minimal absorbiert wird.
14. Verfahren nach Punkt 13, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Beschichtung in der Form einer Farbe eine Dicke von $\leq 20 \mu\text{m}$ aufweist.
15. Verfahren nach Punkt 13, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Beschichtung eine Dicke $\geq 0,5 \mu\text{m}$ aufweist.
16. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 12, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Beschichtung eine durchsichtige Beschichtung mit einer Dicke $\geq 2 \mu\text{m}$ ist.
17. Verfahren nach den Punkten 15 oder 16, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Beschichtungsdicke $\geq 20 \mu\text{m}$ beträgt.
18. Verfahren nach Punkt 17, wenn nicht zu einem der Punkte 1 und 2 oder 5 bis 8 gehörig, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Einzelimpulsbestrahlung weniger als 8 mJ/cm^2 beträgt.
19. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 18, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Beschichtung mindestens zwei Fotoinitiatoren enthält.
20. Verfahren nach Punkt 19, **gekennzeichnet dadurch**, daß der erste Fotoinitiator vorzugsweise eine erste Wellenlänge des Laserlichtes absorbiert und der zweite Fotoinitiator vorzugsweise eine zweite Wellenlänge des Laserlichtes absorbiert, so daß der erste Fotoinitiator zur Ausbildung einer Aushärtung durch die Beschichtung hindurch und der zweite Fotoinitiator zur Ausbildung einer Aushärtung an der Oberfläche der Beschichtung ausgewählt wird.
21. Verfahren nach Punkt 13 oder einem der Ansprüche 19 oder 20, wenn sie zu Punkt 11 zugehörig sind, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Pigment TiO_2 ist.
22. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 21, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Aushärtung unter einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt wird.
23. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 22, **gekennzeichnet dadurch**, daß aufeinanderfolgende, sehr kurze Impulsbreiten des Laserlichtes angewendet werden, um die Aushärtung zu bewirken.
24. Verfahren nach Punkt 16, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Beschichtung 56,4 Gew.-% Epoxydakrylatoligomer, 37,6 Gew.-% Hexandioldiakrylat, 3 Gew.-% Phenylbenzophenon und 3 Gew.-% Methyldiäthanolamin enthält.
25. Verfahren nach den Punkten 13, 15 oder 21, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Beschichtung 61 Gew.-% einer 60/40-Mischung eines Epoxydakrylatoligomer und Hexandioldiakrylat bzw. 32 Gew.-% TiO_2 , 3 Gew.-% Trigonal 12 und 4 Gew.-% Äzylphosphoroxid enthält.

Hierzu 6 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Aushärtung von Beschichtungen und Farben, und insbesondere auf eine UV-Aushärtung derartiger Beschichtungen und Farben.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Durchsichtige und pigmentierte Beschichtungen und Farben, wie sie in der Druck- und Farbenindustrie verwendet werden, welche gegen eine Ultraviolett-aushärtung empfindlich sind, gewinnen mehr Akzeptanz, wenn sie schnell ausgehärtet werden können, erfordern einen geringen Zeitraum zum Aushärten und minimieren oder eliminieren das Lösungsmittel, das an die Umgebung abgegeben wird. Ultraviolette Beschichtungen setzen sich typischerweise aus einer Flüssigkeit oder einem festen Polymer und/oder Oligomer und/oder Monomer und einem Fotoinitiator zusammen. Ein Wasserstoffdonator, beispielsweise Amino oder Thiole und ihre Entsprechungen, einschließlich polymere Entsprechungen sind frei wählbar mit dem Fotoinitiator verbunden, um die Herstellung von Radikalen zu erhöhen, die dazu verwendet werden, die polymeren Ketten anzuregen. Wenn ein Fotoinitiator ein Molekül absorbiert, kann ein Lichtphoton ein Radikal bilden, das mit einem Monomer oder Polymer kombiniert, um das Wachstum einer langen Polymerenkette anzuregen, wodurch eine Aushärtung der Beschichtung oder Farbe bewirkt wird. Typische auf Ultraviolett-Lampen basierende Systeme erfordern eine Bestrahlung von einem Joule pro Quadratzentimeter oder mehr, um ausgehärtete Beschichtungen oder Filme mit verwendbarer Dicke sicherzustellen. Während der Verbrauch derartiger Energien zu praktischen Aushärtungsgeschwindigkeiten führt, sind die Hauptvorteile dann zu gewinnen, wenn die Bestrahlung reduziert werden kann, um auf diese Weise eine Aushärtung von noch mehr Film mit derselben Lichtenergie zu erreichen, die sich in einer erhöhten Mengenleistung niederschlägt. Die Unabhängigkeit, die passendste Wellenlänge und Wellenlängenbandbreite auszuwählen, ist auch vorteilhaft. Wenn außerdem eine dicke Beschichtung hergestellt wird, härtet oftmals die Oberfläche aus, bevor der Grund der Beschichtung aushärtet; das führt zur Faltenbildung der Beschichtung und zu einer schlechten Oberflächenadhäsion.

Gegenwärtig werden Trockenschränke verwendet, um Lösungen zu entfernen, also herkömmliche Lösungen oder auf Wasser basierende Beschichtungen zu trocknen und/oder zu polymerisieren. Derartige Trockenschränke nehmen einen beträchtlichen Raum ein und erfordern relativ große Energiemengen, sowohl zur Aufrechterhaltung ihrer Temperatur als auch zur Förderung der Belüftung für die Beseitigung von Lösungsmitteldämpfen. Der Wunsch nach einer gleichmäßigeren Aushärtungsgeschwindigkeit durch die Tiefe der Beschichtung ist leicht verständlich, wenn die Vorteile durch reduzierte Bestrahlung zu gewinnen sind, um so eine Foto-Polymerisation zu erreichen. Gegenwärtig werden für durchsichtige Beschichtungen und Farben UV-Lampen verwendet, aber Ozon, Wärmeabfuhr und nichtbrauchbare Lichtwellenlängen können ihre Wirksamkeit verringern. In eine typische, dick pigmentierte Beschichtung kann von diesen Lampen so wenig Licht eindringen, daß die kommerziell für diesen Zweck in einem bedeutenden Umfang benutzt werden.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein kosten- und platzsparendes, umweltfreundliches Aushärteverfahren zur Verfügung zu haben, das es erlaubt, Beschichtungen gleichmäßig auszuhärten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Ausgabe zugrunde, eine Lichtquelle einzusetzen, die ein die Aushärtung bewirkendes Licht mit einem geeigneten Wellenlängen- und Energiespektrum emittiert.

Erfindungsgemäß wird nach einem Aspekt der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Aushärtung einer Beschichtung vorgestellt, das das Aufbringen der Beschichtung auf eine Oberfläche umfaßt, wobei die Beschichtung eine Flüssigkeit oder einen festen Polymer und/oder Oligomer und/oder einen Monomer und mindestens einen Fotoinitiator enthält, und die Bestrahlung der Beschichtung mit ultraviolettem Laserlicht mit mindestens einer vorherbestimmten Wellenlänge umfaßt, wobei mindestens die eine vorherbestimmte Wellenlänge ausgewählt wird, damit diese vorzugsweise durch mindestens dem einen Fotoinitiator schneller als durch die anderen Komponenten der Beschichtung absorbiert wird. Dort, wo die Beschichtung in der Form einer pigmentierten Beschichtung oder Farbe vorliegt, umfaßt die Beschichtung weiterhin ein Pigment, und mindestens die eine vorherbestimmte Wellenlänge des genannten Laserlichts wird ausgewählt, damit sie von dem Pigment minimal absorbiert wird. Vorteilhaft ist die mindestens eine vorbestimmte Wellenlänge eine Maximalwert-Wellenlänge.

Ein besonders bevorzugtes Verfahren in Übereinstimmung mit der Erfindung besteht darin, daß das Laserlicht impulsweise auf die Beschichtung angewendet wird. Nach einer weiteren Ausführungsform sind mindestens 25 Impulse des Laserlichts erforderlich, um eine Aushärtung hervorzurufen. Mit einer anderen Anordnung sind mindestens 50 Impulse erforderlich, um eine Aushärtung zu bewirken. Es ist wünschenswert, die Einzelimpulsbestrahlung des verwendeten Laserlichtes gering zu halten, und zwar vorzugsweise $\leq 3 \text{ mJ/cm}^2$.

Die Einzelimpulsbestrahlung kann aber auch weniger als 1 mJ/cm^2 , sogar weniger als $0,5 \text{ mJ/cm}^2$ betragen.

Die Impulsfrequenz soll niedrig gehalten werden. Sie sollte 250 Hz oder weniger betragen.

Vorteilhafterweise wurde gefunden, daß die Gesamtenergie zur Erreichung einer Aushärtung in sehr wesentlichem Umfang verringert wird, wenn die Einzelimpulsbestrahlung verringert wird und die gesamte Anzahl der auf die Beschichtung oder die Farbe angewendeten Impulse erhöht wird, während mit einer vorherbestimmten Impulsfrequenz gearbeitet wird.

Die zur Aushärtung der Beschichtung erforderliche Gesamtenergie kann auch durch eine Verringerung der Einzelimpulsbestrahlung bei einer konstanten Impulsfrequenz oder durch eine Verringerung der Impulsfrequenz bei einer konstanten Einzelimpulsbestrahlung reduziert werden.

Eine weitere Ausführungsform verwendet zwei Fotoinitiatoren, dergestalt, daß jeder der beiden Fotoinitiatoren vorzugsweise eine verschiedene, vorherbestimmte Wellenlänge des Laserlichtes absorbiert, so daß ein Fotoinitiator zur Erreichung einer Aushärtung durch die Beschichtung hindurch und der andere Fotoinitiator zur Ausbildung einer Aushärtung an der Oberfläche der Beschichtung gewählt wird.

Typischerweise weisen pigmentierte Beschichtungen eine Dicke von $\geq 0,5 \mu\text{m}$ auf; durchsichtige Beschichtungen haben eine Dicke $\geq 0,5 \mu\text{m}$ und Druckfarben haben eine Dicke $\leq 0,2 \mu\text{m}$.

Das Laseraushärtungsverfahren der vorliegenden Erfindung erfordert wenig oder kein Lösungsmittel, das in der Beschichtung oder der Druckfarbe zu verwenden ist; dadurch ist ein Minimum an Raum erforderlich und es wird ein umweltfreundliches Verfahren zur Verfügung gestellt. Außerdem betragen die Kosten der Lageraushärtung durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung einen Bruchteil der Kosten der vorhandenen Wärmeverfahren, und es werden Probleme vermieden, die mit der Lufttrocknung verbunden sind. Ein typischer Ofen zum Trocknen der pigmentierten Beschichtung erfordert beträchtlichen Raum und Energie zur Aufrechterhaltung der Härtungstemperaturen und Belüftungsmöglichkeiten, um Lösungsmitteldämpfe zu entfernen.

Mit Hilfe der vorliegenden Erfindung können Impulse des Laserlichtes mit Bestrahlungen von $0,0001 \text{ Millijoule/cm}^2/\text{Impuls}$ verwendet werden, um durchsichtige Polymerbeschichtungen auszuhärten. Eine bevorzugte Bestrahlung beträgt $0,002 \text{ Millijoule/cm}^2/\text{Impuls}$ bei einer Verwendung von 180 Impulsen. Mit dieser Bestrahlung kann ein 100 Watt-UV-Laser einen Film von einem Meter Breite und $7 \mu\text{m}$ Dicke aushärten, der sich mit einer Geschwindigkeit von $750 \text{ m}^2/\text{Minute}$ vorwärts bewegt. Das kann mit typischen Geschwindigkeiten von $80 \text{ m}^2/\text{Minute}$ für eine Einzel-UV-Lampenaushärtung (200 bis 300 Watt/Zoll Lampenintensität über einen Meter Breite) und typischen Geschwindigkeiten von $400 \text{ m}^2/\text{Minute}$ für Einzelelektronenstrahlaushärtung verglichen werden. Mit Hilfe einer niedrigen Einzelimpulsbestrahlung und Mehrfachimpulsen kann eine extreme Energie wirkungsvoll für eine durchgehende Aushärtung einer durchsichtigen Polymerbeschichtung angewendet werden. Bei einer Aushärtung mit niedriger Bestrahlung kann man das Gesetz von Beer anwenden, um die optimale Konzentration des Fotoinitiators für die gewünschte Beschichtungsdicke auszuwählen, um so zu einer Aushärtung durch die Dicke der Beschichtung zu gelangen. Mit Hilfe dieser Erfindung braucht nicht mehr Licht als durch den Fotoinitiator erforderlich verwendet werden, da bei der ausgewählten Wellenlänge keine andere Komponente der Beschichtung beträchtlich absorbiert. Dieses Verfahren führt zu einer deutlich niedrigeren Bestrahlung als bei einem typischerweise verwendeten Verfahren zur Aushärtung von Beschichtungen, und obwohl die Kosten pro Photon mit einem Laser höher sind als mit einer Lampe, sind die Nettokosten zum Erreichen einer Aushärtung viel niedriger, da so viel weniger Photonen zu jenem Zweck erforderlich sind. Außerdem führt die zum Erreichen der Aushärtung erforderliche niedrigere Bestrahlung zu einem wesentlich höheren Durchsatz des auszuhärtenden beschichteten Materials als bisher.

Dazu kann die Laserquelle von der Beschichtungsquelle entfernt angeordnet sein, da ihre Lichtausgleichsleistung leicht auf große Entfernungen übertragen wird. Technische Verfahren zur Aufweitung des Strahls und zur genügend gleichförmigen Ausbildung sind bereits vorhanden.

Für den Fall der pigmentierten Beschichtungen wird die vorliegende Erfindung bei der Aushärtung kommerzieller Qualitätsbeschichtungen von $20 \mu\text{m}$ und größerer Dicke mit 50 Gew.-% des Titils TiO_2 verwendet. In diesem Beispiel wird Laserlicht verwendet, um eine durchgehende Aushärtung der Beschichtung durch Eindringen in die Beschichtung bei einer Wellenlänge der minimalen Absorption des Pigments zu erreichen. Ein Fotoinitiator wird dazu verwendet, Licht bei dieser Wellenlänge zu absorbieren, und dessen Konzentration kann für einen maximalen Energieausnutzungsgrad bemessen werden.

In vorteilhafter Weise wird eine Stickstoffatmosphäre verwendet, um einer Sauerstoffinhibition während des Aushärtungsprozesses entgegenzuwirken, und es werden sehr kurze Lichtimpulse, typischerweise in der Größenordnung von 20 bis 40 Nanosekunden, verwendet, um ein Polymerwachstum in einem besonderen Bereich der Beschichtung in Gang zu bringen. Die Verwendung von aufeinanderfolgenden Impulsen von kurzer Dauer beschleunigt die Aushärtung bis zum Abschluß zusammen mit einer niedrigen Bestrahlung des Lichtes. Es wurde gefunden, daß die Verwendung von Laserlicht in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung bei einer Volumenkonzentration von 50% TiO_2 zu einer vergleichbaren Aushärtung mit 3 mJ/cm^2 geführt hat, im Vergleich mit 16 J/cm^2 bei Verwendung einer Quecksilber-H-Lampe; die Verwendung des Lasers erlaubt die Aushärtung bei Raumtemperatur. Das würde bedeuten, ein 100-W-Laser könnte ein ein Meter breites Band versorgen, das sich mit 50 Meter/min bewegt. Andere Pigmente mit einer Absorption bei kürzeren Wellenlängen im UV-Bereich des Spektrums oder in dünneren Beschichtungen, beispielsweise Druckfarben, würden zur Aushärtung weniger Energie/cm² erfordern.

Vorteilhaft werden sehr kurze aufeinanderfolgende Impulsbreiten des Laserlichtes angewendet, um die Aushärtung zu bewirken.

Ist die Beschichtung eine durchsichtige Beschichtung mit einer Dicke $\geq 2 \mu\text{m}$ enthält diese 56,4 Gew.-% Epoxydakrylatoligomer, 37,6 Gew.-% Hexandioldiakrylat, 3 Gew.-% Phenylbenzophenon und 3 Gew.-% Methyldiäthanolamin.

Enthält die Beschichtung als Pigment TiO_2 , so enthält die Beschichtung 61 Gew.-% einer 60/40-Mischung einer Epoxydakrylatoligomer und Hexandioldiakrylat bzw. 32 Gew.-% TiO_2 , 3 Gew.-% Trigonal 12 und 4 Gew.-% Äzylphosphonoxid. Beispiele verwendeter Komponenten bei typischen Beschichtungen, die zur Aushärtung nach der vorliegenden Erfindung geeignet sind, werden nachfolgend beschrieben.

Für durchsichtige Beschichtungen können typische UV-Laser für aushärtbare Beschichtungen, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, aus folgenden Materialien zusammengesetzt sein, sind aber dadurch nicht eingeschränkt:

1. Reaktionsfähiges Oligomer(e) — ein Polymer, mit niedrigerem Molekulargewicht (typischerweise größer als 500 nach Gewicht des mittleren realtiven Molekulgewichtes) mit einer oder mehr reaktionsfähigen Funktionalitäten, um ungesättigte Reaktionsstellen einzuschleifen, der aber beispielsweise nicht eingeschränkt ist durch Akrylate oder Akrylamide oder Polyester, Polyäther, Alkyol, Zelluloseerzeugnisse, Akryl, Epoxydharz, Silikonpolyester, Urethane oder irgendeine Kombination davon. Ein System vom Polyen/Polythioltyp oder ein System beispielsweise vom kationisch angeregten Typ kann ebenfalls verwendet werden. Auch anionisch angeregte Arten können verwendet werden.
2. Reaktionsfähige Verdünnungsmittel — Diese Komponente kann einfach, zweifach, dreifach oder polyfunktional sein, und typischerweise würde auch ein Erzeugnis ein geringes Molekulargewicht aufweisen (Typisch sind 50 bis 500 nach Gewicht des mittleren relativen Molekulgewichtes).

3. Ein Fotoinitatorsystem(e) — Bei dieser Komponente wird einfallendes Licht verwendet, um eine Radikal- oder Ionenbildung anzuregen.
4. Wahlweise ein Amin oder Derivat einschließlich Aminoakrylate, und
5. Verschiedene Zusätze. Diese werden normalerweise bei der herkömmlichen Farbenherstellung verwendet, beispielsweise Fließmodifikationsmittel.
6. Wahlweise Lösungsmittel oder Wasser.
Ein typisches Fotoinitatorsystem könnte vorzugsweise zwei der folgenden Verwandtschaftsgruppen enthalten, wie nachfolgend angeführt:
 1. Alkylbenzoinäther, als Beispiel sei genannt Benzoinbutyläther, von Fratelli Lamberti als EB3 gekennzeichnet.
 2. Alpha-Azyloximester-1-Phenyl-1,2-Propandion-2-(O-Äthoxykarboxyl)Oxim, als Beispiel Quantacure PDO von Ward-Blankensop.
 3. Benzimidazole und Azina-2-Chlormethylbenzimidazole.
 4. Benzophenone und Derivate-Benzophenon, p-Phenylbenzophenon, beispielsweise Trigonal 12 von Akzo Chemie.
 5. Azetophenon und Derivate-(alpha, alpha-diäthoxyazetophenon), beispielsweise DEAP und Upjohn oder 2,2-Dimethyl-2-Phenylazetophenon, beispielsweise Irgacure 651 von Ciba-Geigy, oder 2,2-Dimethyl-2-Hydroxyazetophenon, beispielsweise D 1173 von Merck.
 6. Wasserstoffdonatoren, beispielsweise Amino oder Thiole und ihre Entsprechungen, einschließlich polymere und nichtgesättigte Entsprechungen, beispielsweise Methyl-diäthanolamin.
 7. Ketone-Michlers Ketone; sie werden normalerweise nicht verwendet infolge möglicher krebserregender Eigenschaften, und Darocure 1665 von Merck.
 8. Benzilketale-Benzyl-dimethylketal, beispielsweise KB 1 und KB 60 von Fratelli-Lamberti.
 9. Andere, die nicht in die obigen Kategorien passen, sind 2-Methyl-1-(4-Methylthiophenyl)-2-Morpholinpropanon-1 von Ciba-Geigy, und 1-Benzoyl-zyklohexanol von Ciba-Geigy; Azyldiphosphinoxid und Entsprechungen.
 10. Thioxanthenone — Diese würden folgendes enthalten: 2 und 4-Chlorthioxanthenon, beispielsweise CTX von Sherwin-Williams.
2,4-Diäthylthioxanthenon, beispielsweise DETX Isopropylthioxanthenon, beispielsweise ITX 2,4-Dimethylthioxanthenon, beispielsweise RTX. CTX/MDEOA, DETX/MDEOA, ITX/MDEOA und RTX/MDEOA. MDEOA kann ersetzt werden durch Äthyl-p-dimethylaminobenzoat, EPB und auch p-Dimethylaminoäthylbenzoat. Unter anderem sind auch DETX-Entsprechungen relevant, damit in Beziehung stehende Probleme und Amine und Aminobenzoate.

Für pigmentierte Beschichtungen können typische UV-aushärtbare Beschichtungen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung aus den oben für durchsichtige Beschichtungen aufgezählten Materialien zusammengesetzt sein, aber zusammen mit colorierten Pigmenten, beispielsweise TiO_2 . Der Fotoinitiator für Titandioxid-Pigmentsysteme ist typischerweise CTX/MDEOA, DETX/MDEOA, ITX/MDEO und RTX/MDEOA. MDEOA kann ersetzt werden durch Äthyl-p-Dimethylaminobenzoat, EPB und auch p-dimethylaminoäthylbenzoat. Unter anderem sind auch DETX-Entsprechungen und Azyldiphosphinoxid und Entsprechungen relevant, damit in Beziehung stehende Polymere und Amine und Aminobenzoate.

Für den Fall der pigmentierten Beschichtungen kann die Fotoinitiatorkonzentration bemessen werden, um die Laserenergie pro Quadratzentimeter bei einer gegebenen Pigmentkonzentration zu minimieren, die erforderlich ist, um die Beschichtung vollständig auszuhärten. Die bei der praktischen Durchführung der Erfindung verwendeten Laser können typischerweise eine Bandbreite von ungefähr 5 Nanometer oder weniger aufweisen, zentriert auf die Bearbeitungswellenlänge. Es gibt ein schmales Optimum in der Wellenlänge für die jeweilige Kombination von Pigment und Fotoinitiator. Die Verdopplung der Wellenlängenverbreiterung oder das Verschieben der Wellenlänge um 5 Nanometer nach irgendeiner Seite des Optimums erhöht den Energiebedarf.

Es wurde gefunden, daß die Verwendung von Azyldiphosphinoxid als Fotoinitiator besonders vorteilhaft ist, und bei dessen Verwendung ergibt sich eine harte, gut ausgehärtete Beschichtung mit einer guten und reinen weißen Farbe. Die Wellenlängen des UV-Lasers zwischen 400 und 540 nm sind erfolgreich so stark absorbiert. Wie zuvor erwähnt, erfordern andere Pigmente mit der Absorption bei kürzeren Wellenlängen in dem UV-Bereich des Spektrums oder dünnere Schichten, beispielsweise Druckfarben, weniger Energie/cm² zum Aushärten. Die Folge ist, daß solche Fotoinitiatoren bevorzugt werden, die bei jenen Wellenlängen absorbieren, wo die verwendeten Pigmente die geringste Absorption haben.

Ausführungsbeispiel

Der Nutzen und die Vorteile bei der Anwendung der vorliegenden Erfindung werden nachfolgend mit Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben. Darin zeigen:

- Fig. 1: eine grafische Darstellung eines Vergleiches zwischen einer Laseraushärtung in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung und derjenigen, wie sie mit einer herkömmlichen Quecksilberlampe für einen einzelnen Fotoinitiator möglich ist;
- Fig. 2: ein Energiediagramm zur Aushärtung einer durchsichtigen Beschichtung im Vergleich mit Veränderungen bezüglich der Fotoinitiatorkonzentration für zwei verschiedene Dicken der Beschichtung;
- Fig. 3: ein Energiediagramm zur Aushärtung einer durchsichtigen Beschichtung im Vergleich mit einer Einzelimpulsbestrahlung, um die Aushärtung mit Impulsen zu erreichen, die mit einer Rate von 250 pro Sekunde angewendet wird;
- Fig. 4: ein Energiediagramm zur Aushärtung einer durchsichtigen Beschichtung mit einer Einzelimpulsbestrahlung bei zwei verschiedenen Impulsfrequenzen
- Fig. 5: ein Diagramm der Transmissionsspektren des TiO_2 in einer pigmentierten Beschichtung für zwei verschiedene Konzentrationen des TiO_2 ;
- Fig. 6: ein Energiediagramm zur Aushärtung einer pigmentierten Beschichtung im Vergleich mit einer Laserwellenlänge, um die Aushärtung zu erreichen;

- Fig. 7: ein Energiediagramm zur Aushärtung einer pigmentierten Beschichtung im Vergleich mit einer Laserwellenlänge, wobei sich der Fotoinitiator von demjenigen der Fig. 6 unterscheidet;
- Fig. 8: ein Diagramm, das zeigt, wie Veränderungen in der Konzentration der beiden Lösungsmittel in einem Farbstofflaser Veränderungen in der Laserwellenlänge bewirken können;
- Fig. 9: ein Energiediagramm zur Aushärtung einer pigmentierten Beschichtung im Vergleich mit der Dicke der Beschichtung bei zwei verschiedenen Farbkonzentrationen;
- Fig. 10: ein Energiediagramm zur Aushärtung einer pigmentierten Beschichtung im Vergleich mit einer Einzelimpulsbestrahlung mit Impulsen, die mit einer Frequenz von 250 Hz angewendet werden;
- Fig. 11: ein Energiediagramm zur Aushärtung einer pigmentierten Beschichtung im Vergleich mit einer Laser-Impulsfolgefrequenz mit konstanter Wellenlänge und
- Fig. 12: ein Diagramm der optimalen Konzentration eines Fotoinitiators im Vergleich mit einer Beleuchtungsintensität des Lasers zur Erreichung einer Aushärtung einer pigmentierten Beschichtung.

Laser, die typischerweise für die Arbeitsweise der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind Excimerlaser, welche bestimmte Verbesserungen in der Zuverlässigkeit und der durchschnittlichen Leistung erlangt haben seit ihrer Entwicklung im Jahre 1976. Auf interessante Laser wird beispielsweise in „Solvent Dependent Characteristics of XeCl Pumped UV Dye Lasers“ von Cassard, Corkiem und Alcock, Appl. Phys. 25, 17-22 (1981) Bezug genommen.

Das Grundprinzip der Laseraushärtung von Beschichtungen und Farben in Übereinstimmung mit der Erfindung beruht auf der Tatsache, daß Laserlicht im wesentlichen monochromatisch ist, so daß das gesamte Licht verwendet werden kann, um nutzbringende Arbeit auszuführen. Der Fotoinitiator wird so ausgewählt, daß er seine maximale Aktivität bei der Laserwellenlänge hat. In Fig. 1 ist die Absorptionskurve des Fotoinitiators-*Trigonal* 12 aufgezeichnet, mit der Linie, die 100% des Laserlichts bei 308 nm zeigt. Im Gegensatz dazu haben die Quecksilberlampen, die gemeinhin zur Aushärtung durchsichtiger Beschichtungen verwendet werden, viele Linien, doch nur wenige davon verrichten nützliche Arbeit. In Fig. 1 ist beispielsweise dargestellt, daß die Emission der Wellenlängen um 350 nm durch den Fotoinitiator geringfügig absorbiert werden, und Emissionen unter 270 nm dringen nicht in das Materialinnere der Beschichtung ein. Die verbleibenden Strahlungen um 300 nm enthalten nur 10% des Lampenausgangslichtes im UV-Bereich.

Fig. 2 demonstriert, daß sehr dicke (50–150 μm) durchsichtige Beschichtungen durch das Laserverfahren ausgehärtet werden können. Die gesamte Laserenergie, die erforderlich ist um auszuhärten, erreicht bei einer gegebenen Konzentration des Fotoinitiators, DETX, ein Optimum. Hier und in den folgenden Figuren sind die Beschichtungen mit einem aufgeweiteten Laserstrahl in einer Stickstoffatmosphäre beleuchtet worden, bis eine ausgezeichnete (kommerziell annehmbare) Aushärtung erreicht wurde.

Das Diagramm der Fig. 3 zeigt, daß eine niedrige Bestrahlung (ein stärker aufgeweiteter Laserstrahl) dazu führt, daß für die Aushärtung weniger Energie erforderlich ist. Die niedrigste Bestrahlung, die zulässig ist, ist durch den größten verwendbaren Bereich der Beleuchtung gegeben. Dies bestimmt dann wieder die geringstmögliche Gesamtbestrahlung und damit die höchste „Bandgeschwindigkeit“, bei der das Material ausgehärtet werden kann. Der Anstieg dieser Daten wird durch die Theorie der Radikal-Rekombination gut erläutert.

Fig. 4 demonstriert, daß man bei einer gegebenen Einzelimpulsbestrahlung feststellt, daß mit zunehmender Impulsfolgefrequenz die Leistung abnimmt. Geht man zu einer geringeren Einzelimpulsbestrahlung über, kann etwas von diesem Verlust wiedergewonnen werden. Bei einer maximalen Bandgeschwindigkeit läuft der Laser bei seiner maximalen Folgefrequenz.

Fig. 5 demonstriert, daß die Ultraviolett-Aushärtung der Beschichtungen, die TiO_2 enthalten (d. h. lichtundurchlässige Anstrichstoffe) bei längeren Wellenlängen erfolgen muß, als der Absorptionskante des TiO_2 (hier wiedergegeben bei 400 bis 410 nm). Bei einer kürzeren Wellenlänge wird das Licht voll absorbiert, bevor es den Boden der Beschichtung erreicht. Die theoretische Aushärtungsgeschwindigkeit kann so betrachtet werden, daß sie sich proportional zur Intensität des Lichtes verhält, das den Boden der Beschichtung erreicht.

Die experimentelle Kurve der Fig. 6 für die Aushärtungsenergie gegenüber der Wellenlänge zeigt ein sehr scharfes Optimum für den Fotoinitiator DETX. Die Beleuchtungswellenlänge sollte vorzugsweise 422 ± 5 nm sein. Es sind 50% Rutil in einer Bestrahlung von 20 μm vorgesehen, um einen ausreichenden lichtundurchlässigen Anstrichstoff für die kommerzielle Verwendung zu schaffen.

Fig. 7 zeigt, daß für einen anderen Fotoinitiator, Azyldiphosphinoxid, ein ähnlich schmaler Aushärtungsbereich, 413 ± 3 nm, gefunden wurde. Gegenwärtig weist nur ein Farbstofflaser eine abstimmbare Strahlung derart geringer Bandbreite auf, die benötigt wird, um diese pigmentierten Beschichtungen auszuhärten. Der Farbstofflaserausgang wurde für einen Popop-Farbstoff in Zyklohexan/Dioxan gemessen.

Bei Verwendung verschiedener Lösungen kann der Popop-Farbstoff Laserstrahlen bei vielen Wellenlängen (siehe Fig. 8) aussenden, einschließlich des Optimums für DETX und Azyldiphosphinoxid (APO). pigmentierte Beschichtungen mit TiO_2 . Bei Verwendung verschiedener Farbstoffe kann der Farbstofflaser Laserstrahlen von 330 bis 1000 nm mit ungefähr 25 Watt Leistung aussenden (unter der Voraussetzung eines Eingangsstrahls von 100 Watt bis 308 nm).

Fig. 9 demonstriert, daß das Farbstofflaserverfahren dazu geeignet ist, dicke (bis zu 60 μm) pigmentierte Beschichtungen mit verschiedenen Zusätzen von TiO_2 auszuhärten.

Da mit durchsichtigen Beschichtungen eine geringere Intensität einhergeht, ergibt die Beleuchtung pigmentierter Beschichtungen eine höhere Aushärtungsgeschwindigkeit (eine geringere Gesamtenergie zur Aushärtung und eine wirksamere Verwendung von Licht). In der grafischen Darstellung der Fig. 10 wurden zwei Laserwellenlängen verwendet, 308 nm und 415 nm. Das Licht mit der Wellenlänge von 308 nm erhöht die Geschwindigkeit der Oberflächenaushärtung.

Wie in Fig. 11 dargestellt ist, führen höhere Folgefrequenzen des Lasers zu einer weniger wirksamen Aushärtung der pigmentierten Beschichtungen (als bei durchsichtigen Beschichtungen).

Die Konzentration des optimalen Fotoinitiators, z. B. Azyldiphosphinoxid, verändert sich mit der Beleuchtungsintensität, wie dies in der grafischen Darstellung der Fig. 12 gezeigt ist. Glücklicherweise ist eine geringe Bestrahlung sowohl mit einer höheren Aushärtungsgeschwindigkeit als auch mit einer niedrigeren Fotoinitiatorkonzentration verbunden, welche geringe Kosten bedeutet.

Nachfolgend werden Beispiele von Aushärtungen durch eine Arbeitsweise in Übereinstimmung mit der Erfindung in Bezug auf Druckfarben, durchsichtige Beschichtungen und pigmentierte Beschichtungen beschrieben.

Druckfarben, die in diesen Beispielen verwendet werden, führen den Handelsnamen „Viodri“, so bezeichnet von Coates Brothers Australia Pty. Ltd.; ihre genaue Zusammensetzung ist unbekannt. Jedoch besagt Literatur von Coates, daß sie polyfunktionelle Akrylatester und Fotoinitiatoren, beispielsweise Benzophenon, enthalten.

Die Farben werden mit einer Gummidruckrolle auf einer Papiertafel bis zu einer Dicke von schätzungsweise 3 bis 5 µm ausgebreitet. Sie wurden schnell ausgehärtet, um auf diese Weise ein Eindringen in das Papier zu verringern. Die Aushärtung fand bei einer Stickstoff-Atmosphäre und einer Beleuchtung durch Excimerlaserlicht bei 308 nm, 250 Impulsen pro Sekunde für rote und gelbe Farben und 415 nm, für schwarze und blaue Farben, und bei einer Einzelimpulsbestrahlung von 1 mJ/cm² statt. Es wurde eine Ritzhärteprüfung vorgenommen, um eine erfolgreiche Aushärtung festzustellen, und die minimale Gesamtenergie für die Aushärtung wurde vermerkt.

Beispiele:

(Beschichtungsfarbtyp — Gesamtenergie für die Aushärtung in mJ/cm²)

- 1) LUV 308 rot — 18
- 2) LUV 307 gelb — 25
- 3) LUV 309 blau — 160
- 4) LUV 311 schwarz — 350.

Durchsichtige Lackierungen bestehen in diesen Beispielen aus Epoxydharzalkrylat und HDDA (Hexadiolalkrylat) in einem Verhältnis von 60/40. In diesen Grundbestandteil wurde ein Fotoinitiator bei einem Pegel von 0,5 bis 3% gemischt, zusammen mit einem Amin (N-Methyldiäthanolamin) in derselben Konzentration wie der Fotoinitiator. Die Beschichtungen wurden auf einer Papiertafel mit einem drahtgewickelten Stab mit einer Dicke von weniger als 50 µm oder zwischen den Schichten eines Bandes mit einer Dicke von 150 µm verteilt. Die Beschichtungen wurden unter einer Stickstoffatmosphäre mit einer geringen Bestrahlung direkt von einem Excimerlaser ausgehärtet, der bei 308 nm (Lambda Physik EMG 203) oder 351 nm (Lambda Physik 150 ETS) arbeitet. Es wurde eine Ritzhärteprüfung vorgenommen, um eine erfolgreiche Aushärtung notwendig ist, vermerkt.

1. Eine sehr dicke Schicht

Fotoinitiator — DETX bei einer Konzentration von 0,5% Dicke — 150 µm. Einzelimpulsbestrahlung — 1,3 mJ/cm².

Laserwellenlänge — 351 nm. Folgefrequenz — 1 Impuls pro Sekunde. Minimale Gesamtenergie zur Aushärtung — 20 mJ/cm².

2. Eine dicke Schicht

Fotoinitiator — Irgacure 651 mit einer Konzentration von 5%. Dicke — 35 µm. Einzelimpulsbestrahlung — 0,008 mJ/cm².

Laserwellenlänge — 308 nm. Folgefrequenz — 250 Impulse pro Sekunde. Minimale Gesamtenergie zur Aushärtung — 4 mJ/cm².

3. Eine dünne Schicht

Fotoinitiator — Trigonal 12 mit einer Konzentration von 3%. Dicke — 7 µm. Einzelimpulsbestrahlung — 0,0023 mJ/cm².

Laserwellenlänge — 308 nm. Folgefrequenz — 250 Impulse pro Sekunde. Minimale Gesamtenergie zur Aushärtung — 0,41 mJ/cm². Bei einem 100 Watt-Laser kann dies bis zu einer Bandgeschwindigkeit von 1460 Quadratmeter/min für eine dünne durchsichtige Beschichtung extrapoliert werden.

4. Eine dicke Schicht

Fotoinitiator — Trigonal 12 mit einer Konzentration von 0,75%. Dicke — 35 µm. Einzelimpulsbestrahlung — 0,0008 mJ/cm².

Laserwellenlänge — 308 nm. Folgefrequenz — 250 Impulse pro Sekunde. Minimale Gesamtenergie zur Aushärtung — 2 mJ/cm². Bei diesem 100 Watt-Laser kann dieses Ergebnis bis zu einer Bandgeschwindigkeit von 300 Quadratmeter/min für eine dicke durchsichtige Beschichtung extrapoliert werden.

Die Anstrichstoffe bei diesen Beispielen bestehen aus demselben Ausgangsmaterial wie die durchsichtigen Lacke (siehe oben), mit dem Zusatz eines Pigments oder Deckmittels (immer Rutil-TiO₂-Teilchen, die in dem Klarlack vermengt sind). Diese Anstrichstoffe werden zusammen mit den Klarlacken über die Papiertafel oder vorbereitete Zinkalaun — Metallplatten ausgebreitet und unter Stickstoff ausgehärtet. Um die Absorption in dem TiO₂ zu minimieren, wurde die Laserstrahlung eines Farbstofflasers, gepumpt durch den Excimerlaser bei 308 nm im Wellenlängenbereich von 410–430 nm benutzt. Es wurde eine Ritzhärteprüfung vorgenommen, um eine erfolgreiche Aushärtung festzustellen, und es wurde eine minimale Gesamtenergie zur Aushärtung vermerkt.

1. Eine sehr dicke Schicht auf Papier

Fotoinitiator — Äzylphosphinoxid mit einer Konzentration von 3%. Dicke — 60 µm. Pigmentzusatz — 32 Gew.-% TiO₂.

Einzelimpulsbestrahlung — 0,023 mJ/cm². Laserwellenlänge — 414,5 nm. Folgefrequenz — 250 Impulse pro Sekunde. Minimale Gesamtenergie zur Aushärtung — 35 mJ/cm².

2. Eine dicke Schicht auf Papier

Fotoinitiator — DETX mit einer Konzentration von 2%. Dicke — 20 µm. Pigmentzusatz — 50 Gew.-% TiO₂.

Einzelimpulsbestrahlung — 0,05 mJ/cm². Laserwellenlänge — 422 nm. Folgefrequenz — 250 Impulse pro Sekunde. Minimale Gesamtenergie zur Aushärtung — 27 mJ/cm².

3. Eine dicke Schicht auf Papier

Fotoinitiator — Äzylphosphinoxid mit einer Konzentration von 4% und Trigonal 12 mit einer Konzentration von 3%. Dicke — 35 µm. Pigmentzusatz — 32 Gew.-% TiO₂. Zweifache Wellenlänge zur Aushärtung: 308 nm bei 0,0015 mJ/cm² und 415 nm bei 0,003 nJ/cm². Folgefrequenz — 250 Impulse pro Sekunde. Minimale gesamte Farbstofflaserenergie zur Aushärtung — 2,6 mJ/cm². Unter Verwendung des vorliegenden Farbstofflasers mit einem Wirkungsgrad entspricht dies einer Bandgeschwindigkeit von 50 Quadratmeter/min für eine dicke pigmentierte Beschichtung.

4. Eine dicke Schicht auf Metall

Fotoinitiator — Äzylphosphinoxid mit einer Konzentration von 2% und Trigonal 12 mit einer Konzentration von 2%. Dicke — 28 µm. Pigmentzusatz — 32 Gew.-% TiO₂. Zweifach-Wellenlängenaushärtung: 308 nm mit 1,39 mJ/cm² und 414,5 nm mit 0,03 mJ/cm². Folgefrequenz — 250 Impulse pro Sekunde. Minimale gesamte Farbstofflaserenergie zur Aushärtung — 30 mJ/cm². Bei Verwendung des vorliegenden Farbstofflasers mit einem Wirkungsgrad von 25% entspricht dies einer Bandgeschwindigkeit von 50 Quadratmetern/min für eine dicke pigmentierte Beschichtung.

Beispiele für Ausgangsgemische der Beschichtungen und ihre Art der Anwendung und Aushärtung werden nachfolgend beschrieben.

Beispiel I

Ein typisches Gemisch von Zusatzstoffen für eine durchsichtige Beschichtung in Übereinstimmung mit der Erfindung ist das folgende in Gew.-%: 56,4% Epoxydakrylatoligomer (51-650 von A. C. Hatrick Chemicals Pty. Limited [A. C. H.]); 37,6% H. D. O. D. A. Hexandioldiacrylat (A. C. H.); 3% Trigonal 12 Phenyl Benzophenon (AKZO Chemicals); und 3% MDEOA Methyldiäthanolamin (Union Carbide).

Diese Mischung wurde naß aufgebracht, bis zu einer Dicke von 7 μm mittels gestreckter Stäbe, und unter einer Stickstoffabdeckung mit einer Einzelimpulsbestrahlung von 0,0065 Millijoule/ cm^2 ausgehärtet. Die erforderliche Gesamtenergie für die Aushärtung betrug 0,9 mJ/ cm^2 und der Zustand der Aushärtung wurde durch Messen der Härte der Beschichtung über eine Ritzhärteprüfung abgeschätzt.

Das Substrat, auf welches die Beschichtung aufgebracht wurde, war weißes Papier hoher Qualität und mit geringer Porosität. Die feuchte Beschichtungsprobe mit den Abmessungen von 10 cm $\times$ 5 cm wurde durch einen Laserstrahl mit den Abmessungen 15 cm $\times$ 15 cm bestrahlt. Die Ergebnisse dieser statistischen Prüfung lassen sich, wenn man auf eine dynamische Umgebung extrapoliert, mit einem Förderband bei 667 Meter/min gleichsetzen, wobei das Band einen Meter breit ist und die beleuchtete Fläche 1 $\times$ 3 m² beträgt.

Beispiel II

Dieses Beispiel betrifft auch eine durchsichtige Beschichtung, die aus den folgenden Zusätzen in Gew.-% der gesamten Mischung gebildet wird: 56,4% Celra 3700 Epoxydakrylatoligomer (Celanese Corporation); 37,6% HDODA (A. C. H.); 3% Trigonal 12 (AKZO Chemicals); und 3% MDEOA (Union Carbide). Die feuchte Beschichtung wurde in einer Stärke von 5 μm mit einem gestreckten Stab aufgebracht, und das Substrat wurde bereits im Beispiel I verwendet, aber die Einzelimpulsbestrahlung betrug 0,00015 Millijoule/ cm^2 und die Gesamtenergie zur Aushärtung betrug 0,29 mJ/ cm^2 . Die äquivalente Bandgeschwindigkeit beträgt in diesem Fall 2069 m/min für denselben Beleuchtungsbereich wie im Beispiel I.

Beispiel III

Es wurde eine pigmentierte Beschichtung durch Aushärten einer Mischung der folgenden Zusätze erzeugt, die in Gew.-% wie folgt kombiniert sind: 61% der 60/40-Mischung des Epoxydakrylatoligomer (ACH 51-650) und H. D. O. D. A. (A. C. H.); 32% TiO₂ RDH₂ (I. C. I.); 3% Trigonal 12; und 4% Azyldiphosphinoxid (BASF).

Dieselben Einsatzbedingungen wurden wie in den Beispielen I und II auf eine feuchte Beschichtungsstärke von 35 μm angewendet. Es wurden zwei Strahlungswellenlängen verwendet, die erste mit 308 nm bei einer Einzelimpulsbestrahlung von 0,0015 mJ/ cm^2 und die zweite mit 415 nm bei einer Einzelimpulsbestrahlung von 0,0025 mJ/ cm^2 . Die Gesamtenergie für die Aushärtung betrug 1,4 mJ/ cm^2 für die 308 nm — Strahlung und 2,6 mJ/ cm^2 für die 415 nm-Strahlung.

Die äquivalente Bandgeschwindigkeit beträgt in diesem Fall bei Verwendung einer beleuchteten Fläche von 1 $\times$ 3 m² 50 m/min.

Die sich aus der Anwendung der vorliegenden Erfindung ergebenden Vorteile sind für den Adressaten offensichtlich, und für den Fall der pigmentierten Beschichtungen, nicht zu erwähnen die durchsichtigen Beschichtungen, ergibt sich der Einsatz der Beschichtungen auf Papier, Rohholz, Möbel, Metallhüllen, Flachmetallplatten, Stahl- und Aluminiumrollen, Innen- und Außenkonturen von Autos, Einzelteilen, Kunststoffteilen etc.

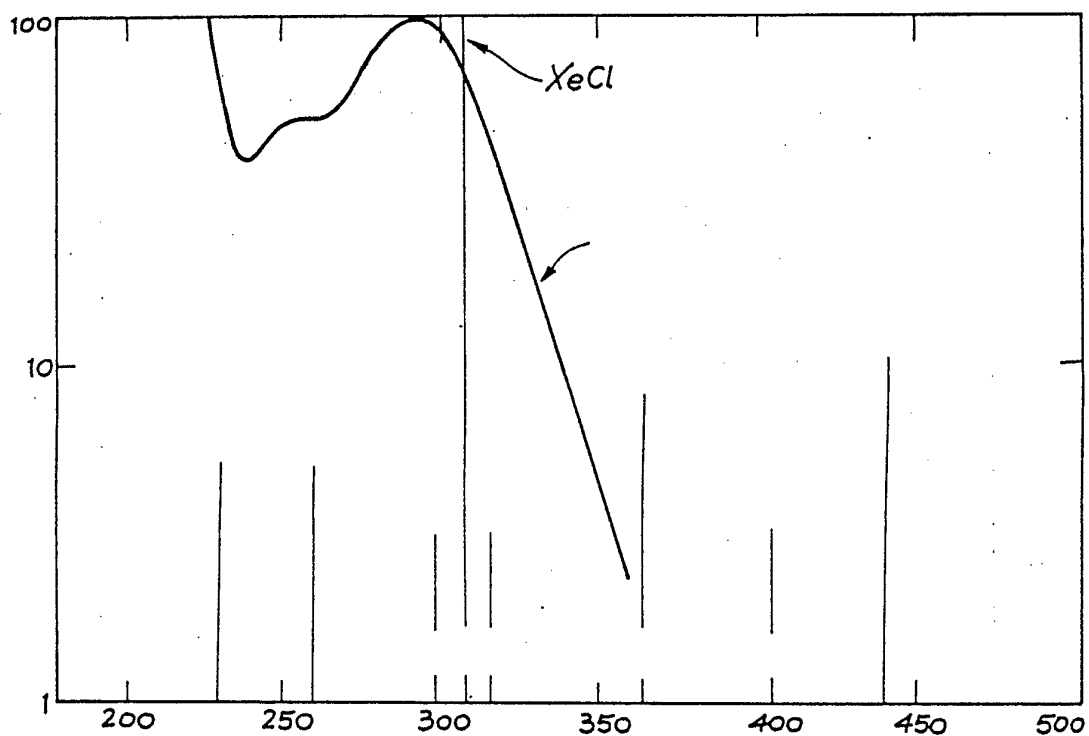


FIG.1

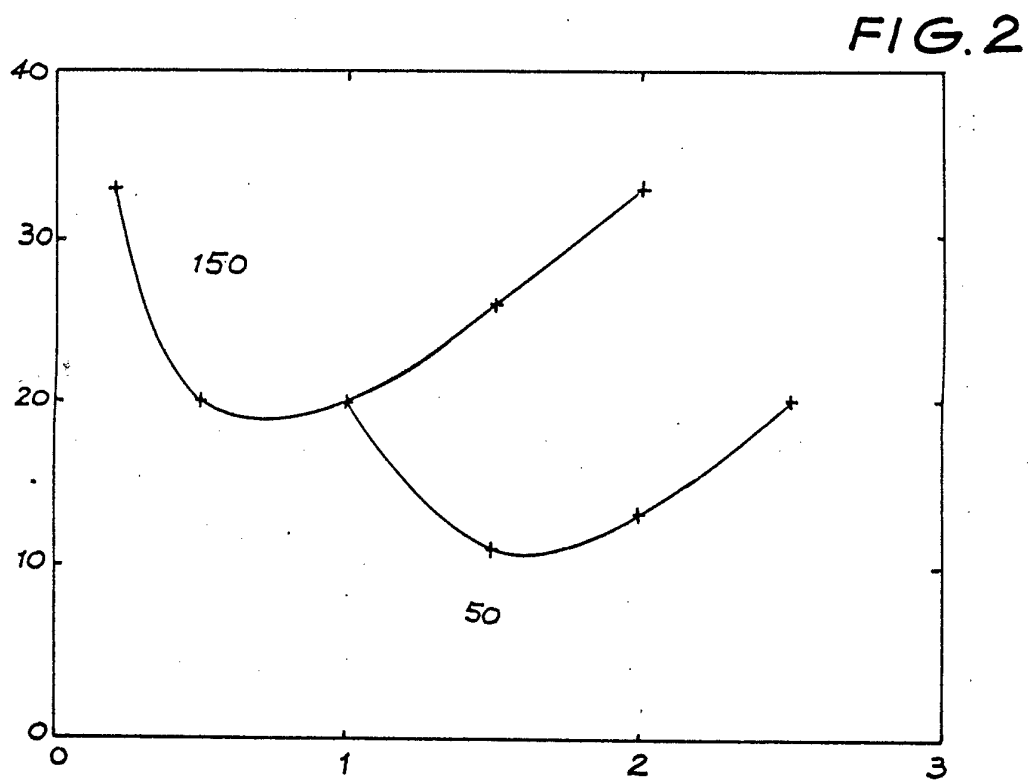


FIG.2

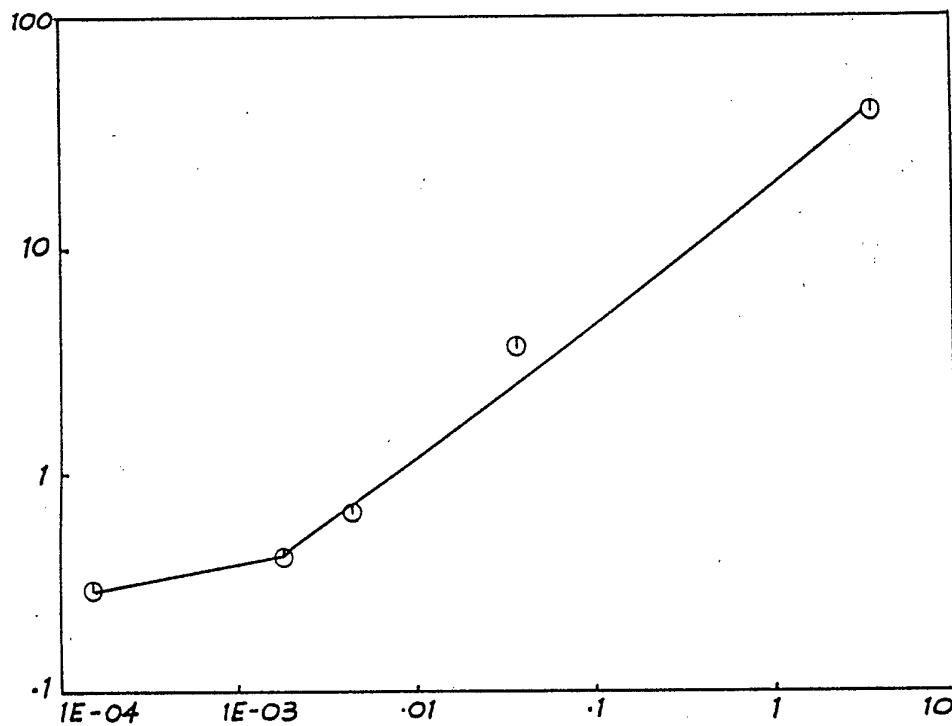
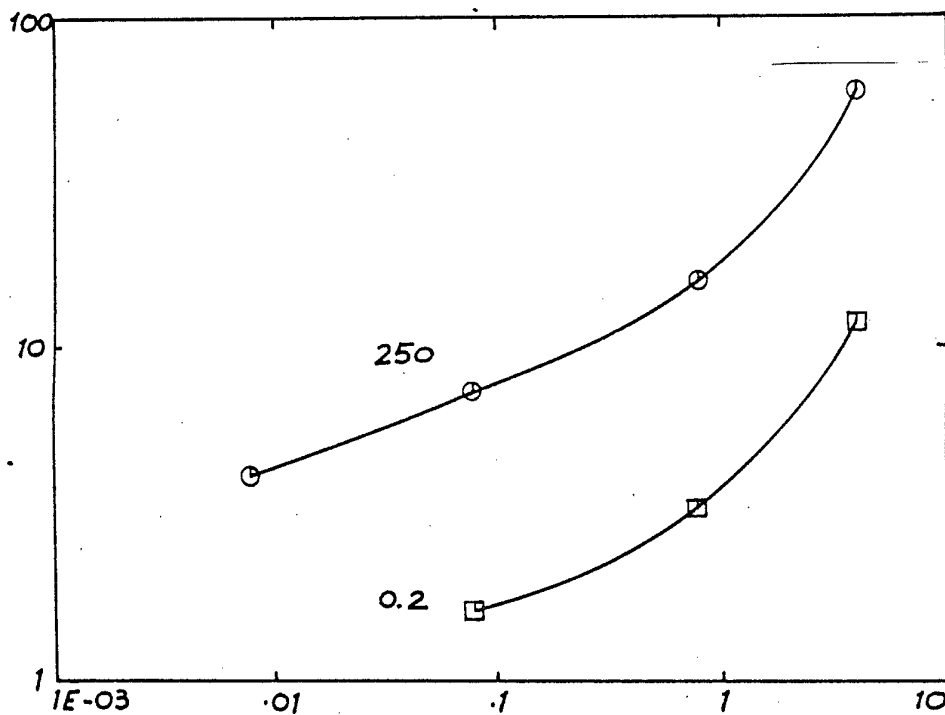


FIG. 3

FIG. 4



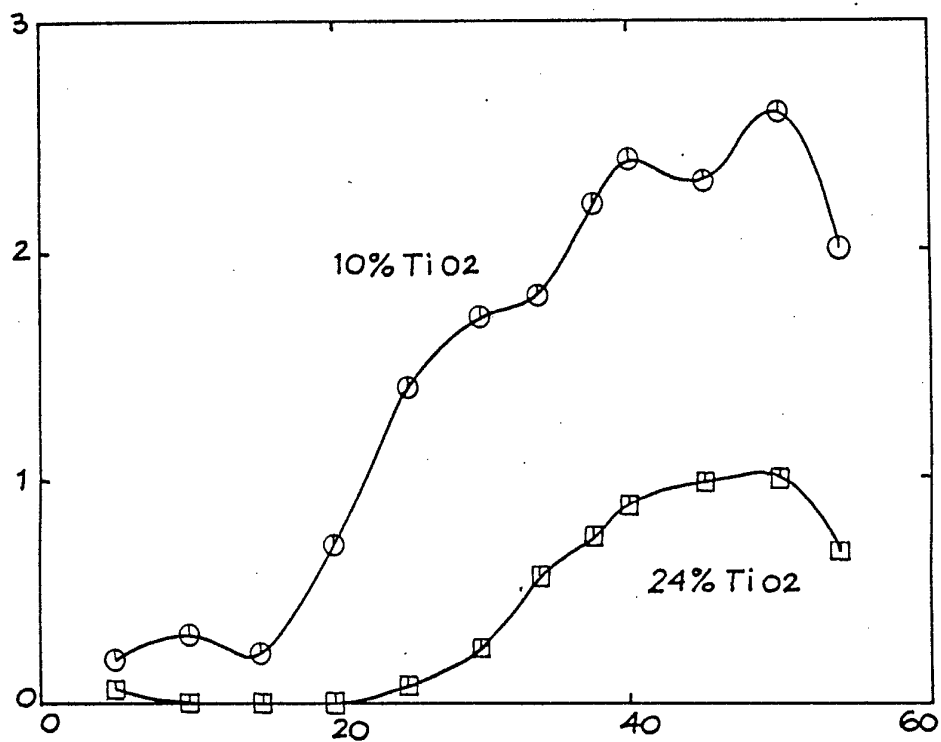


FIG.5

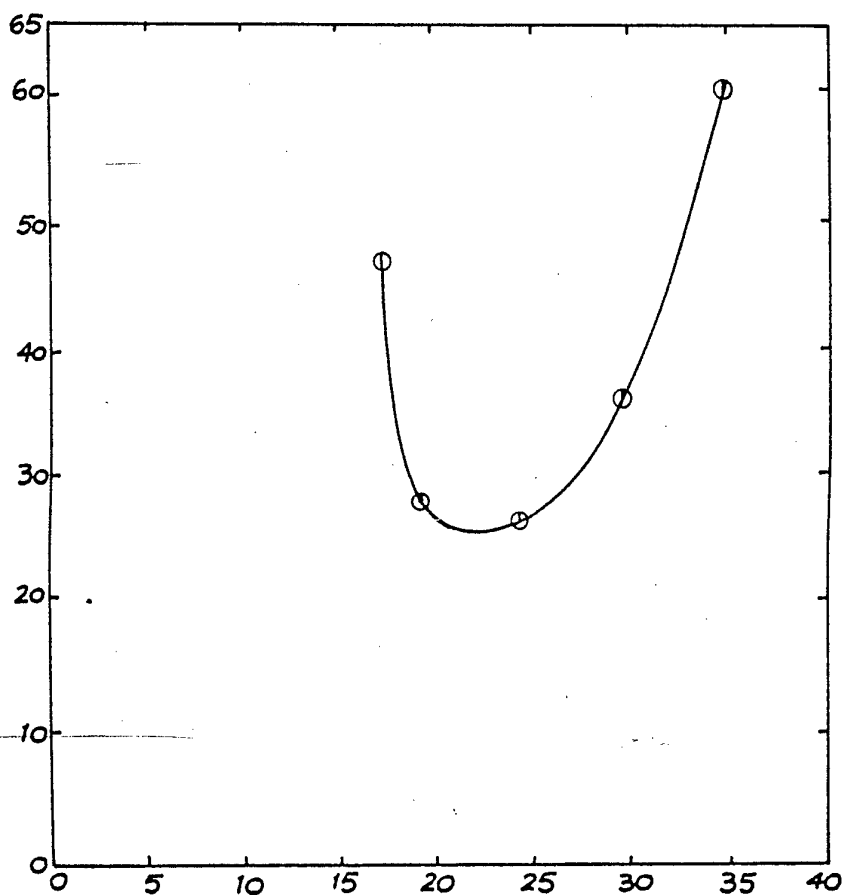


FIG.6

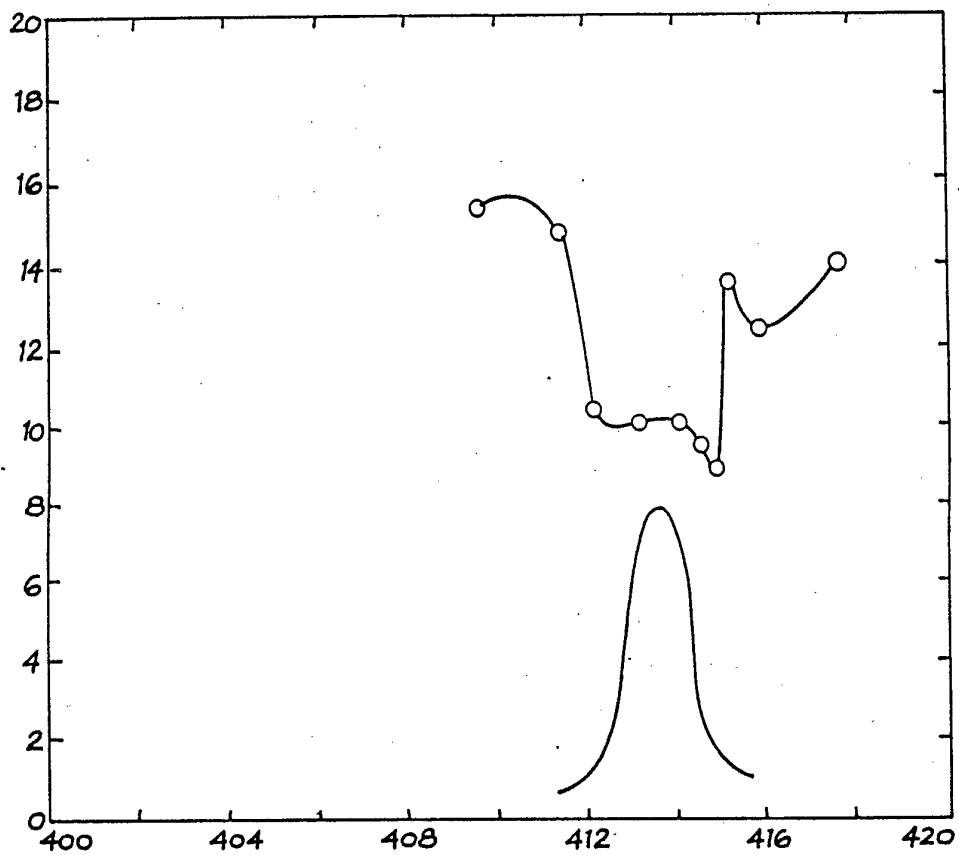


FIG. 7

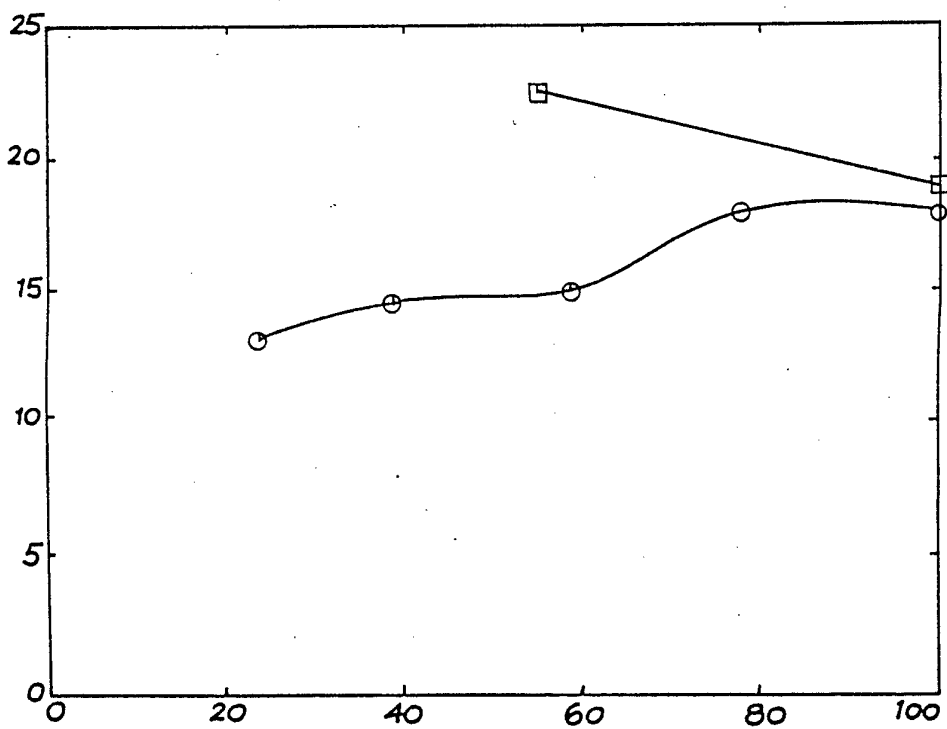


FIG. 8

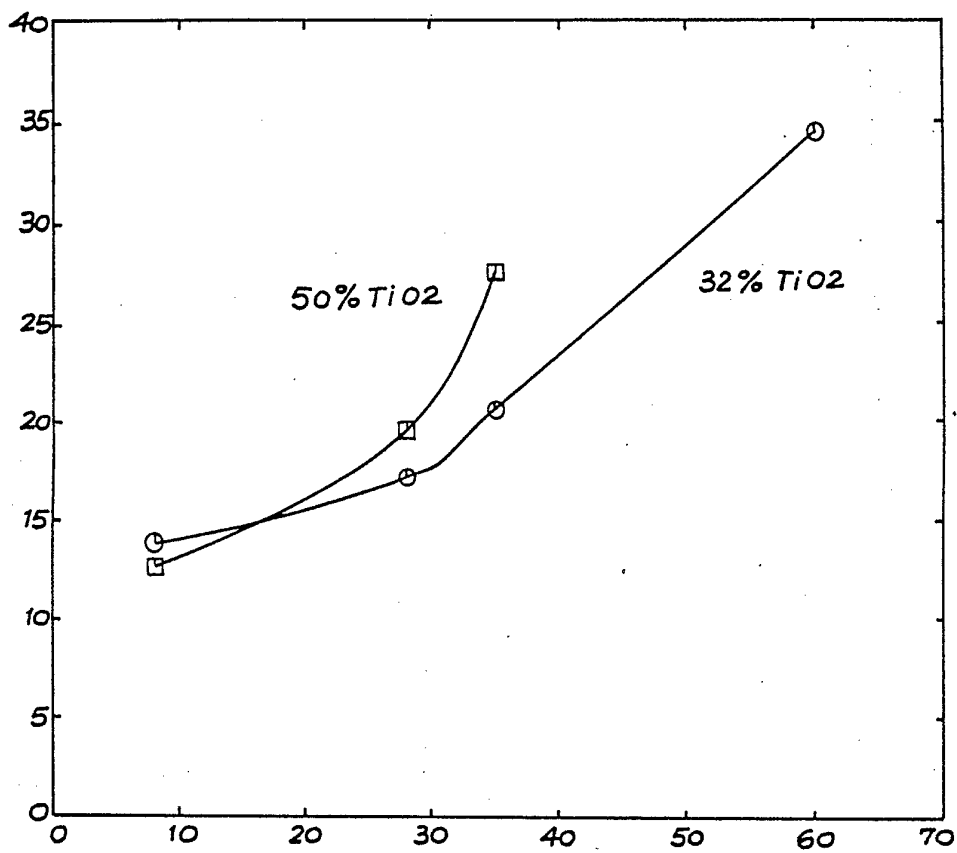
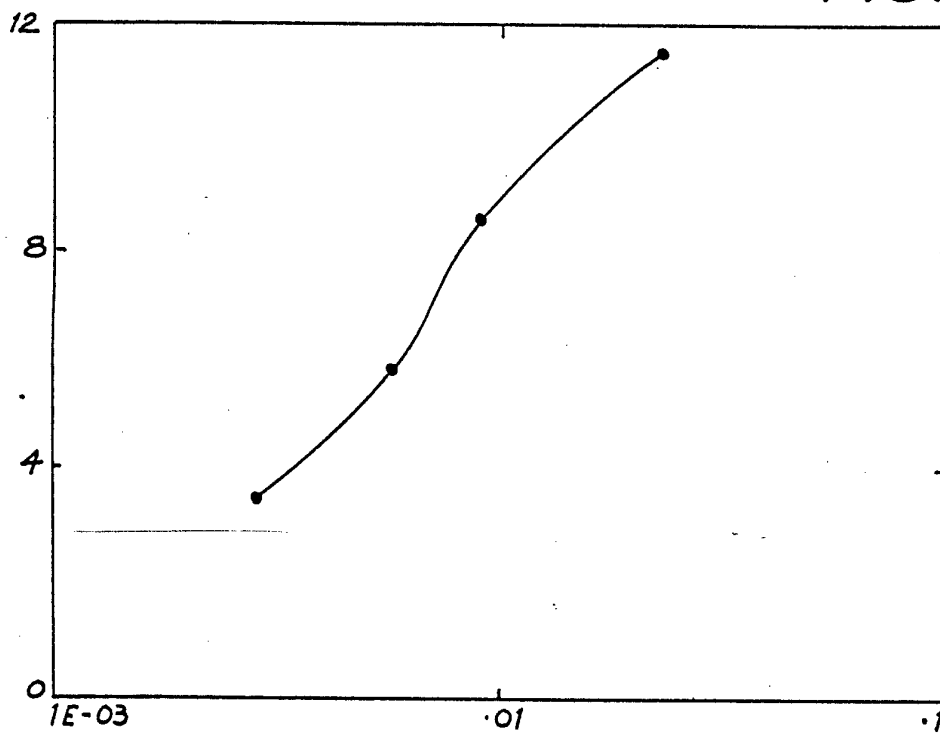


FIG.9

FIG.10



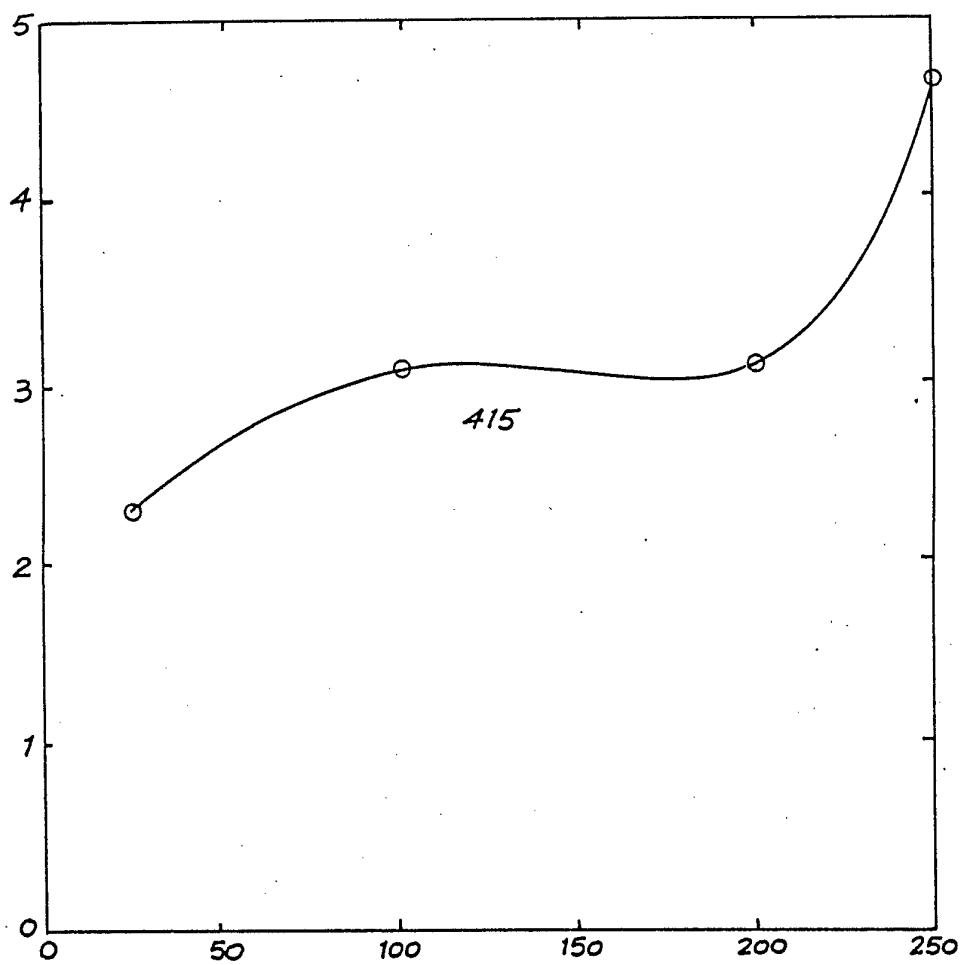


FIG.11

FIG.12

