

Dedicated to Prof. Antonius Kettrup on the occasion of his 60th birthday

THERMOANALYTISCHE CHARAKTERISIERUNG STRAHLENGEHÄRTETER POLYMERFILME

B. Hösselbarth, K. Friese und W. Geyer¹

Institut für Oberflächenmodifizierung e. V., Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig

¹Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Deutschland

Abstract

Thermo-oxidative and thermo-mechanical stabilities of radiation-cured acrylates and epoxides were examined by TG, DMA and DSC.

The polymeric trifunctional acrylates PETIA, TMPTA and THEIC displayed the highest temperatures of onset of degradation. The high crosslinking density of the films resulted in an almost temperature-independent complex *E*-modulus, as measured by DMA. With increasing degree of ethoxylation or propoxylation of the monomers, decreases in thermal stability and strength were found. For difunctional polymeric acrylates and epoxides, the glass transition temperature was measured.

The average degree of curing of UV-cured epoxy films can be determined from the temperature of the maximum in the loss modulus (E''_{\max}).

Keywords: acrylates, DMA, DSC, epoxides, radiation curing, structure-property relationship, TG, thermal analysis

Einführung

Die Strahlenhärtungsverfahren zur Beschichtung von Oberflächen aus Holz, Papier, Plast, Metall, Beton usw. haben in den letzten Jahren gegenüber den konventionellen Lackierungsverfahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Der Marktanteil an strahlenhärtbaren Systemen wird aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen weiter zunehmen. Die jährlichen Zuwachsraten für strahlenhärtende Produkte betragen in den USA und Japan ca. 15%. Der Hauptanteil entfällt dabei auf Acrylsäureester (ca. 85%), gefolgt von cycloaliphatischen Epoxiden und ungesättigten Polyesterharzen [1]. Hinzugekommen sind in letzter Zeit Hybridsysteme der genannten Verbindungen mit Vinylethern. Bezüglich der Härtungstechnologie besitzen die UV-Härtungsverfahren (UVH) gegenüber den Elektronenstrahlhärtungsverfahren (ESH) weiterhin einen großen Vorsprung, obwohl bei einigen Spezialanwendungen (z. B. Türen- und Parkettbeschichtungen) das ESH Verfahren einen festen Platz erobert hat [2].

In der vorliegenden Arbeit sollen einige grundlegende Eigenschaften der strahlengehärteten Acrylate und cycloaliphatischen Diepoxide (Epoxide) in Abhängigkeit von der chemischen Struktur mittels thermoanalytischer Methoden (DSC, DMA, TG) untersucht werden. Für praktische Anwendungen zeigen die thermischen Eigenschaften der Polymerfilme die Möglichkeiten und Grenzen der strahlenhärtbaren Systeme auf. Dabei sind insbesondere die thermo-oxydativen und thermo-mechanischen Eigenschaften der Beschichtungen von Bedeutung.

Über die Eigenschaften der UV-gehärteten Polyethylenglykoldiacrylate (PEGDA) und Polypropylenglykoldiacrylate (PPGDA) wurde bereits von Priola [3] und Malucelli [13] berichtet.

Experimentelles

Abbildung 1 zeigt die chemischen Formeln der verwendeten handelsüblichen Monomeren bzw. Oligomeren.

Herstellung der Polymerfilme

Die Herstellung der Filme erfolgte durch strahleninduzierte Polymerisation der monomeren Acrylate bzw. Epoxide auf Glasträgern in einer Dicke von ca. 100 μm bzw. 50 μm . Die Acrylathärtung (ESH) wurde mit einem Linearbeschleuniger Typ LEA (180 keV, 20 mA Strahlstrom) durchgeführt. Die Standard-Dosis betrug 100 kGy. Für die UV-induzierte kationische Polymerisation der Epoxide kam eine Hg-Lampe Typ FUSION (120 W cm^{-1} , Bandgeschwindigkeit 10 m min^{-1} , 4 Durchläufe) zum Einsatz. Als Initiator diente eine Triarylsulfoniumhexafluorantimonat-Mischung, gelöst in 50% Propylenglykolcarbonat (UVI 6974, Union Carbide). Nach der Härtung bzw. anschließenden Wärmetemperatur (Epoxide: 24 h bei 90°C) wurden die Polymerfilme vom Glasträger nach einer kurzen Wässerung mechanisch abgelöst.

Meßverfahren der Thermoanalyse

Als Meßgeräte standen zur Verfügung: DSC-7, DMA-7e, TGA-7 und TGA/FT IR 2000 (Perkin Elmer).

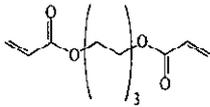
Die Heizrate betrug bei allen Geräten 10 K min^{-1} (dynamische Methode)

DMA: Extension-Modus, 1 Hz, Quarzwerkzeug, kleiner Ofen mit He-Gasspülung, Probengröße 15×4.5×0.1 mm

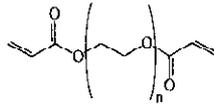
TG: Spülgas synth. Luft, 15 ml min^{-1} ; TG-IR: 80 ml min^{-1} , Meßbereich: 4000–600 cm^{-1} , Auflösung 8 cm^{-1}

Der "Rest"-Doppelbindungsgehalt (R-DB) der Acrylate und der "Rest"-Oxiraningehalt der Epoxide wurde mit der FT IR-ATR-Spektroskopie bestimmt [4].

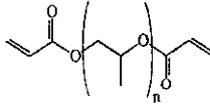
1. Hexandioldiacrylat HDDA



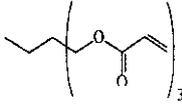
2. Polyethylenglykoldiacrylate PEGDA



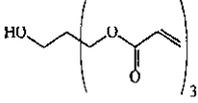
3. Propylenglykoldiacrylate PPGDA



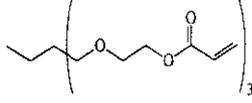
4. Trimethylolpropantriacrylat TMPTA



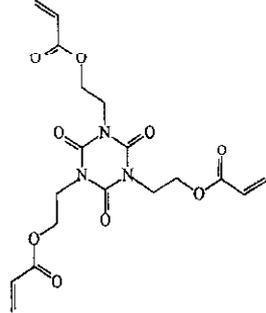
5. Pentaerythritol/tri/tetra/acrylat PETIA



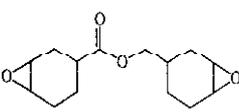
6. ethoxyliertes TMPTA TMP(EO)TA



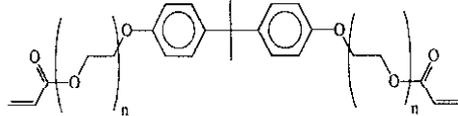
7. Tris(2-Hydroxyethyl)isocyanurattriacrylat THEIC



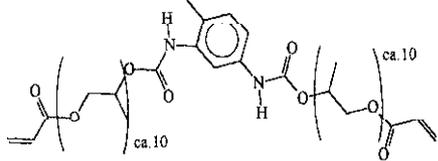
11. 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat ECC



8. ethoxvlierte Bisphenol-A-Diacrylate



9. oligomere Propoxytoluylurethandiacylate TU(PO)DA



10. oligomeres Propoxyisophonurethandiacylat IU(PO)DA

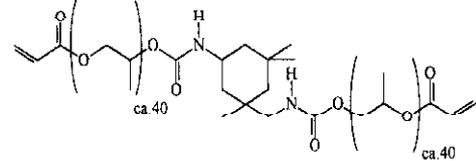


Abb. 1 Strukturformeln der Monomeren bzw. Oligomeren

Auswertung IR: Acrylatdoppelbindungen bei 1620 bis 1640 cm^{-1} , 1409 cm^{-1} und 810 cm^{-1} bezogen auf die C=O-Bande, Oxiranring bei 790 cm^{-1} (773 bis 827 cm^{-1}).

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Herstellung der Polyacrylat- und Polyepoxid-Filme wurde Wert gelegt auf eine möglichst "vollständige" Aushärtung der Proben. Es ist bekannt, daß Acrylate durch Elektronenstrahlung im optimalen Absorptionsbereich hinsichtlich Probendicke bei einer Dosis von ca. 100 kGy und einem O_2 -Gehalt <100 ppm eine maximale Aushärtung erreichen. Der "Rest"-Doppelbindungsgehalt (R-DB) der aliphatischen Polydiacrylate beträgt dann strukturbedingt 1 bis 10% (z.B. 2% beim polymeren TPGDA und 1% beim PEGDA 400) und bei den Tri- und höherfunktionellen Polyacrylaten 10 bis 50% (PETIA 30%, TMPTA 48%). In der Literatur wurde für das polymere IMPIA nach UV-Härtung ein R-DB-Wert von 55% (Umsatz 45%) [5] und für das aromatische Bisphenol-A-diglycidylacrylat ein R-DB-Wert von 35% (Umsatz 65%) angegeben [3, 13].

Für die Aushärtung der Epoxid-Proben ist neben der UV-Intensität zur Freisetzung der Initiatorsäure für die kationische Polymerisation besonders die Temperaturnachbehandlung von Bedeutung (vgl. Acrylate).

Thermische Charakterisierung strahlengehärteter Polymerfilme

Die thermo-oxydative Beständigkeit der polymeren Acrylate und cycloaliphatischen Diepoxide wurde mit der Thermowaage (TG) unter Luftatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} bestimmt. Für gut vergleichbare Messungen ist von Bedeutung, daß möglichst nur 1 Folienblattchen ($\varnothing 5 \text{ mm} = 2 \dots 3 \text{ mg}$ Einwage) verwendet wird (Oberflächen/Massen-Verhältnis \cong konstant). Die aufgezeichneten Masseverlust-Temperatur-Kurven wurden bezüglich ONSET-Temperatur (Beginn der Degradation) und Halbwertstemperatur HT (Temperatur des halben Masseverlustes) ausgewertet. Die 1. Marke für die ONSET-Tangente an die Kurve wurde auf die Anfangsgerade, die 2. Marke wurde bei 20% Masseverlust gesetzt (vgl. Abb. 2). Die 1. Ableitung der Masseverlust-Temperatur-Kurve liefert Hinweise auf eine gegebenenfalls mehrstufige Degradation, wobei die Peaktemperaturlage bei einstufigem Zerfall praktisch mit der HT-Temperatur übereinstimmt.

In Abb. 2 werden die thermo-oxydativen Beständigkeiten einiger polymerer Acrylate und Epoxide mit einem konventionellen Polyethylenterephthalat (PET) verglichen. Man kann feststellen, daß die ONSET-Temperatur des polymeren PETIA nahezu mit dem PET-Wert übereinstimmt (vgl. Tabelle 1), während die HT-Temperatur beim PETIA sogar etwas höher liegt. Mit dem polymeren PETIA fast identisch sind die Masseverlust-Temperatur-Kurven der polymeren Acrylate TMPTA und THEIC (vgl. Tabelle 1). Daraus folgt, daß einige der beständigsten polymeren Acrylate die thermo-oxydativen Eigenschaften der

Tabelle 1 Thermo-oxydative Eigenschaften strahlengehärteter Filme in Abhängigkeit von der chemischen Struktur der Monomeren

Nr.	Monomer (Oligomer)	Typ	MG	F	Oxy	Onset/ °C	HT/ °C	$T_g/°C$	
								DSC	E''_{max}
<u>EO</u>									
2	DEGDA	SR 230	214	2	2	296	404	108	110
2	TEGDA	SR 272	258	2	3	269	390	70	73
2	TTEGDA	SR 268	302	2	4	245	386	38	41
2	PEGDA 400	SR 344	508	2	9	208	373	-28	-30
2	PEGDA 600	SR 610	708	2	14	174	320	-55 *	-
<u>PO</u>									
3	DPGDA	SR 508	252	2	2	269	380	100	103
3	TPGDA	SR 306	300	2	3	228	360	59	61
<u>EO</u>									
8	PA(EO)DA	SR 349	424	2	2	334	419	53	50
8	PA(EO) _n DA	SR 602	776	2	10	288	398	-	-5
1	HDDA	SR 238	226	2	0	347	433	-	-
<u>EO</u>									
4	TMPTA	SR 351	296	3	0	380	487	hv	
6	TMP(EO)TA	SR 454	428	3	3	268	389	-	105
6	TMP(EO) _n TA	SR 415	1076	3	20	191	342	-	-30
5	PETIA	SR 295	352	3/4	0	389	489	hv	
7	THEIC	SR 368	423	3	0	397	487	hv	
<u>PO</u>									
9	IU(PO) _n DA	EB 210	1480	2	20	256	330	-6 **	-
10	IU(PO) _n DA	EB 230	5000	2	80	235	302	-39 **	-
11	ECC	UVR 6110 6105	252	2	-	280	380	-	171
11	ECC-M	UVR 6100	-	2	-	270	375	-	163
	PET	Vergleichsfolie Hostaphan RN				390	432	$F_p: 254°C$	101

Nr.: Formel-Nr. Abb. 1; Typ: Sartomer (SR) Firma Cray Valley; Ebecryl (EB) Firma UCB; Cyacure (UVR) Firma Union Carbide; MG: Molmasse; F: Funktionalität – Anzahl Acrylatgruppen pro Molekül; Oxy: EO Ethoxygruppen – Anzahl pro Molekül; PO – Propoxygruppen – Anzahl pro Molekül; Onset: Beginn der Degradation (Temperatur °C); HT: Temperatur des halben Masseverlustes (°C); T_g : Glasstemperatur DSC: Temperaturlage der halben Stufenhöhe (°C);

Glasstemperatur DMA: Temperatur des E'' Maximums (°C);

* Literatur [3]; ** Angaben Firma UCB; hv: hoch vernetzt, keine T_g

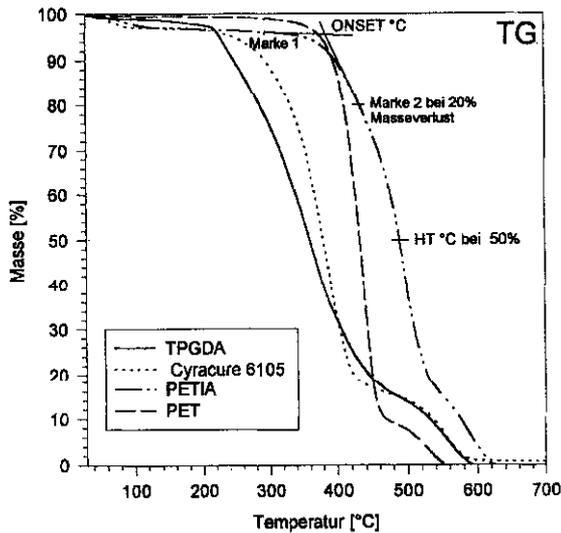


Abb. 2 Thermo-oxydative Beständigkeiten strahlengehärteter Filme aus: TPGDA, PETIA, Cyracure 6105 im Vergleich zum PET

PET-Folie erreichen. Aus der gefundenen "Grenzwert"-Beständigkeit für die strukturell verschieden aufgebauten Acrylate PETIA, TMPTA und THEIC kann eine für alle Acrylate gemeinsame molekulare "Schwachstelle", die die Temperaturbeständigkeit nach oben begrenzt, angenommen werden. Als diese "Schwachstelle" wird die Acrylat-Ester-Bindung ($\text{Ac}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$) postuliert.

Allerdings gibt es eine sehr große Anzahl polymerer Acrylate (aus oligomeren Acrylaten bzw. Urethanacrylaten), die eine relativ geringe thermo-oxydative Beständigkeit aufweisen. Dazu gehören z.B. die Diacrylate der Ethylen- und Propylenglykole (vgl. TPGDA Abb. 2). In Abb. 3 werden die Beständigkeiten einer homologen Reihe der Ethylenglykoldiacrylate vom Diglykoldiacrylat ($\text{DEGDA}=2$ EO-Einheiten) bis $\text{PEGDA } 600$ ($=14$ EO-Einheiten) dargestellt. Man erkennt, daß mit zunehmender Länge der Polyethylenglykol-Kette (=Ethoxy (EO)-Kette) die thermo-oxydativen Beständigkeiten abnehmen (Tabelle 1). Ganz analog verhalten sich die ethoxylierten homologen Reihen des TMPTA, des PETIA oder der Bisphenol-A-Diacrylate. Die Stabilitäten der propoxylierten Verbindungen (Polypropylenglykolacrylate) liegen nochmals deutlich niedriger als die entsprechenden ethoxylierten Verbindungen (vgl. Tabelle 1: DEGDA und DPGDA sowie TEGDA und TPGDA). Kritisch bezüglich ihrer thermo-oxydativen Beständigkeit kann die Anwendung einiger Urethanacrylate werden, wenn diese höhergradig ethoxyliert bzw. propoxyliert vorliegen. Zwei Beispiele dafür liefert Tabelle 1 mit ONSET-Temperaturen $<260^\circ\text{C}$ (EB 210 und EB 230).

Hochvernetzte Acrylate mit teilweise freien OH-Gruppen, wie das polymere PETIA, zeigen eine hohe Beständigkeit, obwohl die H_2O -Abspaltung bereits knapp oberhalb 100°C einsetzt. Der Masseverlust beträgt beim polymeren

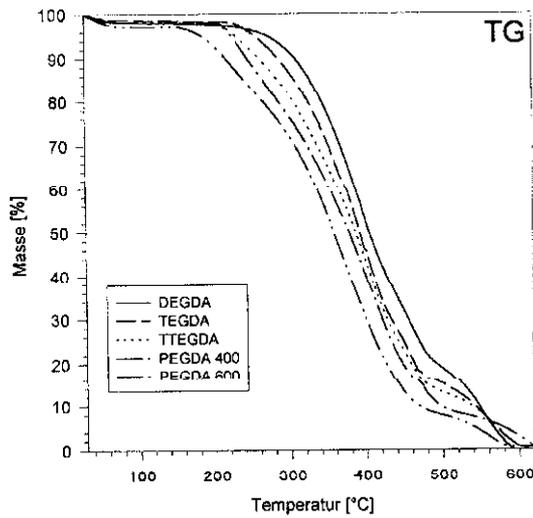


Abb. 3 Vergleich der thermo-oxydativen Beständigkeiten von Filmen einer homologen Reihe aus strahlengehärteten Ethylenglykoldiacrylaten (EO 2 bis EO 14)

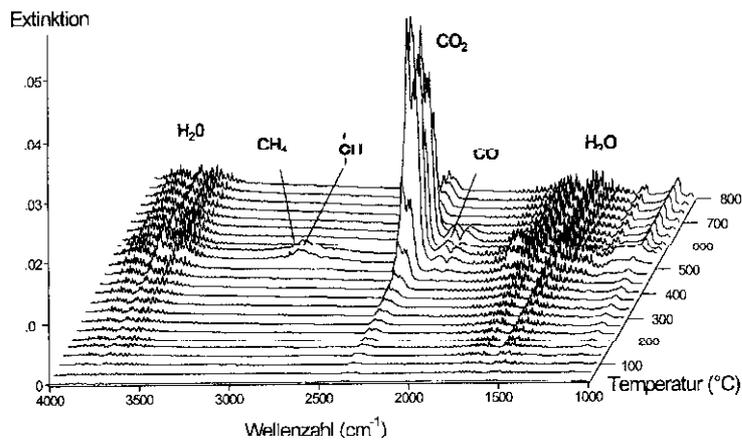


Abb. 4 IR-Spektren der Spaltgase im Verlauf der thermischen Zersetzung von strahlengehärteten PETIA-Filmen

PETIA bei 200°C ca 4%, beim HDDA (ohne freie OH-Gruppen) vergleichsweise nur 0.8%. Die relativ frühe H₂O-Abspaltung beim polymeren PETIA wurde durch eine TG-GC-Kopplung [6] sowie TG-IR-Kopplung (vgl. Abb. 4) nachgewiesen.

Eine Korrelation zwischen dem "Rest"-Doppelbindungsgehalt und der thermo-oxydativen Beständigkeit der polymeren Acrylate und konnte durch die Auswertung der ONSET-Temperaturen festgestellt werden. Dabei wurden die Bestrahlungsdosen für TPGDA und TMPTA zwischen 10 und 100 kGy variiert. Mit

Tabelle 2 Abhängigkeit der ONSET-Temperatur vom "Rest"-Doppelbindungsgehalt R-DB% der Filme

Monomer	Dosis/kGy	R-DB/%	Onset/°C
TMPTA	10	84	360
	25	71	363
	50	60	370
	100	48	380
TPGDA	10	11	209
	25	5	220
	50	2	226
	100	1.5	228

zunehmendem R-DB-Gehalt wurden niedrigere ONSET-Temperaturen gemessen (vgl. Tabelle 2). Dieser Befund soll in einer späteren Arbeit mit programmierten isothermen TG-Messungen, mit denen eine höhere Empfindlichkeit erreicht werden kann, nochmals kontrolliert werden.

Mechanische Charakterisierung strahlengehärteter Polymerfilme

Die thermo-mechanische Beständigkeit der polymeren Acrylate und cycloaliphatischen Diepoxide wurde mittels der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} an dünnen Filmen bestimmt. Die DMA liefert den komplexen Elastizitätsmodul ($E^* = E' + iE''$) als Funktion der Temperatur mit dem Speichermodul E' , Verlustmodul E'' und $\tan\delta = E''/E'$. Der E' -Modul charakterisiert die mechanische Festigkeit der Filme, während E'' in der Temperaturlage des Maximums mit der Glasübergangstemperatur T_g der Polymeren korreliert. Grundsätzlich polymerisieren 2- und höherfunktionelle Monomere (≥ 2 Acrylatgruppen bzw. Oxiranringe pro Molekül) zu vernetzten Polymeren. Dabei ist die Netzdichte abhängig einmal von der Struktur der Monomeren (Funktionalität und Netzhogenabstand der funktionellen Gruppen), zum anderen vom Umsatz der funktionellen Gruppen, d.h. vom Umsatz der Doppelbindungen bzw. der Oxiranringe. Nach der Theorie der Gummielastizität kann der Vernetzungsgrad (mittlere Molmasse der Netzbögen) aus dem Speichermodul E' im Temperaturbereich der Gummielastizität berechnet werden [7]. Erste Ergebnisse an vernetzten Acrylaten (TMPTA, HDDA) wurden kürzlich von Meichsner [5] mitgeteilt. Dabei wurde gefunden, daß zwischen der Vernetzungsdichte und E' eine exponentielle Beziehung besteht.

Acrylate

In Abb. 5 werden am Beispiel des polymeren TPGDA, PETIA und THEIC die thermomechanischen Eigenschaften der Polymerisate 2- und 3- funktioneller

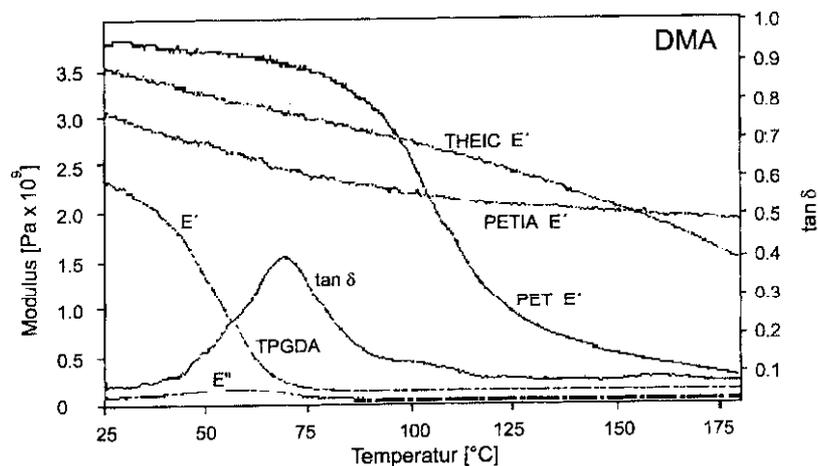


Abb. 5 Thermo-mechanische Eigenschaften 2- und 3-funktionaler Polyacrylate im Vergleich mit PET

Acrylate mit PET verglichen. Allgemein kann man feststellen, daß Polymere aus 2-funktionalen Acrylaten bzw. Epoxiden in Abhängigkeit von der Temperatur einen Glas- und Gummibereich aufweisen, d.h. der Verlustmodul E'' durchläuft ein Maximum (Abb. 5: TPGDA). DSC-Messungen an gleichen Proben zeigen T_g -Stufen, die jedoch oftmals sehr kleine Δc_p -Werte aufweisen. Deutlicher erkennbar ist der Beginn des T_g -Bereiches aus DSC-Messungen am Relaxationspeak der 1. Messung (run 1). Dieser Peak entsteht aus der Relaxation der Schrumpfspannungen, die bei der Polymerisation der Monomeren primär auftreten.

Bei Polymeren aus 3- und höhertfunktionellen Acrylaten tritt in der Regel keine Glasumwandlung mehr auf. Die Moduln E' und E'' ergeben in Abhängigkeit von der Temperatur fast eine Gerade (vgl. Abb. 5: PETIA, THEIC, entsprechend TMPTA). Beim THEIC tritt eine leicht konvexe, beim PETIA eine konkave Krümmung der Kurve auf. Die Vernetzungsdichte dieser 3-funktionalen Acrylate ist vergleichsweise hoch. Analog, nur auf niedrigerem Festigkeitsniveau, verhalten sich die entsprechenden EO- und PO-Verbindungen. Dagegen zeigen die 3-funktionalen Acrylate höherer EO-Grade (z.B. TMP {EO₂₀} TA) mit entsprechend größeren Netzhöhen erwartungsgemäß wieder eine Glasumwandlung bei niedrigeren Temperaturen.

Über relativ niedrige Glastemperaturen verfügen einige höherethoxylierte aliphatische Urethanacrylate (Tabelle 1)

Ein exakter Vergleich der thermo-mechanischen Eigenschaften zwischen ES- und UV-Härtung derselben Acrylate unter jeweils optimalen Härtingsbedingungen bleibt einer späteren Arbeit vorbehalten. Nach bisherigen Messungen kann man feststellen, daß die ES-Härtung etwas höhere Festigkeitswerte (E' -Modul) liefert als die UV-Härtung. Dieser Effekt läßt sich auch aus Messungen der Ober-

flächenhärte nachweisen. So ergeben die Pendelwerte nach König [8] bei einer Reihe von ESH-Acrylaten um 5 bis 15% höhere Werte. Durch eine ES-Nachhärtung der UV polymerisierten Proben erreicht man dann nahezu die Werte der ESH-Proben. Offenbar entstehen bei der ESH zusätzliche Bindungen, die zu einer höheren Netzwerkdicke führen. Die höhere Netzwerkdicke der ESH-Proben im Vergleich zu UV-gehärteten Proben konnte mit der radiometrischen Verdampfungsgeschwindigkeits-Analyse (ERA) bestätigt werden.

Cycloaliphatische Diepoxide

Die Herstellung der Epoxid-Filme aus den handelsüblichen Monomeren Cyracure 6100, 6105 und 6110 erfolgte wie üblich durch eine UV-initiierte kationische Polymerisation [9, 10]. Als Initiator wurde UVI 6974 verwendet (vgl. Herstellung der Polymerfilme). Der thermische Nachhärtungseffekt wurde mittels DSC-Messungen bestimmt [11, 12].

Es ist bekannt, daß zu hohe Initiatorkonzentrationen die UV-Strahlung schon in oberflächennahen Monomerschichten so weit abschwächen können (Lambert-Beer'sches Gesetz), daß eine "Durchhärtung" der Filme nicht mehr gegeben ist. Das bedeutet, daß Initiatorotyp (Absorptionsbereich) und Initiatorkonzentration sehr sorgfältig auf die Schichtdicken der herzustellenden Filme abgestimmt werden müssen. Zur Messung des Durchhärtungsgrades der Filme in Abhängigkeit von der Schichtdicke (bzw. Vorder- und Rückseite) hat sich die FTIR-

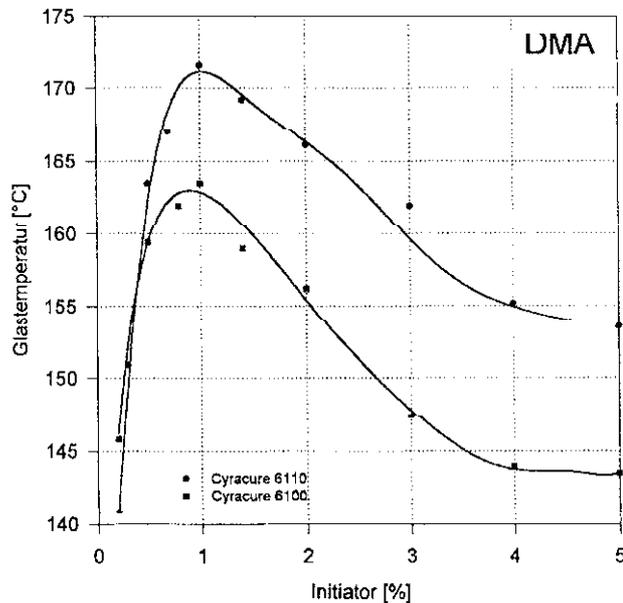


Abb. 6 Einfluß des Initiatorgehaltes (UVI 6974) auf die Glasstemperatur ($T_{g_{max}}$) der strahlengehärteten Epoxid-Filme

ATR-Spektroskopie mit der Messung des "Rest"-Oxirangehaltes bewährt. Als eine weitere (ergänzende) Methode zur Charakterisierung des Durchhärungsgrades UV-polymerisierter Filme kann die DMA dienen.

In Abb. 6 werden die Glastemperaturen (T_g) der Filme, bestimmt aus der Temperaturlage des E'' -Maximums, in Abhängigkeit vom Initiatorgehalt dargestellt. Die höchsten Glastemperaturen der Filme im Maximum der beiden Kurven wurden bei einem Initiatorgehalt von ca. 1% gemessen, d.h., mit 1% Initiator erreichen die 50 μm -Filme unter den angegebenen Polymerisationsbedingungen (vgl. Herstellung der Polymerfilme) die beste Durchhärtung und damit die höchste mittlere Vernetzungsdichte. Dieses Ergebnis wurde durch IR-Messungen des Oxirangehaltes und Bestimmung der Pendelhärte an der Vorder- und Rückseite der Filme verifiziert.

* * *

Frau I. Reinhardt danken wir für die sorgfältige Ausführung der thermoanalytischen Messungen.

Literatur

- 1 P. G. Garratt, Strahlenhärtung, Vincentz-Verlag, Hannover 1996.
- 2 P. Holl, 7. UCB Radcure-Symposium, 12/13. 9. 1996, Bamberg.
- 3 A. Priola, G. Gozzelino, F. Ferrero und G. Malucelli, Polymer, 34 (1993) 3653.
- 4 A. Udagawa, F. Sakurai und T. Takahashi, J. Appl. Polymer Sci., 42 (1991) 1861.
- 5 G. Meichener, F. Deuter, T. Gross, F. Reck und K. Menzel, Farbe + Lack, 103 (1997) 45.
- 6 H. Langguth und B. Hösselbarth, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 7 A. Zosel, Lack und Polymerfilme, Vincentz-Verlag, Hannover 1996.
- 8 W. König, Farbe + Lack, 65 (1959) 435, DIN 53 157, ISO 1522.
- 9 P. J.-M. Manus, Cationic UV Curable Coatings and Recent Applications, Rad. Tech. Europe Newsletter 1/1991.
- 10 J. V. Koleske, Cationic Radiation Curing, Federation of Societies for Coatings Technology, USA, June 1991.
- 11 A. Carroy, Rad. Tech. Europe (1991) 265.
- 12 E. Bittmann and G. W. Ehrenstein, Plaste und Kautschuk, 41 (1994) 216.
- 13 G. Malucelli, G. Gozzelino, F. Ferrero, R. Bongiovanni und A. Priola, J. Appl. Polym. Sci., 65 (1997) 491.