

Bewilligungsempfänger



Abschlussbericht zum Förderprojekt:

**Entwicklung eines Verfahrens für die Herstellung von
ultradünnen Rot-Interferenz-Pigmenten für die Anwendung
im Lack in der Automobilindustrie**

Art des Berichtes:

Abschlussbericht zum Vorhaben mit dem Aktenzeichen 36030/01-21/2, gefördert durch die
Deutsche Bundesstiftung Umwelt

gefördert durch




Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de

Verfasser: Dr. Ulrich Andreas Hirth
Dr. Adalbert Huber
Dr. Matthias Stoeter

Roth, Februar 2024

06/02		Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	36030/01- 21/2	Referat	Fördersumme		119.888
Antragstitel		Entwicklung eines Verfahrens für die Herstellung von ultradünnen Rot-Interferenz-Pigmenten für die Anwendung im Lack in der Automobilindustrie			
Stichworte					
Laufzeit		Projektbeginn		Projektende	
36 Monate		06.09.2020		Projektphase(n)	
Zwischenberichte					
Bewilligungsempfänger				Tel +49 9171 808-307	
SCHLENK Metallic Pigments GmbH				Fax	
Barnsdorfer Hauptstrasse 5				Projektleitung	
91154 Roth				Dr. Adalbert Huber	
				Bearbeiter	
Kooperationspartner					
 Zielsetzung und Anlass des Vorhabens Zielsetzung im Projekt war die Erforschung und Umsetzung eines neuartigen Pigmentaufbaus speziell für rote Farbpigmente, mittels derer eine hohe Farbbrillanz sowie eine sehr hohe Deckkraft bei deutlich reduziertem Aluminiumgehalt und wesentlich geringerem Lösungsmitelesatz realisiert werden kann. Kern der FuE-Arbeiten war die Entwicklung eines neuartigen Prozessschritts zur kontrollierten Ausfällung von Eisenoxid.					
 Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden Über eine neuartige Prozesskette werden Aluminium- oder Silberflakes mit einer Größe im nm-Bereich über einen Ausfäll-Prozess gezielt mit Eisenoxid beschichtet. Kern des Verfahrens ist dabei die präzise Steuerung des pH-Werts des Ausfäll-Bads, über den die spätere Farbe und Brillanz sowie die Deckkraft des Pigments gesteuert werden. Aus diesem Grund wurde projektbegleitend kontinuierlich eine aufwändige Analytik durchgeführt, um die chemischen Prozesse in allen Produktionsschritten präzise zu kontrollieren und geeignete Prozessfenster zu definieren.					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • http://www.dbu.de					

Ergebnisse und Diskussion

Im Ergebnis gelang es, ein vielversprechendes Labormuster zu realisieren und in ersten Technikumsversuchen in technischem Maßstab zu erproben. Aktuell wird das Verfahren einer Optimierung in Bezug auf die Steuerung des pH-Werts unterzogen. Im Anschluss planen wir die Skalierung auf den industriellen Maßstab und die Markteinführung des Pigments voraussichtlich Ende 2024.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Präsentation unserer Ergebnisse erfolgt im Rahmen von Publikationen sowie der Präsentation auf Messen nach dem Abschluss der Arbeiten zur Skalierung der Verfahren in den großtechnischen Maßstab.

Fazit

Im Rahmen des Projekts konnte ein innovatives Verfahren zur Realisierung von Rot-Pigmenten mit besonders hoher Deckkraft und Farbbrillanz im Labor- und Technikumsmaßstab realisiert und die Übertragung auf den großtechnischen Maßstab im Konzept vorbereitet werden.

Durch die Forschungsarbeiten im Projekt lassen sich hohe CO₂-Einsparpotentiale im Bereich von 20 % (entsprechend ca. 33 kto CO₂ / Jahr bezogen auf den Einsatz der Lacke deutschlandweit) bestätigen. Zusätzlich ergibt sich ein hohes Potential zur Einsparung wertvoller Rohstoff-Ressourcen: Der Aluminiumgehalt unserer Lackpigmente sinkt im neuen Verfahren von ca. 30 % Gewicht auf nur 3 % Gewicht.

Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt	2
1. Zusammenfassung.....	7
2. Einleitung	8
3. Entwicklungsarbeiten und erreichte Ergebnisse	11
3.1. Substratentwicklung und dessen Stabilisierung.....	11
3.1.1. Entwicklung eines optimalen PVD-Substrates.....	11
3.1.2. Entwicklung einer ultra-dünnen Substratstabilisierung	13
3.2. Entwicklung der Prozessparameter für die Eisenoxid-Belegung im Labor	16
3.3. Entwicklung der Lack-Nachbeschichtung, Applikation und Anwendungstests	21
3.4. Verfahrensaufbau und Validierung im Technikum	23
4. Fazit	25

Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen

Abbildungsverzeichnis:

Abbildung 1: Abhängigkeit von Produktgeometrie und Qualitätskriterien für Lackanwendungen.	8
Abbildung 2: Prinzipskizze für den Stand der Technik (links), Optisches Ergebnis nach Stand der Technik (rechts).....	9
Abbildung 3: Prinzipskizze der Reduktion der Pigmentdicke (oben links aktueller Stand der Technik und rechts RIP-Technologie) und deren Wirksamkeit bei der Reduktion der Lackschichtdicke (unten).....	10
Abbildung 4: Dickenverteilung des PVD-Aluminiumpigmentes.....	12
Abbildung 5: STEM Aufnahme der getrockneten PVD Pigmente.	13
Abbildung 6: Dickenverteilung der 12 nm SiO ₂ -Schicht (Links) und STEM Aufnahme eines Schnitts (rechts).	14
Abbildung 7: Dickenverteilung 21 nm SiO ₂ -Schicht (Links) und STEM Aufnahme eines Schnitts (rechts).	14
Abbildung 8: Dickenverteilung 27 nm SiO ₂ -Schicht (Links) und Schnitt STEM Rechts.	14
Abbildung 9: Dickenverteilung 32 nm SiO ₂ -Schicht (Links) und Schnitt STEM Rechts.....	15
Abbildung 10: Dickenverteilung 35 nm SiO ₂ -Schicht (Links) und Schnitt STEM Rechts.....	15
Abbildung 11: REM Aufnahme und Dickenverteilung der Eisenoxidschicht (oben) und der Elementverteilung gemessen mit EDX (unten) bei einer SiO ₂ -Dicke von 12 nm.	17
Abbildung 12: Deckvermögen dE110°(SW) in Abhängigkeit von pH-Wert und SiO ₂ -Dicke.....	18
Abbildung 13: REM Aufnahme (links) und Dickenverteilung des Fe ₂ O ₃ -beschichteten Pigmentes (rechts).	19
Abbildung 14: Auf der Rakelung wurde Viktoria RED ganz links zum Vergleich mit zwei RIP-Mustern auf die gleiche Karte aufgezogen und unter verschiedenen Beleuchtungssituationen untersucht. Das Deckvermögen von MERCK Victoria RED und zweier RIP-Produkte im Vergleich ist oben links dargestellt. Die Koloristik bei 15° ist in der Abbildung oben Rechts dargestellt. Ein Eindruck des deutlich höheren Flops auf der gleichen Rakelkarte gibt das Bild unten.	20
Abbildung 15: Deckvermögen des PVD-Rot-Pigmentes anhand des dE110-Wertes gemessen über eine schwarz-weiß Rakelkarte (grüne Dreiecke). Man erkennt, dass das Deckvermögen gegenüber konventionellen Pigmenten von MERCK und Sun Chemical (rote Markierungen) deutlich erhöht ist.....	20
Abbildung 16: Brenntest konventionellen Metallinterferenzpigmentes (links) und des RIP mit 20 nm Aluminiumsubstrat (rechts). Das konventionelle Pigment mit 300 nm Aluminiumsubstrat zeigt nach Entzündung eine starke Explosion. Aufgrund des geringeren 20 nm Kern ist nur ein vereinzelt Glimmen zu beobachten und es tritt keine explosive Reaktion auf (rechts).	23

Abbildung 17: Vergleich des Deckvermögens (dE110_SW) des RIP aus Technikum und Labor bei unterschiedlicher Pigmentierung auf einer schwarz/ weiss-Rakelkarte zu konventionellen Pigmenten. Das Pigment wurde bereits mit einer Nachbeschichtung versehen. Man erkennt, dass das Deckvermögen der Technikumsmuster gegenüber konventionellen Pigmenten (rote Markierungen) deutlich erhöht ist..... 24

Tabellenverzeichnis:

Tabelle 1: Partikelgrößenverteilung der SiO₂-Beschichtungen bei unterschiedlicher SiO₂-Dicke. 15

Tabelle 2: Pigmentdicken von RIP und den etablierten Metallinterferenzpigmenten..... 19

1. Zusammenfassung

Zielsetzung im Projekt war die Erforschung und Umsetzung eines neuartigen Pigmentaufbaus speziell für rote Farbpigmente, mittels derer eine hohe Farbbrillanz sowie eine sehr hohe Deckkraft bei deutlich reduziertem Aluminiumgehalt und wesentlich geringerem Lösungsmitelesatz realisiert werden kann. Kern der FuE-Arbeiten war die Entwicklung eines neuartigen Prozessschritts zur kontrollierten Ausfällung von Eisenoxid.

Im Rahmen des Projekts wurde die gesamte Prozesskette zur Herstellung der Pigmente evaluiert und im Hinblick auf die Reduktion der Größe des Aluminium-Kerns sowie das Ausfällen von Eisenoxid auf dem Aluminiumkern hin optimiert. Diese Arbeiten wurden begleitet von ausführlichen analytischen Untersuchungen, um die Prozessschritte optimal aufeinander abzustimmen und die Skalierung vom Labor- in den Technikums- und schließlich den großtechnischen Maßstab zu gewährleisten.

Im Ergebnis konnte ein robuster Prozess zur Produktion der Pigmente im Labor- und Technikumsmaßstab bestätigt und Ansätze zur Optimierung des Prozesses für die Skalierung auf den großtechnischen Maßstab definiert werden.

Nach der Umsetzung dieser Schritte sowie der Markteinführung der Pigmente lässt sich so eine CO₂-Einsparung von ca. 20 % des Lack-CO₂-Fußabdrucks sowie eine Reduktion des Aluminiumbedarfs von ca. 30 Gewichtsprozenten auf nur noch ca. 3 % Gewichtsanteil umsetzen.

2. Einleitung

Seit der Einführung der Zweischichtlackierung Mitte der 1970er Jahre erfreuen sich die Metallic-Lacke steigender Beliebtheit. Durch permanente Weiterentwicklung der Lacktechnologie (low solid - high solid - Wasserlack), der Bindemitteltechnologie und der Auftragstechnik (pneumatisch - elektrostatisch „bell/bell“), sowie der Pigmenttechnologie (Cornflake – Silberdollar) ist die Automobillackierung heute eine der qualitativ hochwertigsten Lackanwendungen (vgl. Abbildung 1). Hierzu zählen sowohl die bei 120 – 140 °C eingebrannten Originallackierungen oder OEMs, als auch die luft- bzw. forciert trocknenden Reparaturlacke. Im weiteren Sinn zählen natürlich auch die externen Lackierungen von Anbauteilen (Stoßfänger, Kotflügel u. a.) und Zubehörteilen im Innen- und Außenbereich zu der automobilen Anwendung, da sie den gleichen Qualitätskriterien unterworfen sind. Hierbei sind reine Silberfarbtöne, aber auch Pigmentmischungen von Aluminiumpigmenten mit transparenten Bunt- oder mit anderen Interferenz-Pigmenten, ein wichtiges Stylingelement. Die von der Automobilindustrie geforderte Farbton- bzw. Effektkonstanz machen ein hohes Maß an Produktionssicherheit, Qualitätssicherung und eine umfangreiche Qualitätskontrolle erforderlich. Zum Einsatz kommen sowohl lösemittelhaltige Systeme als auch in zunehmendem Umfang wässrige Beschichtungen.

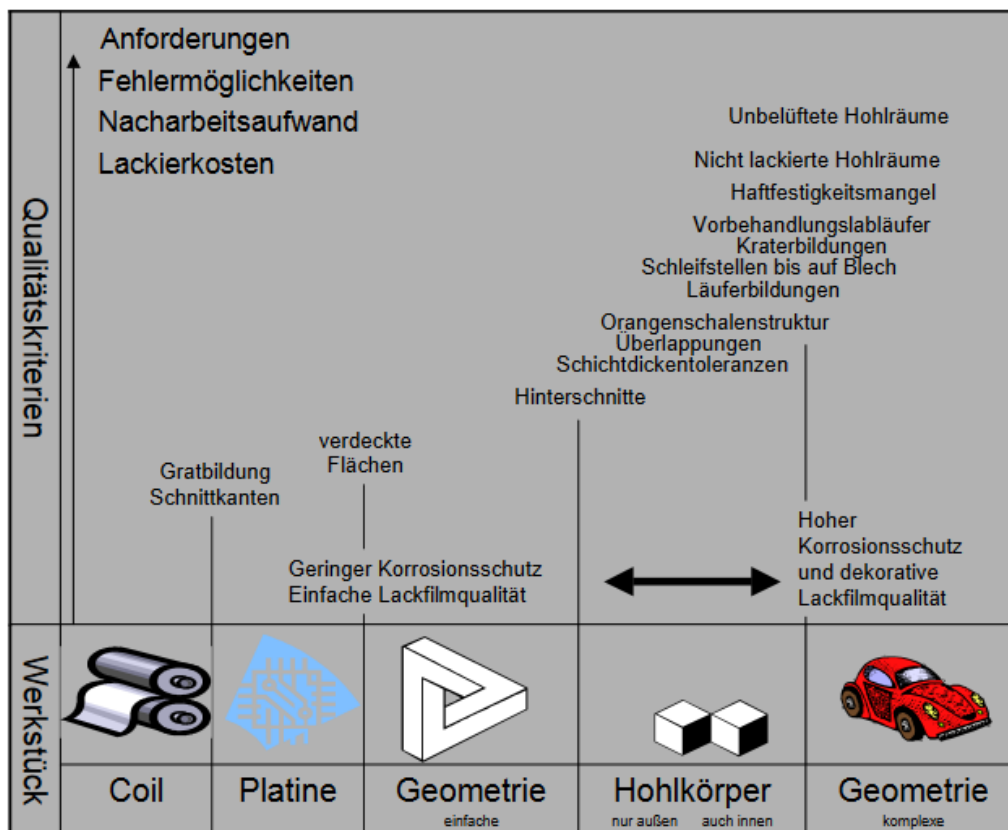


Abbildung 1: Abhängigkeit von Produktgeometrie und Qualitätskriterien für Lackanwendungen.

Für die Anwendung in der Automobilindustrie sind speziell Farbtöne im orangen und roten Bereich besonders hinsichtlich Beständigkeit und Deckvermögen herausfordernd. Im Stand der Technik werden hierfür metallbasierte Interferenz-Pigmente eingesetzt, die typischerweise aus einem Aluminium-Kern und einer Eisenoxid-Schicht, teilweise auch mit einer Zwischenschicht aus Siliziumoxid, bestehen (vgl. Abbildung 2). Bei der Lackformulierung werden diese metallischen Interferenz-Pigmente mit organischen Rot-Pigmenten (die einen gewissen Streuanteil mitbringen um das Deckvermögen zu optimieren) kombiniert. Trotz dieses Ansatzes war es zum Zeitpunkt des Projektstarts nicht möglich, die gleiche Lackschichtdicke wie beispielsweise mit schwarzen Lackformulierungen zu erzielen. Für eine hinreichende Deckkraft in automobilen Anwendungen müssen die Lacke im orangen und roten Farbtonbereich daher mehrlagig oder um ca. 25 % dicker appliziert werden.

Ein weiteres Problem der derzeitigen Pigmenttechnologie ist der Gefahrstoffaspekt. Wegen des hohen Aluminiumanteils stellt das metallbasierte Interferenz-Pigment ein explosionsfähiges Gefahrgut dar. Die Pigment-Formulierung erfolgt zum Stand der Technik daher als Paste mit einem Lösemittelanteil von ungefähr 35 %.

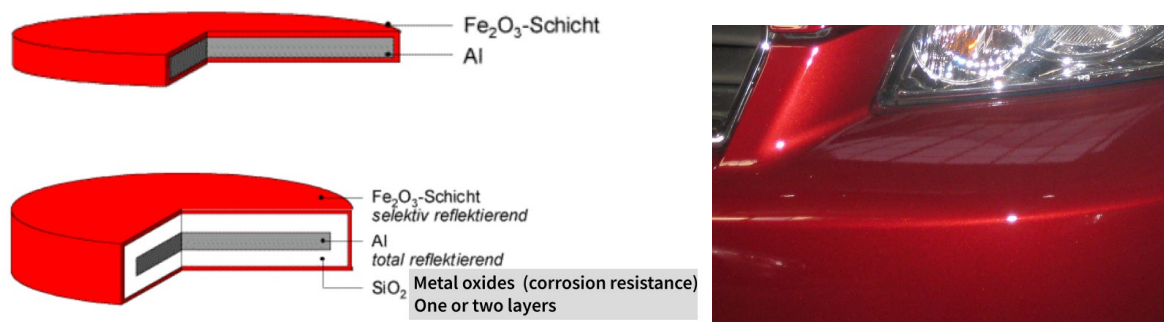


Abbildung 2: Prinzipskizze für den Stand der Technik (links), Optisches Ergebnis nach Stand der Technik (rechts).

Ziel des Projekts war daher eine Reduktion der für eine deckende, brillante Farbschicht nötigen Lackschichtdicke. Dafür sollte ein für andere Farben, wie beispielsweise Gelb bereits erfolgreich realisierter Technologiesprung auf die besonders anspruchsvollen Rot-Pigmente übertragen werden. Ziel des Projektes ist daher die Herstellung von ultradünnen Rot-Interferenz-Pigmenten (RIP), die durch einen geänderten Aufbau im Vergleich zum Stand der Technik deutlich dünner sein sollen (Abbildung 3).

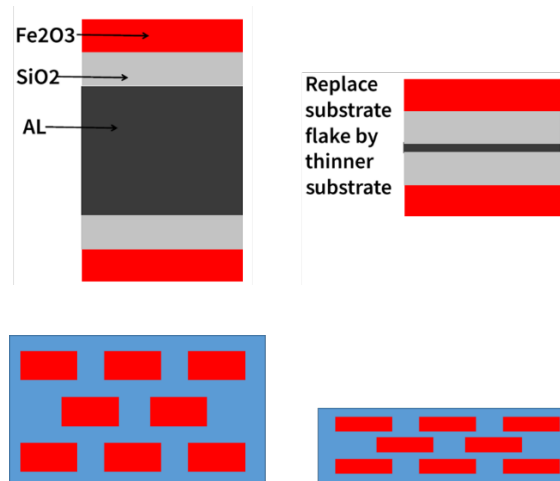


Abbildung 3: Prinzipskizze der Reduktion der Pigmentdicke (oben links aktueller Stand der Technik und rechts RIP-Technologie) und deren Wirksamkeit bei der Reduktion der Lackschichtdicke (unten).

Für die notwendigerweise 2 bis 3 mal längere Verweilzeit im Reaktor bei gleichzeitig ungefähr doppelter Belegungsdicke (notwendig für die Eisenoxid-Belegung – Rotfärbung), die eigentlich einen noch dünneren Pigmentkern bei gleicher Farbwirkung erfordert, war eine komplette Neu-Entwicklung der gesamten Prozesskette notwendig.

3. Entwicklungsarbeiten und erreichte Ergebnisse

Für die Herstellung der ultradünnen RIP war die Entwicklung einer innovativen Prozesskette geplant. Dabei waren folgende Schritte in der Prozesskette vorgesehen:

- Im ersten Schritt wurde ein spezielles PVD-Verfahren (PVD – engl. Physical Vapour Deposition) eingesetzt. Auf einem Polymerband wird hierbei Aluminium oder Silber in einer Dicke von 20 nm aufgedampft.
- Das Polymerband wird anschließend aufgewickelt und in ein Lösemittelbad getaucht. In diesem Lösemittelbad löst sich die Polymerschicht auf, wodurch relativ grobe Flakes (ca. 1 cm Durchmesser) entstehen.
- Diesem Prozessschritt folgt eine Zerkleinerung, wodurch schließlich die Pigment-Flakes mit einem Durchmesser von ca. 21 µm und einer Dicke von 20 nm entstehen.
- Beim anschließenden Zentrifugieren wird das Lösemittel wieder abgetrennt. Die Flakes können nun als Substrat für die nachfolgenden Prozesse verwendet werden.

Die zentrale Herausforderung im Projekt lag in dem folgenden Prozessschritt;

- dem Auffällen des Eisenoxids. Prozessbedingt ist hierfür eine Verweilzeit im Reaktor von 10-18 h, bei einem pH-Wert von 3 - 3,5 und einer Temperatur von 50 – 80 °C erforderlich. Diese Umgebungsbedingungen stellen höchste Anforderungen an die Beständigkeit der ultradünnen Substrate (Pigmentkerne + ggf. Schutzschicht).

Im Rahmen des Projekts sollten hierfür zwei unterschiedliche Lösungsansätze entwickelt und miteinander verglichen werden. Der erste Ansatz beruht auf der Idee, eine SiO₂-Schutzschicht auf das Aluminium aufzubringen (da Aluminium den Reaktorbedingungen bei der Eisenoxid-Fällung sonst nicht standhält und sehr schnell oxidiert), im zweiten Ansatz sollen Silberpigmente als Substrat verwendet werden, da diese ausreichend säurestabil sind. Am Ende soll nach Auswahl des besseren Lösungsansatzes für die Herstellung der ultradünnen RIP erfolgen und der bevorzugte Ansatz dann im Technikum skaliert werden.

Diese Ergebnisse sind nachfolgend thematisch geordnet dargestellt

3.1. Substratentwicklung und dessen Stabilisierung

3.1.1. *Entwicklung eines optimalen PVD-Substrates*

Zunächst wurde das optimale Pigmentsubstrat für das Rot-Pigment entwickelt. Auf diesem Substrat sollen später die Eisenoxidschicht und ggf. SiO₂-Schicht aufgebracht werden. Hierfür

wurde ein PVD-Aluminiumsubstrat mit einer möglichst gleichmäßigen Schichtdicke von 25 nm unter optimierten Bedampfungsparametern bedampft, von der Folie abgelöst und zerkleinert.

Die Dickenverteilung des zerkleinerten PVD-Pigmentes wurde untersucht und ist in Abbildung 4 dargestellt.

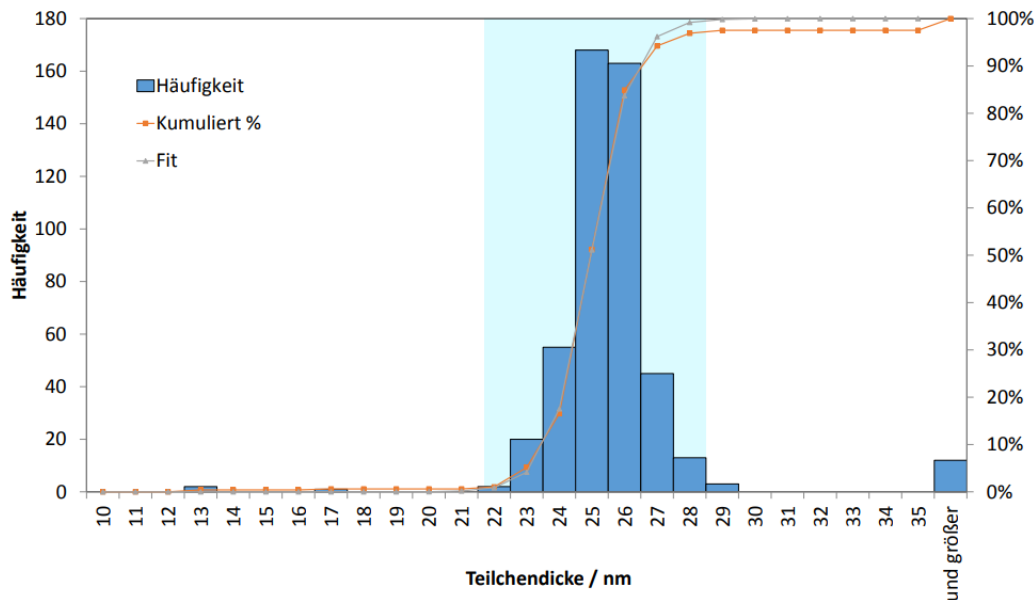


Abbildung 4: Dickenverteilung des PVD-Aluminiumpigmentes.

Die Dickenverteilung des Pigmentes ist sehr eng. Nur ein sehr kleiner Teil weicht von der gewünschten Dicke ab. Die mittlere Dicke liegt im angestrebten Dickenbereich und beträgt gemittelt 26 nm (Median 25 nm). Die überwiegende Anzahl der Plättchen zeigt im Schnitt eine gleichmäßige, glatte Struktur. Nur vereinzelte Plättchen weisen im Schnitt eine raue Form mit Defekten auf (s. Abbildung 5). Das erhaltene Aluminium-basierte PVD-Pigment ist für die weitere Entwicklung geeignet.

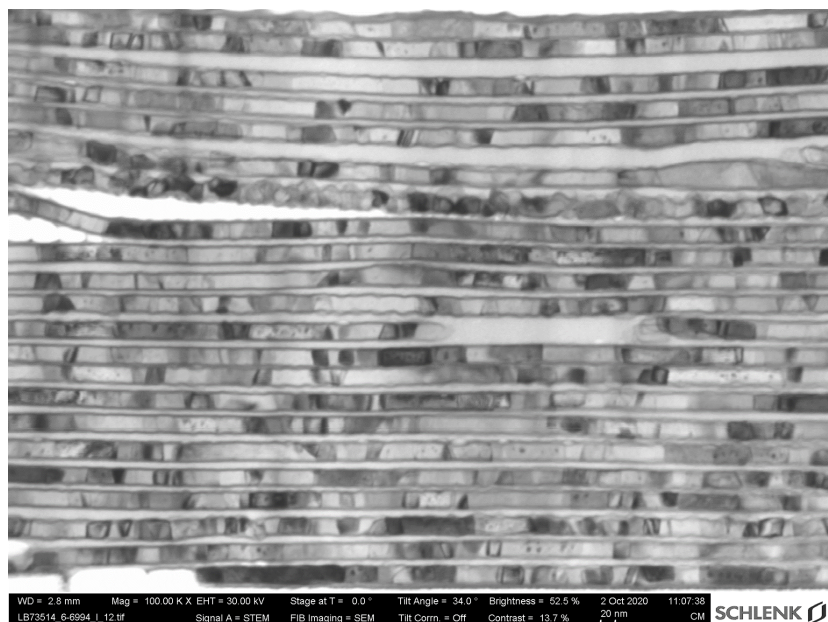


Abbildung 5: STEM Aufnahme der getrockneten PVD Pigmente.

3.1.2. Entwicklung einer ultra-dünnen Substrats stabilisierung

Die Aluminiumplättchen weisen aufgrund ihrer geringen Dicke eine sehr große Oberfläche auf und würden ohne eine Stabilisierung bei der Eisenoxidbeschichtung sofort oxidiert werden, wodurch unter einer heftigen Reaktion Wasserstoff entsteht. Zu dicke SiO_2 -Schichtdicken erhöhen die Gesamtdicke des RIP-Pigmentes nachteilig, während zu dünne SiO_2 -Schichten keine wirksame Barriere für den Säureangriff bieten. Das Deckvermögen und die Farbstärke gehen durch die Oxidation der Plättchen aber gleichzeitig durch zu Dicke SiO_2 -Schichtdicken verloren. Unterschiedliche SiO_2 -Schichtdicken verändern allerdings auch die Interferenzbedingungen für konstruktive und destruktive Interferenz und beeinflussen damit direkt die Farbe des Interferenz-Pigmentes. Zudem nimmt mit zunehmender Dicke die Gefahr von Streueffekten zu, welche die Koloristik negativ beeinflusst. Um das Optimum zu bestimmen, sollen unterschiedliche SiO_2 -Schichtdicken untersucht werden.

Um ein maximales Deckvermögen zu erreichen, sollte im ersten Schritt der Entwicklung die SiO_2 -Schicht möglichst dünn gewählt werden. Im Sol-Gel-Verfahren wurden verschiedene SiO_2 -Schichtdicken im Labor aufgebracht und deren Struktur und Dickenverteilung untersucht. Durch optimierte Syntheseparameter wurden Plättchen mit homogener, enger Dickenverteilung im SiO_2 -Dickenbereich zwischen 12 nm bis 35 nm erhalten (s. Abbildung 6 bis Abbildung 10).

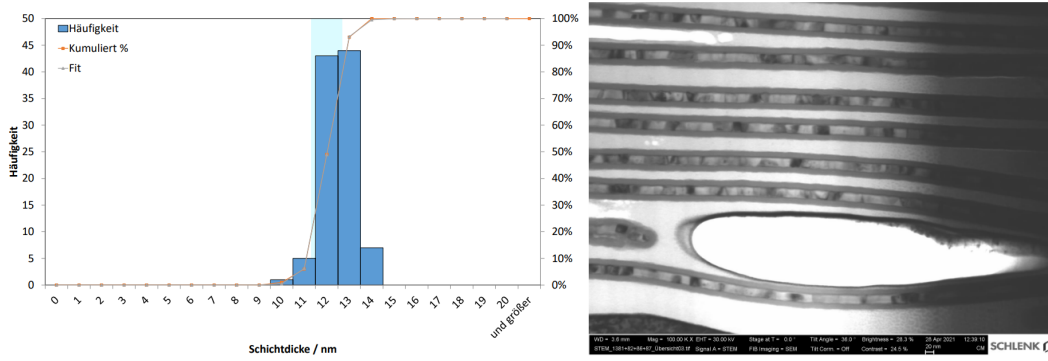


Abbildung 6: Dickenverteilung der 12 nm SiO₂-Schicht (Links) und STEM Aufnahme eines Schnitts (rechts).

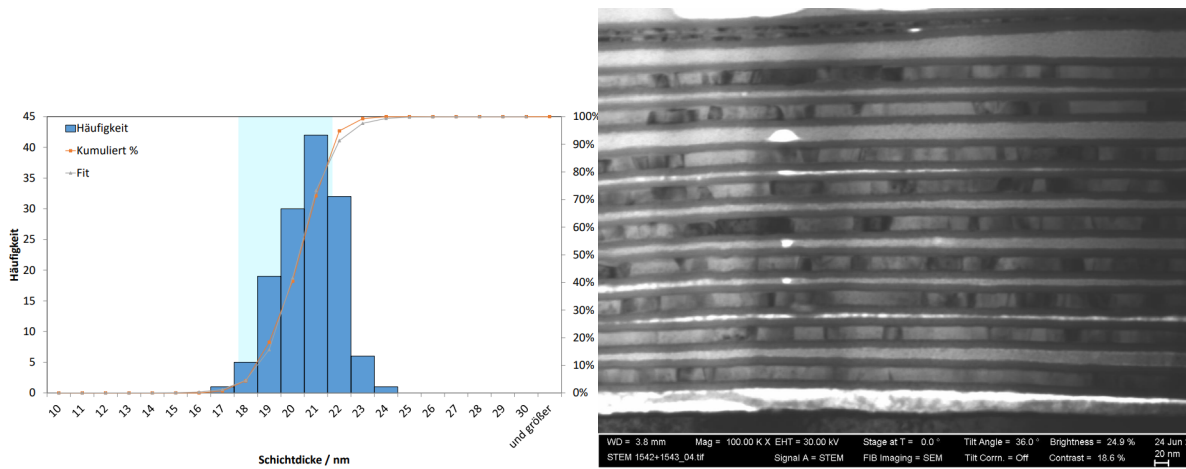


Abbildung 7: Dickenverteilung 21 nm SiO₂-Schicht (Links) und STEM Aufnahme eines Schnitts (rechts).

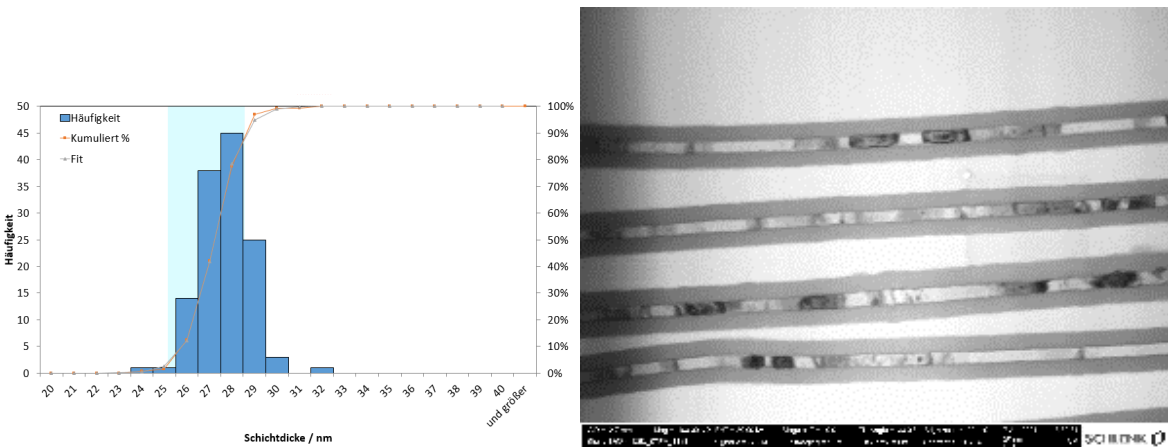


Abbildung 8: Dickenverteilung 27 nm SiO₂-Schicht (Links) und Schnitt STEM Rechts.

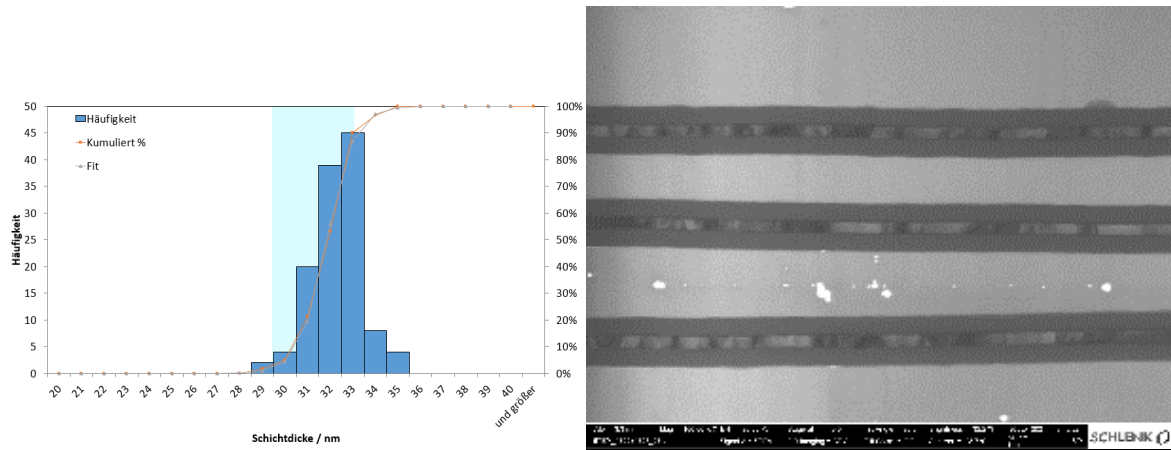


Abbildung 9: Dickenverteilung 32 nm SiO₂-Schicht (Links) und Schnitt STEM Rechts.

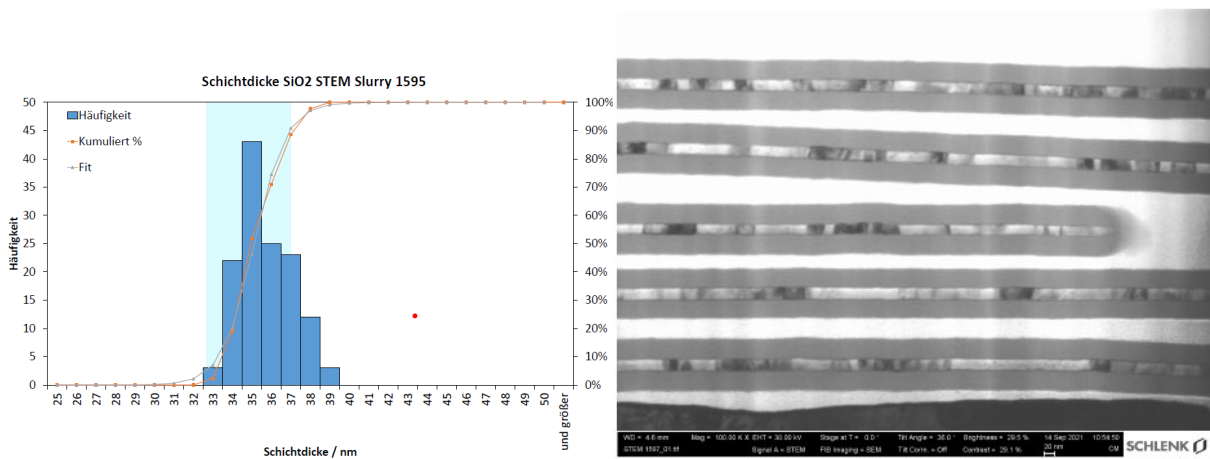


Abbildung 10: Dickenverteilung 35 nm SiO₂-Schicht (Links) und Schnitt STEM Rechts.

Der Verteilung der Partikeldurchmesser (engl. particle size distribution - PSD) der SiO₂-beschichteten Plättchen war nach der Beschichtung mit den verschiedenen SiO₂-Schichtdicken bei allen Mustern nahezu identisch (s. Tabelle 1).

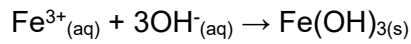
Tabelle 1: Partikelgrößenverteilung der SiO₂-Beschichtungen bei unterschiedlicher SiO₂-Dicke.

Dicke / nm	d10 / μm	d50 / μm	d90 / μm
12	11,4	21,7	37,9
22	11,3	21,6	37,6
27	11,5	21,9	38,2

Aufgrund der einheitlichen PSD kann ausgeschlossen werden, dass die Koloristik nach der Eisenoxidbeschichtung durch den Faktor PSD beeinflusst wird. Eine gute Vergleichbarkeit der koloristischen Effekte, die allein auf die SiO₂-Schichtdicke zurückgehen, ist daher gewährleistet.

3.2. Entwicklung der Prozessparameter für die Eisenoxid-Belegung im Labor

Die Substrate mit unterschiedlichen SiO₂-Schichtdicken wurden im Labor für die Eisenoxidbelegung untersucht. Das Aufbringen der Eisenoxidschichten erfolgte nasschemisch. Bei der Fe₂O₃-Fällung aus wässriger Lösung wird die stark saure Fe³⁺-Salzlösung durch Erhöhung des pH-Wertes ausgefällt. Zunächst bildet sich nach



ein Eisenhydroxid, das im Laufe der Synthese zu den thermodynamisch stabileren amorphen und teilkristallinen Produkten wie Eisenoxidhydroxid und final zu Eisenoxiden umgewandelt wird. Bei niedrigeren pH-Bedingungen, d. h. höherer Säurekonzentration in der Suspension, sollten die PVD-Aluminiumkerne stärker angegriffen werden. Ein höherer pH-Wert, d. h. besserer Schutz des Aluminiumkerns kann allerdings dazu führen, dass die Eisenoxidfällung bzgl. eines roten Interferenzpigmentes in ungünstiger Weise beeinflusst wird: Durch Erhöhung des pH-Wertes steigt gleichzeitig auch die Übersättigung des Systems. Aus diesem Grund sind Wechselwirkungen zwischen pH-Wert bei der Belegung und der SiO₂-Dicke zu erwarten. Um den optimalen Arbeitsbereich zu finden, wurden pH-Wert und SiO₂-Dicke als Parameter variiert.

Durch die steigende Eisenoxidschichtdicke tritt eine Farbverschiebung von Gold über Orange zu Rot ein. Dies geht auf konstruktive und destruktive Interferenzen für unterschiedliche Wellenlängen zurück. Diese sind nicht nur abhängig von der SiO₂-Schichtdicke, sondern werden vor allem durch die höher brechende Eisenoxidschichtdicke bestimmt. Wie aus der Beugungstheorie bekannt ist, bilden sich abhängig von der Wellenlänge, der Schichtdicke und deren Brechungsindizes Interferenzen unterschiedlicher Ordnungen. Um ein möglichst deckendes Rot-Pigment zu erhalten, sollte eine möglichst niedrige Interferenzordnung gewählt werden. In ersten Vorversuchen zeigte sich, dass die erste Ordnung nur sehr schwache Rot-Farbtöne ermöglicht. Aus diesem Grund wurde im Rahmen des DBU-Projektes zunächst die zweite Ordnung mittels Eisenoxidbelegung für die dünnsten SiO₂-Schichtdicken für maximales Deckvermögen untersucht. Die Eisenoxidschicht liegt hier im Bereich von 150 nm und ist damit deutlich dünner als die 250 nm, welche konventionelle Pigmente aufweisen.

Für das Pigment mit Eisenoxidschicht 2. Ordnung mit maximal möglichem Rotfarbton werden im Folgenden die Ergebnisse an der Belegung auf das Pigment mit 12 nm SiO₂-Schichtdicke exemplarisch vorgestellt. In der Rasterelektronischen Mikroskopie (REM) wurde im Schnitt der Aufbau und die Elementverteilung des mit 12 nm SiO₂ beschichteten Pigmentes untersucht. Die Eisenoxidschicht wurde abgelesen und weist eine akzeptable Dickenverteilung auf (Abbildung 11 oben). Die mittlere Eisenoxidschichtdicke beträgt nur 150 nm, was deutlich dünner als die Fe₂O₃-Schicht der Pigmente des Stands der Technik (ca. 250-300 nm) ist.

Dabei fällt auf, dass bei dem Pigment mit stärkerem rotem Farbton der Aluminium-Kern leider in großen Bereichen chemisch aufgelöst wurde (dunkle Bereiche im Kern in Abbildung 11 oben links). Mit der Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy - EDX) wurde die Elementverteilung entlang des gleichen Schnittes entlang der Schicht geprüft. In der EDX-Aufnahme eines Schnittes des Pigmentes (Vgl. Abbildung 11 unten) ist zu erkennen, dass das PVD-Aluminium-Substrat mit Eisenoxid und SiO_2 belegt wurde. Der fehlende Aluminiumkern, der bereits auf der REM Aufnahme auffiel, wird in der EDX-Aufnahme (Abbildung 11 unten rechts) bestätigt.

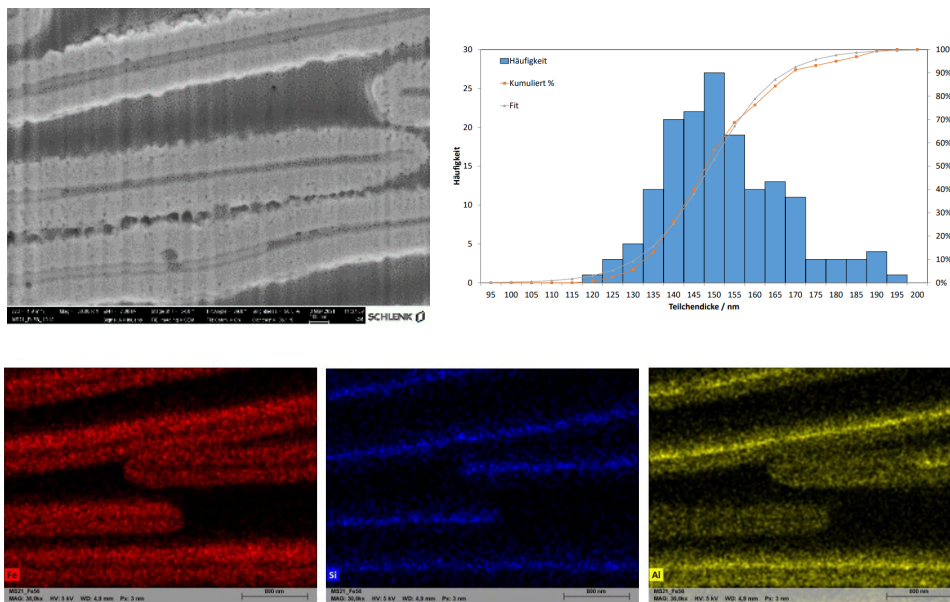


Abbildung 11: REM Aufnahme und Dickenverteilung der Eisenoxidschicht (oben) und der Elementverteilung gemessen mit EDX (unten) bei einer SiO_2 -Dicke von 12 nm.

Die Untersuchung des Deckvermögens für verschiedene SiO_2 -Dicken und pH-Fällungsbedingungen bestätigen die REM Ergebnisse: Sehr dünne SiO_2 -Schichten im Bereich von 12-20 nm verschlechtern das Deckvermögen für ein Rot-Pigment mit Eisenoxidschicht 2. Ordnung dramatisch (Vgl. Abbildung 12).

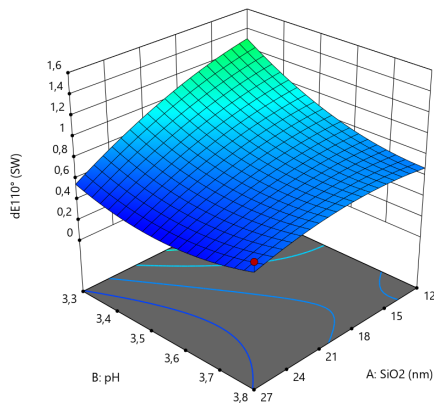


Abbildung 12: Deckvermögen $dE_{110^\circ}(SW)$ in Abhängigkeit von pH-Wert und SiO₂-Dicke.

Die Auswertung zeigt, dass bei sehr niedrigen pH-Werten der Farbunterschied ($dE_{110}(SW)$) auf einer schwarz-weiß-Rakelkarte im flachen Beobachtungswinkel stark ansteigt (Abbildung 12). Ein partielles Durchoxidieren des PVD-Aluminiumkerns erklärt das verschlechterte Deckvermögen des besonders dünnen Pigmentes. Dieser Effekt führt zudem zu einer schlechten Reproduzierbarkeit der Farbe des Pigmentes.

Es wurden weitere Belegungen mit Eisenoxid bei unterschiedlichen Belegungsbedingungen und SiO₂-Dicken durchgeführt, um einen möglichst roten Farbton zu erzielen. Dabei zeigte sich, dass mit einer Eisenoxidschicht 2. Ordnung mit Eisenoxiddicken im Bereich von 150 nm zwar ein deutlich höheres Deckvermögen, aber kein wirklich konkurrenzfähiges ROT-Pigment mit intensiv-roter Farbe herzustellen ist.

Da mit der zweiten Ordnung (d. h. sehr dünner Eisenoxidschicht) kein zufriedenstellendes Rot erreicht werden konnte, wurden Eisenoxidbelegungen auf ein Rot 3. Ordnung durchgeführt. Hierfür musste die Eisenoxidschichtdicke deutlich erhöht werden, wodurch sich leider die chemische Belastung durch die längere Beschichtungsdauer erhöhte. Auf Basis der Erfahrungen von den Ergebnissen eines Rotes 2. Ordnung wurden die optimalen Prozessparameter für das Pigment 3. Ordnung weiterentwickelt. Synthese, Pigmentwäsche, Trocknung und Kalzinierung mussten wegen Problemen mit der Reproduzierbarkeit im Laufe des Projektes weiter optimiert werden. Mit den Eisenoxidschichtdicken der 3. Ordnung wurden Rotfarbtöne, wie sie die konventionellen State-of-the-Art Pigmente liefern, schließlich erreicht. Eine REM Aufnahme eines Schnittes des Pigmentes ist in Abbildung 13 dargestellt.

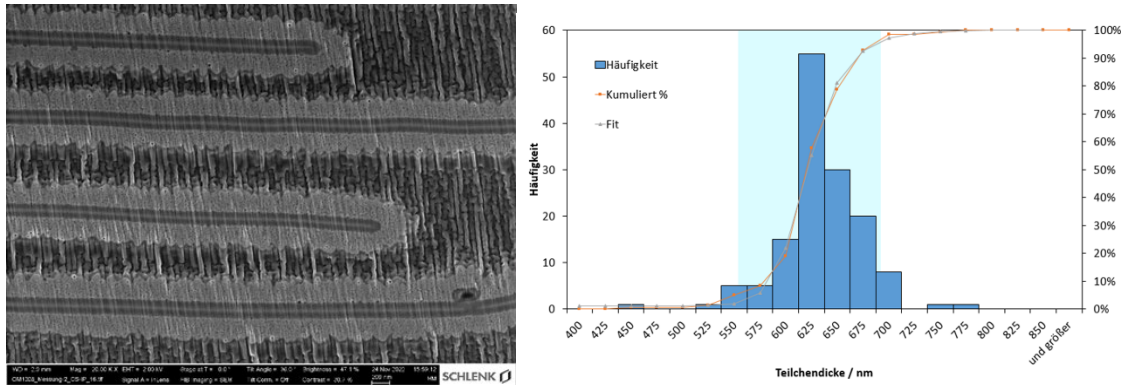


Abbildung 13: REM Aufnahme (links) und Dickenverteilung des Fe₂O₃-beschichteten Pigmentes (rechts).

Trotz ähnlicher Eisenoxidschichtdicke wurde wegen der dünneren Aluminiumplättchendicke im Vergleich zu den etablierten Metallinterferenzpigmenten eine deutlich dünnere Gesamtschichtdicke erreicht (Tabelle 2).

Tabelle 2: Pigmentdicken von RIP und den etablierten Metallinterferenzpigmenten.

Rotpigment	Hersteller	Mittlere Dicke
Paliocrom L3258 Brilliant Red	Sun Chemical	903 nm
Paliocrom L3505 Sparkling Red	Sun Chemical	1224 nm
Victoria Red	MERCK	1035 nm
RIP	SCHLENK	625 nm

In Abbildung 14 sind Aufnahmen des in einem Nasslack applizierten Pigmentes auf einer Schwarz-Weiß Raketkarte dargestellt. Auf der Raketung wurde MERCK Viktoria RED als Beispiel für ein konventionelles Metallinterferenzpigment zum Vergleich mit zwei unterschiedlichen RIP-Mustern auf die gleiche Karte aufgezogen und unter verschiedenen Beleuchtungssituationen untersucht. Dabei ist visuell zu erkennen, dass das RIP das deutlich bessere Deckvermögen, den besseren Flop und eine höhere Farbtintensität (Chroma) aufweist.

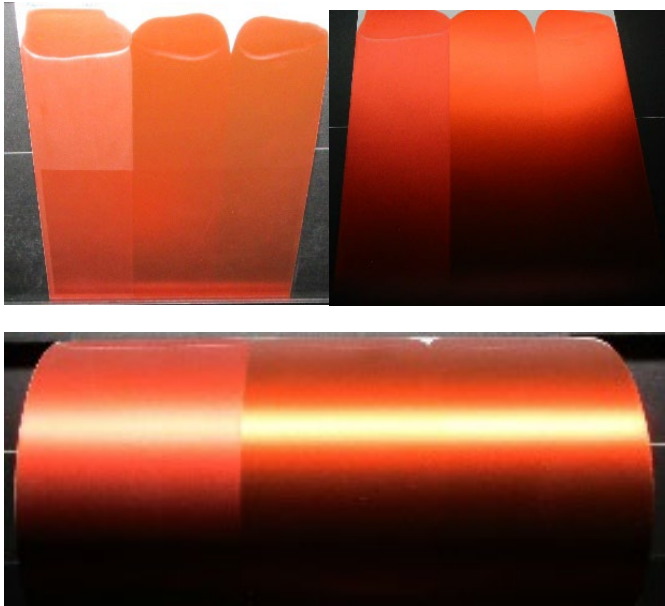


Abbildung 14: Auf der Raketkarte wurde Viktorija RED ganz links zum Vergleich mit zwei RIP-Mustern auf die gleiche Karte aufgezogen und unter verschiedenen Beleuchtungssituationen untersucht. Das Deckvermögen von MERCK Victoria RED und zweier RIP-Produkte im Vergleich ist oben links dargestellt. Die Koloristik bei 15° ist in der Abbildung oben rechts dargestellt. Ein Eindruck des deutlich höheren Flops auf der gleichen Raketkarte gibt das Bild unten.

Das Deckvermögen des RIP wurde im Vergleich zu Stand-der-Technik-Metallinterferenzpigmenten quantitativ untersucht. Dabei wurden unterschiedliche Pigmentierungen auf einer Schwarz-Weiß-Karte aufgebracht und jeweils der Farbunterschied auf Schwarz und Weiß bestimmt. Aufgrund der geringen Dicke des RIP (Tabelle 2) ist das Deckvermögen gegenüber den Stand-der-Technik, wie erwartet, deutlich erhöht (Abbildung 14). Eine deckende Lackierung ($dE_{110} = 1$) lässt sich im gleichen Lack mit dem RIP bereits bei einer Pigmentmassenkonzentration von etwas unter 15 % erhalten, während die Pigmente konventioneller Technologie erst bei 18-22 % deckend sind (vgl. Abbildung 15).

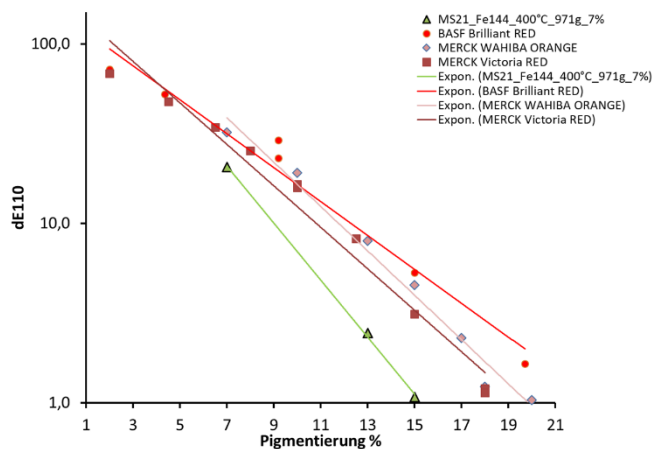


Abbildung 15: Deckvermögen des PVD-Rot-Pigmentes anhand des dE_{110} -Wertes gemessen über eine schwarz-weiß Raketkarte (grüne Dreiecke). Man erkennt, dass das Deckvermögen gegenüber konventionellen Pigmenten von MERCK und Sun Chemical (rote Markierungen) deutlich erhöht ist.

Dieser Unterschied ist auf die verringerte Pigmentdicke zurückzuführen. Die Materialeinsparung für eine deckende Lackierung beträgt ca. 20 % an reduzierter Pigmentmasse. Aufgrund der deutlich höheren Chroma vom RIP-Pigment (Vgl. Abbildung 14) sind weitere Einsparungen an einfärbenden organischen Pigmenten zu erwarten, was die Kosten und Ökobilanz weiter verbessert.

3.3. **Entwicklung der Lack-Nachbeschichtung, Applikation und Anwendungstests**

Die Lacknachbeschichtung ist vor allem im Automobilbereich sehr wichtig. Durch eine entsprechende Oberflächenfunktionalisierung soll das RIP nicht nur für auf organischen Lösungsmitteln basierende Lacksysteme, sondern vor allem für die ökologisch vorteilhaften wässrigen Lacksysteme einsetzbar sein. Beim RIP besteht gegenüber konventionellen Pigmenten mit sehr dickem Aluminiumkern der theoretische Nachteil, dass in einem wässrigem Lacksystem ein chemischer Angriff sehr schnell zu einer kompletten Oxidation des Aluminiumkerns führt (Vgl. Abbildung 11). Eine Oberflächenstabilisierung ist auch gegenüber photoaktiven Lackzusätzen wichtig, damit auf den Produktionslinien in den Lackierstraßen durch Gasentwicklung keine Druckanstiege und gefährliche Wasserstoffentwicklung im wässrigen Systemen auftreten. Ein Ziel der Nachbeschichtung ist es daher die farbliche Konstanz auch nach der Trocknung des Lackes bei Anwesenheit von Säuren und Basen zu erreichen. Im Lacksystem soll, neben der chemischen Stabilisierung, durch die Oberflächenfunktionalisierung auch eine bessere Dispergierbarkeit des RIP im Wasserlack erreicht werden. Es darf im wässrigen System nicht zu einer Unverträglichkeit kommen, wenn das Pigment im wässrigen Lack dispergiert und längere Zeit gelagert wird. Ohne Oberflächenmodifikation reagierte die Eisenoxidschicht des RIP im wässrigen Medium stark sauer (pH 2-3), was im wässrigen Lacksystem zur Aggregatbildung und Flockungen mit dem Bindemittel führte.

Es wurden mit dem RIP Anwendungstests nicht nur im Nasslack, sondern auch von applizierten und getrockneten Lacken durchgeführten. Dabei wurden chemisch aggressive Alltagssituationen nachgestellt, die z. B. durch Vogelkot auf dem Autolack in der Praxis auftreten. Weiterhin soll das RIP durch die Oberflächenmodifikation gegenüber Witterungseinflüssen geschützt werden, die zu anderen Farbveränderungen im Trockenlack führen können. Hierbei muss die Nachbeschichtung des RIP zu einer geringen Wasseraufnahme an der Pigmentgrenzfläche (bei längerem Regen) beitragen, so dass es hier nicht zu einer Farbveränderung des Lacks bei hoher Luftfeuchtigkeit kommt.

Es wurden im Rahmen des Projektes sowohl für eine Eisenoxidschicht 2. Ordnung als auch für eine Eisenoxidschicht 3. Ordnung unterschiedliche Nachbeschichtungen in Anlehnung an

den Stand-der-Technik von konventionellen Metallinterferenzpigmenten aufgebracht. Hierfür wurden verschiedene funktionalisierte Silane mit Hydroxygruppen als auch mit Alkylamino-Funktionalisierungen getestet. Dafür wurden sowohl Einschicht- als auch Zweischichtlackierungen in einer Spritzapplikationen mit Spritzroboter auf schwarz-weiß Stahlpanels durchgeführt. In der Applikation traten keinerlei anwendungstechnische Probleme mit dem RIP auf. Die Oberflächenfunktionalisierung ermöglichte durch den höheren pH-Wert auf der Pigmentoberfläche eine deutlich verbesserte Verträglichkeit mit dem wässrigen Lacksystem, so dass Flokkulationen, die zu Beginn noch Probleme bereiteten, vollständig unterbunden werden konnten.

Die Performance des RIP war trotz dünnerem Aluminium-Substratdicke dabei auf dem Niveau, das auch Pigmente nach dem Stand der Technik erreichen, so dass hier keine negativen Auswirkungen der Verwendung des sehr dünnen PVD-Kerns zu erwarten sind. Es kam zu keinen ungewöhnlichen Farbveränderungen bei mehrwöchentlicher Lagerung im Wasserdampf (Kondenswassertest) und die Gasungsstabilität war ebenfalls vollkommen in Ordnung. Das nach mehrmonatiger Lagerung entstandene Gasvolumen entsprach dem Volumen, das auch konventionelle Pigmente im wässrigem Lacksystemen mit Aluminiumsubstraten zeigen. Die visuelle Prüfung der Einschicht- und Zweischichtlackierungen bestätigten die bereits im Laborsystem bestätigten Vorteile des RIP bzgl. Glanz, Flop und Deckvermögen gegenüber verschiedener konventionellen Pigmenten.

Ein weiterer Anwendungstest betraf die Entzündbarkeit des Pulvers. Eisenoxidhaltige Aluminiumpigmente zeigen nach folgender Gleichung eine gefährliche Thermitreaktion:



Die Reaktion ist stark exotherm und die Reaktion verläuft durch die hohe Oberfläche der Pigmente explosiv. Aus diesem Grund werden konventionelle Rot-Pigmente nicht als Pulver, sondern als 35%ige Lösungsmittelhaltige Paste vertrieben. Das RIP liegt dagegen als Pulver vor und zeigt in Brenntests im Labor im Vergleich zur konventionellen Technologie mit dickem Aluminiumkern keinerlei Explosionsneigung (Vgl. Abbildung 16).

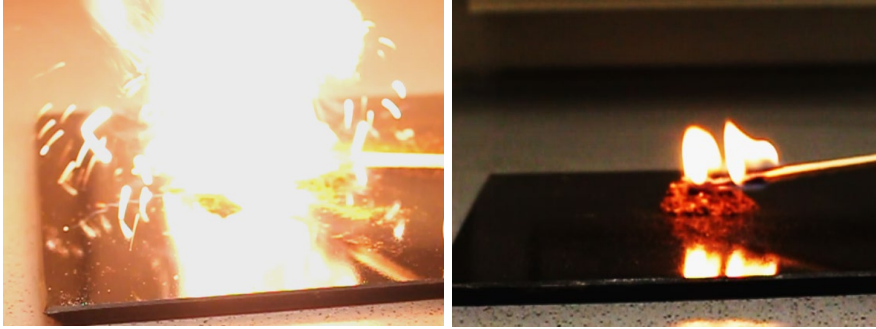


Abbildung 16: Brenntest konventionellen Metallinterferenzpigmentes (links) und des RIP mit 20 nm Aluminiumsubstrat (rechts). Das konventionelle Pigment mit 300 nm Aluminiumsubstrat zeigt nach Entzündung eine starke Explosion. Aufgrund des geringeren 20 nm Kern ist nur ein vereinzelt Glimmen zu beobachten und es tritt keine explosive Reaktion auf (rechts).

Die Ursache für die geringere Reaktionsneigung liegt in dem geringeren Aluminiumanteil vom RIP im Vergleich zu konventionellen Pigmenten begründet. Das RIP weist durch den PVD-Aluminiumkern nur einen Aluminiumanteil von unter 3 Gew.% auf, während die konventionellen Pigmente ca. 30 Gew.% Aluminium enthalten. Aufgrund der Pigmentzusammensetzung vom RIP ist die Stöchiometrie für die Thermitreaktion extrem ungünstig, so dass es nicht zu keiner starken Wärmefreisetzung kommt, die in einer Reaktion zu explosiven Eigenschaften führt. Das RIP-Pulver kann daher in der Praxis ohne Lösungsmittelzusätze eingesetzt werden.

3.4. Verfahrensaufbau und Validierung im Technikum

Die im Technikum verbauten Pumpen waren vom Hersteller nur bis Temperaturen bis 50 °C im Dauerbetrieb zugelassen. Da für die Eisenoxid-Fällung für das RIP höhere Temperaturen als 50 °C erforderlich sind, mussten die Pumpen getauscht werden. Hierbei traten wegen Corona und den damit verbundenen Problemen in den Lieferketten extreme Lieferverzögerungen auf.

Wegen der Wasserstoffentwicklung, die bei der Oxidation von Aluminium auftritt, mussten zudem europäische Vorgaben für den Explosionsschutz (ATmosphères EXplosives – ATEX) im Technikum erfüllt werden. Aus diesem Grund wurden im Technikum z. B. elektrische Pumpen aus elektrisch ableitfähigem PTFE verwendet.

Weitere Änderungen im Technikum betrafen den Kalzinierofen. Der Kalzinierofen im Technikum musste wegen des Immissionsschutzes mit einem Abluftgaswäscher verbunden werden.

Nach Abstimmung mit dem Hersteller des Ofens und Optimierung des Gaswäschers konnten erfolgreiche Kalzinierungen im Technikum durchgeführt werden. Ein Vergleich zu den Kalzinierungen im Labor zeigte eine identische Farbverschiebung zum getrockneten Muster.

Diese Farbverschiebung tritt auf, da eine Kristallisation der Eisenoxidhydroxidschicht bei hohen Temperaturen erfolgt und dadurch der Brechungsindex erhöht wird.

Nach Umbau aller erforderlichen Materialien und Geräte des Technikums wurde der Scale-Up vom Labormaßstab in das Technikum durchgeführt. Die Substratstabilisierung durch die SiO₂-Beschichtung zeigte nach Musternahme im Technikum die gleiche koloristische Qualität wie im deutlich kleineren Labormaßstab. Dies wurde durch Eisenoxid-Belegungstests im Labor geprüft. Das Deckvermögen und die Koloristik entsprachen den vollständig im Labor hergestellten Mustern. Die Chroma der Technikumsmuster war deutlich höher als bei den konventionellen Metallinterferenzpigmenten.

Die Eisenoxidbeschichtung im Technikum zeigte allerdings leichte koloristische Unterschiede zu den im Labor hergestellten Mustern. Hier traten durch das größere Volumen im Reaktor im Vergleich zum Labormaßstab stärkere pH-Wert Schwankungen auf, welche sich auf die Qualität der Fällung der Eisenoxidschicht auswirken. Der Rotfarbton war dadurch etwas schwächer als im Labor ausgeprägt. Die Ursachen waren zum Ende des Projektes noch unklar. Der Rotfarbton muss vor der Markteinführung noch minimal optimiert werden. Das Deckvermögen weist dagegen identische Werte wie sie auch im Labor erreicht wurden (Abbildung 17). Die Validierung der RIP-Technologie im Technikum kann daher als erfolgreich angesehen werden.

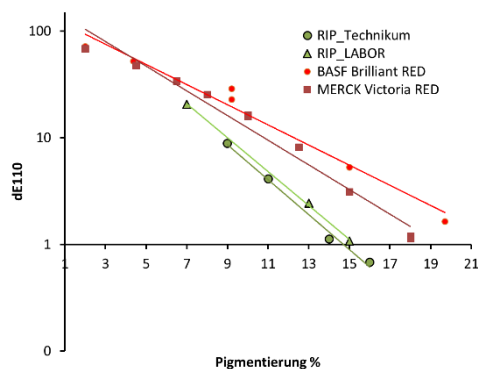


Abbildung 17: Vergleich des Deckvermögens (dE110_SW) des RIP aus Technikum und Labor bei unterschiedlicher Pigmentierung auf einer schwarz/ weiss-Rakelkarte zu konventionellen Pigmenten. Das Pigment wurde bereits mit einer Nachbeschichtung versehen. Man erkennt, dass das Deckvermögen der Technikumsmuster gegenüber konventionellen Pigmenten (rote Markierungen) deutlich erhöht ist.

4. Fazit

Die Herstellung des ultradünnen Rot-Interferenz-Pigmenten war sowohl im Labor als auch Technikumsmaßstab erfolgreich. Das neuartige Pigment weist bei gleichem Rotfarbton eine Dicke von nur 625 nm auf. Konventionelle Pigmente liegen bei gleichem Farbton dagegen im Bereich von 900-1.200 nm (Vgl. Tabelle 2), was einer deutlichen Reduktion der Pigmentdicke entspricht.

Seit der Markteinführung von Metallinterferenzpigmenten gewinnen metallic Rotfarbtöne zunehmend an Beliebtheit. Im Jahr 2022 wurden global laut International Organization of Motor Vehicle Manufacturers 85 Millionen Fahrzeuge hergestellt, was einem Wachstum von 6 % entspricht. Der BASF Coatings Color Report hat für das gleiche Jahr einen weltweiten Anteil von 5 % an roten Fahrzeugen berichtet, d. h. es wurden im Jahr 2022 knapp 4,25 Mio. rotlackierten PKW jährlich hergestellt. Der Energiebedarf im Stand der Technik, von der Pigmentherstellung bis zur fertig lackierten Einheit beträgt rund 86 kWh pro Karosserie. Hinzu kommt die Nachlackierung bei einer typischen Ausschussquote von 5 %. Der jährliche globale Energiebedarf für die Lackierung von roten Fahrzeugen beträgt damit $86 \text{ kWh} * 85 * 10^6 * 5\% / 0,95 = 385 \text{ GWh}$. Unter der Annahme einer strombasierten Energiebereitstellung sowie einem globalen CO₂-Emissionsfaktors von 423 g/kWh (Jahr 2022 Global Electricity Review 2023) ergeben sich damit im Bereich der Rot-Lackierung jährlich 163 kt CO₂-Äquivalente. Der CO₂-Einspareffekt durch das neuartige Pigment ergibt sich vor allem durch das deutlich höhere Deckvermögen. Durch die geringere Pigmentdicke steigt das massenbezogene Deckvermögen, so dass die einzusetzende Pigmentmasse bei deckender Lackierung um 20 % reduziert werden könnte (Vgl. Abbildung 17). Würden alle roten Fahrzeuge statt mit konventionellen Metallinterferenzpigmenten mit dem neuen Metallinterferenzpigment lackiert, ergäbe sich eine Lackeinsparung von 20 %. Dies entspricht einer theoretischen CO₂-Reduzierung von 33 kt CO₂.

Bei Verwendung typischer konventioneller roter Metallinterferenz-Pasten mit 65 % Pigmentanteil würden rechnerisch mehrere Tonnen Lösungsmittel freigesetzt. Das hier vorgestellte neuartige Rotpigment ist dagegen kein Gefahrstoff und kann ohne Explosionsgefahren als trockenes Pulver vertrieben werden (Vgl. Abbildung 16). Hierdurch wird eine zusätzliche CO₂-Ersparnis ermöglicht.

Eine weitere CO₂-Einsparung kommt durch den geringeren Aluminiumbedarf bei der Herstellung der Neuentwicklung hinzu. Die Dicke des Aluminiumkerns beträgt nur noch 25 nm (Vgl. Abbildung 5) während die konventionellen roten Metallinterferenzpigmente einen Aluminiumkern von 300-400 nm besitzen. Aus diesem Grund weist das RIP nur einen Aluminiumanteil von 3 Gew.% auf, während die konventionellen Pigmente ca. 30 Gew.%

Aluminium enthalten. Da die Herstellung von Aluminium sehr energieaufwendig ist, ergibt sich eine weitere CO₂-Ersparnis.

Da das ultradünne neue Rot-Interferenzpigment nicht nur im Automobilbereich, sondern auch für Industrie- und Pulverlacke verwendet werden kann, sind noch weitere Anwendungsgebiete und Einspareffekte möglich. Die Markteinführung durch die Firma SCHLENK ist spätestens für das Jahr 2025 geplant.