



Einfluss von physikalisch - chemischen Parametern auf das farbliche Erscheinungsbild von Lackierungen

Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
der naturwissenschaftlichen Fakultät IV
Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Richard Nömayr
aus München

2002

Promotionsgesuch eingereicht am: 4. 11. 2002

Tag des Kolloquiums: 3. 12. 2002

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. Kunz

Promotionsausschuß:	Prof. Dr. Barthel	(Vorsitz)
	Prof. Dr. Kunz	(1. Prüfer)
	Prof. Dr. Kohler	(2. Prüfer)
	Prof. Dr. Mannschreck	(3. Prüfer)

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorgelegte Promotionsarbeit in der Labortechnik der BMW-Group unter der Leitung von Prof. Dr. W. Kunz (Naturwissenschaftliche Fakultät IV der Universität Regensburg) und Dr. A. Jurgetz (Leiter der Labortechnik der BWM-Group) selbstständig durchgeführt und keine anderen, als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Regensburg, den 04. 11. 2002

.....
Unterschrift

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit vom November 2000 bis November 2002, als externe Arbeit des Instituts für physikalische und theoretische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät IV, Chemie und Pharmazie, der Universität Regensburg in der Labortechnik der BMW-Group im Chemielabor am Standort Dingolfing.

Herrn Prof. Kunz danke ich für die sehr gute Betreuung, für seine zahlreichen Anregungen und seine engagierte Unterstützung.

Herrn Dr. Jurgetz möchte ich ebenfalls für die hervorragende Betreuung, seine immer hilfreichen Ratschläge und seine tatkräftige Unterstützung danken.

Für seine sehr hilfreichen Gespräche und Anregungen und für seine permanente Unterstützung danke ich Herrn Dr. Reiprich sehr.

Danken möchte ich ganz besonders allen Mitarbeitern der Chemie- und Prozesslabore der Standorte Dingolfing und Regensburg für ihre guten Ratschläge, ihre Kollegialität, ihre Hilfsbereitschaft und ihre Geduld.

Für die immer währende Unterstützung in allen Belangen danke ich besonders meinen Eltern, die mir das Studium ermöglichten.

Für ihre seelische Unterstützung und ihre guten Ratschläge danke ich Christel Nonnenberg sehr herzlich.

Ebenso möchte ich allen Personen, die in irgend einer Weise zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen, aber namentlich nicht erwähnt sind, herzlich danken.

Felix, qui potuit rerum cognoscere causa.

Glücklich, der die Ursachen der Dinge
erkennen konnte.

© Vergil / Publius Vergilius Marco 70 – 19 v. Chr.

Verzeichnis der wichtigsten Abkürzungen

EE	Essigsäureethylester	mod.	modifiziert
konv.	Konventionell	KTL	Kathodischer Tauchlack
IR	Infrarot	BC	Base-Coat
K	Kelvin	PKL	Pulverklarlack
mbar	Millibar	2K-KL	2 Komponenten-Klarlack
mg	Milligramm	REM	Raster Elektronenmikroskop
ml	Milliliter	ESTA	Electro Static Application
TBTO	Tributylzinnoxid	TMP	Trimethylolpropan
µm	Mikrometer	TDI	Toluoldiisocyanat
Kap.	Kapitel	MDI	Methylendibenzylidiisocyanat
Abb.	Abbildung	IPDI	Isophorondiisocyanat
Tab.	Tabelle	HDI	Hexamethylendiisocyanat
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie	UV	ultraviolett
HPLC	High-Performance-Liquid Chromatography	DAD	Dioden Array Detector

GC	Gas Chromatographie	FLD	Fluorescence Detector
GC-MS	Gas-Chromatographie-Massen-Spektrometrie	ng	Nanogramm
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionisation	pg	Picogramm
APPI	Atmospheric Pressure Photoionisation	LC	Liquid Chromatography
ESI	Electron Spray Ionisation	THF	Tetrahydrofuran
LC-MS	Liquid Chromatography–Mass Spectroscopy	FI	Flammenionisation
TD-GC-MS	Thermodesorption–Gas Chromatographie–Massen Spektrometrie	kV	Kilovolt
μA	Mikro Ampere	Subs.	Substanz
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	BPA	Bisphenol A
eth.	Ethoxyliert	B.	Blech (e)
VIS	visible (engl, sichtbar)	ACN	Acetonitril

1	<u>EINLEITUNG</u>	<u>- 1 -</u>
2	<u>THEORETISCHER TEIL</u>	<u>- 4 -</u>
2.1	GRUNDLAGEN DER AUTOMOBILLACKIERUNG.....	- 4 -
2.2	AUFBAU DER VERWENDETEN LACKE	- 8 -
2.2.1	DER KATHODISCHE TAUHLACK (KTL).....	- 8 -
2.2.1.1	Das Hauptharz	- 9 -
2.2.1.2	Einfügen von Flexibilisierungsgruppen	- 11 -
2.2.1.3	Darstellung des Diketimin.....	- 12 -
2.2.1.4	Einfügung von vernetzenden Gruppen.....	- 13 -
2.2.1.5	Schaffung von Solubilisierungszentren.....	- 15 -
2.2.1.6	Der Quervernetzer (Crosslinker) und seine Funktion	- 15 -
2.2.2	DER FÜLLER.....	- 16 -
2.2.3	DER BASISLACK	- 17 -
2.2.4	DER KLARLACK	- 19 -
2.2.4.1	Der Pulverklarlack.....	- 19 -
2.2.4.2	Der 2-Komponenten-Klarlack.....	- 23 -
2.2.5	GRUNDLAGEN DER FARBMESSUNG	- 23 -
2.2.5.1	Erklärung der Farbempfindung	- 24 -
2.2.5.2	Einfluss der Lichtquellen auf das Farbempfinden.....	- 25 -
2.2.5.3	Methoden der Farbmessung	- 26 -
2.2.5.3.1	Das Gleichheitsverfahren	- 26 -
2.2.5.3.2	Das Dreibereichsverfahren.....	- 27 -
2.2.5.3.3	Das Spektralverfahren.....	- 27 -
2.2.6	GRUNDLAGEN DER CHROMATOGRAPHIE	- 31 -
2.2.6.1	Grundlagen der HPLC-Technik	- 32 -
2.2.6.1.1	Grundlagen der HPLC-Säulentchnik.....	- 33 -
2.2.6.1.2	Grundlagen der HPLC-Detektoren.....	- 34 -
2.2.6.1.2.1	Der Diodenarray-Detektor.....	- 34 -
2.2.6.1.2.2	Der Fluoreszenz-Detektor	- 36 -

Gliederung

2.2.6.1.2.3	Der massenselektive Detektor.....	- 38 -
2.2.6.1.2.3.1	ES-Ionisation.....	- 39 -
2.2.6.1.2.3.2	APC-Ionisation.....	- 41 -
2.2.6.1.2.3.3	CID Fragmentierung (Collision induced dissociation)....	- 42 -
2.2.6.2	Grundlagen der GPC-Technik.....	- 44 -
2.2.6.2.1	Grundlagen der GPC-Säulenteknik.....	- 44 -
2.2.6.3	Grundlagen der Gaschromatographie.....	- 45 -
2.2.6.3.1	Thermodesorption-GC-MS-Kopplung.....	- 47 -
3.	<u>PRAKTISCHER TEIL.....</u>	- 50 -
3.1	VERWENDETE GERÄTE.....	- 50 -
3.1.1	GERÄTE ZUR PROBENPRÄPARATION.....	- 50 -
3.1.2	GERÄTE ZUR ANALYTIK.....	- 51 -
3.2	LABORTECHNISCHE ERMITTLUNG DES „WORST CASE“.....	- 53 -
3.3	UNTERSUCHUNG ZUR HERKUNFT DER FARBÄNDERUNG.....	- 60 -
3.4	VERGILBUNG DES PULVERKLARLACKES BEI UNTERSCHIEDLICHEN EINBRENNTEMPERATUREN.....	- 65 -
3.4.1	EINFLUSS DES SERIEN-KTL 1 AUF DEN GESAMTFARBEINDRUCK.....	- 65 -
3.4.2	UNTERSUCHUNG NEUER KTL-LACKE AUF IHREN EINFLUSS BEZÜGLICH DES GESAMTFARBEINDRUCKES.....	- 72 -
3.5	DETEKTION VON MIGRIERENDEN SUBSTANZEN AUS DEM KTL.....	- 75 -
3.6	IDENTIFIZIERUNG DER MIGRIERENDEN SUBSTANZEN.....	- 78 -
3.6.1	IDENTIFIZIERUNG VON SUBSTANZ 1.....	- 78 -
3.6.2	IDENTIFIZIERUNG VON SUBSTANZ 2.....	- 83 -
3.7	VERGILBUNG DES FÜLLERS 1.....	- 85 -
3.7.1	VERGILBUNG DES FÜLLERS 1 MIT KTL 1.....	- 85 -
3.7.1.1	Vergilbungsverhalten des Füllers 1 bei Mehrfacheinbrand.....	- 92 -

3.7.2	VERGILBUNG DES FÜLLERS 1 MIT KTL 3	- 95 -
3.7.2.1	Vergilbungsverhalten des Füllers 1 mit und ohne KTL 3 bei Wiedereinbrand	- 100 -
3.7.3	VERGILBUNG DES FÜLLERS 1 MIT KTL 4	- 102 -
3.8	UNTERSUCHUNG DER UNTERSCHIEDLICHEN KTL-TYPEN MIT THERMODESORPTION- GC/MS.....	- 105 -
3.9	DETEKTION VON AMINEN AUS DESORBIERTEM SUBSTANZGEMISCH DER UNTERSCHIEDLICHEN, VERNETZTEN KTL-TYPEN.....	- 109 -
3.9.1	IDENTIFIZIERUNG DESORBIERTER AMINE AUS VERNETZTEM KTL- 1	- 111 -
3.9.2	DETEKTION VON 2, 4- UND 3, 4 DIAMINOTOLUOL	- 112 -
3.9.3	NACHWEIS VON 2,4- UND 3,4-DIAMINOTOLUOL ALS EINE URSACHE DER VERGILBUNG DES FÜLLERS 1	- 118 -
3.10	EINFLUSS VON DIAMINOTOLUOL AUF DAS FARBLICHE ERSCHEINUNGSBILD EINER GESAMTLACKIERUNG.....	- 122 -
3.10.1	UNTERSUCHUNG DES EINFLUSSES VON ERHÖHTER TDI KONZENTRATION IN MOD. KTL 3 AUF DIE VERGILBUNG VON FÜLLER 1	- 122 -
3.10.2	UNTERSUCHUNG DES EINFLUSSES VON ERHÖHTER TDI KONZENTRATION IN MOD. KTL 1 AUF DIE VERGILBUNG VON FÜLLER 1	- 126 -
3.11	EINFLUSS UNTERSCHIEDLICHER FÜLLER AUF DAS FARBVERHALTEN DER GESAMTLACKIERUNG.....	- 131 -
3.12	AUSWIRKUNGEN VON DIAMINOTOLUOL AUF DIE FARBÄNDERUNG VOM 2 KOMponenten-Klarlack	- 133 -
4	<u>ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE</u>	- 137 -
5	<u>ANHANG.....</u>	- 145 -
5.1	HPLC-DATEN ZU CHROMATOGRAMMEN IN ABB. 66, 67, 68.....	- 145 -
5.2	HPLC-DATEN ZU CHROMATOGRAMM IN ABB. 69.....	- 152 -
5.3	HPLC-DATEN ZU CHROMATOGRAMM IN ABB. 72.....	- 157 -
5.4	GPC – DATEN ZU CHROMATOGRAMMEN IN ABB. 85, 90.....	- 162 -

5.5	IDENTIFIZIERTE STOFFE AUS UNTERSCHIEDLICHEN KTL-SORTEN MITTELS THERMODESORPTION	- 167 -
5.5.1	IDENTIFIZIERTE STOFFE AUS KTL 1	- 167 -
5.5.2	IDENTIFIZIERTE STOFFE AUS KTL 3	- 168 -
5.5.3	IDENTIFIZIERTE STOFFE AUS KTL 4	- 169 -
5.5.4	EINSTELLUNGEN DER GC-MS-EINHEIT ZUR DETEKTION VON THERMAL DESORBIERENDEN SUBSTANZEN AUS KTL 1, KTL 3 UND KTL 4.....	- 170 -
5.6	DETEKTION VON AMINEN MITTELS HPLC-MS	- 174 -
3.7	DETEKTION VON DIAMINOTOLUOL MITTELS HPLC-MS	- 180 -
4	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	<u>- 186 -</u>

1 Einleitung

Zum größten Teil unbemerkt haben Lacke in unser tägliches Leben Einzug gehalten. Sie verlängern die Lebensdauer von Gegenständen durch Korrosions-Verhinderung und verbessern das äußere Erscheinungsbild durch Farbe, Glanz oder andere optische Effekte (Effekt-Lacke). Dabei stand die dekorative Wirkung eines Lackes schon immer im Mittelpunkt der Anwendung, während die schützende Wirkung erst später an Bedeutung gewann.

Das Römpp Chemielexikon definiert Lacke wie folgt: Lacke sind flüssige oder pulverförmig-feste Substanzen, die in dünnen Schichten auf Gegenstände appliziert werden und durch chemische Reaktion und oder physikalische Veränderung einen auf den Objekten haftenden festen Film bilden, der dekorative oder schützende Funktion hat. [1]

Bereits 5000 Jahre vor Christus, in der Jungsteinzeit, entdeckten die Chinesen, dass das Harz des „Lacksumachs“, eines Baumes, der in Asien weit verbreitet war, eine starke Klebefähigkeit und einen schönen Glanz besitzt. Sie verwendeten diesen Stoff um Gegenstände zu kleben oder zu verschönern. Im erstem Jahrtausend nach Christus gewann der Lack an Bedeutung und wurde zum geschätztem Objekt der chinesischen Oberschicht. Zu dieser Zeit wurden Instrumente, Waffen und sogar schon die ersten Transportmittel lackiert. Mit der Zeit wurde die Technik verfeinert und die chinesischen Lackerzeugnisse erfreuten sich über Jahrhunderte größter Beliebtheit. Erst als im 19. Jahrhundert die Ölfarben aus Europa Verbreitung fanden, ersetzten sie wegen ihres geringen Preises und der zeitsparenden Verarbeitung auch in Asien die traditionellen chinesischen Lacke.

Die Geschichte der Fahrzeuglackierung zeigt, wie stark der technische Fortschritt die Entwicklung des Lackes beeinflusst. Zwischen der zeitaufwändigen Lackierung der Kutschen der Adligen, welche die ersten lackierten Fahrzeuge in Europa darstellen, und der ökoeffizienten, multifunktionalen Autolackierung liegen nur knapp 200 Jahre. Mit der rasanten Entwicklung der Automobiltechnik und der Massenproduktion von Fahrzeugen musste die Lackiertechnik ständig weiterentwickelt werden. So wurde bis zum Zeitalter der Industrialisierung der Lack noch mittels Pinseln oder Leinentüchern aufgetragen. Erst mit der Massenproduktion wurden andere, rationellere Techniken entwickelt, wie das Tauchen, Spritzen oder Drucken, die auch heute noch in der Automobilindustrie Verwendung finden.

Die große technische Bedeutung von Lacken drückt sich in der jährlich weltweit produzierten Menge aus. 1997 wurden ca. 24 Millionen Tonnen Lack erzeugt. Die Verteilung auf die unterschiedlichen Wirtschaftsräume ist aus dem Schaubild (siehe Abb. 1) ersichtlich.

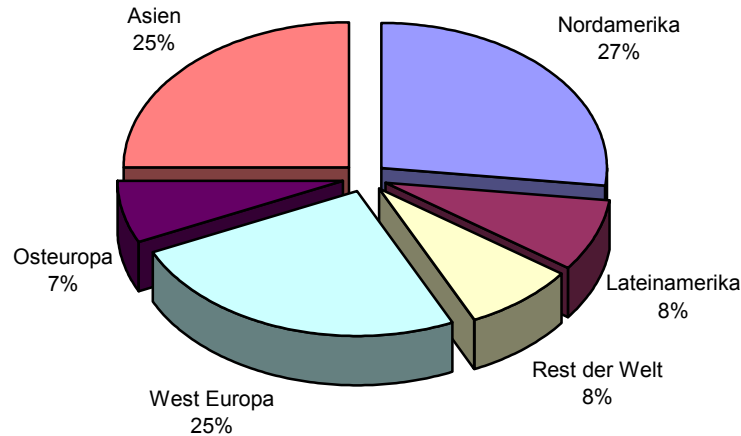


Abb. 1: Weltjahresproduktion von Lacken in Prozent pro Kontinent

So wuchs im selben Jahr der europäische Lack- und Farben-Markt um 2,2 %. Das entspricht im globalen Vergleich einem Weltmarktanteil von 32% und einem Wirtschaftsvolumen von ca. 16 Milliarden Euro. [2]

Farben und Lacke setzen sich aus folgenden Basiskomponenten zusammen [3]:

- Bindemittel
- Pigmente und Füllstoffe
- Lösemittel
- Additive

Die Art des Bindemittels bestimmt die primären Eigenschaften der Lackschicht, wie die Haftung auf dem Untergrund, das optische Erscheinungsbild, die Chemikalienbeständigkeit und die Resistenz gegen mechanische Beanspruchung. Die weiteren Komponenten der Lackschicht, wie Pigmente und Füllstoffe, werden vom Bindemittel in einer Matrix fixiert. Das Pigment bestimmt den Farbton und die Deckfähigkeit des Lackes. Füllstoffe dienen zur Senkung der gesamten Rohstoffkosten. Das Löse- und Verdünnungsmittel bewirkt eine bessere Verarbeitbarkeit der festen, bzw. viskosen Komponenten des Lackes während Herstellung,

Applikation und Filmbildung. Die Additive bestimmen in hohem Maße die Lackeigenschaften. [63-68]

Innerhalb der letzten 15 Jahre wurden die Anforderungen an Lacke immer höher. Speziell im Automobilbereich trat die Minimierung von umweltbelastenden Emissionen in den Vordergrund. Die BMW-Group war die erste Automobilfirma, welche diesen Anforderungen konsequent gerecht wurde, indem sie von herkömmlichen, lösemittelhaltigen 2-Komponenten-Klarlacken auf lösemittelfreie Pulverklarlacke umstellte. Dies bedeutet in Bezug auf Verarbeitung, Aushärtung und Applikation die Anwendung neuer Techniken, bei denen nur wenige Erfahrungen vorlagen. So zeigen Pulverklarlacke der ersten Generation gegenüber 2-Komponenten-Klarlacken auf gleichem Untergrund bei hellen Farbtönen unterschiedliche Farbnuancen. Vor allem bei Reparatur- und Nachbesserungsarbeiten wird die Farbdivergenz deutlich. Diese Ausbesserungen werden nämlich auch auf Pulverklarlackeschichten mit einem 2-Komponenten-Klarlack vorgenommen.

Gegenstand dieser Arbeit war es, diese Farbphänomene labortechnisch nachzustellen und die Ursachen zu finden, bzw. Abhilfemaßnahmen aufzuzeigen. Ausgehend vom „worst-case“-Farbton wurde eine zuverlässige und objektive Methode zur Messung der Farbe herangezogen. Unterschiedliche Lacksysteme und deren Zusammenspiel wurden auf ihre Farbänderung untersucht. Unter Verwendung von UV/VIS-, GPC-, GC und HPLC-Analytik wurden mögliche Verursacher ermittelt.

2 Theoretischer Teil

2.1 Grundlagen der Automobillackierung

Kein anderer Industriezweig stellt so hohe Anforderungen an eine Lackierung bezüglich der Haftung, der Brillanz, des Korrosionsschutzes, der Farbechtheit und –einheitlichkeit, wie die Automobilindustrie. Diesen Aufgaben kann kein einzelner Lack gerecht werden, weshalb die Automobillackierung stets aus unterschiedlichen Lackschichten aufgebaut ist. An die einzelnen Lackschichten werden auch wirtschaftliche Anforderungen gestellt. So soll der Energieaufwand beim Einbrennen und der Overspray aus Kostengründen möglichst gering sein. Deshalb besteht die komplette Lackierung eines PKW's der BMW-Group aus vier unterschiedlichen Lackschichten und einer Phosphatierung auf dem Blech. Der Lackaufbau mit den durchschnittlichen Schichtdicken ist in Abb. 2 dargestellt.

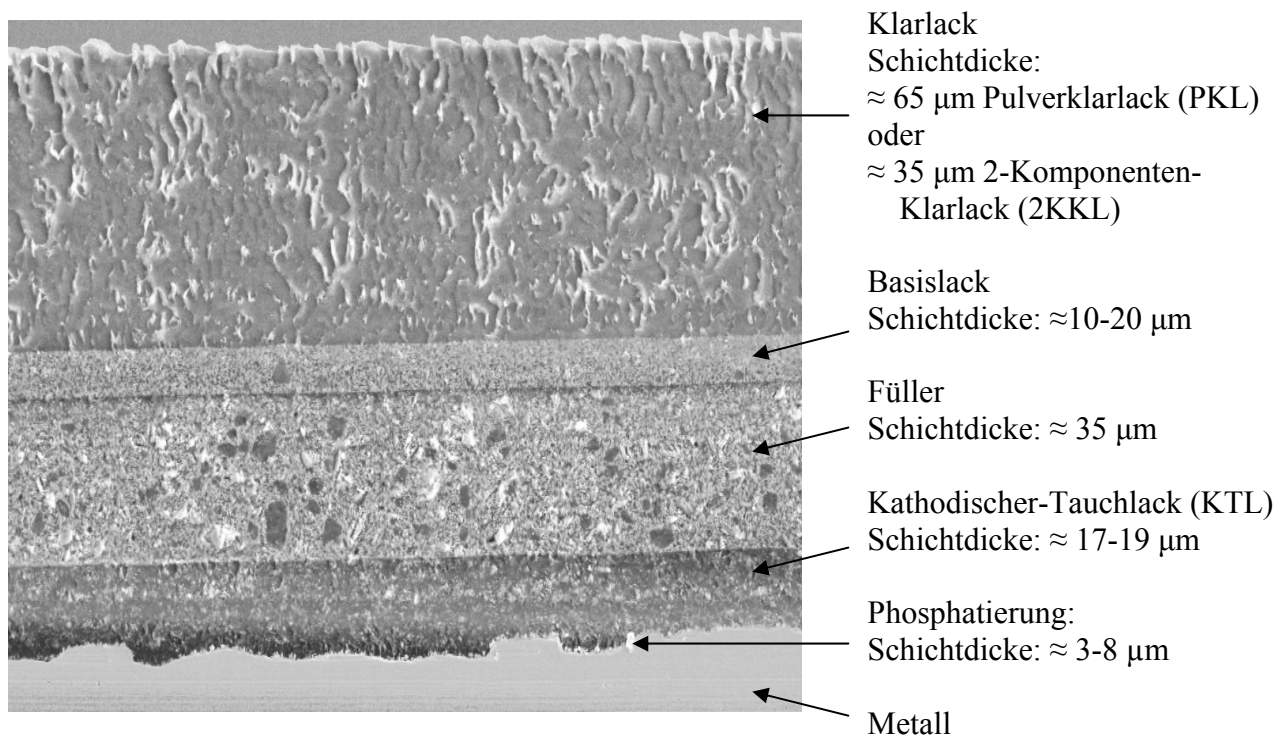


Abb. 2: REM-Aufnahme eines 90° Mikrotomschnittes einer Lackierung mit Pulverklarlack (PKL)

Die Phosphatierung ist die erste Schicht des Lackaufbaus. Nachdem eine Rohkarosserie fertig gestellt wurde, wird diese gewaschen, um restliches Öl zu entfernen und anschließend phosphatiert. Dabei handelt es sich um ein epitaktisches Aufwachsen einer Kristallschicht auf der Karosserie. Je nachdem, ob die Oberfläche verzinkt ist oder nicht, wird dabei ein Gemisch aus mehr oder weniger Eisenphosphat (Abb. 3a) und mehr oder weniger Zinkphosphat (Abb. 3b) gebildet. Dieser Prozess ist nötig, um einen besseren Korrosionsschutz durch bessere Lackhaftung und eine glattere Oberfläche der nachfolgenden Lackschichten zu erwirken. Außerdem dient dieser Schritt auch der zusätzlichen Reinigung des Fahrzeugkörpers, um ihn von restlichen Schmutzpartikeln zu befreien.

Der kathodische Tauchlack, ein Elektro-Tauchlack (engl. E-COAT) wird auf die phosphatierte Karosserie als erster Lack aufgetragen. Dieser Lack wird durch Anlegen einer elektrischen Spannung auf dem Metall der Karosserie abgeschieden, wobei diese als Kathode geschaltet ist. Durch anschließendes Einbrennen wird der Lack vernetzt (siehe Kap. 2.2.1). Der KTL dient in erster Linie dem Korrosionsschutz, aber auch dazu, eine glatte Oberfläche zu bilden, auf der die nachfolgenden Lacke aufgebaut werden können.

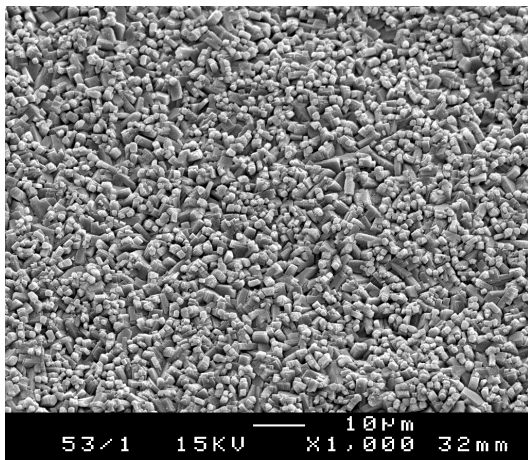


Abb. 3a: REM-Aufnahme einer Eisenphosphatschicht

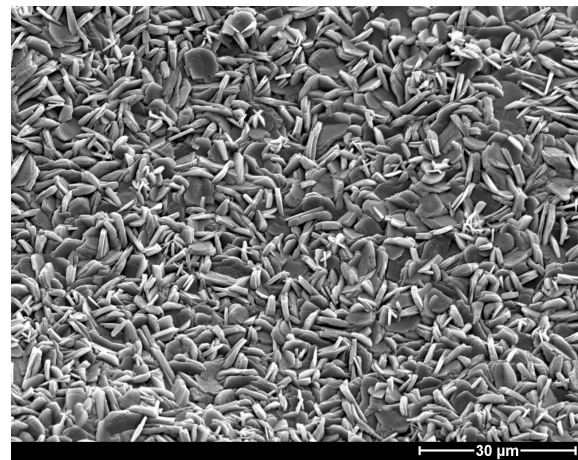


Abb. 3b: REM-Aufnahme einer Zinkphosphatschicht

Der Füller (englisch Primer), auch Funktionsschicht genannt, wird als zweite Lackschicht aufgebracht. Hierbei handelt es sich um ein lösemittelhaltiges Lacksystem (Nasslack), welches mittels rotierenden Glocken (mini Bells) elektrostatisch appliziert wird. Im Zuge der Umweltentlastung wurden neue Füller auf Wasserbasis (sogen. Hydrofunktionsschichten) entwickelt, welche pneumatisch appliziert werden. Nach dem Auftragen ist eine Ablüftphase notwendig, um einen Teil des Lösemittels zu entfernen, da der Lack sonst beim anschließen-

den Einbrennen Blasen werfen würde. Der Füller dient nicht nur als Sperrschicht zwischen Korrosionsschutz-Schicht (KTL) und farbgebender Schicht (Basislack), dieser Lack ist auch im ausgehärteten Zustand noch leicht duktil, so dass die Elastizität des gesamten Lackaufbaus verbessert wird. Dies bewirkt, dass bei Steinschlag die Lackierung nicht großflächig abplatzt und der Stein nicht zu tief eindringt. Außerdem fungiert er als Sollbruchstelle zu den zwei oberen Lackschichten.

Der Basislack (Wasserbasislack, engl: Base Coat) ist ebenfalls ein Nasslack. Sein Lösemittel enthält, neben einer kleinen Menge an alkoholischen und hochsiedenden Komponenten zum größtem Teil Wasser. Dieser Lack wird nach einer Ablüfzeit nicht in der Weise eingebrannt, dass eine Vernetzung auftritt, sondern lediglich physikalisch getrocknet. Das bedeutet, dass dem Lack bei niedriger Temperatur das Lösemittel entzogen wird. Der Basislack enthält neben Füllstoffen auch Farbpigmente und ist somit die farbgebende Lackschicht im Lackaufbau.

Die letzte Lackschicht ist der Klarlack (Clear Coat). Derzeit werden zwei verschiedene Klarlacksysteme bei der BMW-Group eingesetzt. Bei dem älteren Lacksystem handelt es sich um einen 2 Komponenten-Klarlack. Dieser wird wie andere Nasslacke mittels rotierender Glocken elektrostatisch appliziert, wobei die zwei Komponenten erst kurz vor dem Auftragen vermischt werden. Nach der Applikation wird der Lack abgelüftet und anschließend eingebrannt, wobei mit dem Klarlack auch der Basislack vernetzt. Beim zweiten und jüngeren Lacksystem handelt es sich um einen Pulverlack, welcher eine Innovation der BMW-Group darstellt und in enger Zusammenarbeit mit der Lackindustrie zur Serienreife entwickelt wurde. Der Pulverklarlack besteht, wie der Name schon sagt, aus einem Pulver mit geringer Korngröße, welches bei der Applikation elektrostatisch aufgeladen und anschließend auf eine geerdete Karosserie gesprüht wird. [4] Dieser Lack wird, da Lösemittel fehlen, ohne Ablüfzeit eingebrannt. Die Karosserie durchläuft eine Infrarotheizzone, um das Pulver aufzuschmelzen, bevor es in einem Umluftofen vollständig vernetzt. Würde das applizierte Pulver gleich in einem Umluftofen eingebrannt werden, bestünde die Gefahr von unterschiedlichen Schichtdicken und unregelmäßigen Oberflächen der Lackierung, hervorgerufen durch Auf- und Verwirbelungen des Pulvers.

Da es sich bei den vier Lackschichten einer Gesamtlackierung um teilweise sehr verschiedene Lacksysteme handelt, sind die Verarbeitungsbedingungen wie Applikation, Ablüfzeit und Einbrenntemperatur ebenfalls unterschiedlich. In Tabelle 1 sind Ablüf- und Einbrennzeiten der verwendeten Lacke angegeben.

Lacksystem	Ablüft -zeit [min]	Ablüft- temperatur [°C]	Vortrock- nungszeit [min]	Vortrock- nung [°C]	Einbrenn- zeit [min]	Einbrenn- temperatur [°C]
KTL	-	-	-	-	25	180
Füller	10	20-25	-	-	25	155
Wasser- basislack	10	20-25	-	-	10	80
2K-KL	10	20-25	-	-	20	145
Pulver- klarlack	-	-	10	145 (IR- Strahlung)	-	-
	-	-	-	-	20	145

Tab. 1: Einbrenn- und Ablüftebedingungen der unterschiedlichen Lacksysteme

Bei dem in dieser Arbeit beschriebenen Lackaufbau handelt es sich um eine Lackierung im „first run“ (Erst-Aufbau, ohne Nacharbeit). Falls an einer lackierten Karosserie Mängel auftreten, können diese auf verschiedene Weise behoben werden. Liegen kleinere Fehler (z.B. Nadelstiche, kleine Einschlüsse) vor, werden diese nochmals mit Basis- und Klarlack lackiert, so dass es hier zu einer Mehrfachlackierung kommt. Sind jedoch die Fehler so groß, dass sie durch nochmaliges Lackieren nicht behoben werden können, so werden die schadhaften Stellen lokal bis auf die Füllerschicht abgeschliffen und mit Basis- und Klarlack neu lackiert (spot repair). In beiden Fällen wird jedoch kein Pulverklarlack, sondern 2-Komponenten-Klarlack verwendet, da aufgrund der Beschaffenheit des Pulvers die Applikation in diesem Fall mit höheren Kosten verbunden wäre, da der Pulverlack keine Curing (engl. „Heilung“)-Eigenschaften besitzt. Dies bedeutet, dass die Reparatur auf der Oberfläche sichtbar bleiben würde.

2.2 *Aufbau der verwendeten Lacke*

2.2.1 Der kathodische Tauchlack (KTL)

Der KTL, welcher der Gruppe der Elektrotauchlacke zugeordnet wird, unterlag in den letzten Jahren ebenso wie das Automobil einer stetigen Qualitätsverbesserung. Mittlerweile werden Produkte der sechsten Generation im Bereich E-Coating verwendet. Der KTL stellt einen wichtigen Teil der Gesamtlackierung in der Automobilindustrie dar. Neben dem Korrosionsschutz muss er noch weitere Aufgaben erfüllen, wie die Schaffung einer glatten Oberfläche, damit Unebenheiten der Metalloberfläche bei den darauf folgenden Lacken weniger markant sichtbar werden. Auch die Plastizität und die Flexibilität sind Parameter, für eine KTL-Lackierung mit hohem Qualitätsniveau. Ebenso hat der KTL eine Art Primer-funktion, denn darüber liegende Lacke sollen gut haften. Der KTL setzt sich aus vier unterschiedlichen Basis Komponenten zusammen: dem Basisharz, Flexibilisierer, Vernetzer und dem Quervernetzer (Crosslinker). [5] Hinzu kommen noch eine Reihe von Additiven sowie Katalysatoren mit unterschiedlichen Aufgaben (z.B. Entkappen von Urethangruppen, Erhöhung der Vernetzungskinetik). Gibt eine Lackcharge zum Beispiel einen zu harten Lackfilm, so dass die Qualitätsanforderungen bezüglich Steinschlag nicht erfüllt werden, wird mehr Flexibilisierer beigemischt, um die Eigenschaften den Qualitätsanforderungen anzupassen. Die Applikation des KTL erfolgt aufgrund eines pH-Gradienten, der durch Anlegen einer Spannung erzeugt wird. Die Karosserie wird negativ (kathodisch) geladen und in ein Lackbad, in dem der Lack in schwach saurem Wasser emulgiert ist, eingetaucht (Abb. 4).

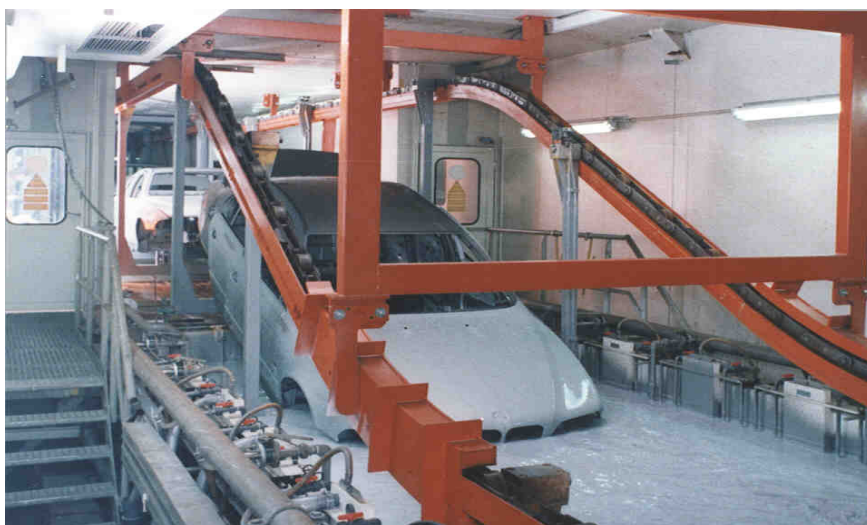


Abb. 4: Applikation des KTL

Das KTL-Harz ist auf Grund von Solubilisierungszentren im sauren Wasser emulgierbar. Diese Zentren, welche die Hydrophilie der Harze erhöhen, bestehen meist aus tertiären oder primären sp^3 -hybridisierten Stickstoffen (Aminen), die wegen des saueren pH-Wertes des Lackbades protoniert vorliegen. Aufgrund ihres ionogenen Charakters ist die Emulgierung in Wasser möglich. Wegen des pH-Gradienten, der sich lokal an der Oberfläche der Karosserie bildet, werden diese Solubilisierungszentren deprotoniert. Dadurch koaguliert der Lack auf der Metalloberfläche (Abb. 5).

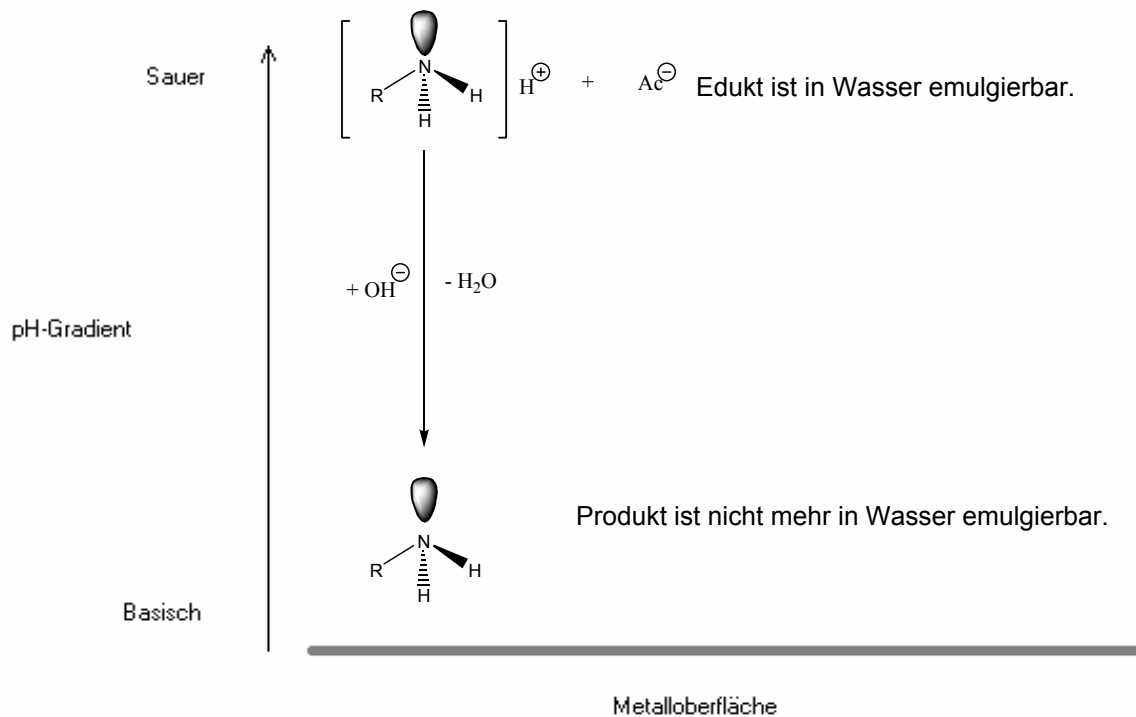


Abb. 5: Abscheidung des KTL auf Metalloberfläche

2.2.1.1 Das Hauptharz

Das Hauptharz muss durch Reaktion mit verschiedenen anderen Bestandteilen so aufgebaut werden, dass es multifunktionale Eigenschaften besitzt. Ausgangsprodukt ist ein Reaktionsprodukt aus Bisphenol A (1) und Epichlorhydrin (2) (Abb. 3).

Theoretischer Teil

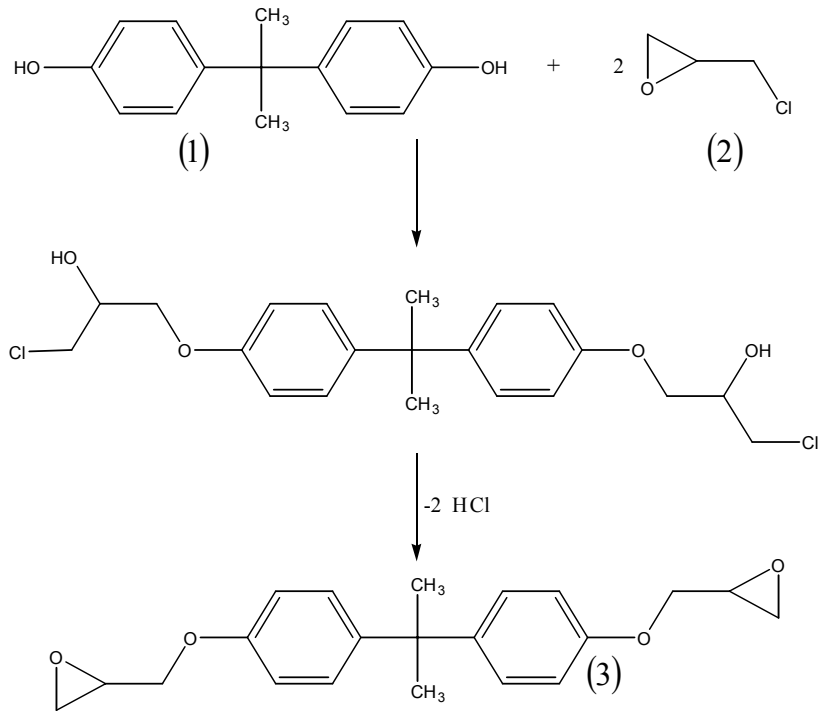


Abb. 6: Reaktion von Bisphenol A mit Epichlorhydrin

Das Produkt (3) reagiert weiter mit Bisphenol A zu Ketten (4) mit einem Molekulargewicht von 1600-2200 g/mol ($n = 4-7$) (Abb. 7). [6] Dabei entstehen fast ausschließlich lineare Strukturen, da die Glycidylgruppen wesentlich schneller mit phenolischen Hydroxylgruppen reagieren als mit den bei der Reaktion gebildeten sekundären Alkoholen. [69-75]

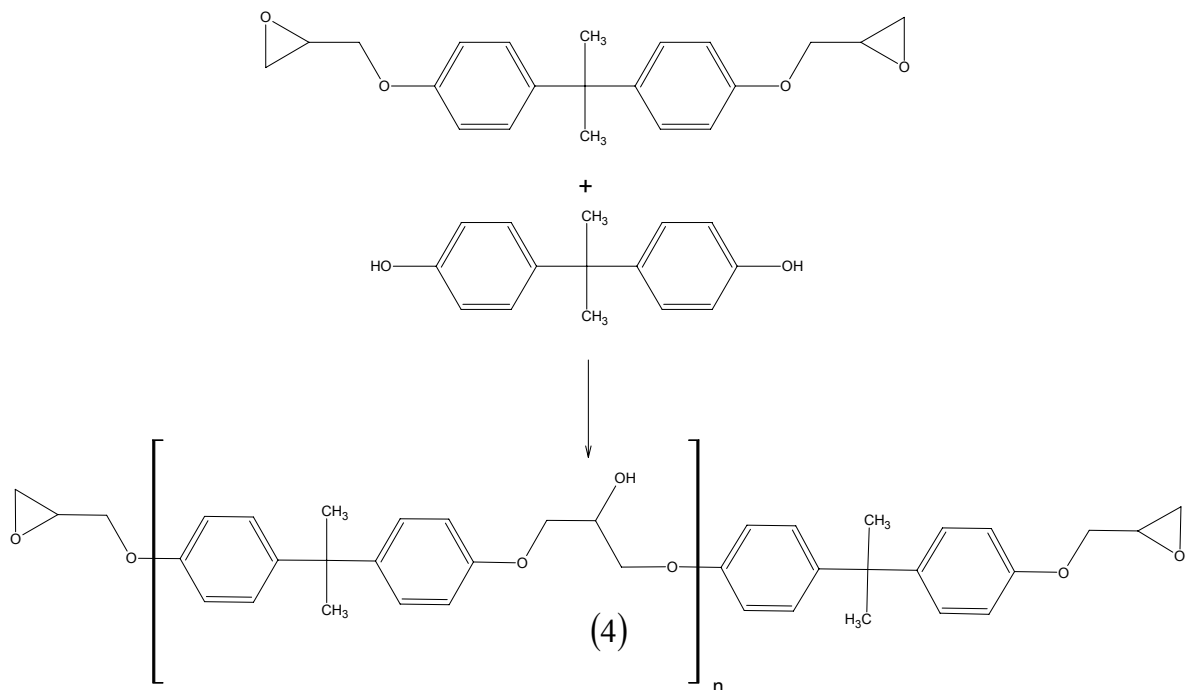


Abb. 7: Kettenbildung des Hauptarzes

2.2.1.2 Einfügen von Flexibilisierungsgruppen

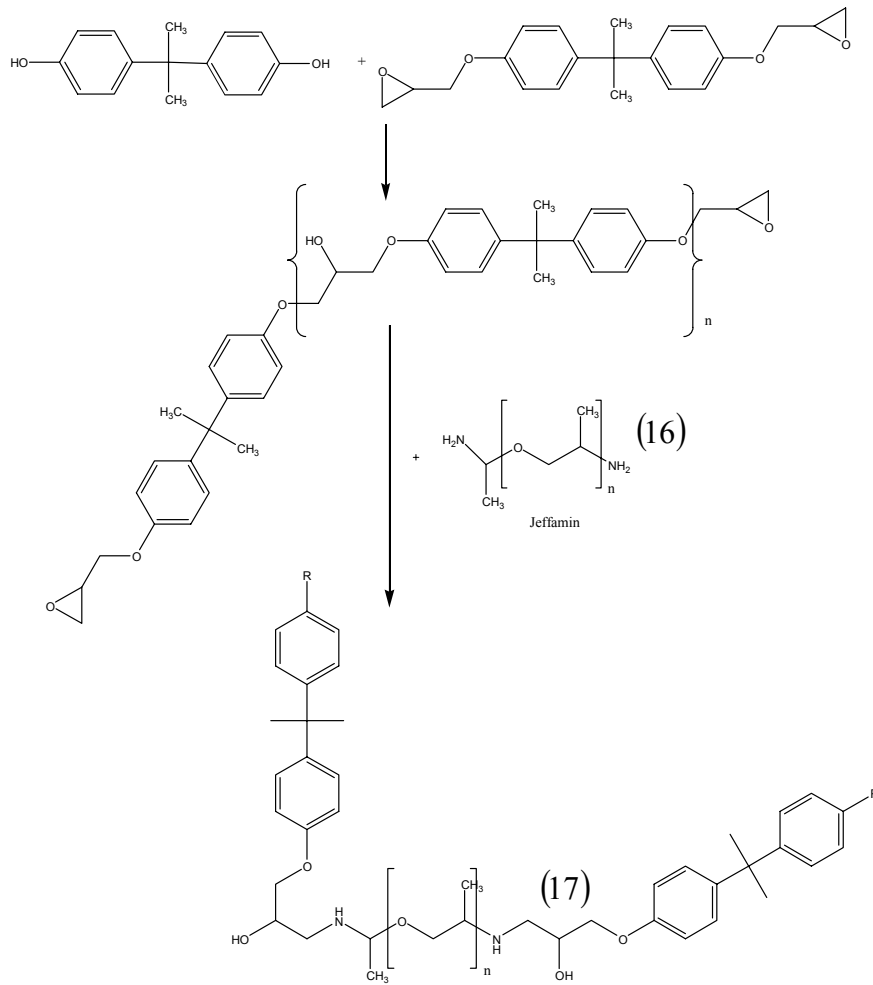


Abb. 14: Darstellung eines Flexibilizers

Der Flexibilisierer (englisch Flexibilizer) ist die elastifizierende Komponente. Sie besteht aus einem aminofunktionellen Polyether (z.B. Polypropylenglykol) (Abb. 14). Diese als Jeffamine^R (16) bezeichneten Produkte werden mit Epoxidharzen umgesetzt, wobei hydroxy- und aminofunktionelle Produkte (17) entstehen, welche in das Trägerharz eingebaut werden und dieses flexibilisieren. Es können aber auch andere Substanzen als Flexibilisierer eingesetzt werden, wie z.B. ethoxyliertes Bisphenol A, welches aufgrund seiner Struktur ebenfalls elastifizierend wirkt. Dies ist unerlässlich für ein gutes Steinschlagverhalten. Auch der Verlauf und das Fließverhalten des Lacks können durch Einfügen dieser Stoffe beeinflusst werden. Die Kraterbeständigkeit und das Abscheideverhalten werden ebenfalls dadurch gesteuert.

2.2.1.3 Darstellung des Diketimin

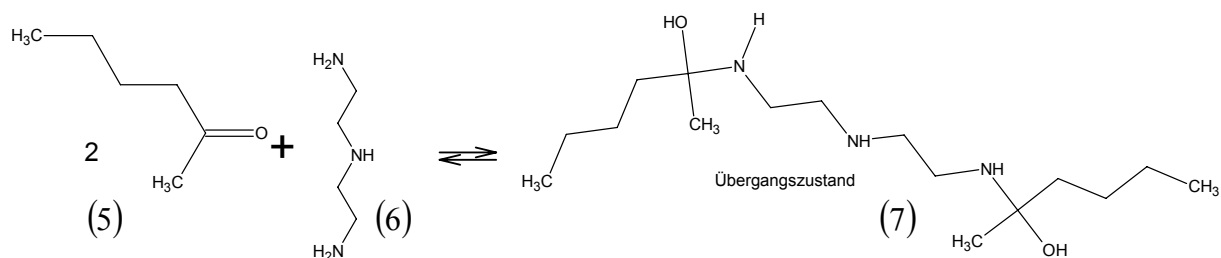


Abb.8: Darstellung von Diketimin

Das Diketimin (7) wird aus Methylisobutylketon (5) (MIBK) und 3-Aza-1,5-Pentandiamin (6) dargestellt [7] (Abb. 8). Das Produkt (7) wird gereinigt und über eine Epoxidreaktion an das Hauptharz, welches bereits die flexibilisierende Gruppen enthält (8), addiert (7) (Abb. 9). Damit werden die restlichen Epoxy-Gruppen an den Enden der Harzkette abgebaut. Das Harz ist somit nicht mehr reaktiv.

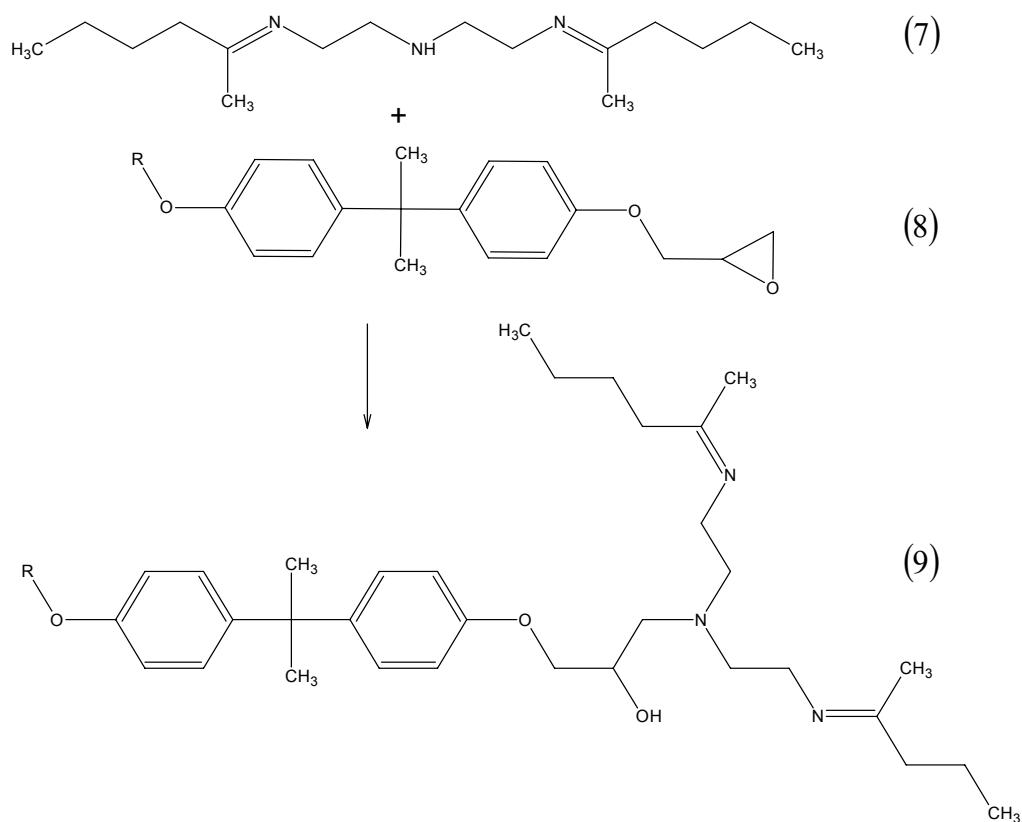


Abb. 9: Anfügen des Diketimin an das flexibilisierte Trägerharz.

2.2.1.4 Einfügung von vernetzenden Gruppen

Damit das Harz vernetzen kann, werden Diisocyanate mit einer geschützten Gruppe addiert. Die ungeschützte NCO-Gruppe reagiert mit den freien Alkoholgruppen des Hauptharzes. Das Isocyanat ist die am häufigsten verwendete vernetzende Komponente in Lacken. [77] Die meist verwendeten Isocyanat-Vernetzer im KTL sind MDI (Methylenbisphenyldiisocyanate) (11) oder TDI (Toluylendiisocyanate) (12) (Abb.11). Überwiegend liegen Isomerenmischungen des verwendeten Isocyanats vor (z.B. TDI: 70 % 2,4- und 30% 2,6- Toluylendiisocyanate; MDI: 60% 2,4'- und 40% 4,4'-MDI).

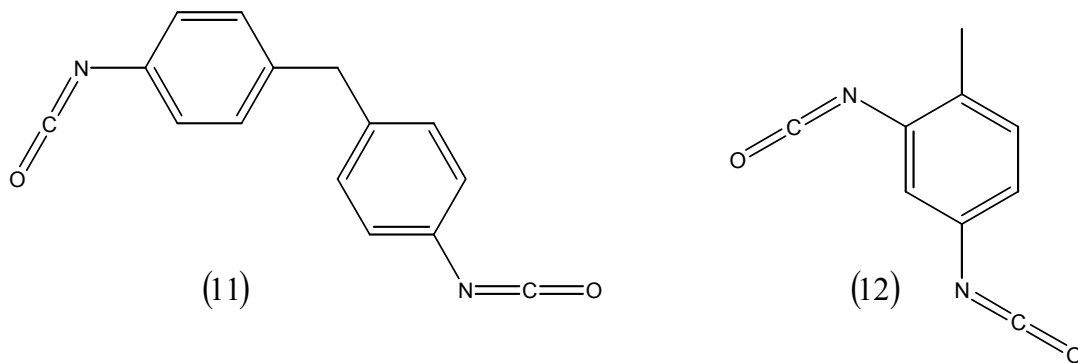


Abb. 11: Struktur des MDI (links) und TDI (rechts)

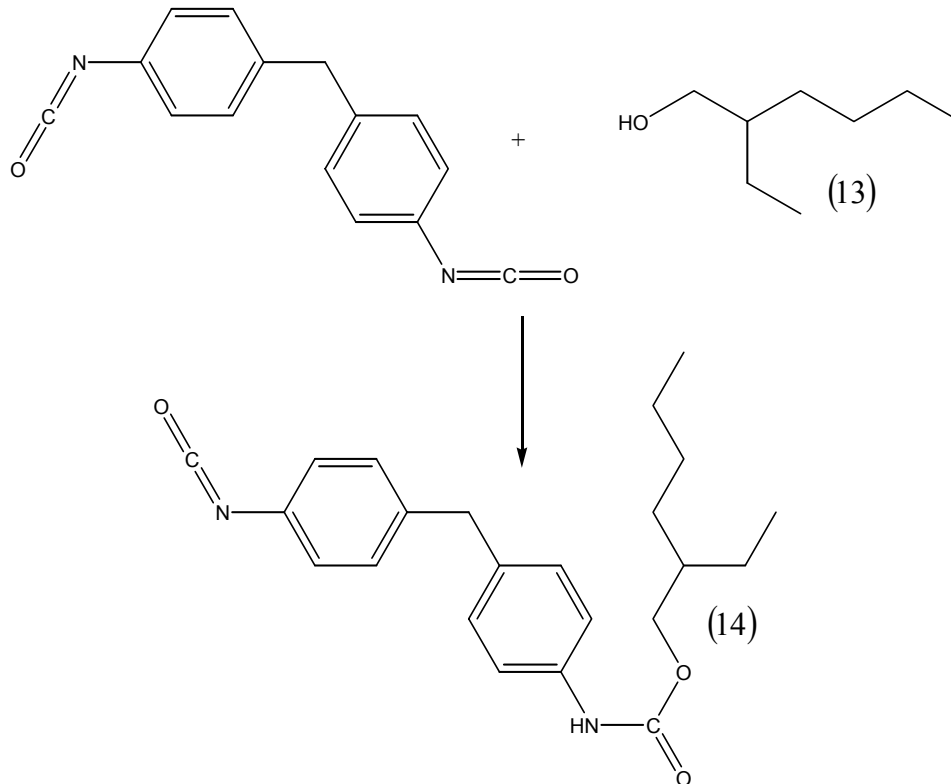


Abb.12: Maskierung von MDI

Als Verkapper für aromatische Isocyanatverbindungen fungieren z.B. TMP (Trimethylolpropan) oder 2-Ethylhexanol (13) (Abb. 12). [7] Diese Maskierungen sind gegenüber neutralem oder schwach saurem Wasser stabil. Nur durch Basen oder hohe Temperaturen kann das Isocyanat wieder demaskiert werden. Dieses einfach verkappte Diisocyanat (14) wird nicht stöchiometrisch mit dem Harz vereint. An den freien OH-Gruppen reagiert die nicht maskierte Isocyanat-Gruppe und verbindet sich somit chemisch mit dem Hauptharz (15) (Abb. 13).

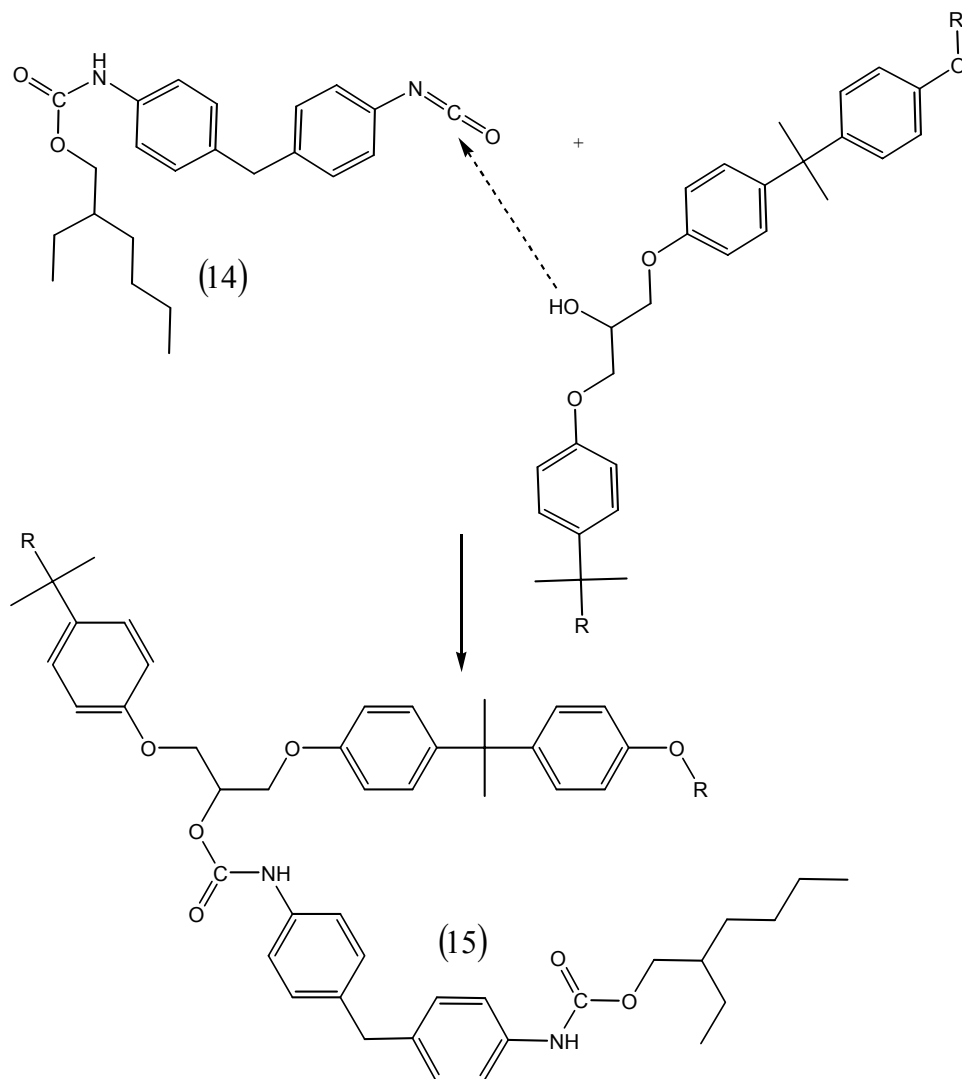


Abb. 13: Darstellung des Hauptharzes

Da die Verkapper erst bei relativ hohen Temperaturen die Isocyanatgruppe entmaskieren, werden dem Lack Entkopplungs- und Vernetzungskatalysatoren zugegeben, z.B. TBTO (Tributylzinnoxid). Diese wirken katalytisch auf die Schutzgruppe, so dass die Isocyanate schon bei niedrigeren Temperaturen (ca. 150°C) entkappen.

2.2.1.5 Schaffung von Solubilisierungszentren

Das Hauptharz enthält nun flexibilisierende und vernetzende Gruppen. Um noch Solubilisierungszentren zu erhalten wird mit Essigsäure das Methyl-Isobutyl-Keton aus der Diketimin-Gruppe abgespalten (siehe 2.2.1.2). Die verbleibenden Stickstoffe werden im Säuren protoniert und sind einfach positiv geladen (10). Dieser ionogene Anteil des Harzes ermöglicht das Emulgieren im wässrigen Medium. (Abb. 10)

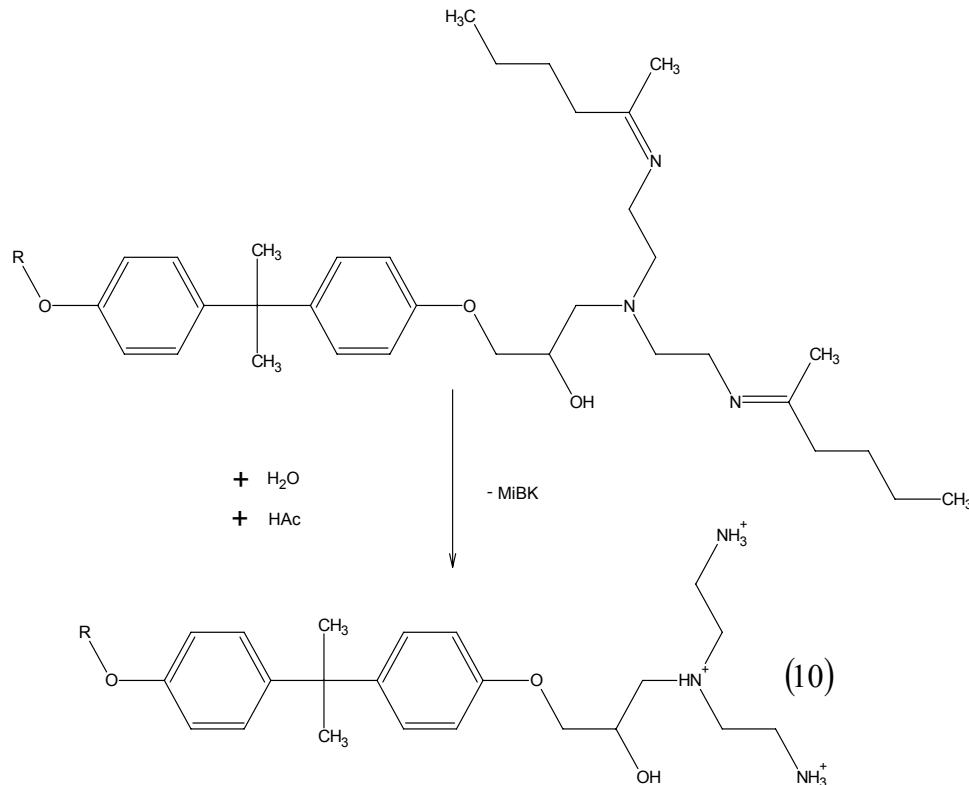


Abb. 10: Erstellung der Solubilisierungszentren

2.2.1.6 Der Quervernetzer (Crosslinker) und seine Funktion

Der Quervernetzer besteht aus Diisocyanaten mit unterschiedlichen Verkappern. Er wird zur Harzemulsion zugegeben und reagiert in dieser nicht. Da im Molekül des Quervernetzers die Isocyanatgruppen unterschiedlich maskiert sind, ist auch die Entmaskierungstemperatur verschieden hoch. So ist gewährleistet, dass beim Einbrennvorgang zunächst eine Isocyanatgruppe mit den Alkoholgruppen des Hauptharzes reagiert und erst bei höherer Temperatur die zweite. [7] Es liegen also beim Einbrennen zwei unterschiedliche Vernetzungsreaktionen vor, die in verschiedenen Temperaturbereichen ablaufen. Einmal die der im Harz eingebundenen

Isocyanatgruppen, zum anderen die Quervernetzung durch den Crosslinker. Dies hat den Vorteil, dass die Härte der vernetzten Lacke nur über die Konzentration des Crosslinkers im Lackbad gesteuert wird, ohne Änderungen am Hauptharz vornehmen zu müssen. So kann man auf einfachem Wege kostengünstig den unterschiedlichen Qualitätsansprüchen der Automobilhersteller gerecht werden.

2.2.2 Der Füller

Der Füller besteht aus einem Mischpolymer von Methylolmelaminharz und einem Polyesterpolyolharz (18) (Abb. 15). Melamin gehört zu der Gruppe der Triazine. Justus von Liebig entdeckte 1834, dass durch Reaktion von Kaliumrhodanid mit Ammoniumchlorid eine neue Verbindung gewonnen werden konnte, der er den Namen Melamin gab. [9] Es handelt sich hierbei um einen hochsymmetrisch gebauten Heterocyclus (19), wie A. W. von Hoffmann 1885 zeigen konnte (Abb. 16). [10]

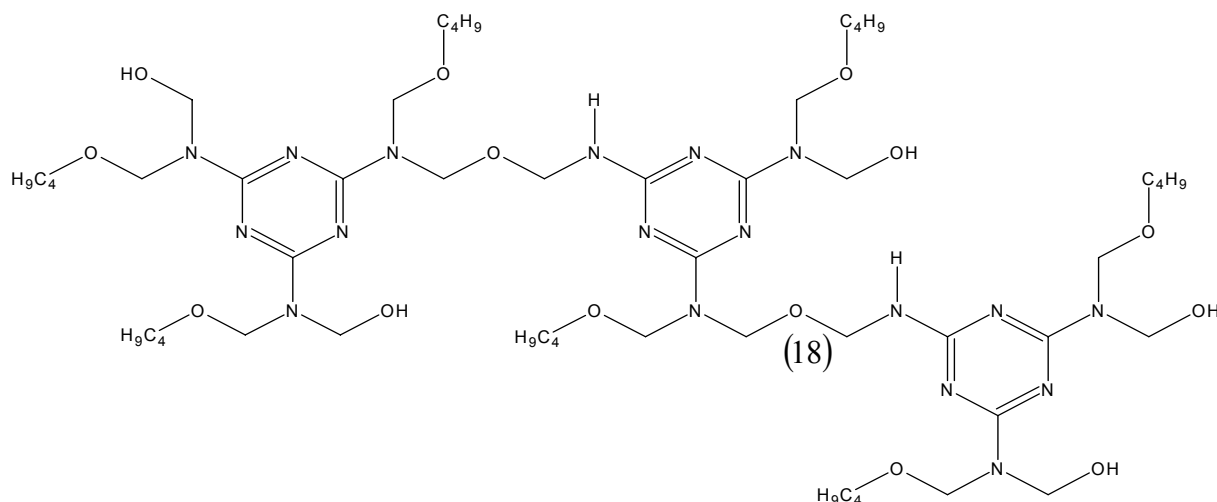


Abb. 15 Beispiel für ein teilweise butyliertes Methylolmelaminharz

Diese Verbindung ist heute das technisch wichtigste Triazinderivat und wird fast ausschließlich zu Aminoplastharzen weiterverarbeitet. Die Möglichkeit, durch Umsetzung von Melamin mit Formaldehyd härtbare Kunstharze herzustellen, wurde 1935 unabhängig voneinander von den Firmen Henkel, CIBA und der IG Mainkur, jetzt Aventis, gefunden und zum Patent angemeldet. [11-13] Diese Umsetzung liefert zunächst die entsprechenden Additionsverbindungen Hydroxymethyl- oder Methylolmelamine, die beim raschen Abkühlen der wässrigen Lösung isoliert werden. Das sich einstellende Gleichgewicht wird dabei von der eingesetzten Formaldehydmenge beeinflusst. [14-18] Durch Veretherung mit hauptsächlich niederen

aliphatischen Alkoholen erhalten die wasserlöslichen Methylolmelamine eine gute Verträglichkeit mit den in der Lackindustrie üblichen Lösemitteln, wie beispielsweise Aromaten und Estern. Nur diese modifizierten Produkte haben lacktechnische Bedeutung erlangt. Als alleinige Bindemittelkomponente sind sie jedoch ungeeignet, da die hohe Vernetzungsdichte der Melaminharze spröde Beschichtungen ergeben. Die Harze werden aus diesem Grund ausschließlich in Kombination mit plastifizierenden Partnerharzen verarbeitet.

Durch die Reaktion der Alkoxymethylgruppen des Melamins mit den reaktiven Stellen des Partnerharzes wird eine dreidimensionale Vernetzung erreicht, so dass Lackfilme mit gewünschten Gebrauchseigenschaften entstehen. Bei ca. 90° C beginnt eine Polykondensation des Melaminharzes mit sich und mit OH-gruppenhaltigen Polyestern, welche eine Veretherung zur Folge hat. Über 120° C entkappen Isocyanate (HDI, IPDI), die neben dem Polyethernetzwerk ein Urethannetzwerk bilden.

Des Weiteren enthält der Füller einen hohen Anteil an Füllstoffen, wie Bariumsulfat und verschiedene Magnesium-Aluminiumsilikate wie Kaolin. [86]

2.2.3 Der Basislack

Der Basislack stellt die farbgebende Komponente des Lackaufbaus dar. Er enthält neben anorganischen auch organische Pigmente, die zum Teil auch kombiniert werden. Basislacke waren lange Zeit die größten Emissionsquellen der Autolackierung, da die ersten Systeme nur 13 Prozent Festkörper, aber 87 Prozent Lösemittel enthielten. 1986 wurden die ersten Wasserbasislacke in der Automobilindustrie eingeführt, welche nur noch 10 - 15 Prozent Lösemittel enthielten. Häufig werden Aluminiumflakes (Metallic-Lackierungen), Micapigmente, und neuerdings Xirallpigmente eingebaut. Micapigmente sind eine Reihe von Aluminosilikaten (von: Mica, englischer Begriff für Glimmer), welche der Gruppe der Schichtsilikate zugeordnet sind. Sie bewirken, dass sich durch Interferenz die Farbe des lackierten Objekts je nach Blickwinkel verändert, ähnlich wie bei Perlen oder manchen Schmetterlingarten. [18][19] Man spricht hier von einem Farb-Flop. Xirallpigmente sind bedampfte Aluminiumoxidpigmente, die den Perlglanz- und Farbflopeffekt noch stärker als die Micapigmente zeigen. Um ein gutes Lackbild zu erzeugen, müssen die Metallic-Flakes in dem Basislack alle möglichst parallel ausgerichtet sein. (Abb. 17)

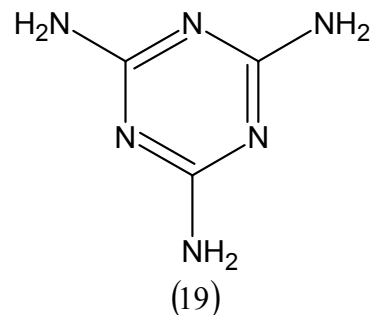


Abb. 16: Struktur von Melamin

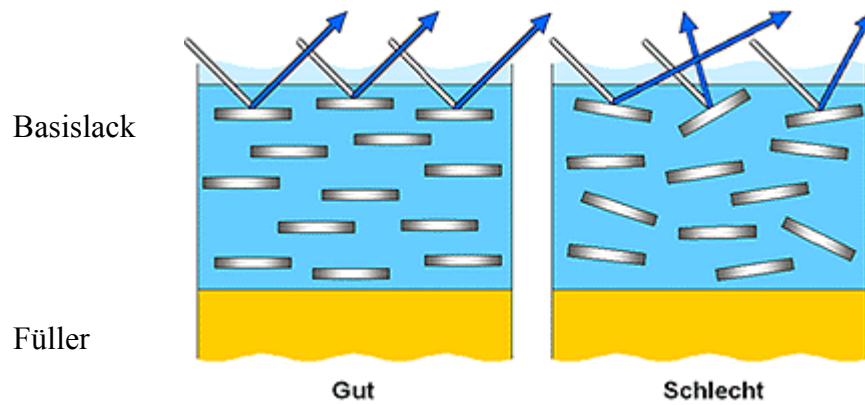


Abb. 17: Gute und schlechte Ausrichtung der Aluminiumflakes im Basislack

Dies wird zum einen durch feine Verteilung und zum anderen durch elektrostatische Applikation erreicht (ESTA, engl. für Electro-Static-Application) (Abb.18). [20]



Abb. 18: Applikation des Basislackes

Die in Abb. 18 zu erkennenden sechs Keulen an den Spritzpistolen sind beim ersten Lackierdurchgang elektrostatisch aufgeladen (ESTA). Dies bewirkt eine Ausrichtung der Metallflakes. Vor dem zweiten Durchgang werden die Keulen entladen, und der Lack wird ohne ein elektrisches Feld appliziert (Spray-made). Das Bindemittel besteht aus einem Gemisch von Polyesterpolyol, Melaminharz und verkappten Isocyanat (z.B. IPDI) in wasserdispergierter Form. [21-24] Wie oben beschrieben, erhält man bei der Verwendung eines solchen Harzgemisches nach der Vernetzung einen weichen und duktilen Lackfilm. Das Pigment ist in der

Polymermatrix eingebettet. Je nach Farbe werden unterschiedliche Pigmente mit verschiedener Partikelgröße verwendet. So werden im Fall von weißen Lacken häufig Mischungen aus TiO_2 Modifikationen (Rutil und Anatas) in bestimmten Korngrößen eingesetzt. [87,88]

2.2.4 Der Klarlack

Der Klarlack ist für das Auto eine Art Schutzschild, der viele Funktionen zu erfüllen hat. Die Beschichtung soll z.B. glatt und hoch glänzend sein, damit eine optisch ansprechende Oberfläche entsteht. Dieser Glanz soll möglichst viele Jahre erhalten bleiben. Er wird jedoch nicht nur durch Sonnenstrahlung, sondern auch durch mechanische Einflüsse (z.B. Waschanlage) beansprucht. Der Lack muss also neben einer hohen Lichtbeständigkeit auch eine möglichst große Härte aufweisen. Darüber hinaus soll er eine exzellente Wetterbeständigkeit und Chemikalienresistenz besitzen, um die gewünschte Optik zu erhalten und Korrosion zu vermeiden. Die meisten Automobilhersteller verwenden als Klarlack einen 2-Komponenten-Klarlack. Seit kurzem jedoch wurden Pulverlacke als Klarlacke für die Automobilindustrie entdeckt.

2.2.4.1 Der Pulverklarlack

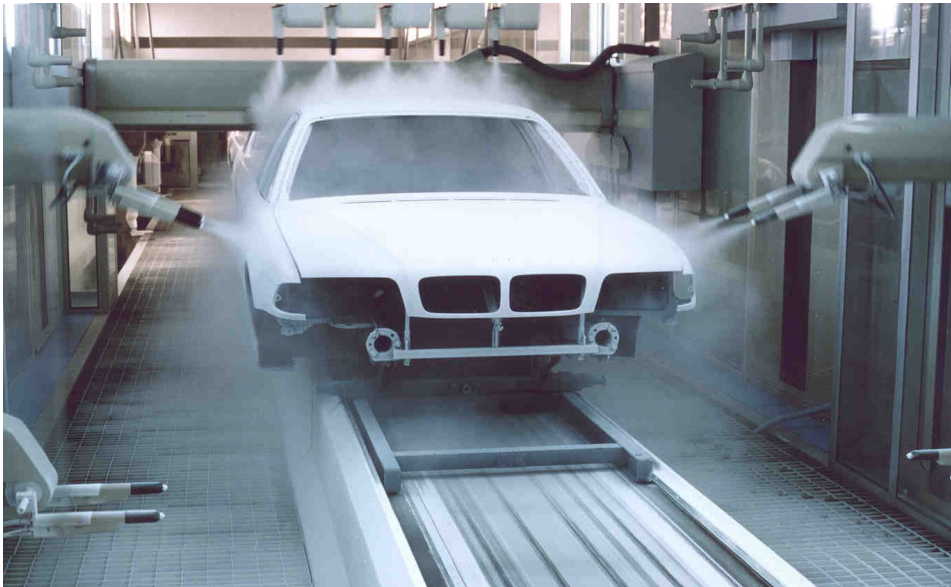


Abb. 19: Beschichtung einer Karosserie mit Pulverklarlack

In Abb. 20 ist das Präpolymer des Pulverklarlackes dargestellt. Hierbei handelt es sich um ein

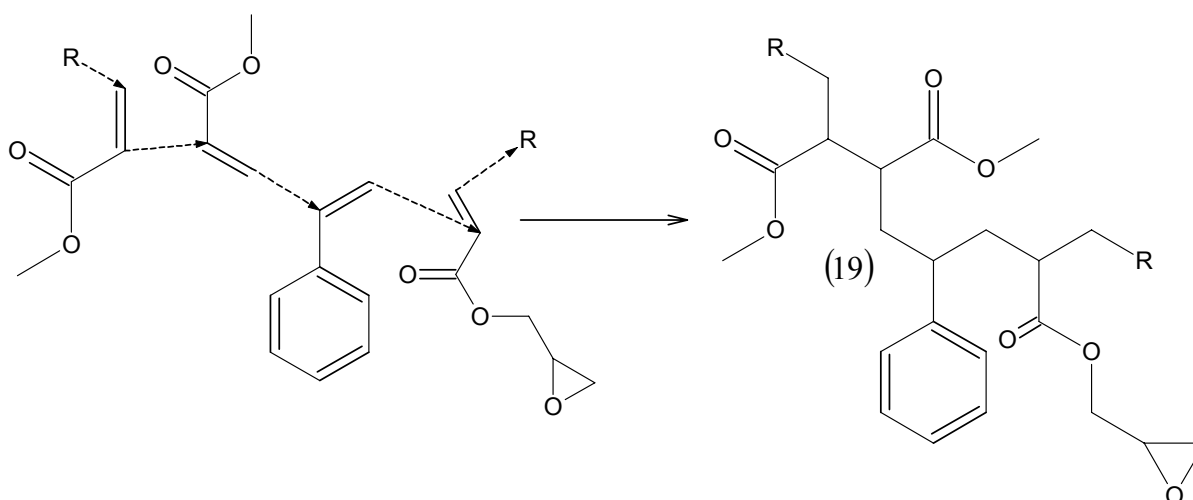


Abb. 20: Styrolmidifiziertes Acrylatharz

styrolmodifiziertes, epoxyfunktionelles Acrylatharz (20). Diese Art Bindemittel bietet einige Vorteile wie zum Beispiel hohe Witterungs- und Chemikalienbeständigkeit. Die Synthese des Bindemittels wird üblicherweise mittels Lösungsmittelpolymerisation durchgeführt, wobei meist konventionelle organische Lösemittel (z.B. Methoxy-Ethoxy-Propanol) eingesetzt werden. [25] Aus der dabei entstehenden Harzlösung wird das Lösemittel durch Destillation entfernt. Anschließend wird die übrig gebliebene Polymerschmelze zum Erstarren abgekühlt. Danach wird das Bindemittel zu Chipform zerkleinert und mit anderen Komponenten wie Crosslinkern und Additiven versetzt (siehe Abb. 21). Das Gemisch wird zu einem feinen Pulver zermalen.

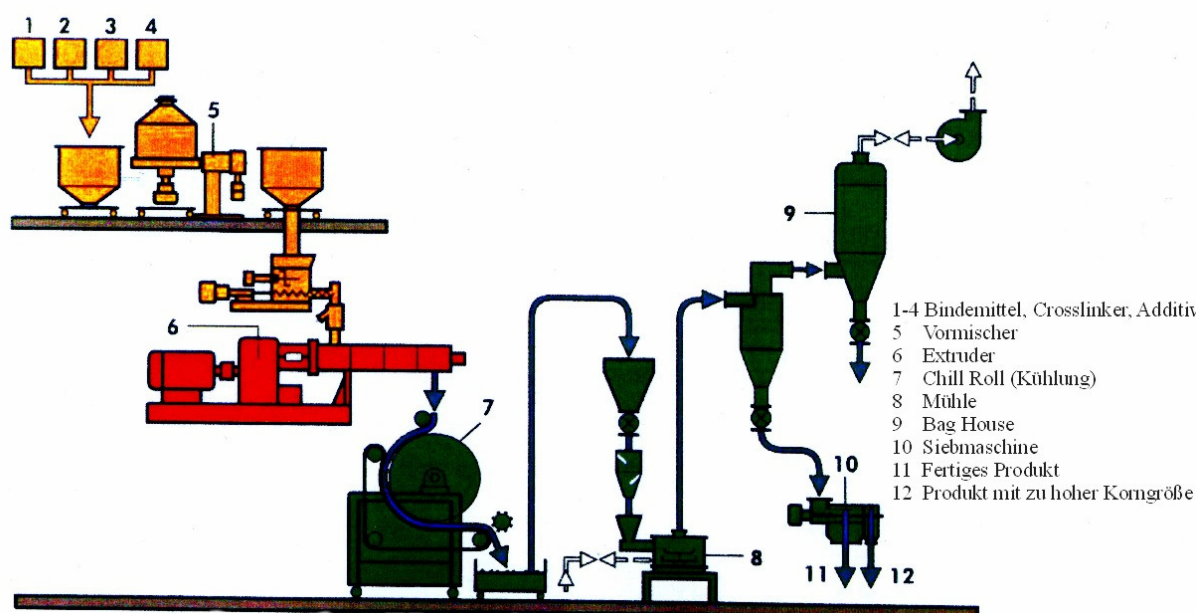


Abb. 21: Extrusionsschema des Pulverklarlackes [33]

Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis die Mischung homogen ist. Anschließend wird das Pulver gepresst und schließlich noch einmal zermalen, bis das fertige Produkt über ein Sieb mit 50 µm Maschenweite gerüttelt wird.

Die Teilchen sind also klassiert und haben die geeignete Größe ($< 50 \mu\text{m}$) (Abb. 22). Ausgesiebte Teilchen werden nochmals zerkleinert. So ist gewährleistet, dass nicht zu große Pulverpartikel in den Lack gelangen, die beim Einbrennvorgang durch unvollständiges Schmelzen ein ungleichmäßiges Lackbild erzeugen würden (sogen. „Spucker“).

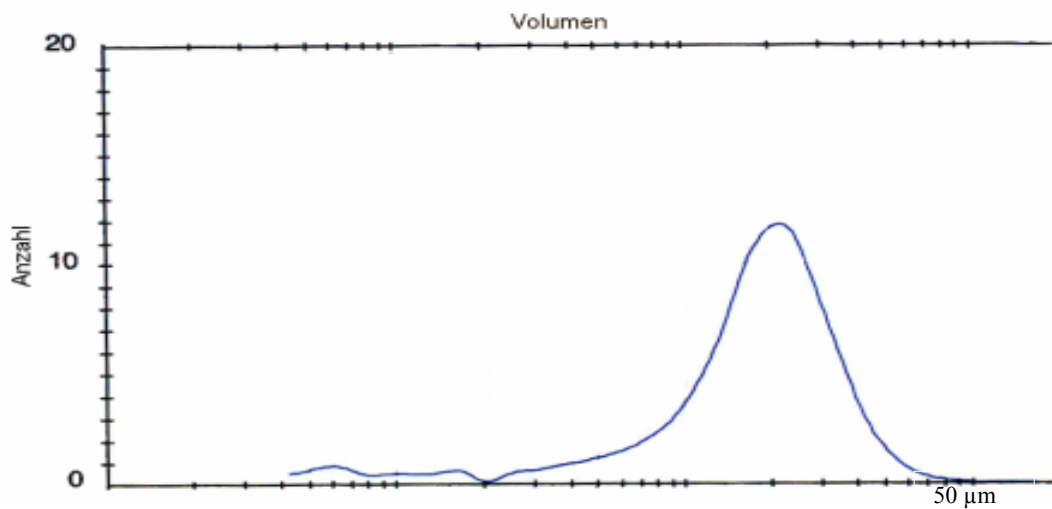


Abb. 22: Korngrößenverteilung im Pulverklarlack [33]

Das Auftragen des Pulverklarlackes geschieht über einen elektrostatischen Prozess. Als Aufladungsmethode wird bei der BMW-Group das Coronaverfahren genutzt. [26] Hierbei wird das fluidisierte Pulvermaterial, ähnlich wie elektrostatisch verspritzte Nasslacke über eine Aufladungselektrode, bzw. über die dort entstehenden gasförmigen Ionen aufgeladen und innerhalb eines elektrischen Feldes zum Werkstück transportiert. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass der Innenraum und Hohlräume aufgrund des Faradayschen-Käfig-Effektes nur wenig beschichtet werden und so Lackmaterial gespart werden kann. Deswegen ist diese Methode in Kombination mit der Applikation durch rotierende Sprühdüsen kosteneffizient. [27] Nach der Applikation wird der Lack mittels IR-Strahlung 10 Minuten erwärmt. Dabei schmilzt das Pulver, wobei es in den flüssigen Zustand übergeht, in dem es gleichmäßig verlaufen kann (siehe Abb. 23). Diese Art der Erhitzung ist notwendig, da im Umluftofen durch Turbulenzen die Gefahr von Verwirbelungen in der applizierten Pulverschicht besteht. Die Erhitzung durch IR-Strahlung birgt jedoch auch Nachteile. So ist die Aufheizkurve in Karosserie zonen geringer Masse wesentlich steiler als in Zonen hoher Masse.

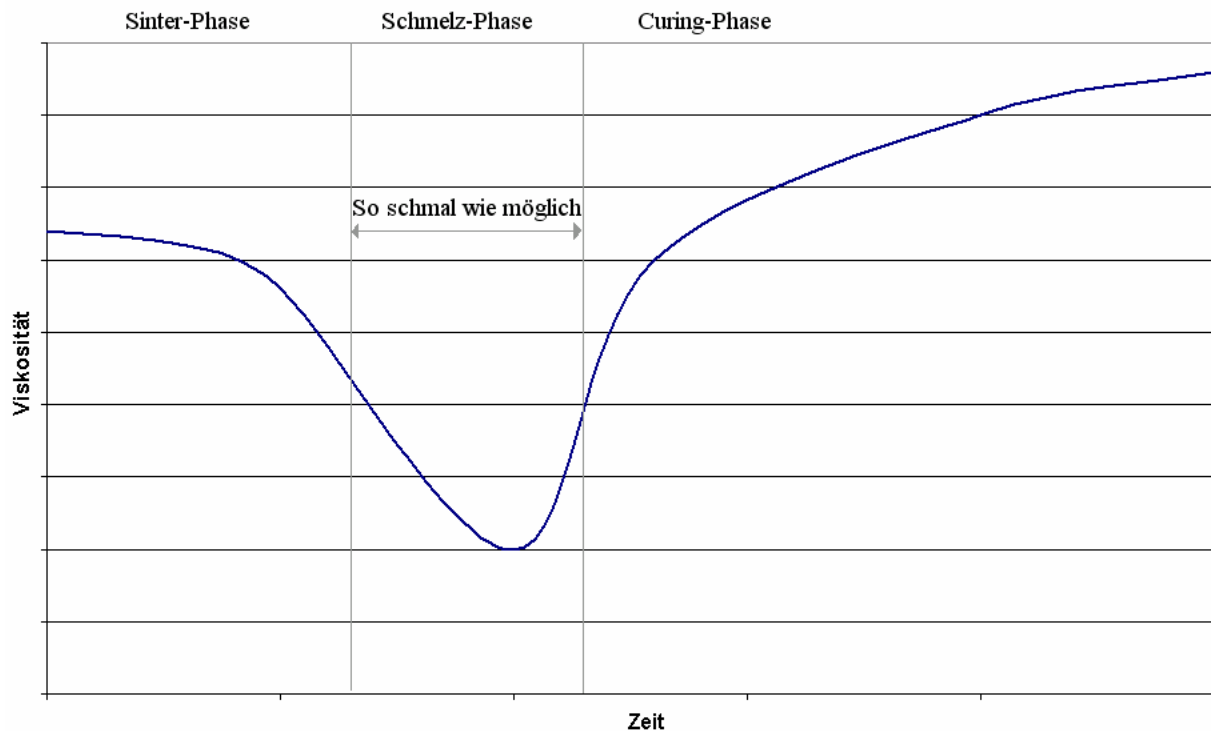


Abb. 23: Viskositätsverlauf während des Einbrennprozesses [33]

Durch die Verflüssigung (Viskositätserniedrigung) beim Aufheizen verläuft der Lack und bildet eine homogene Oberfläche. [28][29] Ab einer gewissen Temperatur reagieren die Glycidyl-Reste mit einer Dicarbonsäure (z.B. Nonandicarbonsäure), wobei die Viskosität wieder zunimmt. Es ist von großer Wichtigkeit, dass die Lackzusammensetzung so konzipiert ist, dass während des Einbrennprozesses ein möglichst niedriges Viskositätsminimum durchlaufen wird. Dieses sollte jedoch relativ schnell bei steigender Temperatur aufgehoben werden, da der Lack sonst zerfließt und sich Tropfen (sog. „Nasen“ oder „Läufer“) bilden. Es ist also sehr wichtig, dass Schmelz- und Härteprozess in einem Pulverklarlack gut aufeinander abgestimmt sind. [30][31]

Der Pulverklarlack enthält neben dem Harz noch weitere Substanzen wie zum Beispiel Mischadditive. Sie werden verwendet, um flüssige Substanzen in das Pulver einzubringen. Dabei handelt es sich um Glycerinester, z.B. Stearinsäureglycerinester.

Da der Pulverklarlack die oberste Lackschicht darstellt, ist diese Schicht den direkten Umwelteinflüssen ausgesetzt. Deswegen werden dem Lack neben speziellen UV-Absorbern [32] auch Radikalfänger zugesetzt. Diese verhindern ein Verblässen der Farbe, sowie Rissbildung und Gelbfärbung des Klarlacks aufgrund von radikalischen Reaktionen (z.B. Photooxidationen).

2.2.4.2 Der 2-Komponenten-Klarlack

Der 2 Komponenten-Klarlack zählt zu den lösemittelhaltigen Lacksystemen und setzt sich aus Stammlack und Härter zusammen. Der Stammlack besteht aus einem modifizierten Acrylatharz. Ein Beispiel für ein solches Harz ist in Abb. 24 abgebildet.

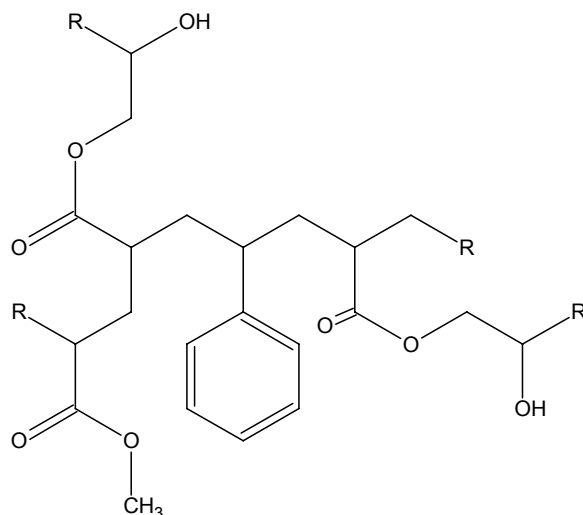


Abb. 24: Styrolmodifiziertes Harz des Stammlackes eines Zwei Komponenten Klarlackes

Der Stammlack wird kurz vor der Applikation in der Spritzdüse mit dem Härter vermischt. Der Härter besteht aus einer Diisocyanatkomponenten-Mischung aus z.B. HDI und IPDI. Je nach gewollter Abstufung der Reaktion und je nach gewünschter Molmassenverteilung können unterschiedliche Mischungsverhältnisse eingesetzt werden. Auch beim 2 Komponenten-Klarlack werden UV-Stabilisatoren eingesetzt, um einen photooxidativen Abbau zu verhindern und um Farbbeständigkeit und Lichtechtheit zu gewährleisten.

2.2.5 Grundlagen der Farbmessung

Alle Objekte, ob natürlich oder vom Menschen geschaffen, haben ein bestimmtes farbiges Erscheinungsbild. Farben erfüllen nicht nur dekorativen, sondern auch kommunikative und symbolische Funktionen. So werden zum Beispiel Warnschilder meist rot unterlegt. Bei modernen Industrie-Erzeugnissen ist nicht nur die Qualität des Produktes wichtig, sondern auch die Konstanz des optischen Erscheinungsbildes. So kann die Farbe der Identifizierung des Produktes durch den Kunden dienen (z.B. Ferrari-Rot). Der Begriff Farbe wird in unserer

Sprache mit zwei Bedeutungen verwendet. Einerseits als stoffliche Substanz, welche ein Maler auf die Leinwand aufträgt, andererseits ist es das Licht, welches von einem Objekt reflektiert und von unserem Auge wahrgenommen wird. Bereits 1931 wurden auf internationaler Ebene die Grundlagen der Farbmessung durch Normierung geschaffen. Definiert wurden die Lichtquellen (die Normallichtarten) eines Normalbeobachters und ein Farbkennzeichnungssystem, das CIE-Farbsystem (CIE = Commission Internationale d'Éclairage). Für ein Arbeiten mit dem CIE-Farbraum sind jedoch weitere Definitionen erforderlich, auf die im folgendem Kapitel eingegangen wird.

2.2.5.1 Erklärung der Farbempfindung

Der Farbeindruck entsteht, wenn Licht zwischen 380 - 720 nm Wellenlänge ins Auge zur Netzhaut gelangt. Die Anregung der Rezeptoren der Netzhaut (Zäpfchen und Stäbchen) durch das Licht erzeugt elektrische Impulse, die zu bestimmten Teilen unseres Gehirns weitergeleitet werden. Diese Impulse werden dort verarbeitet und die Farbe bestimmt. Prinzipiell gibt es drei Arten der Farbwahrnehmung:

- Lichtquellen (sogenannte Selbstleuchter)
- Transparente Gegenstände (Transmission)
- Reflektierende Gegenstände (Reflexion)

In dieser Arbeit wird jedoch lediglich die Reflexion behandelt. Das menschliche Auge ist ein sehr sensibles und komplexes Sinnesorgan, welches etwa eine Millionen Farbnuancen unterscheiden kann. Doch ist die Farbwahrnehmung nicht bei allen Individuen gleich ausgeprägt. Ebenso kann es bei einzelnen Individuen zu einer Verschiebung der Farberkennung kommen. Die Identifizierung einer Farbart hängt stark von der Umgebung und dem physischen und psychischen Zustand des Beobachters ab. Das menschliche Auge besitzt auf der Netzhaut unterschiedliche Zäpfchen, welche für das farbige Sehen verantwortlich sind (helladaptiertes Auge). Neben diesen Zäpfchen existieren noch sogenannte Stäbchen, welche das Sehen in der Dunkelheit ermöglichen (dunkeladaptiertes Auge). Die Zäpfchen unterscheiden sich wiederum in ihrer Farbwahrnehmung. Es gibt drei Arten für Rot-, Grün- und Blau-Empfindlichkeit. Die Stäbchen leisten zur Farbwahrnehmung keinen Beitrag, denn sie besitzen lediglich eine Hell-Dunkel-Empfindlichkeit. Im 2. Teil der DIN 5033 wird die spektrale Empfindlichkeit der

drei Zäpfchenarten des helladaptierten Auges dargestellt. [34] Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einem „farbmetrischen Normalbetrachter“. Die spektrale Absorption dieser Zäpfchen nennt man „Normspektralwert-Funktion“ (Abb.25).

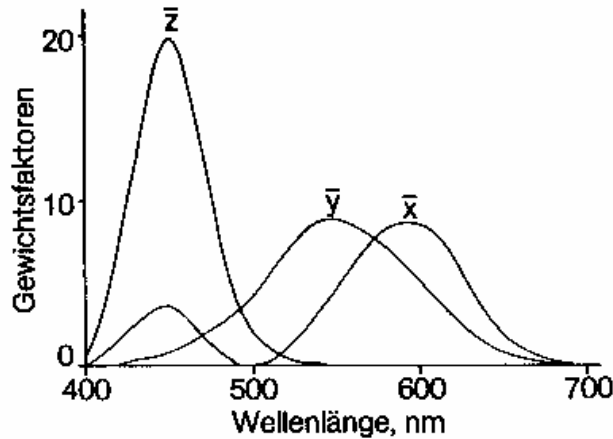


Abb. 25: Gewichtsfaktoren der Normspektralwertfunktionen für D^{65} [35] (siehe 2.2.5.2)

Die Summe der Signale, die sich aus der Absorption der verschiedenen Zäpfchen ergibt, bildet das Signal, welches im Gehirn als Farbton wahrgenommen wird.

2.2.5.2 Einfluss der Lichtquellen auf das Farbempfinden.

Nicht nur die absorptiven Eigenschaften des Objektes, welches Licht reflektiert, sind entscheidend für den Farbton, sondern auch das Licht selbst, oder besser gesagt die Lichtart, mit der das Objekt bestrahlt wird. Fehlen diesem Licht einige Frequenzen, kann die Farbe eines Objektes anders erscheinen als zum Beispiel im Sonnenlicht. Das bedeutet, dass das Frequenzprofil und somit auch die Farbtemperatur einer Lichtquelle von entscheidender Bedeutung für die Wahrnehmung von Farbe ist. Die Normlichtart A wurde bereits 1931 definiert und entspricht der spektralen Emission einer 100-W-Glühlampe mit einer Farbtemperatur von ca. 2800 Kelvin. Die Normallichtart C weist eine Farbtemperatur von 5600 K auf. Die Normallichtart D^{65} besitzt eine Farbtemperatur von 6500 Kelvin. Die letztgenannten beiden Lichtarten sind definiert als gemittelt Tageslicht, dessen spektrale Emission ein Maximum aufweist, das von idealen schwarzen Strahlern mit einer Temperatur von 5600 bzw. 6500 Kelvin emittiert werden würde. Die spektrale Verteilung der drei Normallichtarten sind in Abb. 26 dargestellt. [35]

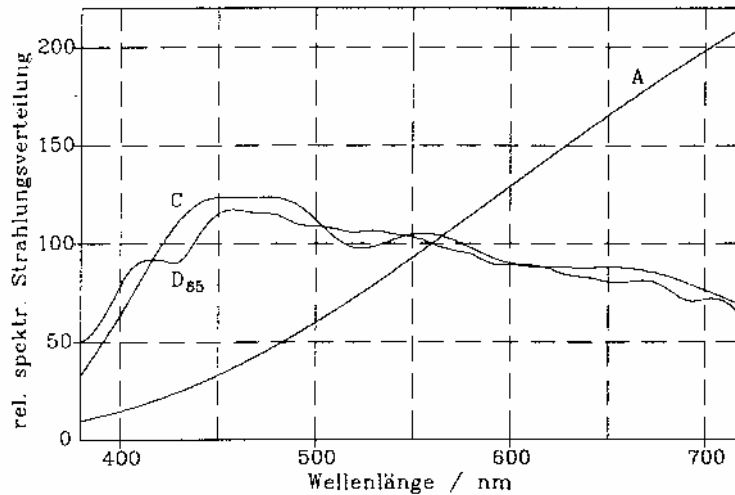


Abb. 26: Spektrale Verteilung der Normallichtarten A, C und D⁶⁵ [35]

Die relativen spektralen Strahlungsverteilungen $S(\lambda)$ sind in der DIN 5033 in Teil 7 genau definiert.

2.2.5.3 Methoden der Farbmessung

Die Farbbewertungen unterscheiden sich grundsätzlich in drei Methoden:

- Das Gleichheitsverfahren
- Das Dreibereichsverfahren
- Das Spektralverfahren

2.2.5.3.1 Das Gleichheitsverfahren

Bei diesem Verfahren handelt es sich um ein ausschließlich visuelles Verfahren. Die zu prüfenden Proben werden mit dem Auge unter Zuhilfenahme einer Referenzprobe bewertet. Der entscheidende Nachteil dieser Methode ist der Einfluss der subjektiven Bewertung des Betrachters. [35]

2.2.5.3.2 Das Dreibereichsverfahren.

Beim Dreibereichsverfahren wird das von einer Probe reflektierte Licht über drei Farbfilter in seine Rot-, Grün- und Blauanteile zerlegt, die der Empfindlichkeit der menschlichen Netzhautzäpfchen angepasst sind. Die jeweiligen Intensitäten der Anteile werden mit Photozellen bestimmt, so dass man aus dem Messsignal eine Reflexionsgerade R_x , R_y und R_z erhält, aus welcher die Normfarbwerte mit Gleichung 1 bis 3 errechnet werden können. [34-36]

$$X = a \cdot R_x + b \cdot R_z \quad \text{Gl.:1}$$

$$Y = R_y \quad \text{Gl.:2}$$

$$Z = c \cdot R_z \quad \text{Gl.:3}$$

2.2.5.3.3 Das Spektralverfahren

Das Spektralverfahren wird allgemein in zwei Teile untergliedert, den spektralphotometrischen und den farbmtrischen Teil. Der erste Teil dient zur Aufnahme der Reflexionsverteilung einer Probe. Das vom Messkopf aufgenommene von der Probe reflektierte Licht wird über eine Blende zu einem Konkavgitter geleitet. Dieses Gitter teilt das eingestrahlte Licht in seine spektralen Bestandteile auf, welche von einem Multidioden-Array-Detektor registriert werden. (siehe Abb. 27)

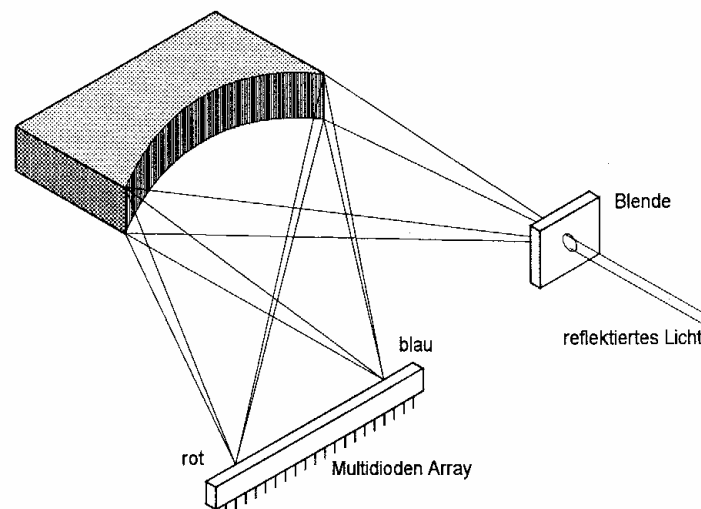


Abb. 27: Schematischer Messvorgang des Spektralverfahrens [35]

Je nach Auflösung des Systems wird der Reflexionsgrad der Probe $\beta(\lambda)$ in 10 bis 20 nm Schrittweite gemessen. Aus der Normallichtart $S(\lambda)$, den Normalspektralwertfunktionen $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ bzw. $\bar{z}(\lambda)$ und den gemessenen Reflexionsgrad $\beta(\lambda)$ werden die Normfarbwerte X, Y und Z nach den Gleichungen 4-6 berechnet. [34]

$$X = k \cdot \int_{\lambda=380}^{720} S(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \cdot \beta(\lambda) \cdot d\lambda \quad \text{Gl.: 4}$$

$$Y = k \cdot \int_{\lambda=380}^{720} S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot \beta(\lambda) \cdot d\lambda \quad \text{Gl.: 5}$$

$$Z = k \cdot \int_{\lambda=380}^{720} S(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \cdot \beta(\lambda) \cdot d\lambda \quad \text{Gl.: 6}$$

Dabei dient Faktor k zur Normierung des Normalfarbwertes Y (Idealweiß). Deshalb ist der Normfarbwert Y_n für alle Normlichtarten- und Normalbeobachterkombinationen immer gleich 100 (siehe Gl. 7).

$$k = \frac{100}{\int_{\lambda=380}^{720} S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot d\lambda} \quad \text{Gl.:7}$$

Die Normfarbwerte bilden die Basis der Farbmatrik. Da diese jedoch keine direkten Informationen z.B. über Helligkeit, Buntton oder Farbsättigung der Probe besitzen, werden sie zur besseren Veranschaulichung in andere Farbsysteme umgerechnet. Eines dieser Systeme ist der $L^*a^*b^*$ -Farbraum (siehe Abb. 28). Dieser Farbraum beruht auf einem dem subjektiven Farbeempfinden angepassten Farbsystem. [36] Der große Vorteil des CIE- $L^*a^*b^*$ -Systems besteht darin, dass eine quantitative, numerisch gleiche Farbdifferenz ΔL^* , Δa^* , Δb^* zwischen zwei Farben eines Farbtones der gleichen visuellen Empfindung entspricht, wie die Farbdifferenz eines anderen Farbtones. Die L^* -Achse gibt die Helligkeit einer Farbe an. Die a^* -Achse gibt den Rot-Grün-Anteil, und die b^* -Achse den Gelb-Blau-Anteil an. Die L^* -Werte sind immer positiv. Sie liegen zwischen den Werten 0 für ideal Schwarz und 100 für ideal Weiß. Rote Farbtöne haben positive, grüne negative a^* -Werte. Gelbe Farben weisen positive b^* -Werte auf, blaue negative. Farborte, die kreisrund um die L^* -Achse angeordnet sind, besitzen die gleiche Buntheit C^* (Chroma) (siehe Gl. 18), jedoch unterschiedliche Bunttöne h_{ab} . Farborte, die auf einem von der L^* -Achse ausgehenden Radiusstrahl liegen, besitzen den gleichen

Bunton h , jedoch steigende Buntheit. Der Winkel zwischen einem Radiusstrahl und der positiven a^* -Achse wird als Bunton h_{ab} bezeichnet (siehe Gl. 19). Dieser Wert wird in den Winkelwerten zwischen 0° und 360° angegeben und entgegen dem Uhrzeiger gezählt.

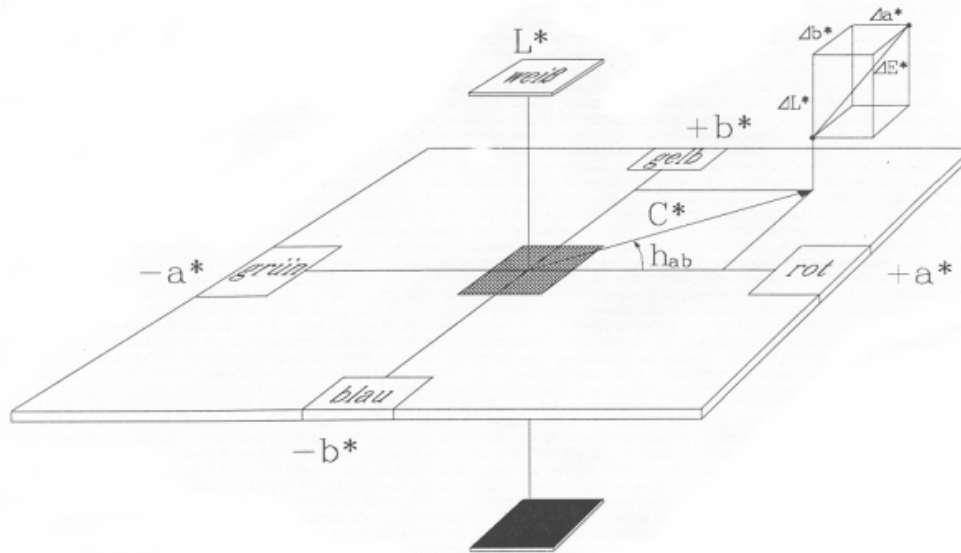


Abb.28: Das CIE- $L^* a^* b^*$ -System [35]

Die L^* -, a^* - und b^* -Werte werden aus den Nomfarbwerten nach Gleichung 8 - 17 errechnet. Sie sind damit auch von der verwendeten Normlichtart (A, C oder D^{65}) und von dem Normalbeobachter (2° oder 10°) abhängig. [34, 36]

$$L^* = 116 \cdot \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - 16 \quad \text{Gl.: 8}$$

für $X/X_n > 0,008856$

$$L^* = 116 \cdot \left[7,787 \cdot \left(\frac{Y}{Y_n} \right) + 0,138 \right] - 16 \quad \text{Gl.: 9}$$

für $X/X_n \leq 0,008856$

$$a^* = 500 \cdot \left\{ \sqrt[3]{\frac{X}{X_n}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} \right\} \quad \text{Gl.: 10}$$

für X/X_n und $Y/Y_n > 0,008856$

$$a^* = 500 \cdot \left\{ \sqrt[3]{\frac{X}{X_n}} - \left[7,787 \cdot \left(\frac{Y}{Y_n} \right) + 0,138 \right] \right\} \quad \text{Gl.: 11}$$

für $X/X_n > 0,008856$ und $Y/Y_n \leq 0,008856$

$$a^* = 500 \cdot \left\{ \left[0,787 \cdot \left(\frac{X}{X_n} \right) + 0,138 \right] - \left[7,787 \cdot \left(\frac{Y}{Y_n} \right) + 0,138 \right] \right\} \quad \text{Gl.: 12}$$

für $X/X_n \leq 0,008856$ und $Y/Y_n \leq 0,008856$

$$a^* = 500 \cdot \left\{ \left[7,787 \cdot \left(\frac{X}{X_n} \right) + 0,138 \right] - \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} \right\} \quad \text{Gl.: 13}$$

für $X/X_n \leq 0,008856$ und $Y/Y_n > 0,008856$

$$b^* = 200 \cdot \left\{ \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_n}} \right\} \quad \text{Gl.: 14}$$

für Z/Z_n und $Y/Y_n > 0,008856$

$$b^* = 200 \cdot \left\{ \left[7,787 \cdot \left(\frac{Y}{Y_n} \right) + 0,138 \right] - \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_n}} \right\} \quad \text{Gl.: 15}$$

für $Z/Z_n > 0,008856$ und $Y/Y_n \leq 0,008856$

$$b^* = 200 \cdot \left\{ \left[7,787 \cdot \left(\frac{Y}{Y_n} \right) + 0,138 \right] - \left[7,787 \cdot \left(\frac{Z}{Z_n} \right) + 0,138 \right] \right\} \quad \text{Gl.: 16}$$

für $Z/Z_n \leq 0,008856$ und $Y/Y_n \leq 0,008856$

$$b^* = 200 \cdot \left\{ \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - \left[7,787 \cdot \left(\frac{Z}{Z_n} \right) + 0,138 \right] \right\} \quad \text{Gl.: 17}$$

für $Z/Z_n \leq 0,008856$ und $Y/Y_n > 0,008856$

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad \text{Gl.: 18}$$

$$h_{ab} = \arctan \frac{b^*}{a^*} \quad \text{Gl.: 19}$$

Dabei stehen X_n , Y_n und Z_n für die verwendete Lichtart und den verwendeten Normalbeobachter für die Normfarbwerte einer vollkommen matt-weißen Fläche. Für die in der Praxis verwendeten Normallichtarten und Normalbeobachter gelten nach DIN 5033 Teil 7 die Zahlenwerte in Tabelle 2.

Lichtart	2°-Normalbeobachter			10°-Normalbeobachter		
	D ⁶⁵	C	A	D ⁶⁵	C	A
X_n	95,05	98,07	109,85	94,81	97,28	111,14
Y_n	100	100	100	100	100	100
Z_n	108,9	118,22	35,58	107,34	116,14	35,20

Tab. 2: Normfarbwerte von X_n , Y_n und Z_n für 2° und 10°-Normalbeobachter bei unterschiedlichen Lichtarten

2.2.6 Grundlagen der Chromatographie

Die Chromatographie ist in der modernen Analytik ein unentbehrliches Hilfsmittel. Erste chromatographische Experimente zum Trennen von Stoffgemischen aus Flüssigkeiten wurden schon im 19. Jahrhundert durchgeführt. [37] Später wurde diese Methode dazu genutzt, um zum Beispiel Pflanzenfarbstoffe zu trennen. [38] Daher stammt auch der Name „Chromatographie“, der sich zusammensetzt aus „Chromos“ -griechisch Farbe- und Graphain -griechisch Schreiben-. Erst einige Jahre später, nachdem Lederer die adsorptionschromatographische Methode benutzte um Karotine zu trennen, [39] entwickelte sich dieses Verfahren mit rasantem Tempo weiter. Die heute verwendeten chromatographischen Methoden lassen sich in zwei Kategorien einteilen. Die Adsorptions-Chromatographie (HPLC-, GC-Chromatographie) und die Ausschluss-Chromatographie (GPC-Chromatographie). Diese Verfahren ähneln sich sowohl apparativ als auch im Ergebnis. Prinzipiell wird ein mobiles Stoffgemisch in einer Trennsäule mit entsprechendem Säulenmaterial im Idealfall in die Einzelkomponenten aufgespalten (siehe Abb. 29).

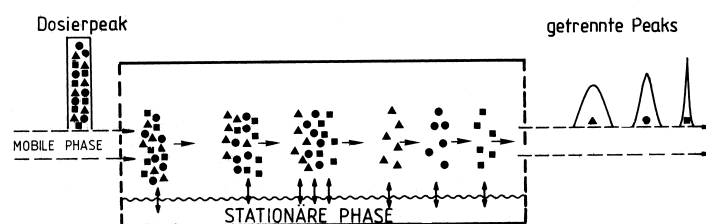


Abb. 29: Trennung eines Gemischs in die Einzelkomponenten [40].

2.2.6.1 Grundlagen der HPLC-Technik

Die HPLC-Technik (engl. High Performance Liquid Chromatography) hat sich zu einer der effektivsten Trennungsmöglichkeiten von gelösten Stoffgemischen entwickelt. Dabei ist der apparative Aufbau immer ähnlich (siehe Abb. 30). [40]

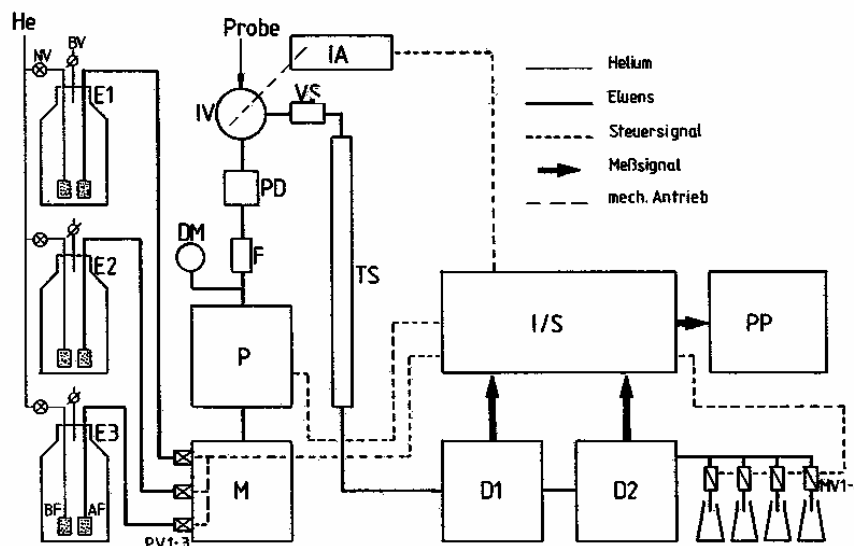


Abb. 30: Grundsätzlicher Aufbau einer HPLC-Apparatur

E1-E3	Eluentsvoratsgefäße mit	IV	Injektionsventil
BF	Belüftung	IA	Antrieb für Injektionsventil
AF	Eluentsansaugfritte	VS	Vorsäule
M	Mischer mit	TS	Trennsäule
PV1-3	Proportionierventil	D1	Detektor Nr. 1
P	HPLC-Pumpe	D2	Detektor Nr. 2
DM	Druckmesser	I/S	Integrator / Systemsteuerung
F	Filter	PP	Printer / Plotter
PD	Pulsdämpfer	A	Auslass

Das passende Elutionsgemisch fließt vom Mischer über eine Pumpe zur Säule. Zwischen Pumpe und Säule ist ein Ventil zur Injektion der zu trennenden, gelösten Probe. Diese wird nach der Injektion mit Druck über die Säule gepumpt. Hier haben die in der Probe enthaltenen Substanzen aufgrund der unterschiedlichen adsorptiven Eigenschaften (unterschiedliche

Polarität) unterschiedliche Verweilzeiten. Dies hat zur Folge, dass die Substanzen mit verschiedener Elutionszeit die Säule verlassen und anschließend mit Hilfe von verschiedenen Detektoren registriert werden können.

2.2.6.1.1 Grundlagen der HPLC-Säulentechnik

Mit der technischen Entwicklung der HPLC hat sich auch die Säulentechnik verbessert. Während man früher meist Chromatographie mit polarem Säulenmaterial und unpolarem Eluens betrieb (NPLC = Normal-Phase-Liquid-Chromatography), hat sich heute das Verfahren der RPLC (Reverse-Phase-Liquid-Chromatography) als primäres Verfahren in der HPLC-Analytik durchgesetzt. Das Revers-Phase-Material besteht ebenso wie das Normal-Phase-Säulenmaterial aus kleinen SiO_2 oder Al_2O_3 Partikeln, deren Oberfläche jedoch eine spezielle Behandlung erfahren hat. Dabei entsteht eine unpolare, chemisch gebundene Schicht (Phase) [41], die nicht oder nur schwer ausgewaschen wird. Diese Phase kann entweder über eine Kondensation der freien Si-OH-Gruppen mit einem Alkohol, oder über eine Reaktion mit Alkylchlorsilanen entstehen (Siehe Abb. 31).

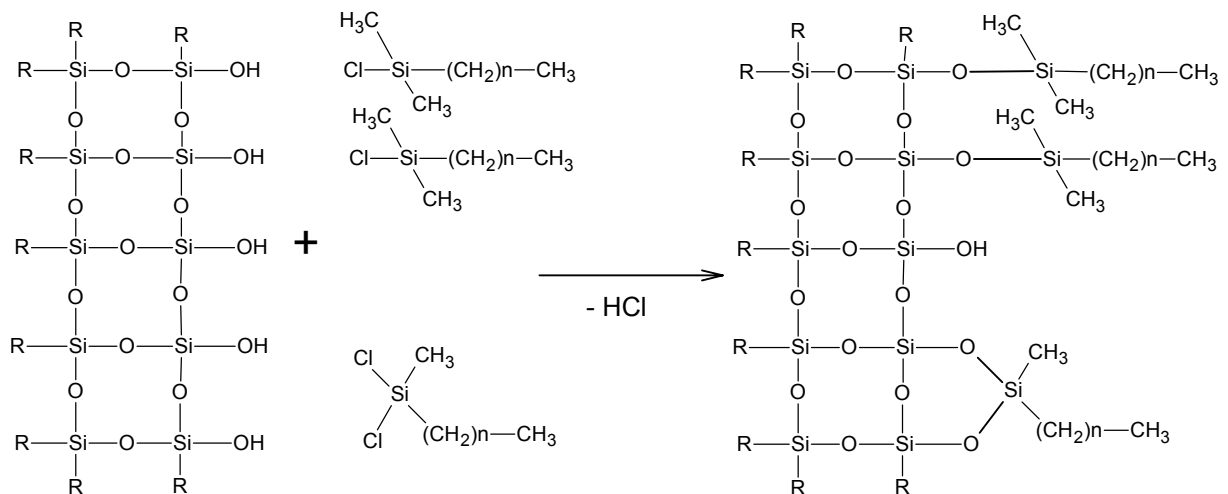


Abb. 31: Entstehung einer Reverse-Phase Oberfläche durch Umsetzung von Kieselgel mit Alkylchlorsilanen

Längst nicht alle OH-Gruppen reagieren mit den Alkylsilanen, da die Octadecyldimethylsilylgruppe ein größeres Volumen einnimmt als die OH-Gruppe. Deswegen wird nach dieser

Reaktion das Säulenmaterial „endcapped“. Dabei behandelt man das Material mit Trimethylchlorsilan, das wegen seiner geringeren Größe auch noch mit OH-Gruppen in engen Poren reagieren kann und somit die Oberfläche des Materials homogener unpolar gestaltet. Durch den starken Bedarf an neuen analytischen Trennverfahren gibt es heute eine Vielzahl von unterschiedlichen RP-Säulen. Neben den speziellen Säulen wie Amin, Diol, oder Nitrat, bei welchen die jeweilige Gruppe sich am Ende einer Alkylsilan-Gruppe befindet, finden hauptsächlich C₁₈ oder C₈ Säulen Verwendung (siehe Abb. 31, wobei n = 18 oder 8).

2.2.6.1.2 Grundlagen der HPLC-Detektoren

Allgemein hat ein Detektor in der Chromatographie die Aufgabe, eine aus dem Trennsystem stammende Substanz zu erfassen, und die Konzentration dieses Stoffes in ein elektrisches Signal umzuwandeln. Dies geschieht, indem man bestimmte physikalische Eigenschaften der jeweiligen Substanz nutzt. Man unterscheidet zwischen zwei Gruppen von Detektoren, die universellen und die speziellen Detektoren. Ein spezieller Detektor registriert nur bestimmte Substanzen. Ein Beispiel hierfür wäre ein UV-Detektor, der lediglich im UV anregbare Stoffe wie z.B. Aromaten oder konjugierte Systeme detektieren kann. Universelle Detektoren sind Detektoren, die alle Substanzen erfassen können. So gelten der Massen- und der RI-Detektor (Brechungsindex-Detektor) als universell.

2.2.6.1.2.1 Der Diodenarray-Detektor

Der in der HPLC-Technik weit verbreitete konventionelle UV-Detektor wurde weiterentwickelt zum Diodenarray-Detektor und ist von diesem mittlerweile fast vollständig verdrängt. Im DAD (Diodenarray-Detektor) durchläuft das Licht unverändert die Messzelle und wird erst nach dieser, anders wie beim UV-Detektor, in die verschiedenen Frequenzen zerlegt. Als Lichtquelle dient eine Deuteriumlampe, der eine Wolframlampe vorgelagert ist, da die spektrale Emission der Deuteriumlampe allein nur vom UV - Bereich bis zum Anfang des sichtbaren Bereichs reicht. (Siehe Abb. 32) Die Wolframlampe ermöglicht die Erweiterung des erfassbaren Bereiches bis zum Infrarot.

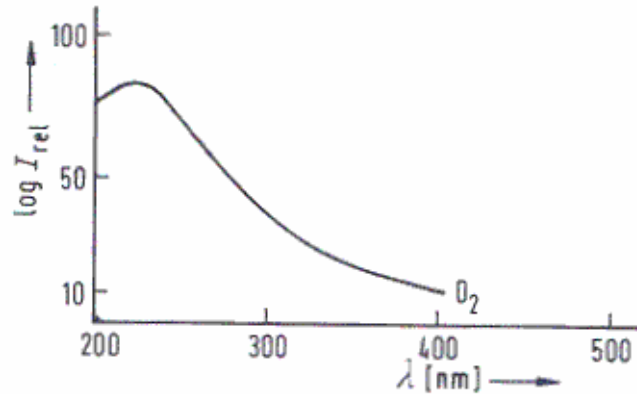


Abb. 32: Relative Intensitätsverteilung der Strahlung einer Deuteriumlampe

Das Licht, das die Messzelle durchdrungen hat, wird über ein Gitter zerlegt. Anders als bei den älteren UV-Detektoren werden jedoch nicht die einzelnen Wellenlängen zu einer Photodiode geführt. Vielmehr wird der zu analysierende Bereich (z.B. 300 - 400 nm) auf einen Streifen aus vielen schmalen Photodioden (Array) geworfen (siehe Abb. 33).

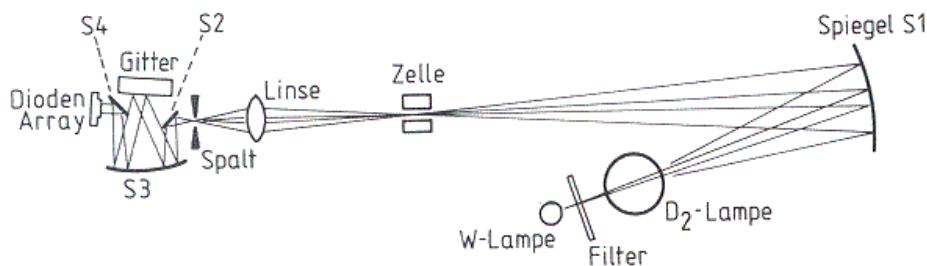


Abb. 33: Aufbau eines Photodiodenarray-Detektors [40]

Vor einem Analysenlauf wird ein Spektrum des reinen Eluens genommen und abgespeichert. Dies wird anschließend während des Laufes von jedem Spektrum subtrahiert. So erhält der Anwender Informationen über die Absorption der gelösten Substanz im UV-VIS-Bereich (siehe Abb. 34). Auf molekularer Ebene führt die Einstrahlung von Licht geeigneter Wellenlänge zu einem Übergang nach dem Franck-Condon-Prinzip, in den ersten angeregten Zustand. Die absorbierte Wellenlänge kann dabei gemessen werden.

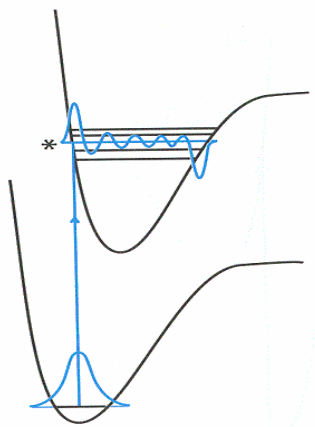


Abb. 34: Anregung eines Moleküls nach Franck-Condon

2.2.6.1.2.2 Der Fluoreszenz-Detektor

Im Gegensatz zur UV-Detektion beruht das Prinzip des Fluoreszenzdetektors (FLD) auf Lichtemission. Da in diesem Fall Fehler wie Streulicht etc. nicht auftreten, besitzt er eine höhere Sensibilität (siehe Tab.3). Dies ist auch der Grund für eine Reihe von Anwendungen des Fluoreszenz-Detektors in der HPLC-Analytik. [42][43][44]

Detektortyp	geringste, noch detektierbare Menge
Brechungsindex (RI)	~ 100 ng – 1 µg
UV/VIS (Variable Wellenlänge)	~ 10 ng [$\epsilon = 10^3$]
UV (Feste Wellenlänge)	~ 1 ng [$\epsilon = 10^3$]
Fluoreszenz (FL)	~ 10 – 50 pg
Elektrochemisch	~ 100 pg

Tab. 3: Empfindlichkeit verschiedener HPLC-Detektoren [45]

Der Aufbau eines Fluoreszenz-Detektors ist in Abb. 35 dargestellt. Aus dem Licht einer ausreichend starken UV-Quelle (meist einer Xenon-Lampe) wird mittels eines Monochromators eine bestimmte Wellenlänge isoliert und in die Detektorzelle eingestrahlt.

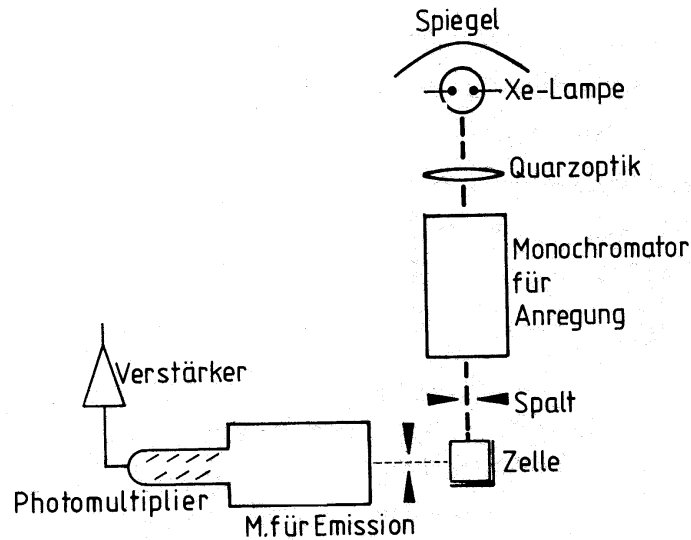


Abb. 35: Aufbau eines Fluoreszenz-Detektors

Die Anregungswellenlänge wird so gewählt, dass sie innerhalb einer Absorptionsbande der zu analysierenden Substanz liegt. Dabei tritt eine Anregung gemäß dem Franck-Condon-Prinzip auf. Im angeregtem Zustand relaxiert das Molekül strahlungslos zum niedrigsten Schwingungsniveau des angeregten Zustandes, um anschließend unter Emission von Strahlung in den elektronischen Grundzustand zurückzukehren (siehe Abb. 36). Durch den Energieverlust der strahlungslosen Relaxation ist die emittierte Strahlung langwelliger als die absorbierte Strahlung. Dies wird in Abb. 37 am Beispiel von Chlorophyll dargestellt.

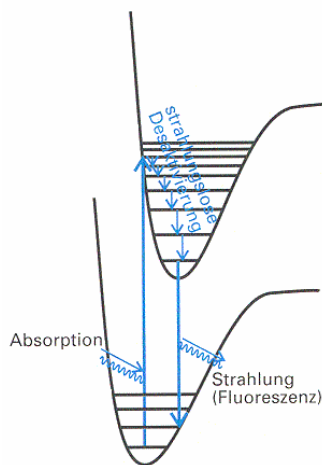


Abb. 35: Schema der Fluoreszenz [46]

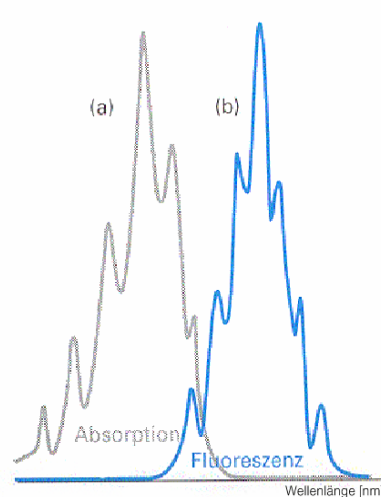


Abb. 37: Fluoreszenz und Absorption von Chlorophyll [46]

Die Analyse der emittierten Strahlung geschieht im 90° Winkel zum Anregungsstrahl. Um das anregende Licht auszublenden, wird entweder ein zweiter Monochromator verwendet, oder das Anregungslicht wird gepulst, wobei hier der Emissionsstrahl jeweils in den Anregungspausen analysiert werden kann.

2.2.6.1.2.3 Der massenselektive Detektor

Obwohl die LC-MS-Technik erst seit kurzem existiert, ist sie schon zu einem unersetzbaren Teil der Flüssigchromatographie geworden. Die Vielzahl von Daten, die über eine solche Analyse gewonnen werden können, wie z.B. Masse, UV-Spektrum und Retentionszeit erleichtern die eindeutige Identifizierung von Substanzen. Die eingesetzte Menge der zu analysierenden Substanz kann sehr gering gehalten werden. Diese Kriterien machen die LC-MS zu einer Technik, die in allen Bereichen, sei es medizinische, biologische oder chemische Analytik, eingesetzt wird. [47-54] Ein Nachteil dieser Technik ist, dass noch kein einheitlicher Standard für Parameter wie Ionisierungsenergie oder Lösemittel besteht. Dies ist der Grund, warum noch keine universellen Bibliotheken zur Identifizierung von Substanzen auf dem Markt erhältlich sind. Seit kurzem bemüht man sich, einen Standard in der LC-MS zu etablieren und eine umfassende Bibliothek zu kreieren. [55][56] Der Massen-Detektor wird nach der Trennsäule und nach einem UV-Detektor mit dem Auslass der HPLC verbunden. Die Ionenmassen werden wie im herkömmlichen Quadrupolmassenspektrometer detektiert, wobei die Schwierigkeit in der Ionisation von gelösten Substanzen liegt. Prinzipiell finden momentan zwei große Ionisierungsmethoden in der LC-MS Anwendung, die APCI-Methode (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation) und die ESI-Methode (Elektron Spray Ionisation). [57-59] Neuere Ionisierungsmethoden wie das APPI (Atmospheric Pressure Photoionisation) [60] haben noch wenige Anwendungen. [61] Die beiden erst genannten Ionisationsmethoden haben ihre Vor- und Nachteile. Die ES-Ionisierung kann zwar sehr große Moleküle ionisieren, hat aber Schwierigkeiten bei unpolaren Molekülen. Dies verhält sich bei der APC-Ionisierung genau umgekehrt (siehe Abb. 38).

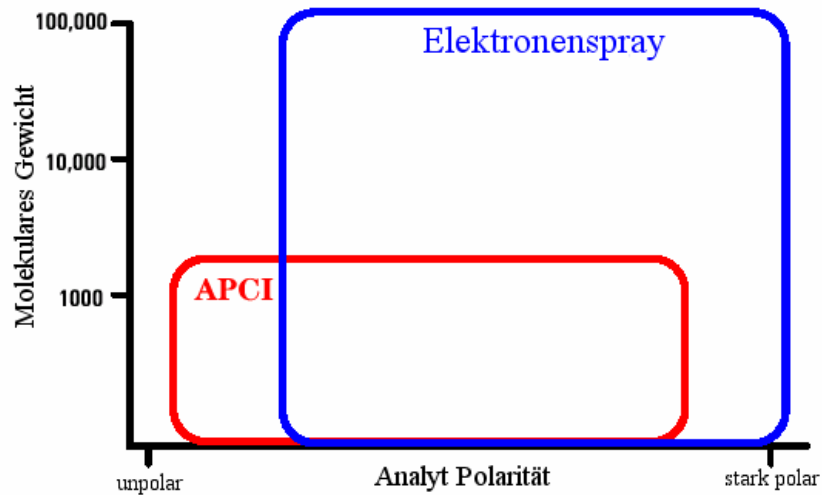


Abb. 38: Bereiche einer guten Ionisierung von APCI und ESI [62]

2.2.6.1.2.3.1 ES-Ionisation

Die ES-Ionisation funktioniert nur bei mittel bis stark polaren Analyten und stellt eine der mildesten Ionisationsmethoden dar. Die Lösung mit der zu analysierenden Substanz wird in die Sprühkammer (engl: Spraychamber) eingebracht. Dabei entstehen kleine Tropfen, in welchen sich der geladene Analyt umgeben von Gegenionen befindet (siehe Abb. 39). Durch die Zufuhr von heißem Stickstoff wird die Verdampfung des Lösemittels beschleunigt, so dass die Tropfen kleiner werden. Dies geschieht bis zu einem gewissen Punkt, an dem die Ladungsdichte ein Limit, das Raleigh-Limit, [63] erreicht. Dieses ergibt sich aus der Rayleigh-Gleichung, welche einen Zusammenhang zwischen der Ladung der Tröpfchen (Q), der Oberflächenspannung (σ) und dem Radius des Tröpfchens darstellt (ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante des Vakuums).

$$Q^2 = 64\pi^2 \cdot \epsilon_0 \cdot \sigma \cdot r^3 \quad \text{Gl.: 20}$$

An diesem Punkt ist die Abstoßungskraft der Ionen größer bzw. gleich der Oberflächenspannung, so dass die Tröpfchen „explodieren“ und so noch kleinere Tröpfchen entstehen (Coulomb-Explosion). Nach weiterer Verdampfung und unter dem Einfluss des

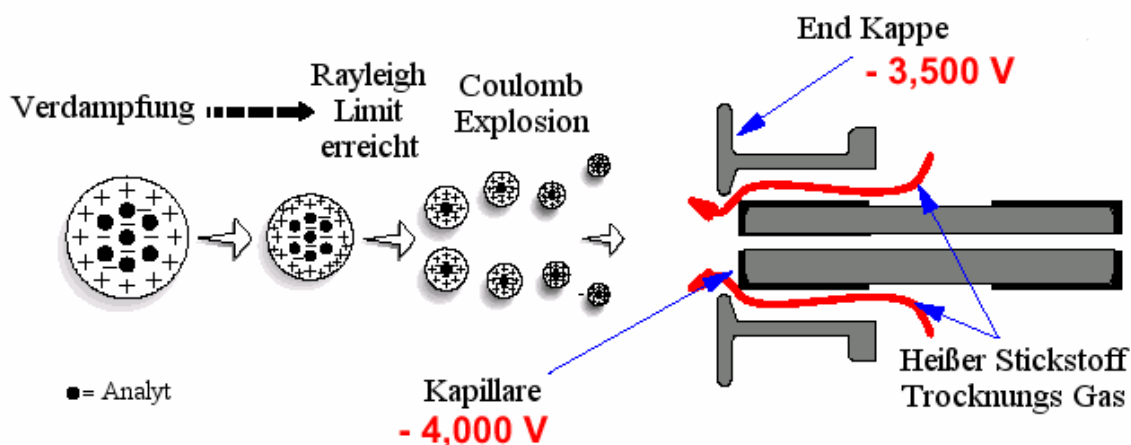


Abb. 39: Der Weg des Analytions vom Tröpfchen in die Kapillare [62]

elektrostatischen Potentials in der Spraychamber, wird das zu analysierende Ion aus dem Tröpfchen desorbiert und gelangt in eine Kapillare. Bei dieser Ionisierungsart hängt die Stärke des Signals von der Art des Lösemittels ab. Je nach Substanz müssen unterschiedliche Lösemittel verwendet werden. Besitzt die Substanz z.B. basischen Charakter, so sollte das Lösemittel saurer eingestellt werden, während bei leicht sauren Substanzen ein basisches Lösemittel von Vorteil ist (siehe Abb. 40).

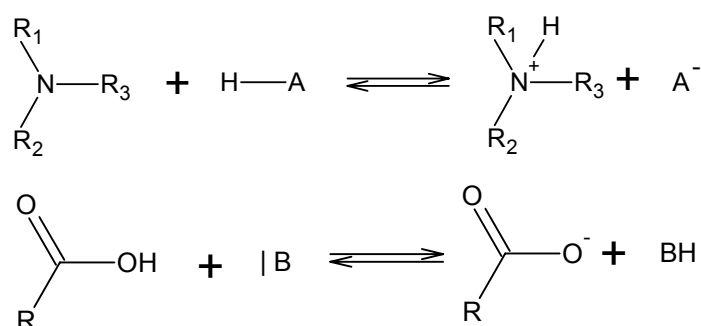


Abb. 40: Entstehung der Analytionen

Zum Erhöhen oder zum Erniedrigen des pH Wertes im Lösemittel werden meist Triethylamin oder Trifluoressigsäure verwendet. Je nach Beschaffenheit des Analytions muss das Quadrupolmassenspektrometer im negativen bzw. positiven Modus benutzt werden.

2.2.6.1.2.3.2 APC-Ionisation

Die APC-Ionisation funktioniert nur bei relativ leichten Molekülen. Dafür können mit dieser Methode auch unpolare Substanzen ionisiert und detektiert werden. Bei der APCI ist es nicht notwendig dem Eluenten Base bzw. Säure zuzuführen um ein stärkeres Signal zu erhalten. Auch hier wird die Lösung in die Spraychamber eingespritzt, so dass kleine Tröpfchen entstehen. Anschließend gelangen die Tröpfchen in den Verdampfer, wo fast das gesamte Lösemittel verdampft. Durch Kollision von Stickstoff mit Elektronen aus einer Glimmentladung (Corona-Nadel) entstehen positiv geladenen Stickstoffionen. Beim Zusammenprall dieser Ionen mit Lösemittelmolekülen werden letztere positiv ionisiert. Das geladene Solventmolekül überträgt durch Stoßionisation ein Proton, wodurch das positiv geladenen Analytion entsteht. Dies überträgt die Ladung mittels Stoßionisation auf das Analytmolekül, das anschließend elektrostatisch angezogen wird und in die Kapillare des MS eindringt (siehe Abb. 41).

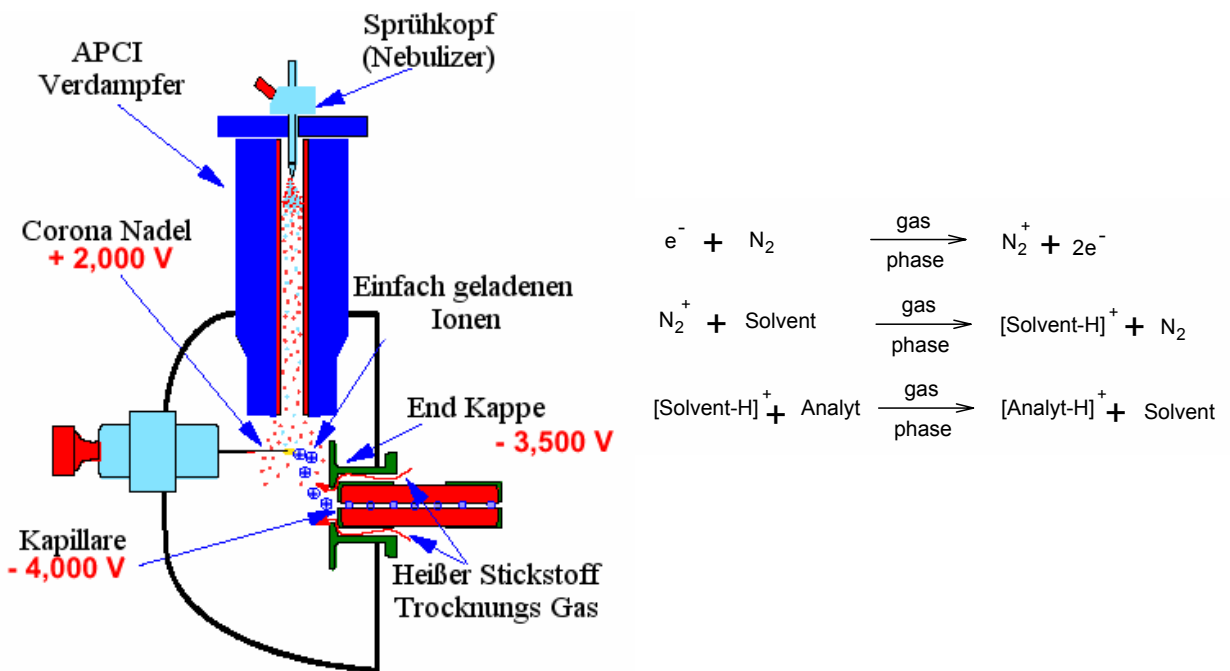


Abb. 41: Mechanismus der APCI Ionisation [62]

Negativ geladenen Ionen können ebenfalls detektiert werden, wobei der Mechanismus der Ionisation anders ist. In diesem Fall wird das Solventmolekül direkt über Elektronen aus einer Glimmentladung negativ ionisiert (siehe Abb. 42).

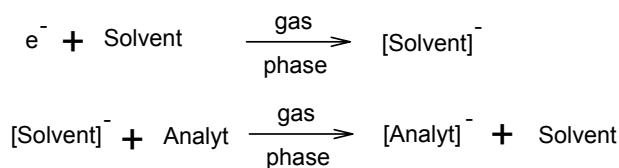


Abb.42: Negative APCI Ionisation

APCI stellt wie auch die ESI eine milde Ionisierungsform dar. Dies hat zwar den Vorteil, einer guten Auflösung und eines deutlichen Signals für den Molmassenpeak (± 1). Es ist jedoch keine Identifizierung von Isomeren möglich.

2.2.6.1.2.3.3 CID Fragmentierung (Collision induced dissociation)

Für eine noch sicherere Identifikation muss das Molekül bis zu einem gewissen Teil fragmentiert werden, um so auch unterschiedliche Isomere voneinander zu unterscheiden. Dies wird in der LC/MS mit dem CID- Modul erreicht.

Die Analytionen, welche in die Kapillare eingedrungen sind, werden über ein elektrisches Feld beschleunigt. Die Stärke des Feldes, bzw. die angelegte Spannung beeinflusst die Fragmentierung erheblich. Je höher die Fragmentorspannung, desto höher ist die Geschwindigkeit des Analytions. Nach der Kapillare kollidieren die Ionen mit Stickstoffmolekülen. Je höher die Geschwindigkeit des Analytions ist, desto massiver fällt die Fragmentierung aus. Nach dem Auseinanderbrechen des zu analysierenden Moleküls werden die Fragmente im Massenspektrometer analysiert (siehe Abb. 43).

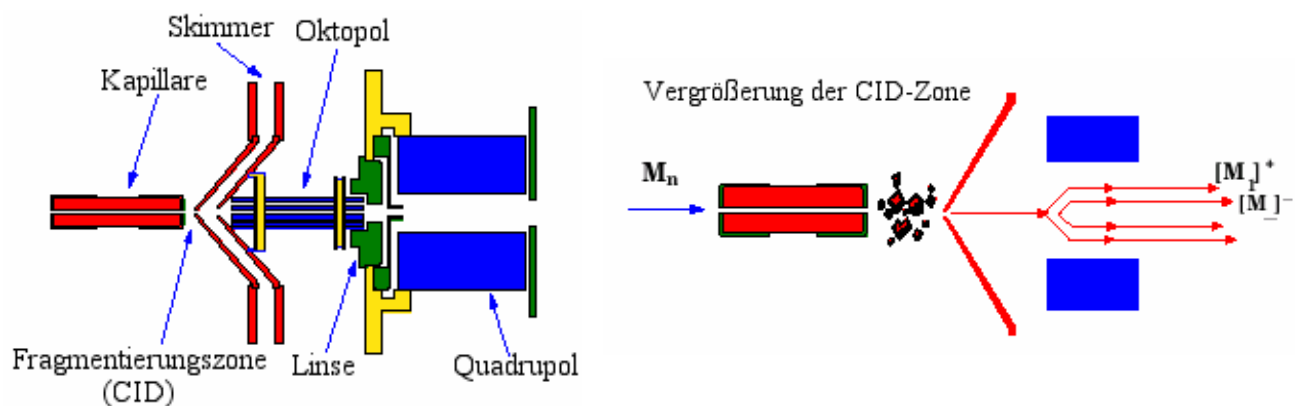


Abb. 43: Fragmentierung der Analytionen [62]

Mit neueren LC-MS Techniken ist es möglich, ein Molekül gezielt zu fragmentieren. Dieses wird durch eine LC-MS-MS erreicht. Die Methode basiert darauf, dass die entstandenen Ionen erst isoliert und dann fragmentiert werden, und zwar mit Hilfe einer Ionenfalle (die erste MS-Phase). Die Ionenfalle (siehe Abb. 44) ist kreisrund und arbeitet nach dem Prinzip eines Quadrupolmassenspektrometers. Diese Apparatur nutzt die Fähigkeit des Quadrupolmassenspektrometers, nur für bestimmte Massenbereiche, bzw. für eine einzige Masse durchgängig zu sein (SIM = Single Ion Monitoring). In diesem Fall bleibt nur ein Ion in der Falle, während Ionen anderer Masse herausfallen. Anschließend kann das Ion beschleunigt werden, wobei es zu Kollisionen mit dem Trägergas Helium kommt. Dadurch setzt eine weitere Fragmentierung ein. Die Fragmente des Fragments, welches in der Falle gehalten wurden, werden anschließend detektiert. So ergibt sich ein Fragmentmuster von Fragmenten.

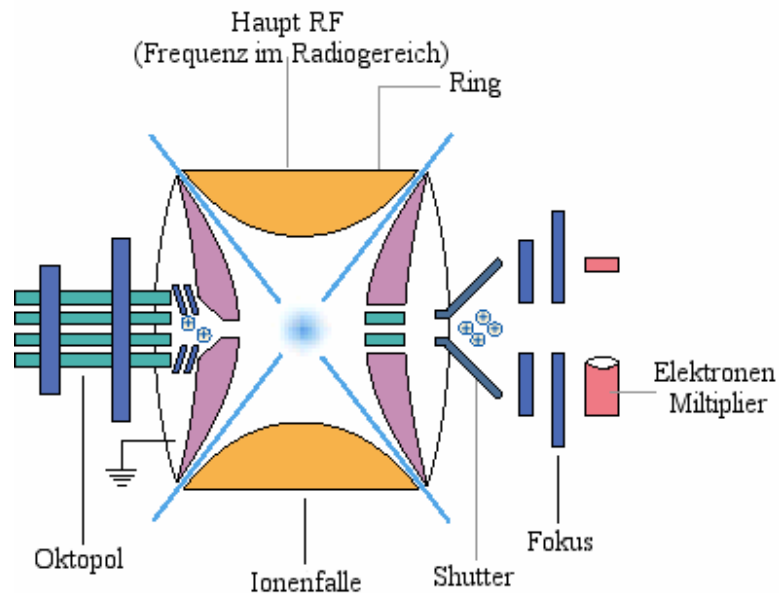


Abb. 44: Brukers patentierte Ionenfalle [62]

Der große Vorteil dieser Methode ist, dass genau bekannt ist, welches Fragment zu welcher Masse gehört. Dies dient der eindeutigen Identifizierung von Substanzen, entweder über eine Bibliothek, oder durch einfache Addition der einzelnen Fragmente.

2.2.6.2 Grundlagen der GPC-Technik

Der apparative Aufbau einer GPC-Anlage (Gelpermeationschromatographie) ist weitgehend mit dem der HPLC identisch. Er unterscheidet sich jedoch in der Art der verwendeten Säule und somit in der Trennungstechnik, als auch durch die verwendeten Detektoren. In der GPC werden neben dem DAD-Detektor meist RI-Detektoren verwendet. Die Stoffe in der GPC werden nicht mittels Adsorptions-Chromatographie, sondern über Ausschluss-Chromatographie getrennt. Solvatisierte Polymermoleküle bilden in Lösung Knäuel, die sich in der Anzahl und der Art der Monomereinheiten, ihrem Mengenverhältnis und ihrer Verknüpfungsstruktur unterscheiden. Die Ausschluss-Chromatographie (GPC) trennt diese Knäuel jedoch nur nach ihrer Größe, nicht nach unterschiedlichen Polaritäten. Die Größe der Knäuel hängt von der Verknüpfungsart und der Verteilung der unterschiedlichen Monomere im Knäuel ab. Das bedeutet, dass eine genaue Aussage über die mittlere Molmasse eines Polymers mittels GPC nur getroffen werden kann, wenn es sich um eine Verteilung von Homopolymeren handelt. Liegt jedoch ein heterogen aufgebautes Polymer vor, kann keine eindeutige Aussage über die Molmasse getroffen werden. Hier können nur relative Massen angegeben werden (Styrol-Massen-Äquivalente). In der Literatur findet man einige Ansätze zur Lösung des Kalibrierproblems bei heterogenen Polymeren von Runyon et al. [78], Chang [79], und Goldwasser [80]. Benoit [81] fand heraus, dass die Molmasse und damit auch das hydrodynamische Volumen von Polymeren sich bei diesen Methoden unter GPC-Trennbedingungen nicht von dem eines Blockcopolymers unterscheidet. Voraussetzung dabei ist, dass die Konzentration gering ist und ein thermodynamisch gutes Lösemittel verwendet wird. So können auch Copolymere über Kalibrationskurven von homogenen Styrolpolymeren bezüglich ihrer Masse beurteilt werden. Dies macht die GPC zu einem nützlichen Werkzeug der Polymeranalytik mit vielen Anwendungen. [82]

2.2.6.2.1 Grundlagen der GPC-Säulentchnik

Je nach Löslichkeit des zu untersuchenden Polymers müssen unterschiedliche Elutionsmittel verwendet werden. Neben THF finden auch Wasser und N-N-Dimethylacetamid (DMAC) Verwendung. [83] Je nach verwendetem Elutionsmittel und der Größe der zu analysierenden Polymerknäuel muss eine Säule mit passendem Packungsmaterial und passender Porosität

verwendet werden. Da in dieser Arbeit nur mit THF als Elutionsmittel gearbeitet wurde, wird auf die genaue Erläuterung der mit Wasser arbeitenden Säulen verzichtet. Sowohl für THF, als auch für DMAC werden die selben Säulenmaterialien verwendet. Das Packungsmaterial besteht aus einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol [84], welches durch spezielle Polymerisationsbedingungen den erforderlichen Grad der räumlichen Vernetzung und somit die gewünschte Porengröße besitzt. Dieses Material muss im Elutionsmittel quellen, damit das zu analysierende Polymer in die Poren eindringen und von anderen Polymeren getrennt werden kann. Sind die Poren für ein Polymerknäuel zu klein, wird dieses als erstes eluiert. Es kann nicht in die Poren eindringen und legt somit eine kürzere Wegstrecke zurück. Je nach Größe des solvatisierten Polymerknäuels muss daher eine andere Säule verwendet werden, deren Packungsmaterial die Porengröße im Mittel der erwarteten Polymerknäuelgröße besitzt (siehe Abb. 45).

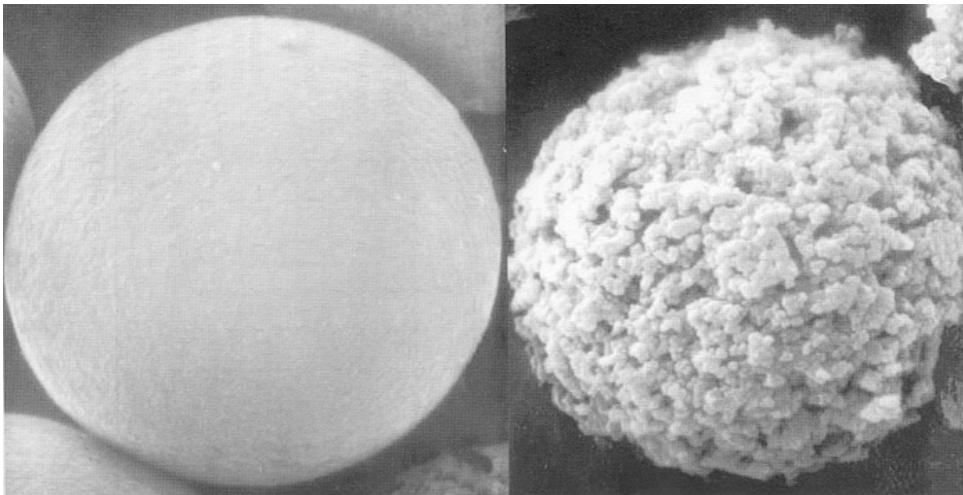


Abb. 45: REM-Aufnahme von GPC-Säulenpackungsmaterial aus Styrol/Divinylphenyl-Copolymerkugeln mit 10^3 \AA (links) und 10^6 \AA (rechts) Auflösung [85]

2.2.6.3 Grundlagen der Gaschromatographie

Zur Trennung von flüchtigen Komponenten ist die Gaschromatographie eine der leistungsfähigsten Methoden. Neben der hohen Trennleistung, die es ermöglicht auch komplexe Gemische zu trennen, ist auch die sehr geringe erforderliche Probenmenge ($< 1 \text{ ng/Komponente}$) ein zusätzlicher Vorteil. [89] In der Gaschromatographie (GC) werden adsorbierende Festkör-

per oder absorbierende Flüssigkeiten als stationäre Phase eingesetzt. Man unterscheidet prinzipiell zwischen zwei unterschiedlichen Säulentypen.

- Den gepackten Säulen (packed columns), die ein inertes Trägermaterial als stationäre Phase verwenden.
- Den Kapillar Säulen (open tubular columns), welche aus langen dünnen Röhren (aus Glas oder Quarz) bestehen. Diese Art von Säulen unterscheidet man wiederum in:
 - Dünnschichtkapillarsäulen (SCOT, engl. für: supported coated open tubular columns) enthalten die stationäre Phase als Festkörper in Form einer dünnen Schicht auf der Röhreninnenwand.
 - Dünnschichtkapillarsäulen (WCOT, engl. für: Wall coated open tubular columns), die heutzutage am häufigsten verwendeten Säule, enthalten einen dünnen Flüssigkeitsfilm auf der speziell vorbehandelten Kapillarwand. [90]

Über einen Injektor gelangt das zu analysierende Gemisch auf die Säule. Man unterscheidet zwischen zwei unterschiedlichen Arten von Injektoren:

- Dem „on column“ Injektor, bei welchem das Gemisch direkt in die Säule injiziert wird.
- Dem „split“ Injektor, bei welchem das in leicht flüchtigen Lösemitteln gelöste Gemisch über ein Septum in einen Verdampfungsraum injiziert wird. Durch die Temperatur des Injektors von ca. 250° C verdampft die Probe und wird durch das Trägergas in die Säule transportiert. Diese Anordnung hat zusätzlich den Vorteil, dass die in die Säule gelangende Menge an Substanz mit Hilfe einer Stromteilung (split) reguliert werden kann, und somit ein Überladen der Säule verhindert wird. [91]

Wie in der Flüssigchromatographie beeinflusst die Polarität der stationären Phase das Retentionsverhalten der zu trennenden Stoffgemische. Sollen polare Stoffe getrennt werden, wird man eine polare stationäre Phase wie Polyethylenglykol (Carbowax) verwenden. Bei unpolaren Stoffen empfiehlt sich eine unpolare Phase, wie Apiezon L (Gemisch aus gesättigten Kohlenwasserstoffen mit rel. Molmassen von bis zu 15000 g/mol). Ebenso wie in der HPLC kann hier die Polarität der Phasenmaterialien durch gezielte Dotierung mit bestimmten Stoffen eingestellt werden (z.B. Material BPX [92], bestehend aus: 5 % Phenyliertes Polydimethylsiloxan) (siehe Abb. 46).

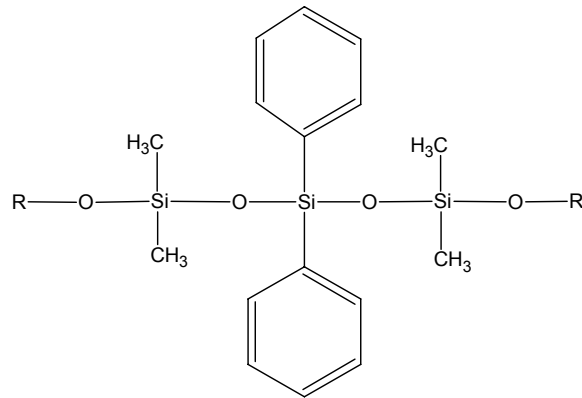


Abb.46: Struktur der stationären Phase des Materials BPX

Neben dem Einfluss der Polarität hat die Temperatur für das Retentionsverhalten ebenfalls große Bedeutung. Der Dampfdruck von Substanzen ist temperaturabhängig. Das bedeutet, dass bei Stoffgemischen mit unterschiedlichen Siedetemperaturen ein Gradientenprogramm des Ofens eine zusätzliche Trennung herbeiführt. Die Folge ist eine raschere Elution der höhersiedenden Komponenten, sowie eine bessere Auflösung und eine bessere quantitative Auswertung. Erst bei einer gewissen Temperatur (Siedetemperatur, Desorptionstemperatur) werden die nicht leichtflüchtigen Stoffe mobil und können durch die Säule getrennt werden.

2.2.6.3.1 Thermodesorption-GC-MS-Kopplung

Die thermodesorptive Gaschromatographie mit Massendetektor (TD-GC-MS) ist eine Methode, mit welcher die Ausdünstungen unterschiedlicher Werkstoffe wie Polymere oder Lacke analysiert werden können. Eine schematische Darstellung der TD-GC-MS ist in Abb. 47 abgebildet.

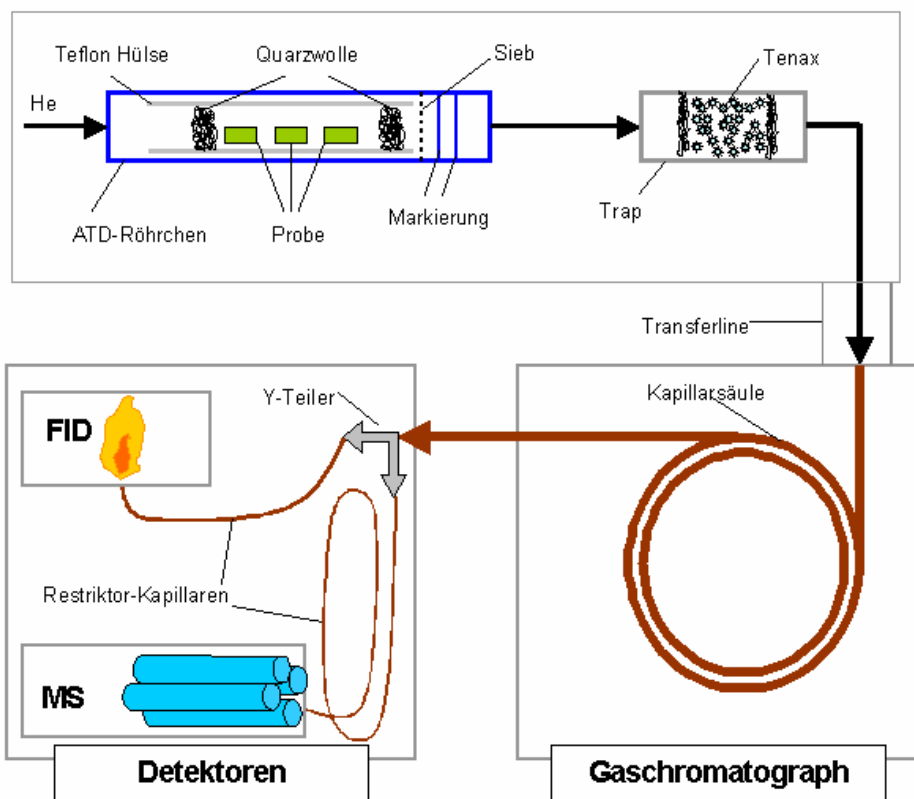


Abb. 47: Aufbau eines TD-GC-MS [95]

Das zu analysierende Stoffgemisch wird in fester Form in eine Teflonhülse gegeben. Die Hülse wird anschließend in ein Stahlröhrchen mit Sieb gesteckt und mit den Anschlüssen einer Heliumversorgung und einer Kühlfalle verbunden. Dabei ist zu beachten, dass die Anschlüsse gut mit dem Röhrchen verbunden sind, damit der Trägergasdruck nicht absinkt, und Sauerstoffeinbrüche vermieden werden. [93] Nach einer Spülzeit von cirka zwei Minuten, die benötigt wird um die Sauerstoffkonzentration im Probebehälter zu minimieren, startet die thermische Desorption. Dabei wird das Röhrchen innerhalb von 5 Minuten auf 165°C aufgeheizt, wobei diese Temperatur eine halbe Stunde gehalten wird. Die dabei desorbierenden Moleküle werden in der Kühlfalle aufgefangen, die auf einer Temperatur von -30°C gehalten wird. Danach wird die Kühlfalle innerhalb von 800 Millisekunden auf eine Temperatur von 300°C gebracht. Damit desorbieren die Moleküle aus der Falle und gelangen über eine beheizte Transfer-line in die GC-Säule. Hier werden die Substanzen getrennt und mittels eines MS- und eines FI-Detektors registriert. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass nicht bekannt ist, bei welcher Temperatur die unterschiedlichen Stoffe emittiert werden. Außerdem kann es bei 300°C zu Fragmentierungen in der Falle kommen, die wiederum die Identifikation des

Moleküls erschweren, da eine Zuordnung der Fragmente untereinander zu einem Ausgangsmolekül selten möglich ist.

3. Praktischer Teil

3.1 *Verwendete Geräte*

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurde bei den verschiedenen Präparations- und Analysemethoden darauf geachtet, dass nur die gleichen Geräte mit jeweils identischer Einstellung zum Einsatz kamen. Diese Geräte sind in Abschnitt 3.1.1 und 3.1.2 aufgelistet. Die verschiedenen Einstellungen werden jeweils zur verwendeten Methode dargelegt.

3.1.1 **Geräte zur Probenpräparation**

- *Öfen*: Für das jeweilige Einbrennen von Füller, Basislack und Klarlack wurde jeweils ein bestimmter Ofen der Firma WTB Binder (Bezeichnung: FED 115L) verwendet. Die Einstellparameter (Temperatur und Zeit) und die Positionierung der Proben im Ofenraum wurde exakt festgelegt. Zusätzlich wurden zwei miteinander zu vergleichende Bleche immer nebeneinander an der obersten Stelle des Probenhalters platziert und ausgehärtet. Nur so können reproduzierbare Ergebnisse und verlässliche Aussagen bezüglich Farbänderungen erzielt werden. Um die Bedingungen für das Einbrennen der KTL-Lackierung so reproduzierbar und seriennah wie möglich zu gestalten, wurden diese Proben in der Serie der BMW-Group beschichtet und eingebrannt.
- *Lackierautomat für Nasslacke*: Probenbleche mit Phosphatierung und KTL-Beschichtung wurden wie vorher erwähnt in der Serienproduktion erzeugt. (Werk 2.4, Dingolfing) Füller, Basislack und 2 Komponenten Lack wurden auf diesen mit dem Laborlackierautomaten der Firma Sheen (Typ 4800N) appliziert. Dem jeweiligen Lack angepasste Einstellparameter wurden festgelegt. Um die Ergebnisse dennoch zu überprüfen, wurden vor jeder Prüfserie ein Probenblech angefertigt.
- *Pulverlackier-Automat*: Mit einem Gerät der Firma Gema Volstatic wurden Probenbleche mit Pulverklarlack beschichtet. Auch hier ist es erforderlich, die optimale Ge-

schwindigkeit zu ermitteln, mit der die Bleche an einer sich auf und ab bewegenden Sprühpistole vorüberziehen. Zu diesem Zweck werden wieder Probenbleche lackiert, um die applizierte Schichtdicke bei jeweiliger Geschwindigkeit zu ermitteln. Es blieben jedoch verschiedene Parameter gleich, wie:

- Vorfluidisierungszeit: 20 min bei 2 bar Luftdruck
 - Förderluftdruck: 2 bar
 - Spannung: 70 KV
 - Sprühstrom: 20 μ A
- *Schichtdicken Messgerät*: Mit einem Schichtdickenmessgerät der Firma Fischer, Leibfling, Typ Deltascope MPIO wurden die Schichtdicken der jeweiligen Lackierung ermittelt.

3.1.2 Geräte zur Analytik

- *Farbmessgerät*: Die Farbwerte einer Lackierung wurden mit Farbmessgeräten der Firma X-Rite, Köln, Typ MA 68 II ermittelt. Diese Geräte müssen jeden Tag mit Farbkacheln, die vom Bundesamt für Materialprüfung zertifiziert wurden, neu kalibriert werden. Mit Hilfe einer Messschablone der Firma X-Rite können definierte Punkte auf einem Probeblech vermessen werden. Nach mindestens fünf Messpunkten errechnet das Gerät die Durchschnittswerte der L-, a- und b- Werte (siehe 2.2.5.3). Die einzelnen Messwerte unterliegen laut Fa. X-Rite einem Fehler von $\pm 0,1$.
- *UV/VIS-Spektroskop*: Für alle UV-VIS spektroskopischen Untersuchungen wurde ein Gerät der Firma Spectronic Unicam, Typ Helios α verwendet. Der Wellenlängenbereich wurde unterschiedlich gewählt und ist bei jedem Ergebnis angegeben.
- *GPC*: Für die Erstellung einer Molmassenverteilung und der Separation von unterschiedlich großen bzw. schweren Polymersträngen wurde eine GPC der Firma Waters / Separationmodules verwendet. Dieses Gerät besteht aus zwei Detektionseinheiten,

einem Differentialrefraktometer der Firma Waters (1410 Differential-Refraktometer) und einem UV-Detektor (Waters 996). Das Gerät ist mit einem Säulenofen (Firma: Waters, Typ: Jetstream 2 plus) und einem Probensammelmodul (Firma: Waters, Typ: LC1010) ausgestattet. Zur Auswertung der Detektordaten und zur Errechnung der Kalibrationskurve bei unterschiedlichen Säulen und Messungen wurde die Software der selben Firma („Millenium 32“) verwendet. Je nach Polymertyp und Detektion wurden die Messungen mit unterschiedlichen Parametern durchgeführt. Diese werden bei jeder Messung angegeben.

- *HPLC 1:* Für die Detektion von farbigen Polymeranteilen wurde eine HPLC der Firma Hewlett Packard (jetzt Agilent) vom Typ 1050 verwendet. Der UV-Detektor der oben genannten Waters GPC enthält nur eine Deuteriumlampe. Der UV-Detektor dieser HPLC enthält zusätzlich eine Wolframlampe, was die Detektion farbiger Substanzen verbessert. Zur Ermittlung der Absorptionen im sichtbaren Bereich wurde ein Agilent UV/VIS Detektor (Typ 1100) verwendet. Für die Detektion von geringen Stoffmengen ist an dieser HPLC ein Fluoreszenzdetektor der Firma Hewlett Packard (Agilent) vom Typ 1046A angeschlossen. Die Steuerung der HPLC und die Auswertung der einzelnen Chromatogramme geschah mittels der Software: „Chemstation for LC (Rev. A. 08.03(847)“. Die genauen Einstellungen des Detektors und der HPLC werden zu den einzelnen Messungen beschrieben.
- *HPLC 2:* Für die Detektion von einzelnen Substanzen wurde eine HPLC von Agilent vom Typ 1100 verwendet. Diese neuere Baureihe verfügt über eine Hochdruckmisch-einheit, die es erlaubt, einen präziseren Gradienten zu fahren, als bei dem Vorgängermodell des Typs 1050. Zur Ermittlung der UV-Daten der getrennten Stoffe diente auch ein UV/VIS Detektor der Firma Agilent, Typ 1100. Die Steuerung und Auswertung erfolgte über denselben Computer und dieselbe Software wie an der HPLC des Typs 1050.
- *HPLC 3:* Zur Ermittlung der Massen bestimmter Substanzen wurde eine HPLC-MS Kopplung der Firma Agilent vom Typ 1100 verwendet. Diese beinhaltet einen UV/VIS-Detektor, ebenfalls Typ 1100, und ein Massenspektrometer vom Typ 1100.

Die Steuerung und Auswertung der Chromatogramme und der Massenspektren wurde mit der Software „LC/MSD Chemstation Rev. A. 0804(1008)“ vorgenommen.

- *TD-GC-MS*: TD-GC-MS besteht aus einer Kopplung von drei Geräten. Einem Thermo-Desorber und einem Gaschromatographen mit Massendetektor. Im „Automatic Thermal Desorption System“ von Perkin-Elmer werden die Substanzen aus dem zu untersuchenden Stoff desorbiert und in einer Kühlfalle eingefangen. Nach der thermischen Desorption wird die Falle schnell erhitzt. Dabei werden eingefangenen Substanzen in eine GC-MS-Kopplung injiziert. Nach der Trennung in der GC-Einheit (Hewlett Packard G1530A) verursachen die getrennten Stoffe unterschiedliche Massensignale im Massenspektrometer (Hewlett Packard, Mass Selektiv Detektor[MSD] 5973).

3.2 Labortechnische Ermittlung des „worst case“

In der folgenden Versuchsreihe sollte die Wahrnehmbarkeit und Messbarkeit der unerwünschten Farbänderung in Abhängigkeit vom Farbton der verwendeten Lacke untersucht werden. Gesucht wurde der Farbton, bei dem der „worst case“ auftritt, also die Farbtonabweichung am deutlichsten messbar und wahrnehmbar ist. Um zufällige Messabweichungen und Fehlinterpretationen des Ergebnisses zu minimieren, wurden von einer Messreihe je vier Proben angefertigt. Im Werk 2.4 standen im Jahr 2001 KTL – Lacke von zwei verschiedenen Lieferanten zur Verfügung, nämlich KTL 1 und 2. Ein Vergleich dieser KTL-Lacke brachte recht gute Übereinstimmungen in Molmassenverteilung und Additiven. Um dennoch Risiken auszuschließen, wurde für die Herstellung der im folgenden verwendeten Prüfbleche ausschließlich KTL 1 verwendet. Es wurden unterschiedlich gefärbte Basislacke und verschiedene Klarlacksysteme herangezogen und zu einem Lackaufbau kombiniert. Helle Farbtöne wurden bevorzugt untersucht, da dunkle Farben zu wenig Licht reflektieren, um eine eindeutige Farbdivergenz zu beobachten. Der Versuchsplan ist in Abb. 48 abgebildet.

Praktischer Teil

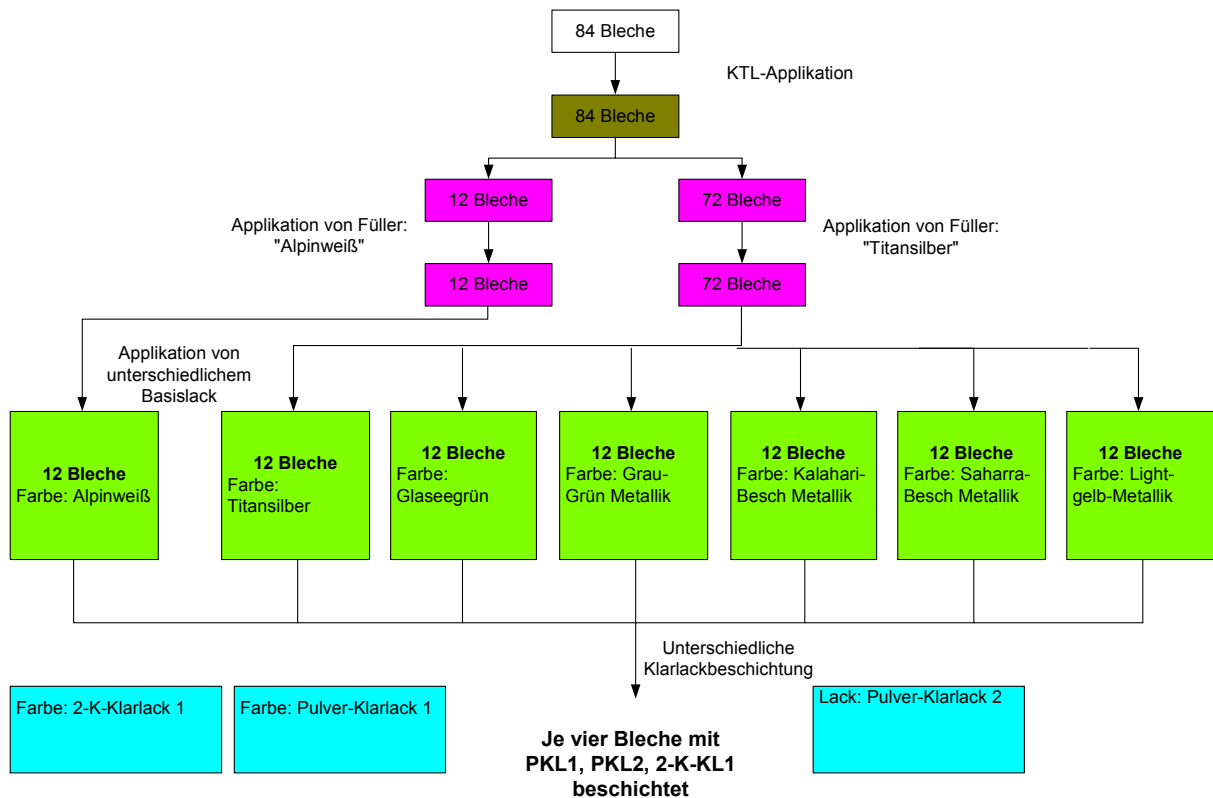


Abb. 48: Versuchsplan zur Ermittlung des „worst case“

Es wurden 84 Bleche serienmäßig phosphatiert und mit KTL 1 beschichtet. Auf zwölf dieser Bleche wurde Serienfüller „Alpinweiß“ (Füller 1), auf 72 der Bleche wurde Serienfüller „Titansilber“ (Füller 2) appliziert. Die Applikations- und Einbrennbedingungen waren wie in Abschnitt 2.1.1 aufgeführt. Die vom Prozess vorgegebenen Schichtdicken der jeweiligen Lacke wurden nach dem Einbrand kontrolliert und protokolliert (siehe Abb. 49). Zwölf Probenbleche mit Füller „Alpinweiß“ wurden mit dem Basislack Alpinweiß weiter behandelt. Abschließend wurden sie mit den drei unterschiedlichen Klarlacksystemen beschichtet, und zwar vier Bleche mit PKL 1, vier Bleche mit PKL 2 und die letzten vier Bleche mit 2K-KL 1. Die 72 Probenbleche mit Füller „Titansilber“ wurden mit 6 verschiedenen getönten Basislacken lackiert, da auf dem Füller „Titansilber“ auch in der Produktion verschiedene Farben appliziert werden. Je Farbton wurden ebenfalls vier Prüfbleche mit den 3 verschiedenen Klarlacksystemen (PKL 1, PKL 2, 2K-KL 1) beschichtet.

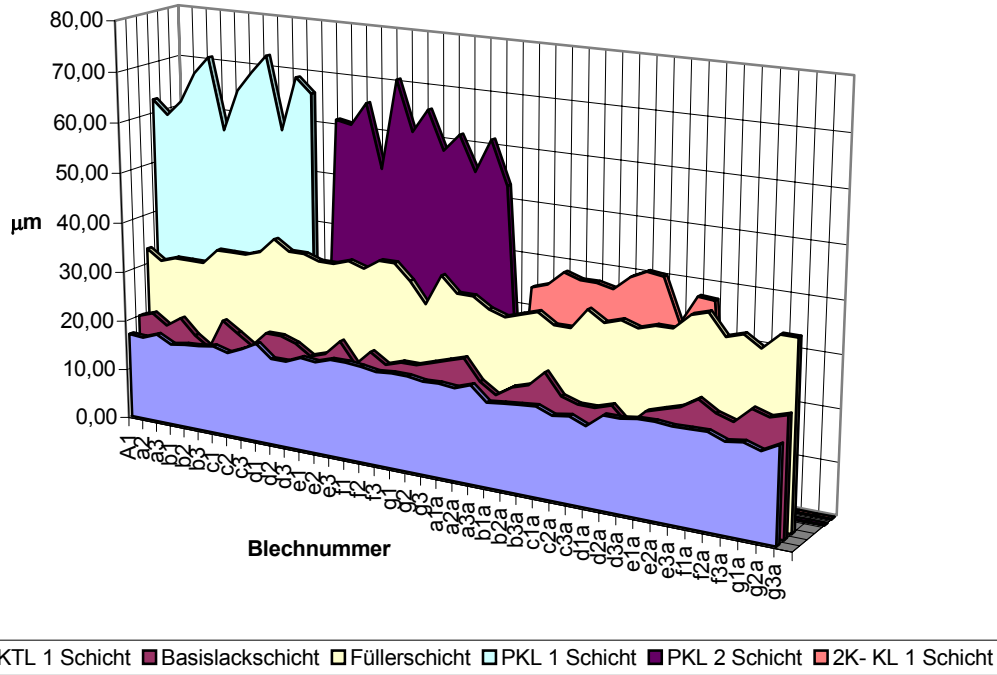


Abb. 49: Ermittelte Schichtdicken der jeweiligen Lacke

Nach dem Vernetzen des Klarlacks wurden die einzelnen Bleche mit einem Farbmessgerät vermessen. Die Messwerte der jeweils vier Bleche gleichen Aufbaus wurden für die Tabelle gemittelt, um statistische Fehler auszugleichen. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Tab. 4 - 6 wiedergegeben.

Aufbau		DL _{45°}	Da _{45°}	Db _{45°}	Buntton	Abstand	Abstand
BC	KL	hell/dunk.	rot/grün	gelb/blau	h _{ab}	2K-KL 1 zu PKL 1	2K-KL 1 zu PKL 2
Glaciergrün	2K-KL 1	4,26	-0,69	0,575	309,8°	0,81	0,77
	PKL 1	3,5	-0,76	0,83	317,2°		
	PKL 2	3,5	-0,78	0,65	309,8°		
Kalahari-beige	2K-KL 1	3,12	0,44	1,89	13,10°	0,86	0,67
	PKL 1	2,5	0,82	1,43	29,8°		
	PKL 2	2,77	0,68	1,37	26,4°		

Tab. 4: Farbdaten von unterschiedlichen Farben mit unterschiedlichem Klarlack

Praktischer Teil

Aufbau		DL _{45°} hell/dunk.	Da _{45°} rot/grün	Db _{45°} gelb/blau	Buntton h _{ab}	Abstand 2K-KL 1 zu PKL 1	Abstand 2K-KL 1 zu PKL 2
BC	KL						
Lightgelb	2K-KL 1	1,86	-0,33	-0,76	23,47°	0,66	0,61
	PKL 1	2,15	-0,33	-0,17	62,7°		
	PKL 2	2,47	-0,43	-0,68	32,3°		
Saharabeige	2K-KL 1	1,96	0,12	0,39	17,1°	0,12	0,25
	PKL 1	1,94	0,15	0,28	28,17°		
	PKL 2	2,08	0,33	0,31	46,8°		

Tab. 5: Farbdaten von unterschiedlichen Farben mit unterschiedlichem Klarlack

Aufbau		DL _{45°} hell/dunk.	Da _{45°} rot/grün	Db _{45°} gelb/blau	Buntton h _{ab}	Abstand 2K-KL 1 zu PKL 1	Abstand 2K-KL 1 zu PKL 2
BC	KL						
Titansilber	2K-KL 1	1,71	0,22	0,75	16,35°	0,72	0,52
	PKL 1	2,13	-0,29	0,46	327,77°		
	PKL 2	2,06	-0,09	0,52	350,18°		
Alpinweiß	2K-KL 1	-0,18	0,21	0,41	27,12	0,75	0,88
	PKL 1	-0,67	-0,13	0,87	351,5°		
	PKL 2	-0,66	-0,22	1,01	347,71°		

Tab. 6: Farbdaten von unterschiedlichen Farben mit unterschiedlichem Klarlack

In diesen Tabellen wurde jeweils die Abweichung vom definierten Standard des einzelnen Farbtons zu dem Farbton, der durch den Versuch erzielt wurde, angegeben (DL, Da, Db). Nach den Ergebnissen wäre auf den ersten Blick über die Tabellen die Farbe Glaciergrün und Kalaharibeige die gesuchten „worst case“ Farben. Zur Überprüfung dieser ersten möglichen Schlussfolgerung wurden die Ergebnisse im Farbraum graphisch dargestellt. Um Streuungen deutlicher zu machen, aber die Übersicht der Graphik zu wahren, wurden für jeden Punkt nun zwei Bleche gleichen Aufbaus herangezogen. Hier zeigt sich jedoch, dass die erste Hypothese falsch ist. Die Farbkonstanz ist bei diesen Farbtönen nicht im ausreichendem Maße gegeben, da selbst Prüfbleche identischen Aufbaus Abweichungen in den Farbwerten zeigen. Betrachtet man den Buntton h_{ab} so erkennt man, dass die unterschiedlichen Bleche gleicher Farbe sehr ähnliche Bunttöne besitzen (siehe Abb. 50 und 51).

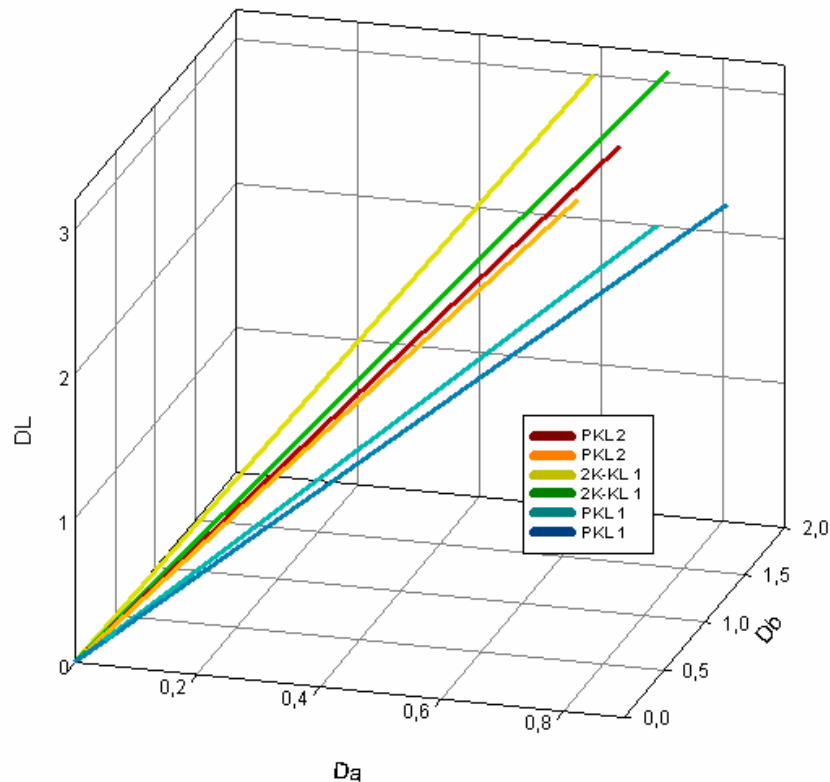


Abb. 50: Farbmetrische Werte der Farbe Kalaharibeige im 45° Messwinkel, bei Lichtart D65. (Je zwei Bleche gemittelt)

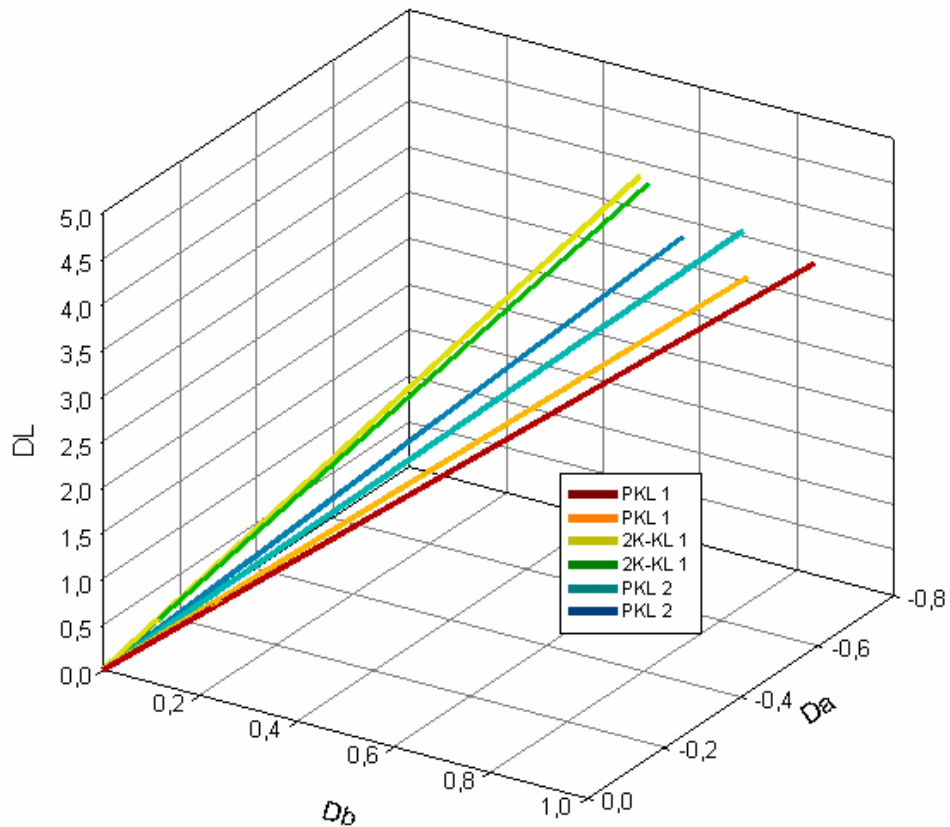


Abb. 51: Farbmetrische Werte der Farbe Glaciergrün im 45° Messwinkel, bei Lichtart D65. (Je zwei Bleche gemittelt)

Die Werte sind inhomogen, obwohl die Bleche in einem Durchgang gefertigt wurden. Die Abweichungen der einzelnen Punkte sind größer als die Messgenauigkeit des Farbmessgeräts. Dies macht diese Farben ungeeignet für weitere Versuche.

Völlig anders verhält es sich bei den Farben „Titansilber“ (BC 2) und „Alpinweiß (BC 1). Besonders bei BC 1 zeigen die Prüfbleche gleichen Aufbaus eine hohe Reproduzierbarkeit. Die Bunttöne der Bleche gleichen Aufbaus besitzen deutlich unterschiedliche Bunttöne h_{ab} (Tab. 6). Wie aus Abb. 52 und 53 zu ersehen ist, haben die beiden PKL's ähnliche Abstände zum 2K-KL.

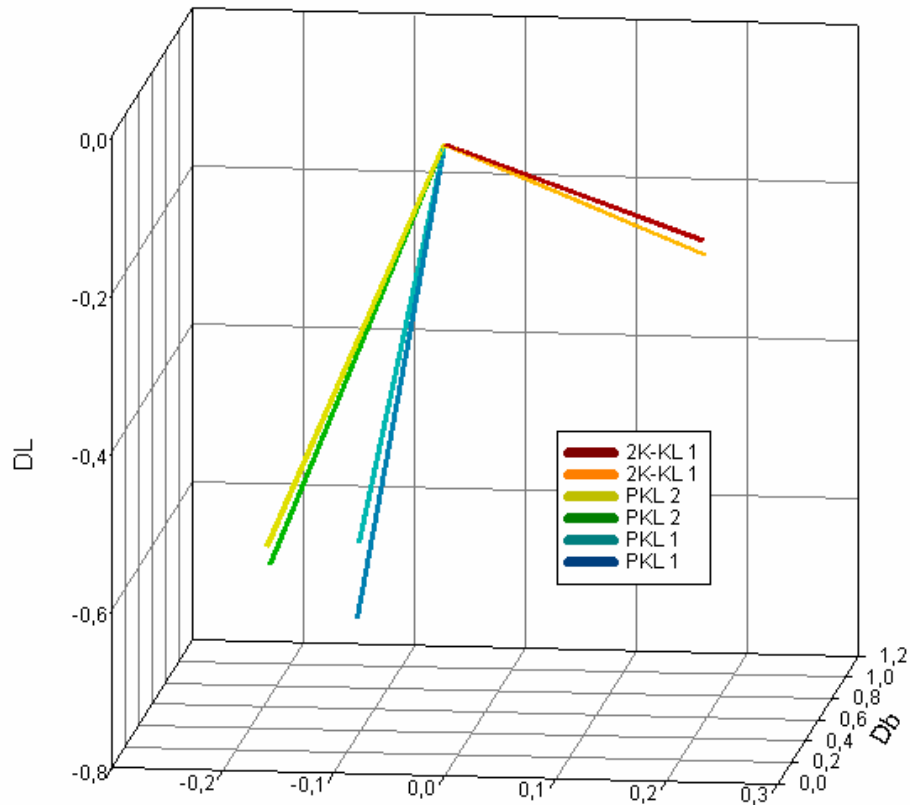


Abb. 52: Farbmetrische Messdaten von Alpinweiß im 45° Messwinkel bei D65. (Je zwei Bleche gemittelt)

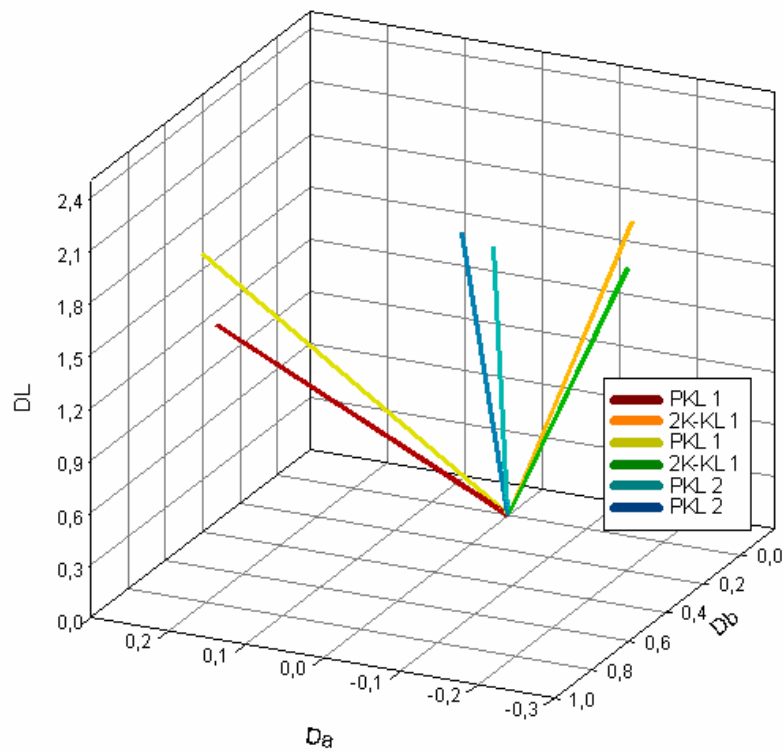


Abb. 53: Farbmetrische Messdaten von Titansilber im 45° Messwinkel bei D65. (Je zwei Bleche gemittelt)

Da es sich im Falle von Decklack Titansilber um einen Metallic-Lack handelt, wurden drei Messwerte (25°, 45° und 75°) ausgewertet. Bei einem Uni-Lack wie Alpinweiß, wird lediglich im 45° Winkel gemessen. Man erkennt, dass die Farbwerte im Fall von Titansilber nicht in dem Maße reproduzierbar sind, wie im Fall von Alpinweiß. Dennoch sind beide Lacke für weitere Untersuchungen geeignet.

Die anderen Basislacke erwiesen sich als nicht geeignet zur Beschreibung des „worst case“. Die Abstände von 2K-KL 1 zu den jeweiligen PKL sind geringer als bei Alpinweiß oder Titansilber. Zudem ist die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wie im Falle von Glaciergrün oder Kalaharibeige nicht gegeben. Die hohe Streuung der Ergebnisse und der geringe Unterschied in den Bunttönen dh_{ab} wirken sich ungünstig auf die Wiederholbarkeit der Messwerte aus.

Wegen anderer Schwierigkeiten in der Serienverarbeitung wurde die Verwendung von PKL 2 bei der BMW-Group gestoppt. Deshalb wurden alle weiteren Versuche nur noch mit PKL 1 und 2K-KL 1 durchgeführt.

3.3 Untersuchung zur Herkunft der Farbänderung

Als Ursache einer Farbveränderung in den oberen Lackschichten sind oxidative Prozesse ebenso vorstellbar wie Interaktionen der Lackschichten. Im folgenden wurde untersucht, wie sich das Fehlen einzelner Lackschichten im Gesamtaufbau bei 2K-KL 1 und PKL 1 auf das Phänomen der Farbänderung auswirkt. Bislang wurden die einzelnen Schichten als geschlossene Systeme betrachtet, welche nicht miteinander interagieren. In dieser Versuchsreihe werden 64 Prüfbleche untersucht. Alle Bleche waren serienmäßig phosphatiert. Es wurden Gesamtlackierungen betrachtet, bei denen jeweils in Folge einzelne Lackschichten weggelassen wurden. Der Versuchsplan Abb. 52 zeigt die genaue Verteilung. Mit diesem Aufbau soll der Einfluss von KTL, Füller und Basislack auf 2K-KL und PKL 1 ermittelt werden.

Untersuchung zur Herkunft der Farbänderung

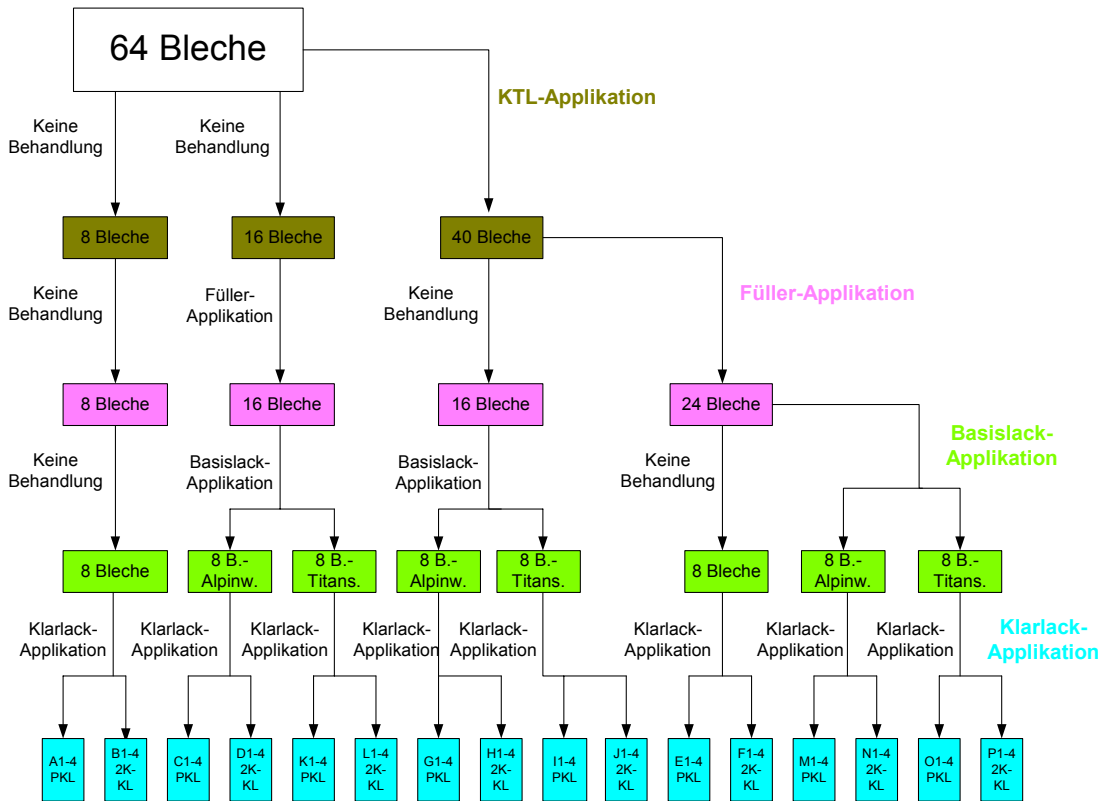


Abb. 52: Versuchsaufbau zur Ermittlung der Herkunft von Farbänderungen.

Sowohl die Schichtdicken als auch die Applikationsmethode der unterschiedlichen Lacke, orientierten sich an den Prozessparametern, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben.

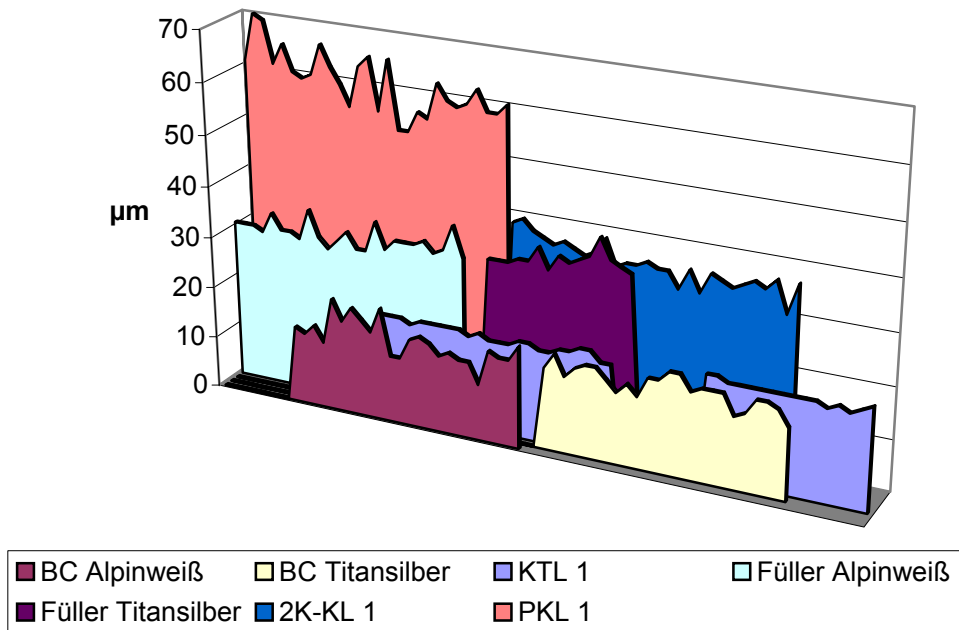


Abb. 53: Schichtdicken der unterschiedlichen Lacke der verwendeten Proben

Praktischer Teil

Aus Abbildung 53 ist ersichtlich, dass die Schichtdicken der unterschiedlichen Lacke in den präparierten Blechen sich innerhalb der vom Prozess vorgegebenen Werte bewegen. In Tabelle 7 und 8, sowie in Abbildung 54 und 55, sind die Ergebnisse der Farbmessungen wiedergegeben.

Fehlende Lackschicht	Verwendeter Klarlack	DL_{45°} hell/dunk.	Da_{45°} rot/grün	Db_{45°} gelb/blau	Abstand PKL – Ursprung	Abstand PKL – 2K-KL	Abstand 2K-KL – Ursprung
BC	2K-KL	-0,24	-0,49	1,18	2,71	1,41	1,3
	PKL	-0,62	-1,05	2,43	Füller als Ursprung	Füller als Ursprung	Füller als Ursprung
Füller	2K-KL	-1,17	-0,18	-0,23	1,96	1,33	1,21
	PKL	-1,53	-0,92	0,81			
KTL	2K-KL	-0,25	0,22	0,67	0,99	0,45	0,75
	PKL	-0,66	0,05	0,74			
Komplett	2K-KL	-0,2	0,2	0,68	1,34	0,74	0,74
	PKL	-0,7	-0,14	1,13			

Tab. 7: Farbmétrische Ergebnisse für Füller „Alpinweiß“, und BC „Alpinweiß“

Fehlende Lackschicht	Verwendeter Klarlack	DL_{45°} hell/dunk.	Da_{45°} rot/grün	Db_{45°} gelb/blau	Abstand PKL – Ursprung	Abstand PKL – 2K-KL	Abstand 2K-KL – Ursprung
BC	2K-KL	1,32	0,01	0,71	1,33	0,64	1,5
	PKL	0,81	0,23	1,03	Füller als Ursprung	Füller als Ursprung	Füller als Ursprung
Füller	2K-KL	1,93	-0,32	0,54	2,09	0,66	2,09
	PKL	1,79	0,02	1,08			
KTL	2K-KL	1,92	-0,33	0,60	1,99	0,56	2,04
	PKL	1,8	0,17	0,85			
Komplett	2K-KL	1,82	-0,33	0,63	2,02	0,60	1,94
	PKL	1,77	0,16	0,97			

Tab. 8: Farbmétrische Ergebnisse für Füller „Titansilber“, und BC „Titansilber“

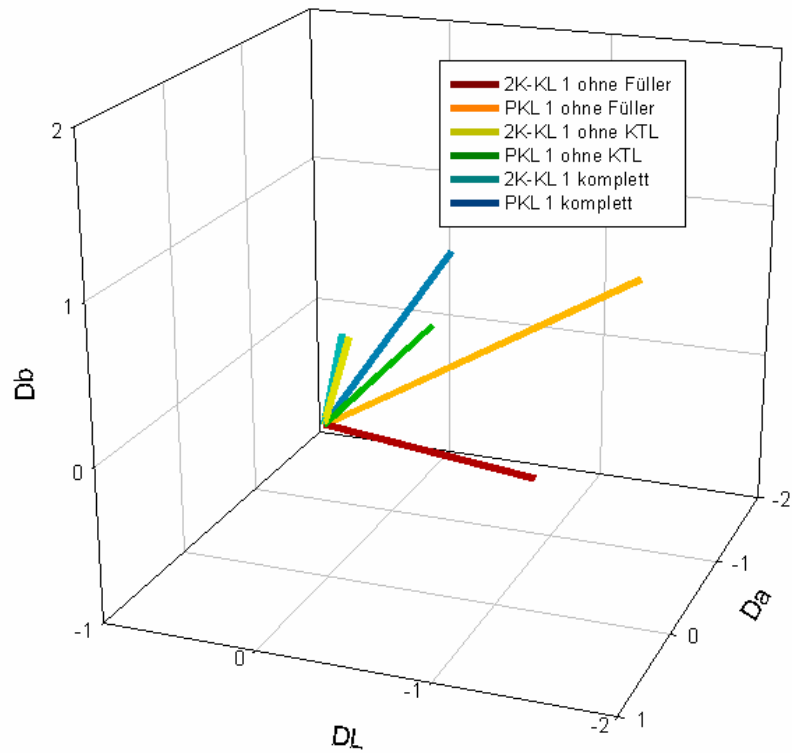


Abb. 54: Farbmetrische Ergebnisse der Probenbleche mit „Alpinweiß“ wie unter 3.3 beschrieben. Aufgenommen im 45° Winkel mit D65

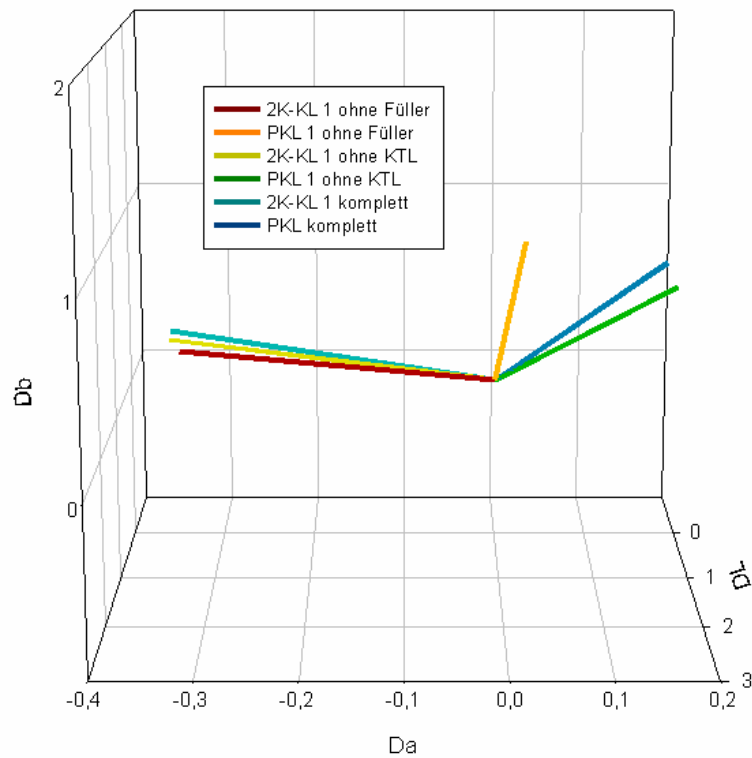


Abb. 55: Farbmetrische Ergebnisse der Probenbleche mit „Titansilber“ wie unter 3.3 beschrieben. Aufgenommen im 45° Winkel mit D65

Die Messergebnisse werden nun daraufhin begutachtet, bei welchem Lackaufbau der Unterschied in der Farbmessung am geringsten ist. Allgemein wird bei der ersten Betrachtung der Ergebnisse klar, dass sich die unterschiedlichen Abstände der Blechproben einer Farbe bei „Alpinweiß“ stärker unterscheiden, als bei „Titansilber“. Es fällt auf, dass der geringste Abstand einer mit Pulverklarlack beschichteten Blechprobe zu einer mit 2-Komponenten-Klarlack beschichteten Blechprobe sich immer beim Fehlen der KTL-Schicht ergibt.

Werden die Klarlackschichten durch Weglassen der Füllerschicht näher an die KTL-Schicht gebracht, ergibt sich eine stärkere Farbdivergenz zwischen 2K-KL und PKL Proben. Im Komplettaufbau ist der Einfluss des KTL's auf den PKL beschichteten Proben stark, auf 2K-KL beschichtete Proben gering. Im Vergleich zwischen Messergebnissen von Blechen, die mit „Alpinweiß“ beschichtet wurden und denen mit „Titansilber“ ist der Effekt bei Titansilber deutlich abgeschwächt.

PKL beschichtete Bleche haben zu den 2K-KL beschichteten Blechen immer gelbere $[(Db(PKL) > Db(2K-KL))]$ und grünere $[(Da(PKL) < Da(2K-KL))]$ Werte. Betrachtet man die Da-Werte der Titansilberproben, so ergibt sich rechnerisch nicht an der gleichen Stelle wie bei den Db-Werten ein Minimum der Differenz. Hier liegt das Minimum bei den kompletten Lackaufbauten. Da jedoch der Unterschied zu dem Da-Wert der Proben ohne KTL nur 0.01 Einheiten beträgt, ist die Lokalisierung des Minimums nicht so eindeutig wie bei „Alpinweiß“.

Durch diesen Versuch wird deutlich, dass die unterste Lackschicht, der KTL, anscheinend einen Einfluss auf das farbliche Erscheinungsbild einer Lackierung mit Pulverklarlack hat. Dies ist vor allem bei der Farbe „Alpinweiß“ gut ersichtlich (siehe Abb.56). Betrachtet man den 2K-KL, so scheint die Anwesenheit einer KTL-Schicht wenig Auswirkungen auf die Farberscheinung zu haben. Die Änderung des Farbeindruckes bei PKL-beschichteten Blechen, bei Anwesenheit einer KTL-Lackschicht, kann durch vieles hervorgerufen werden. Ein Durchscheinen der KTL-Schicht bis in die obersten Lackschichten kann ausgeschlossen werden, da dieser Effekt bei 2K-KL-beschichteten Blechen nicht erkennbar ist.

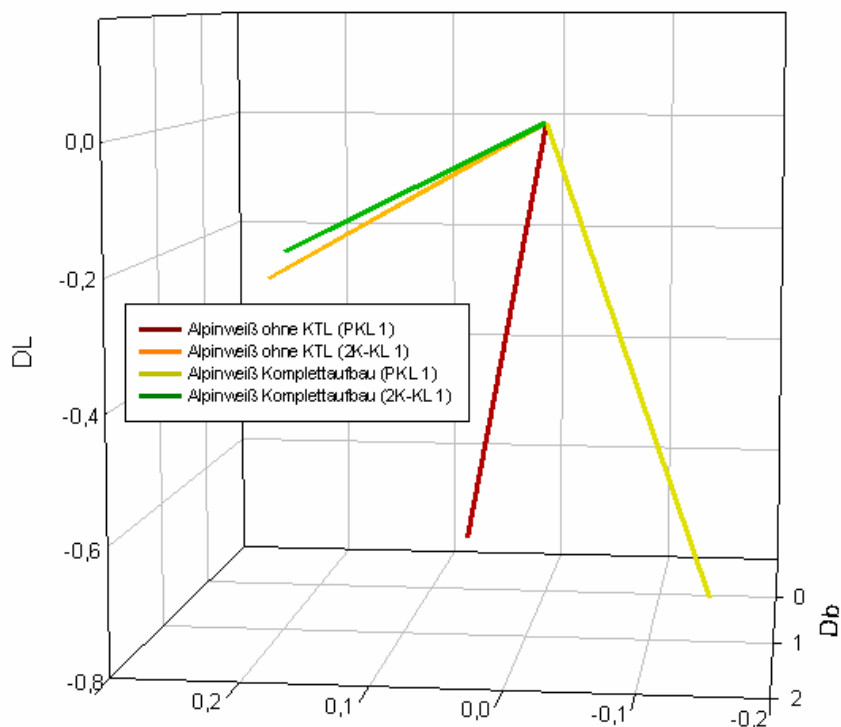


Abb.56: Farbwerte von „Alpinweiß“ im Kompletttaufbau mit PKL 1 und 2K-KL 1 und Kompletttaufbau ohne KTL mit PKL 1 und 2K-KL 1

Eine Migration von Substanzen aus dem KTL in die oberen Lackschichten könnte bei Pulverklarlacken die Ursache für die Änderung zu gelben und grünen Farbwerten sein.

3.4 Vergilbung des Pulverklarlackes bei unterschiedlichen Einbrenntemperaturen

3.4.1 Einfluss des Serien-KTL 1 auf den Gesamtfarbeindruck

Wenn es sich also bei dem Effekt der in 3.3 beschrieben wurde um eine Diffusion von Substanzen aus dem KTL handelt, muss dies physikalisch - chemischen Gesetzmäßigkeiten folgen. So müsste bei einer höheren Einbrenntemperatur diese Diffusion an Geschwindigkeit zunehmen und somit zu einer stärkeren Vergilbung führen. Dass der Pulverklarlack beim Aushärten je nach Ort an der Karosserie unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt ist, zeigt Abbildung 57. Sie stellt das Temperaturprofil einer Karosserie im KTL-Ofen dar. Diese besitzt Zonen hoher (z.B. Schweller) und Zonen niedriger Masse (z.B. Dach). Wird die Karosserie beim Einbrennen von Lacken erwärmt, so folgen Zonen niedriger Masse einer steile-

ren Aufheizkurve. Zonen höherer Masse heizen sich langsamer auf, d.h. die Aufheizkurve ist flacher. Da die Verweilzeit einer Karosserie im Einbrennofen von der Durchlaufzeit bestimmt ist, gibt es Zonen höherer und niedrigerer Einbrenntemperatur (Objekttemperatur)

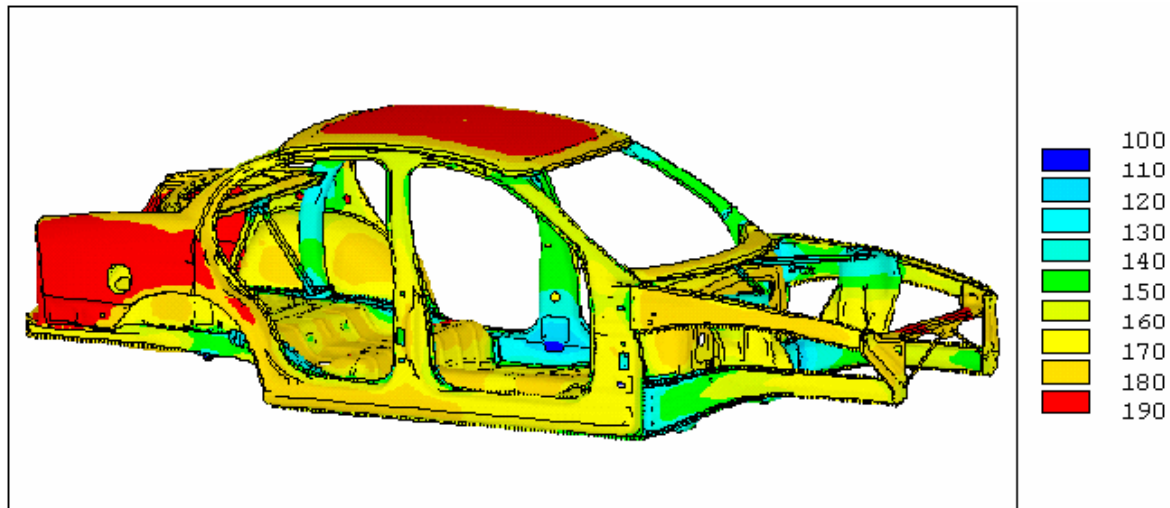


Abb.57: Temperaturprofil einer Karosserie im KTL-Trockner nach 12 Minuten [94]

Eine Untersuchung der Vergilbung bei unterschiedlichen Einbrenntemperaturen ist also nicht aus der Luft gegriffen, sondern prozessnahe, solange sich die verwendeten Temperaturen innerhalb des Prozessfensters der Einbrennbedingungen der Lacke bewegen. Dem Umlufttrockner des Pulverklarlackofens ist eine IR-Zone vorgelagert. Die Leistung der IR-Strahler in dieser Zone wird individuell auf die unterschiedlichen Farben der mit Basislack beschichteten Karossen angepasst, um nicht kontrollierbare Überhitzung im anschließenden Umluftofen zu vermeiden.

Im folgenden Versuch wurden Bleche mit Pulverklarlack und 2-Komponenten-Klarlack bei unterschiedlichen Temperaturen eingebrannt. Der Versuchsplan ist in Abbildung 58 dargestellt.

Vergilbung des Pulverklarlacks bei unterschiedlichen Einbrenntemperaturen

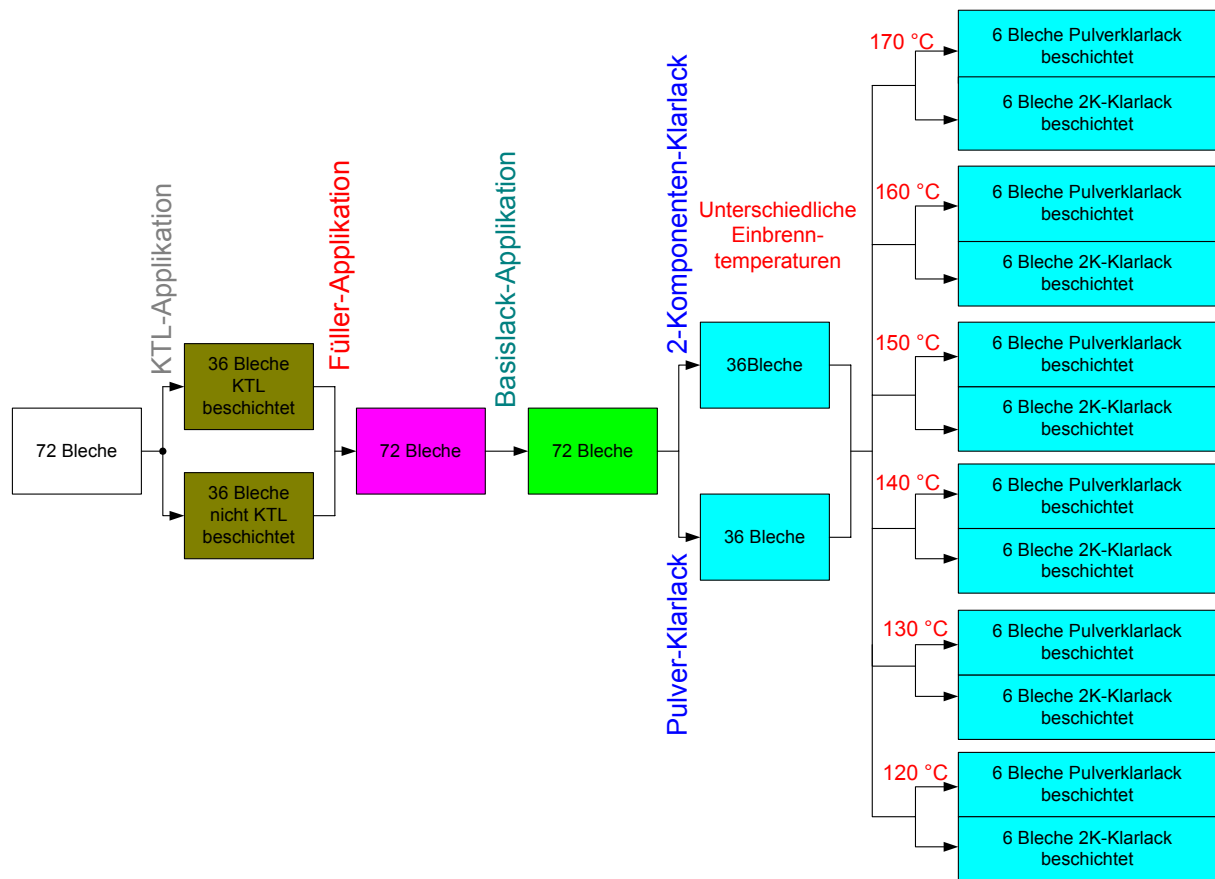


Abb. 58: Versuchaufbau für die Detektion der Vergilbung von PKL und 2K-KL beschichteten Probeblechen bei unterschiedlicher Einbrenntemperatur.

Von 72 Blechen wurden 36 Bleche KTL-beschichtet. Der Rest wurde lediglich gereinigt und phosphatiert. Dies geschah innerhalb der Serienproduktion der BMW-Group. Anschließend wurde auf allen Blechen Füller 1 („Alpinweiß“) und BC 1 („Alpinweiß“) appliziert. 36 der 72 Bleche wurden mit PKL 1 und 36 Bleche mit 2K-KL 1 lackiert. Je 18 von diesen 36 Proben waren KTL-beschichtet, die anderen nicht. Die jeweiligen PKL- und 2K-KL-Bleche wurden miteinander bei Temperaturen zwischen 120° und 170° C eingebrannt (siehe Abb. 58). Nach jeder eingebrannten Lackschicht wurde die Schichtdicke des applizierten Materials überprüft. Wie aus Abb. 59 zu erkennen ist, sind die Schichtdicken der einzelnen Lacke auf den unterschiedlichen Blechen alle innerhalb der vom Prozess vorgegebenen Parameter.

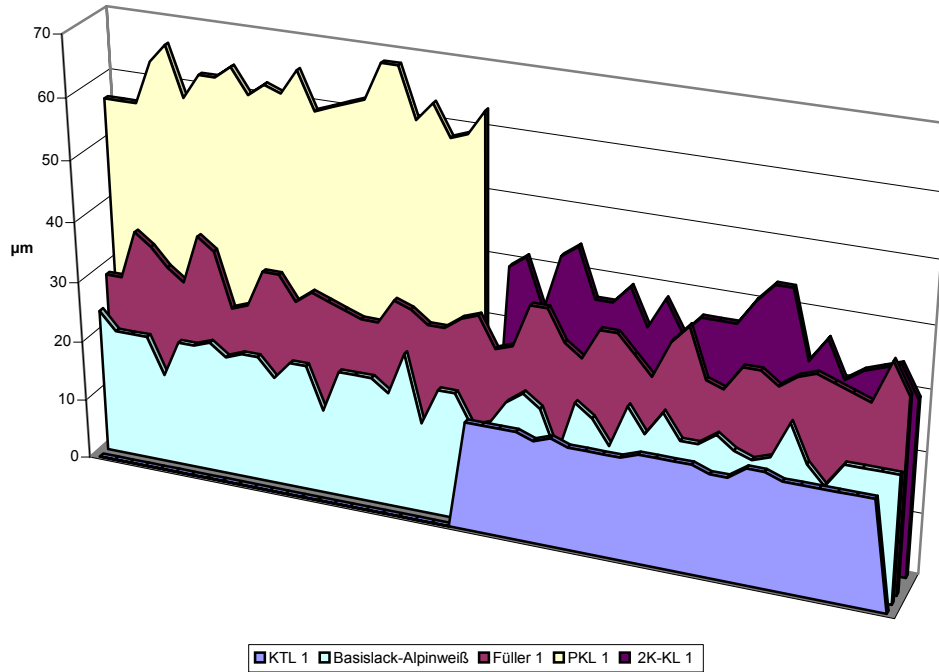


Abb. 59: Schichtdicken der unterschiedlichen Lacke der Proben. Appliziert und verwendet wie in 3.3 beschrieben

Danach wurden die einzelnen Proben mit einem Farbmessgerät vermessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 und 10 aufgelistet.

Einbrenntemperatur [°C]	Mit KTL 1			Ohne KTL		
	DL _{45°}	Da _{45°}	Db _{45°}	DL _{45°}	Da _{45°}	Db _{45°}
	hell/dunk.	rot/grün	gelb/blau	hell/dunk.	rot/grün	gelb/blau
120	-0,6	-0,08	0,75	-0,62	-0,05	0,68
130	-0,57	-0,16	0,9	-0,6	-0,03	0,72
140	-0,61	-0,19	0,96	-0,67	-0,05	0,72
150	-0,74	-0,36	1,28	-0,73	-0,06	1,01
160	-0,745	-0,4	1,93	-0,75	-0,07	1,255
170	-0,79	-0,62	2,59	-0,85	-0,07	1,4

Tab. 9: Farbwerte von Proben im Kompletttaufbau mit unterschiedlichen Einbrenntemperaturen des PKL 1, je drei Bleche gemittelt.

Vergilbung des Pulverklarlacks bei unterschiedlichen Einbrenntemperaturen

Einbrenntemperatur [°C]	Mit KTL 1			Ohne KTL		
	DL _{45°} hell/dunk.	Da _{45°} rot/grün	Db _{45°} gelb/blau	DL _{45°} hell/dunk.	Da _{45°} rot/grün	Db _{45°} gelb/blau
120	-0,43	0,13	0,52	-0,4	0,11	0,47
130	-0,46	0,13	0,53	-0,5	0,13	0,55
140	-0,51	0,12	0,67	-0,39	0,13	0,73
150	-0,42	0,09	0,67	-0,49	0,05	0,7
160	-0,38	0,07	0,8	-0,39	0,06	0,79
170	-0,33	0,03	0,89	-0,33	0,04	0,87

Tab.10: Farbwerte von Proben im Komplettaufbau mit unterschiedlichen Einbrenntemperaturen des 2K-KL 1, je drei Bleche gemittelt.

Bei Betrachtung der Werte fällt auf, dass der Gelbwert Db mit steigender Temperatur zunimmt. Bei PKL steigt der Wert um fast zwei Einheiten mit KTL und um eine Einheit ohne KTL. Beim 2K-KL steigt der DB-Wert mit KTL um 0.3 Einheiten, ohne KTL ebenfalls um 0,3 Einheiten. Bei den Proben mit PKL 1 und KTL sinkt der Da-Wert mit steigender Temperatur um ca. 0,5 Einheiten, während er bei den Proben ohne KTL recht konstant bleibt. Bei den Proben mit 2K-KL sinkt der Da-Wert um 0,1 Einheiten, dh. dass die Anwesenheit der KTL-Schicht hier keinen Effekt ausübt. Diese Ergebnisse sind in Abb. 60 und 61 graphisch dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Differenz der Db-Werte von PKL-beschichteten Blechen mit KTL zu den PKL-beschichteten Blechen ohne KTL mit steigender Temperatur größer wird. Ebenso erkennt man, dass die Differenz der Da-Werte von PKL beschichteten Proben mit KTL zu den PKL beschichteten Blechen ohne KTL mit steigender Temperatur kleiner wird. Bei den Proben mit 2-Komponenten-Klarlack scheint die Anwesenheit der KTL-Schicht auch bei steigender Temperatur keinen Einfluss auf das Erscheinungsbild zu haben. Hier ist lediglich eine vermutlich durch Temperatur induzierte Eigenvergilbung zu beobachten.

Praktischer Teil

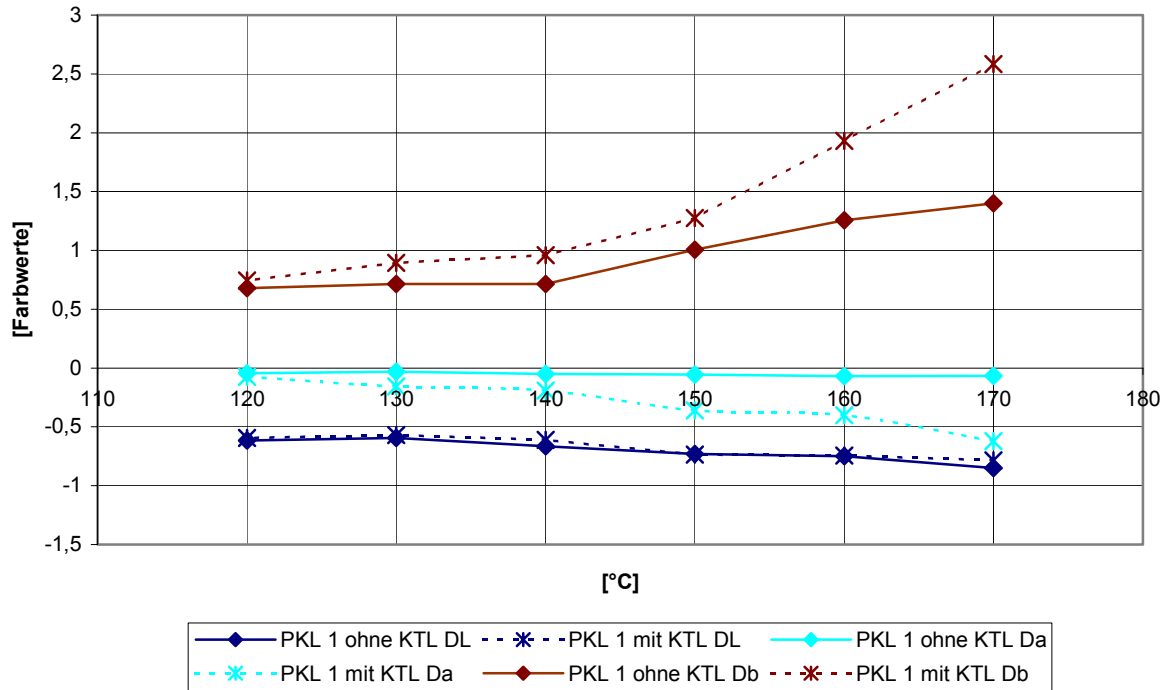


Abb. 60: Farbwerte der Probebleche, welche mit Pulverklarlack bei unterschiedlichen Temperaturen eingebrannt wurden.

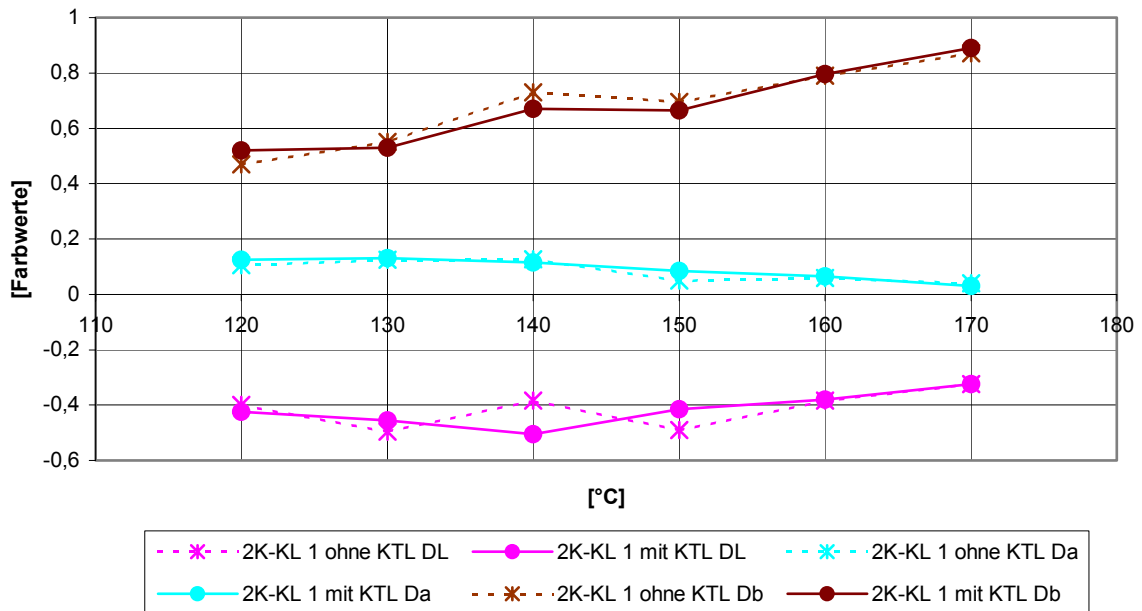


Abb. 61: Farbwerte der Probebleche, welche mit 2-Komponenten-Klarlack bei unterschiedlichen Temperaturen eingebrannt wurden.

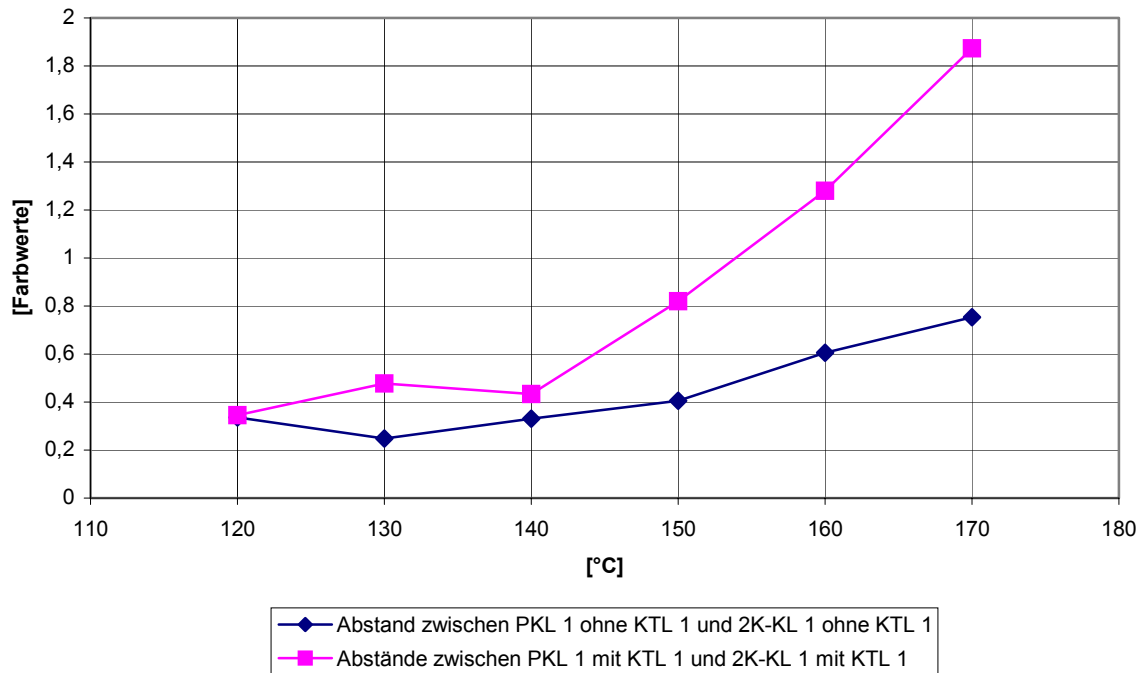


Abb. 62: Abstände der PKL beschichteten Bleche mit und ohne KTL zu den 2K-KL-beschichteten Blechen mit und ohne KTL

Abbildung 62 zeigt, dass mit steigender Temperatur der Abstand im Farbraum von PKL-beschichteten Blechen zu 2K-KL-beschichteten Blechen zunimmt. Dies verstärkt sich bei Anwesenheit einer KTL-Schicht drastisch. So steigt der Abstand eines PKL-beschichteten Bleches mit KTL zu einem mit 2K-KL-beschichteten Blech mit KTL von ca. 0,3 bei 120 °C bis 1,9 bei 170 °C, also um 1,6 Einheiten. Bei Abwesenheit einer KTL-Schicht steigt zwar ebenfalls der Abstand von PKL-beschichteten Blechen zu den 2K-KL-beschichteten Blechen, jedoch nur um ca. 0,4 Einheiten von 0,3 bei 120 °C auf 0,7 bei 170 °C. Hier muss man zwischen zwei unterschiedlichen Arten der Vergilbung unterscheiden. Die Proben ohne KTL zeigen ebenfalls mit steigender Temperatur eine Erhöhung des Gelbwertes. Diese ist jedoch nur auf die Eigenvergilbung zurückzuführen. Die Bleche mit KTL-Beschichtung zeigen ein deutlich höheres Vergilbungsverhalten bei steigenden Temperaturen als Proben ohne KTL-Schichten. Hier handelt es sich offenbar um eine vom KTL-Lack zusätzlich induzierte Vergilbung. Die Tatsache, dass der Gelb- und Grünwert bei KTL-beschichteten Proben mit steigender Temperatur zunimmt, weist darauf hin, dass eine Diffusion von Substanzen für die Farbänderungen bei den mit Pulverklarlack beschichteten Proben verantwortlich ist. Wenn diese These zutrifft, müssen andere KTL-Typen diese Vergilbung in unterschiedlichem Maße zeigen.

3.4.2 Untersuchung neuer KTL-Lacke auf ihren Einfluss bezüglich des Gesamtfarbeindrucks

Wie unter 3.4.1 wurden später erhältliche vergilbungsoptimierte KTL-Lacke auf ihren Einfluss auf das Erscheinungsbild der Gesamtlackierung geprüft. Hierbei handelt es sich um Nachfolgeprodukte des KTL 1 und KTL 2. In dieser Arbeit werden sie als KTL 3 und KTL 4 bezeichnet. Neben dem Vermeiden von Vergilbung war das Hauptanliegen bei der Entwicklung der neuen Lacke, den KTL von umweltbelastenden Stoffen wie Bleisilikaten zu befreien. Der Einfluss dieser neuen KTL-Lacke auf den Pulverklarlack wurde wie unter 3.4.1 untersucht. Bei der Fülle an thermodynamischen Einflüsse, die auf die Vergilbung von Lacken wirken, sind die Proben in ihren Absolutwerten nicht exakt reproduzierbar. Es wurden deshalb zu den neuen Versuchsreihen als Blindprobe Lackaufbauten mit und ohne KTL 1 untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 11 und 12 aufgelistet.

Einbrenntemperatur [°C]	Mit KTL 1			Ohne KTL		
	DL _{45°} hell/dunk.	Da _{45°} rot/grün	Db _{45°} gelb/blau	DL _{45°} hell/dunk.	Da _{45°} rot/grün	Db _{45°} gelb/blau
120	-0,6	-0,36	0,62	-0,49	-0,23	0,43
130	-0,67	-0,36	0,67	-0,5	-0,22	0,43
140	-0,76	-0,51	1,14	-0,52	-0,23	0,48
150	-0,77	-0,53	1,5	-0,69	-0,33	0,68
160	-0,84	-0,7	2,37	-0,76	-0,33	1,02
170	-1,07	-0,74	2,97	-0,94	-0,37	1,77

Tab. 11: Farbwerte der Gesamtlackierung mit PKL 1 mit KTL 1 und ohne KTL (Blindproben) unter unterschiedlichen Einbrenntemperaturen des PKL.

Vergilbung des Pulverklarlacks bei unterschiedlichen Einbrenntemperaturen

Einbrenntemperatur [°C]	Mit KTL 3			Mit KTL 4		
	DL _{45°} hell/dunk.	Da _{45°} rot/grün	Db _{45°} gelb/blau	DL _{45°} hell/dunk.	Da _{45°} rot/grün	Db _{45°} gelb/blau
120	-0,62	-0,37	0,55	-0,6	-0,37	0,54
130	-0,67	-0,36	0,6	-0,67	-0,35	0,59
140	-0,76	-0,38	0,75	-0,75	-0,37	0,7
150	-0,75	-0,37	1,1	-0,76	-0,37	1,05
160	-0,96	-0,44	1,99	-0,87	-0,42	1,7
170	-1,03	-0,47	2,33	-1	-0,45	2,1

Tab. 12: Farbwerte der Gesamtlackierung mit PKL 1 mit KTL 3 und KTL 4 bei unterschiedlichen Einbrenntemperaturen des PKL.

Die Ergebnisse aus Tabelle 11 und 12 zeigen, dass die Db-Werte der Proben mit KTL 1, 3 und 4 immer höher liegen, als die Werte der Proben ohne KTL. Mit steigender Temperatur nehmen auch die Gelb- und Grün-Werte zu. Ein Vergleich untereinander ergibt, dass mit steigender Temperatur der KTL 1 am stärksten die typischen Erscheinungen der Vergilbung, nämlich zunehmende Db- und abnehmende Da-Werte, zeigt. Die Bleche, die mit KTL 3 oder 4 beschichtet sind, zeigen bei steigenden Einbrenntemperaturen eine geringere Vergilbungsneigung. Dies wird in Abbildung 63 veranschaulicht.

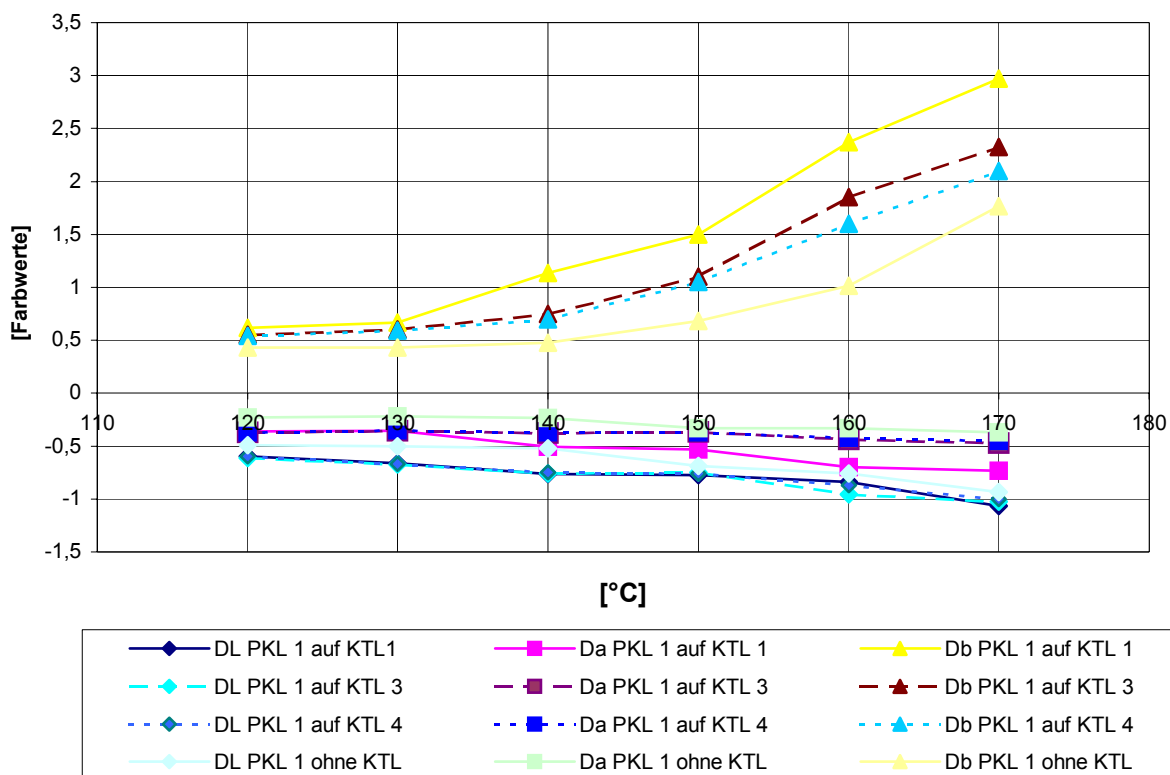


Abb. 63: Farbwerte der Komplettlackierungen mit KTL 1, 3, 4 und ohne KTL bei unterschiedlichen PKL Einbrenntemperaturen.

Vergleicht man anhand von Abb. 63 den Verlauf der Farbwerte von Blechen mit KTL 3 und 4 bei steigender PKL Einbrenntemperatur, so sind die Unterschiede im unteren Temperatursegment sehr gering. Erst bei höheren Temperaturen zeigt sich eine starke Tendenz zur Vergilbung. Die Hell-Dunkel Werte DL liegen bei allen vier Probenarten eng zusammen. Betrachtet man die Farbwerte von PKL 1 Blechen mit und ohne KTL 1 und vergleicht diese mit den Farbwerten, die sich unter 3.4.1 ergaben, so stellt man einen geringen Unterschied fest. Trotz der Verwendung gleicher Parameter beim Lackieren sowie gleicher Einbrenntemperaturen und Einstellungen der Öfen, konnten die absoluten Farbwerte der Lackaufbauten nicht exakt reproduziert werden, wie schon vorher erwähnt. Hinzu kommt, dass die unterschiedlichen Lacke nur eine begrenzte Zeit haltbar und applizierbar sind. Deshalb wurden für die unterschiedlichen Versuche auch unterschiedliche Lackchargen verwendet. Eine Untersuchung der BMW-Group ergab, dass z.B. bei unterschiedlichen Füller-Chargen sich leicht unterschiedliche Farbwerte für eine Lackierung mit „Alpinweiß“ ergaben. Dieser geringe Unterschied in den Chargen könnte auch Abweichungen in den Absolutwerten erklären.

3.5 Detektion von migrierenden Substanzen aus dem KTL

Im vergilbenden Klarlack muss also nach dem Einbrand eine Substanz vorliegen, die im nicht vergilbenden Klarlack fehlt. Es gilt also die Stoffe, die im PKL verwendet werden, von den migrierenden Fremdstoffen zu unterscheiden. Um die mobilen Substanzen zu finden, musste zunächst eine geeignete Detektionsmethode gefunden werden.

Wie in 3.4 gezeigt wurde, ändert sich bei einer Lackierung bei Anwesenheit einer KTL-Schicht der Farbeindruck zu einem gelblicheren Farbton. Dieser Effekt wird durch die Erhöhung der Einbrenntemperaturen noch verstärkt. Das bedeutet, dass bei Lackaufbauten mit höheren Einbrenntemperaturen eine Substanz, die im sichtbaren Bereich absorbiert, in höherer Konzentration vorhanden sein muss.

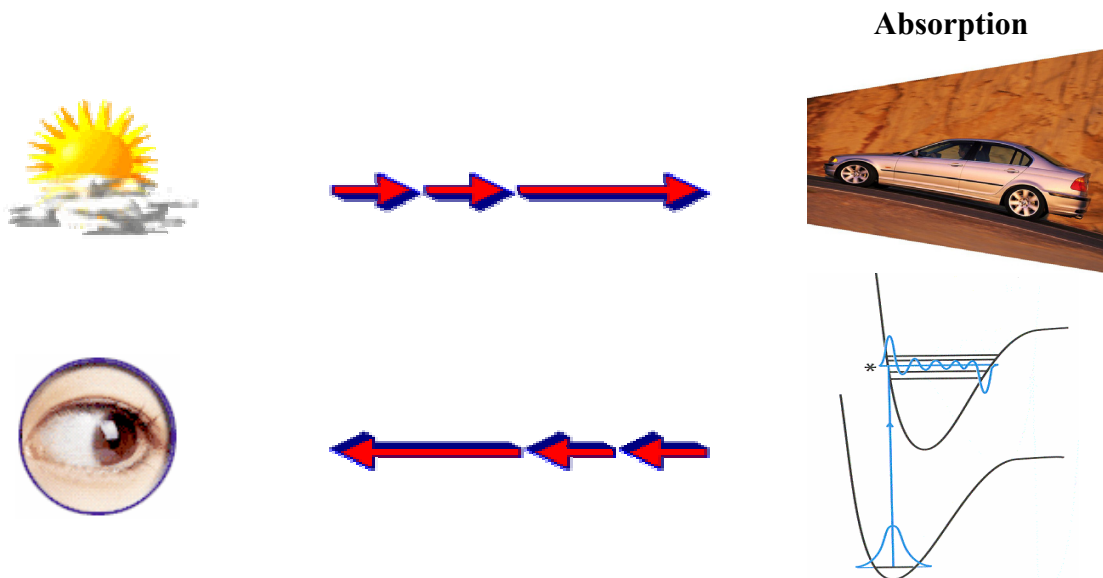


Abb. 64: Die Absorption der Komplementärfarbe zum Erscheinungsbild eines Objektes

Das Sonnenlicht enthält alle Frequenzen des sichtbaren Lichtes (380 nm bis 720 nm). Trifft dieses Licht auf ein Objekt mit gelblichem Erscheinungsbild, so wird ein Anteil der Frequenzen um 400 nm (Violettes Licht) am Objekt absorbiert. Die reflektierte Strahlung enthält nun einen geringeren Anteil an diesen Frequenzen als zuvor. Aus diesem Grund erscheint das Objekt in der Komplementärfarbe des absorbierten Lichtes, in diesem Fall also gelb.

Gesucht wird also eine Substanz, die um 400 nm absorbiert. Um einen stofflichen Unterschied in zwei gleichen Lacken auf unterschiedlichem Aufbau festzustellen, wurde die Flüssigchromatographie herangezogen. Es wurden 32 Prüfbleche gemäß Versuchsplan Abb. 65 hergestellt. Zusätzlich wurden vier Vergleichsproben angefertigt, mit nur Füller, nur BC, nur

PKL und nur 2K-KL Beschichtung. Bei allen wurde die oberste Lackschicht mit einem Skalpell vorsichtig abgeschält und extrahiert. Es wurden möglichst gleiche Mengen an abgetragene Material (0,823 g) eingewogen und in Acetonitril 15 Minuten bei 45° C im Ultraschallbad extrahiert. Durch chromatographische Auftrennung und Vergleich der unterschiedlichen Stoffe können nicht nur Fremdstoffen, sondern auch Verletzungen der unteren Lackschichten bemerkt werden. Obwohl Extraktion und Chromatographie mit unterschiedlichen Extraktionsmitteln, Lösemitteln, Elutionsmitteln und Säulen durchgeführt wurden, ergab sich in den Chromatogrammen nie ein signifikanter Unterschied bei 400 nm (siehe Abb. 66).

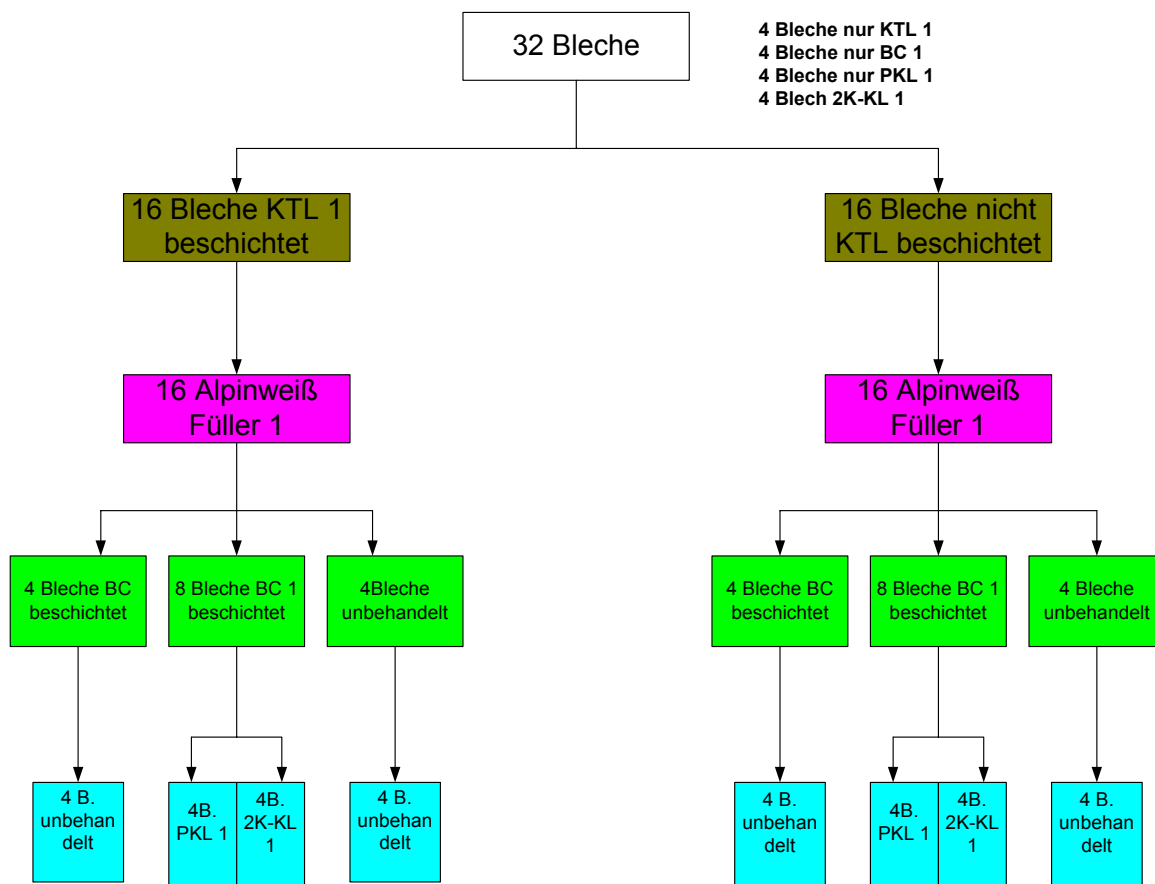


Abb. 65: Versuchsaufbau zur Bestimmung von Fremdstoffen in den jeweiligen Lackierungen.

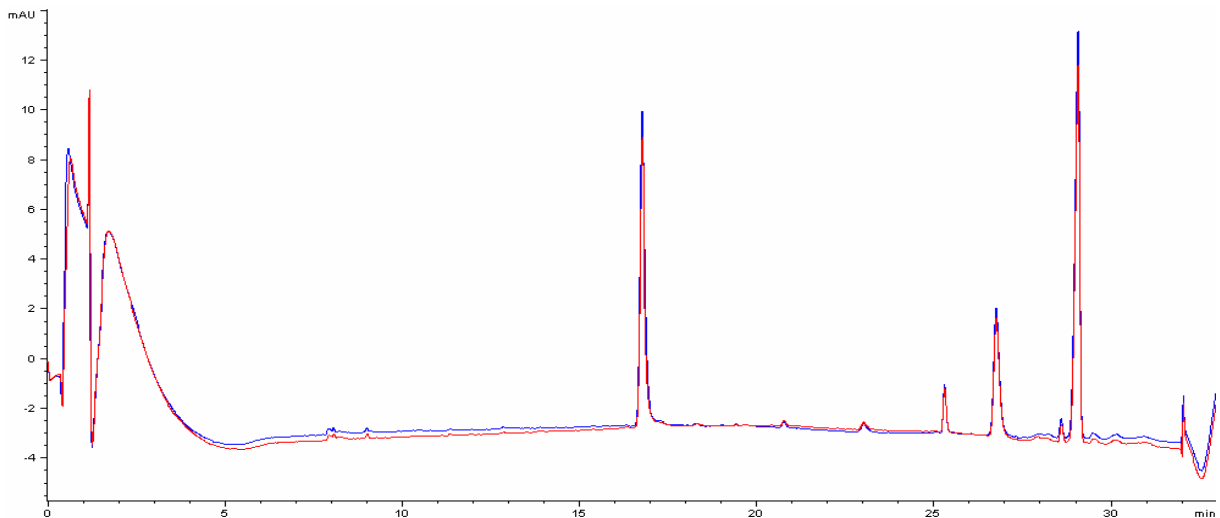


Abb. 66: HPLC-DAD-Chromatogramm; Vergleich zwischen PKL im Komplettaufbau und PKL im Komplettaufbau ohne KTL bei 400 nm; **Rot:** PKL 1 Komplettaufbau mit KTL 1; **Blau:** PKL 1 Komplettaufbau ohne KTL. Eine Beschreibung der HPLC-, bzw. HPLC-Detektoreinstellungen der Messungen ist im Anhang unter 5.1 beschrieben

Betrachtet man diese Chromatogramme bei einer kürzeren Wellenlänge, so erkennt man einen stofflichen Unterschied (siehe Abb. 67).

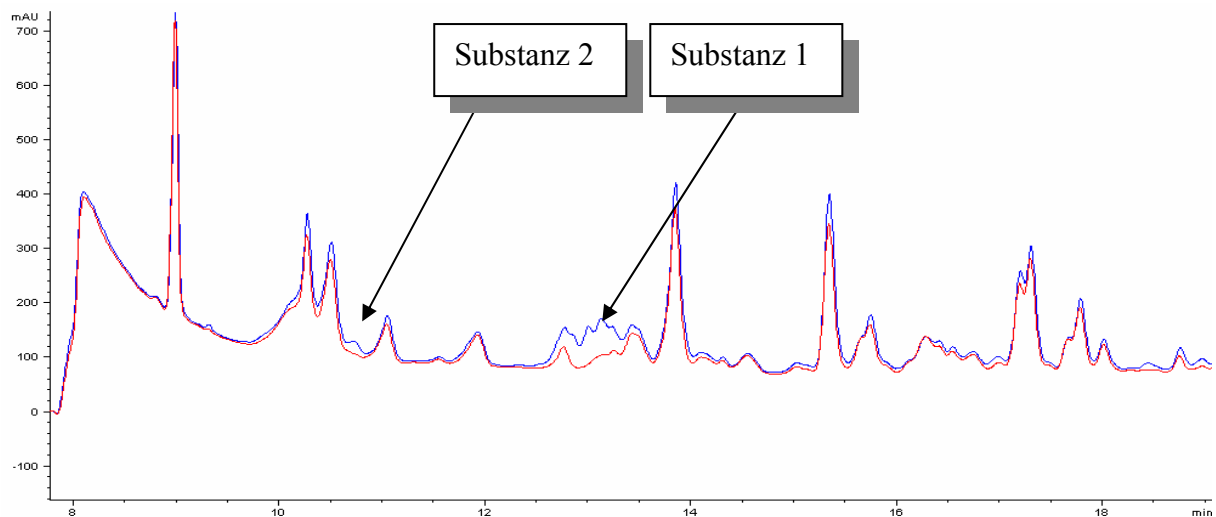


Abb. 67: HPLC-DAD-Chromatogramm; Detektion von Fremdkomponenten im PKL 1-Extrakt, Chromatogramm wie bei Abb. 66, bei 230 nm. **Blau:** PKL 1, Komplettaufbau mit KTL 1; **Rot:** PKL Komplettaufbau ohne KTL. Eine genaue Beschreibung der HPLC-, bzw. HPLC-Detektoreinstellungen der Messungen ist im Anhang unter 5.1 beschrieben.

Dass diese Fremdstoffe im PKL aus dem KTL 1 stammen, ist aus Abb. 68 ersichtlich. Da es sich bei den Substanzen um sehr geringe Mengen handelt, wurde die Methode der Fluores-

zuzusetzen und zur Fluoreszenzdetektion (FLD) herangezogen, um einen deutlicheren Nachweis dieser Substanzen zu erzielen (siehe Abb. 69).

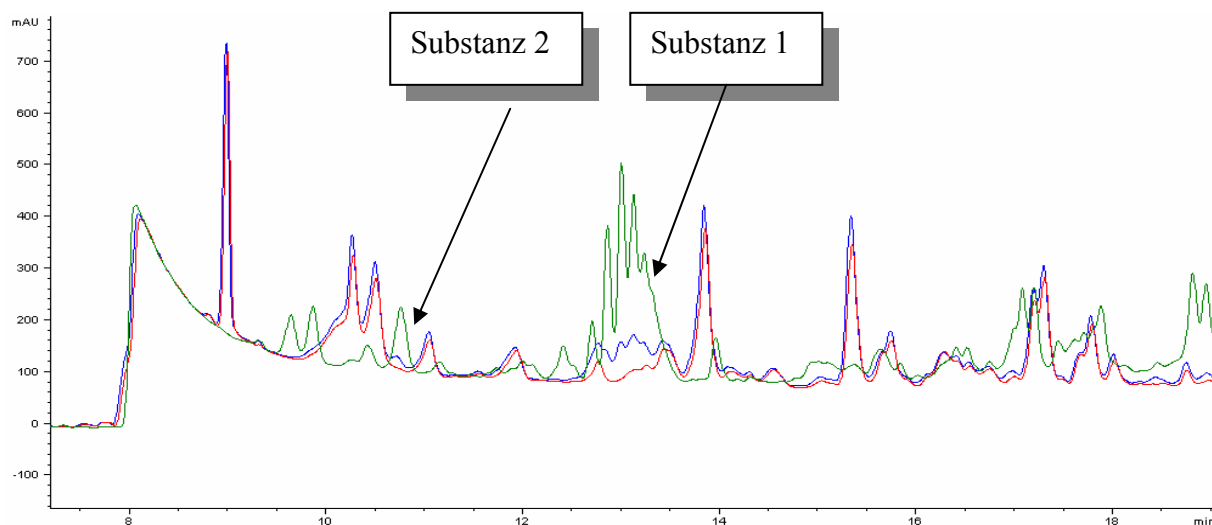


Abb. 68: HPLC-DAD-Chromatogramm von PKL 1 im Komplettaufbau mit KTL 1 (**blau**), PKL im Komplettaufbau ohne KTL (**rot**) und KTL-Extrakt (**grün**) bei 230 nm. Eine Beschreibung der HPLC-, bzw. HPLC-Detektoreinstellungen der Messungen ist im Anhang unter 5.1 beschrieben

3.6 Identifizierung der migrierenden Substanzen

3.6.1 Identifizierung von Substanz 1

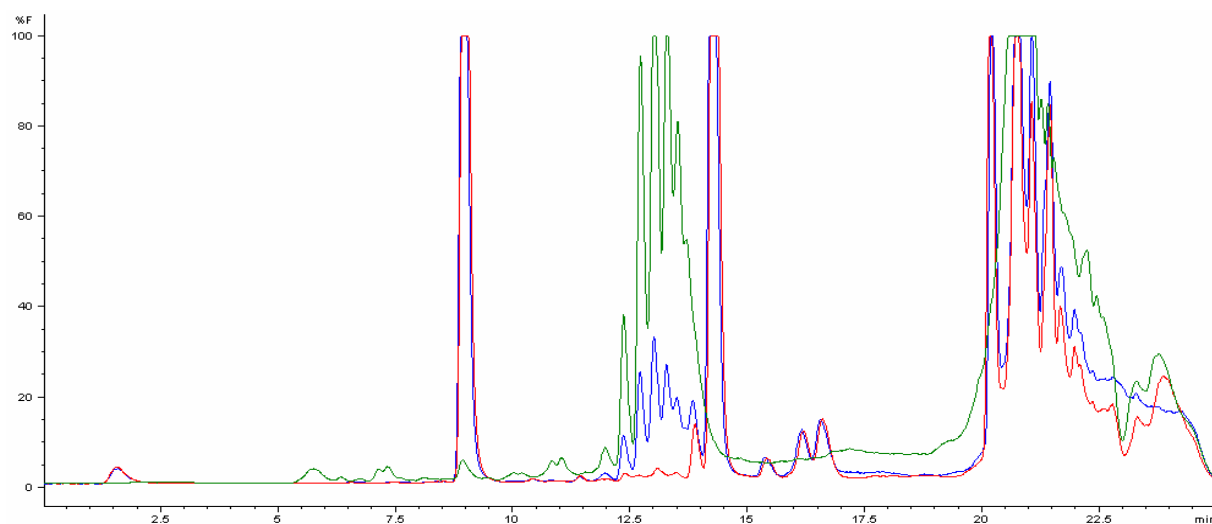


Abb. 69: HPLC-FLD-Chromatogramm von PKL 1 im Komplettaufbau mit KTL 1 (**blau**), PKL 1 im Komplettaufbau ohne KTL (**rot**) und KTL-Extrakt (**grün**); Anregung 235 nm, Detektion 590 nm. Eine Beschreibung der HPLC-, bzw. HPLC-Detektoreinstellungen der Messungen ist im Anhang unter 5.2 beschrieben

Aus Abb. 68 und 69 ist klar ersichtlich, dass diese Stoffe aus dem KTL in den PKL migrieren. Ein weiterer Beweis, dass es sich bei den oben gezeigten Stoffen um dieselben Substanzen aus dem KTL handelt, liefern das UV-Spektrum und die Massen der entsprechenden Moleküle. Diese sind in Abb. 70 und 71, abgebildet und aus den jeweiligen Läufen des PKL 1 bzw. KTL 1 aufgenommen.

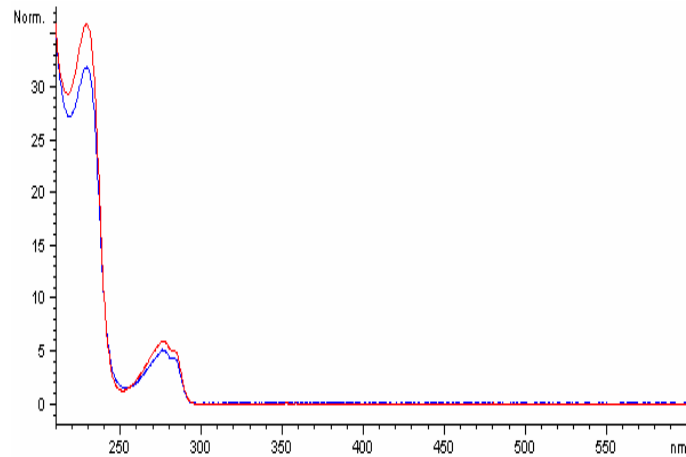


Abb. 70: UV-Spektren der Substanz 1 aus KTL 1 (**rot**) und PKL 1 (**blau**), aufgenommen aus Chromatogramm in Abb. 68

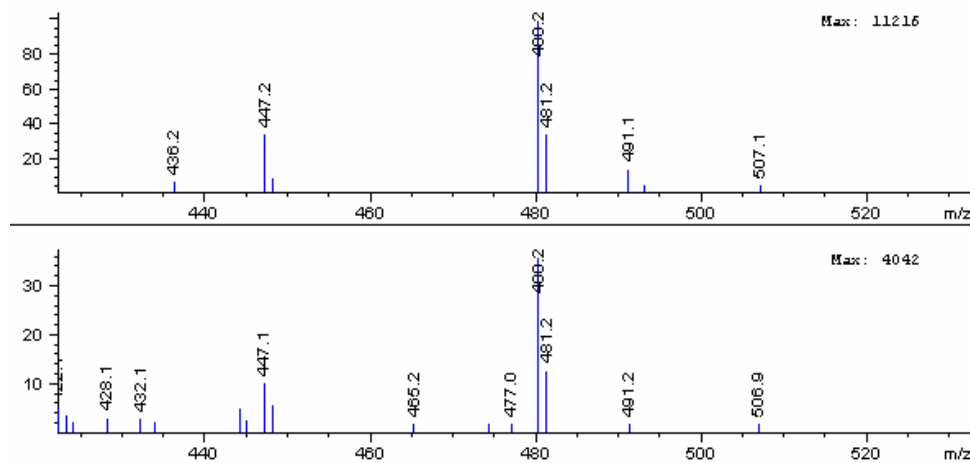


Abb. 71: Vergleich der Massenspektren von Substanz 1 aus dem KTL 1 (**oben**) und den PKL 1 (**unten**), aufgenommen aus Chromatogramm in Abb. 68 (negativ scan)

Da die Substanz 1 vom KTL 1 in den Pulverklarlack gelangt ist, muss sie zwangsläufig durch die unteren Lackschichten hindurch diffundieren. In Abb. 72 ist das Konzentrationsprofil der Substanz 1 in den tiefer gelegenen Lackschichten dargestellt.

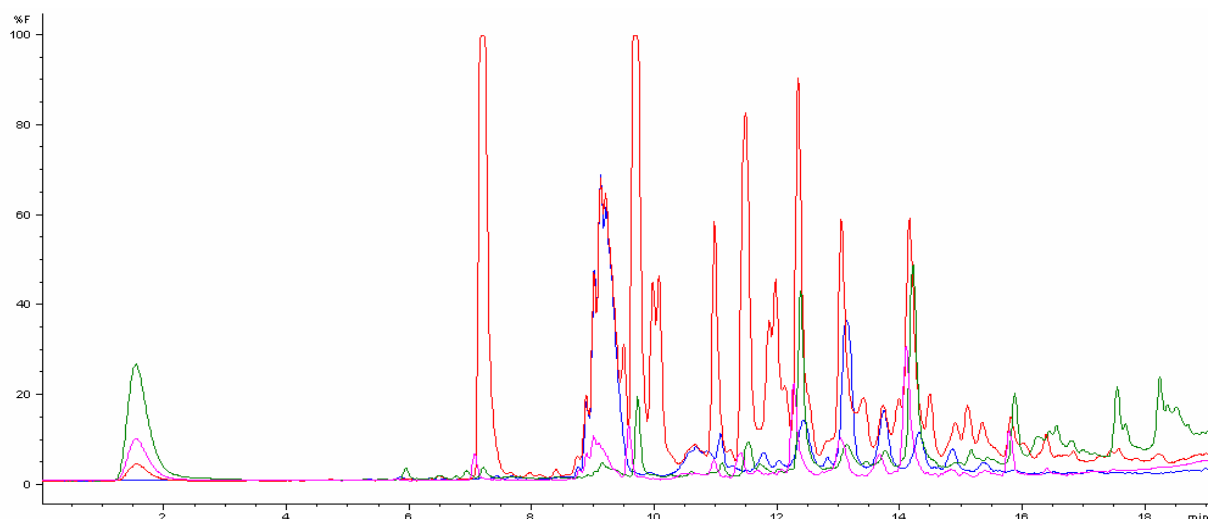


Abb. 72: HPLC-FLD-Chromatogramm von PKL 1 (**rot**), Füller 1 (**blau**), BC 1 (**rosa**), 2K-KL 1 (**grün**); Anregung: 235 nm, Detektion 590 nm. Eine genaue Beschreibung der HPLC-, bzw. HPLC-Detektoreinstellungen ist im Anhang unter 5.3 beschrieben .

Es ist zu erkennen, dass die Konzentration von Substanz 1 in Pulverklarlack und im Füller sehr ähnlich sind. Im Basislack ist eine viel geringere und im 2-Komponenten-Klarlack die geringste Konzentration dieses Stoffes vorhanden. Dies erscheint auf den ersten Blick merkwürdig, da man im Füller, als der dem KTL am nächsten gelegenen Lackschicht, die höchste Konzentration erwarten würde. Zieht man jedoch das abgetragene Volumen der unterschiedlichen Lackschichten in Betracht, so wird dieses Ergebnis klarer. Es ist nur schwer möglich, das Volumen der zu analysierenden Probe zu bestimmen. Deshalb sind lediglich gleiche Massen eingewogen worden. Der Füller enthält viele Füllstoffe wie BaSO_4 oder Al_2O_3 , somit ist sein spezifisches Gewicht höher. Deshalb werden bei gleicher Masse geringere Volumina analysiert, als z.B. beim Pulverklarlack, der keine Füllstoffe enthält. Im Basislack wiederum, werden neben Füllstoffen auch Pigmentstoffe verwendet, die im Falle von „Alpinweiß“ aus einem Gemisch von TiO_2 -Modifikationen, wie Rutil und Anatas, bestehen. [88] Gerade die Pigmentstoffe sind in dieser Lackschicht in hohen Konzentrationen vorhanden, damit hohe Deckungskraft erreicht wird. Man hat jedoch bei gleicher Einwaage ein noch geringeres Volumen als beim Füller, woraus sich die sehr niedrige Konzentration der migrierenden Substanz 1 im Basislack erklärt. Wenn man die gefundenen Erkenntnisse auf den 2-Komponenten-Klarlack überträgt, fällt dieser aus dem Rahmen. In diesem Lack fehlen wie auch beim Pulverklarlack Füllstoffe und Pigmente. Bei gleicher Einwaage müsste also ein ähnliches Volumen des abgetragenen Lackmaterials angenommen werden wie beim Pulver-

klarlack. Die Konzentration von Substanz 1 im 2-Komponenten-Klarlack ist jedoch viel geringer.

Das kann bedeuten, dass diese Substanz gar nicht in den 2K-KL gelangen kann, oder in seine Polymermatrix eingebaut wird und somit nicht mehr extrahierbar ist. Die Substanz 1 wurde wie später Substanz 2 über die HPLC isoliert, indem die einzelnen Fraktionen aufgefangen und angereichert wurden. Nach mehreren Läufen konnte eine Menge von ca. 2 mg extrahiert werden, die über NMR-Spektroskopie (Substanz 1) (Abb. 73) und Röntgenstrukturanalyse (Substanz 2) (Abb. 74) identifiziert wurden.

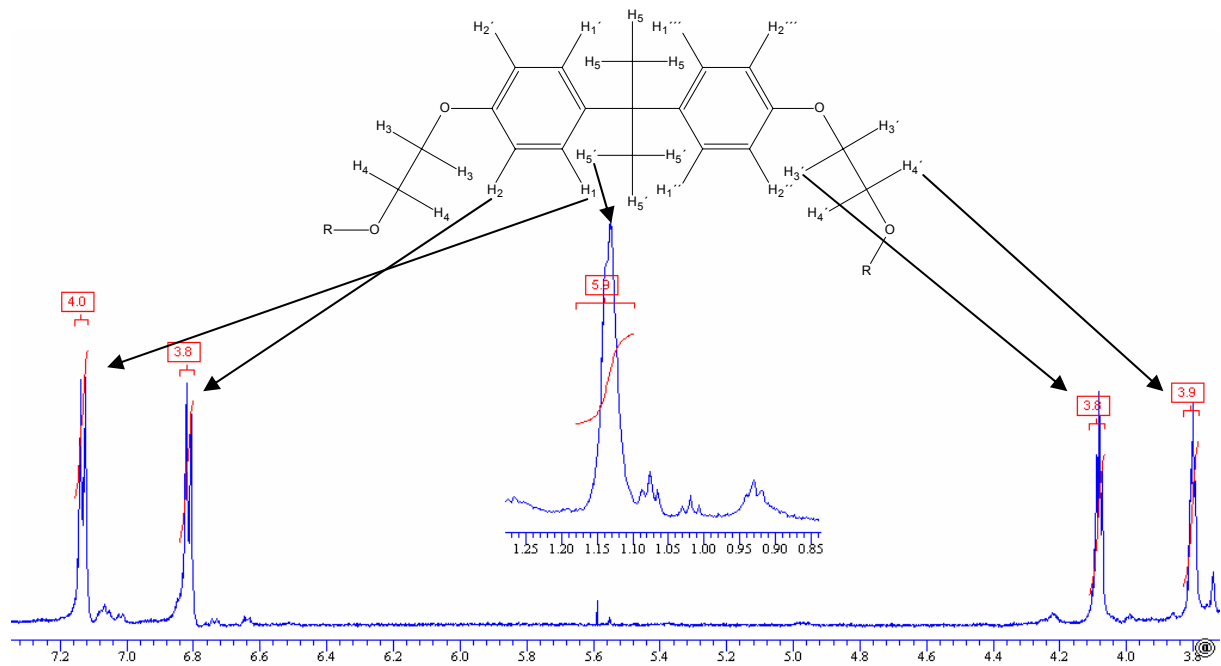


Abb. 73: NMR von Substanz 1 gemessen an 600 MHz Bruker NMR in D₈ THF.

Auswertung NMR:

δ ¹H (D₈ THF) [ppm]: CH-1, 1', 1'', 1''': 7,13 (d, ³J = 8,7 Hz), CH-2, 2', 2'', 2''': 6,81 (d, ³J = 8,7 Hz), CH₂-3, 3': 4,08 (t, ³J = 5 Hz), CH₂-4, 4': 3,8 (t, ³J = 4,8 Hz), CH₃-5, 5': 1,13 (s);

Wie aus Abbildung 73 ersichtlich, ist das NMR-Spektrum in guter Übereinstimmung zu ethoxylierten Bisphenol A. Zur Identifizierung der Substanz wurden Vergleichsstandards über HPLC-MS miteinander verglichen. Dieser Vergleich ist in Abb. 74 dargestellt.

Praktischer Teil

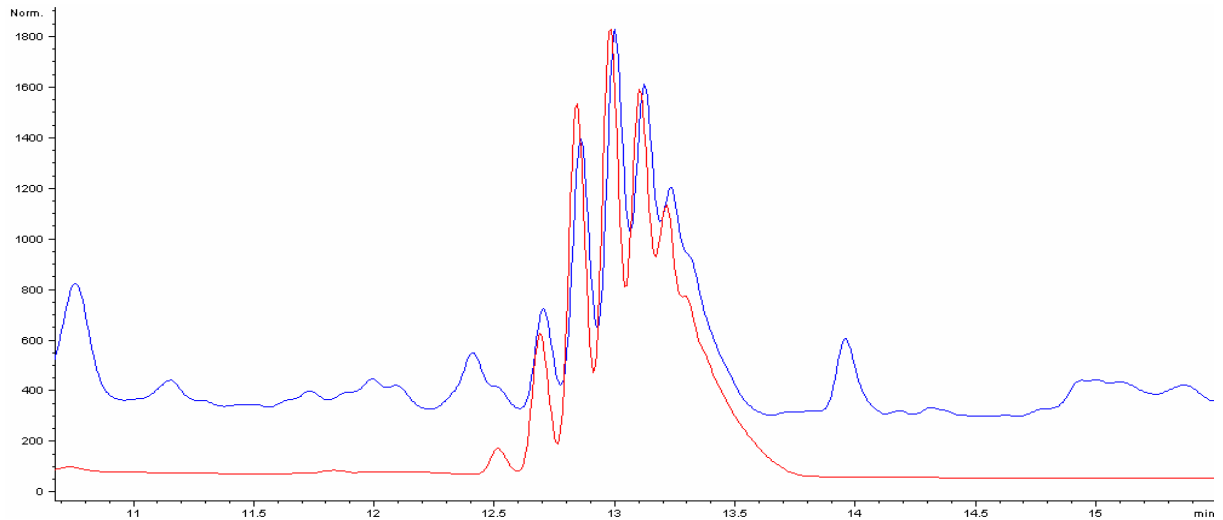


Abb. 74: HPLC-DAD-Chromatogramm; Vergleich zwischen Standard: Ethoxyliertes Bisphenol A /3EO (**rot**), und der Substanz 1 aus dem KTL (**blau**); Aufgenommen bei 235 nm. HPLC-Parameter Einstellungen wie in Abb. 68

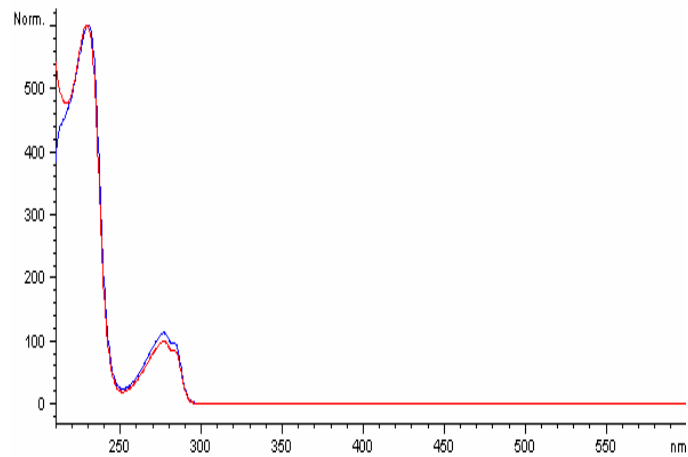


Abb. 75: UV-Spektrum von ethoxyliertem Bisphenol A (**blau**) und Substanz 1 aus KTL-Extrakt (**rot**); Aufgenommen aus Chromatogramm Abb. 74

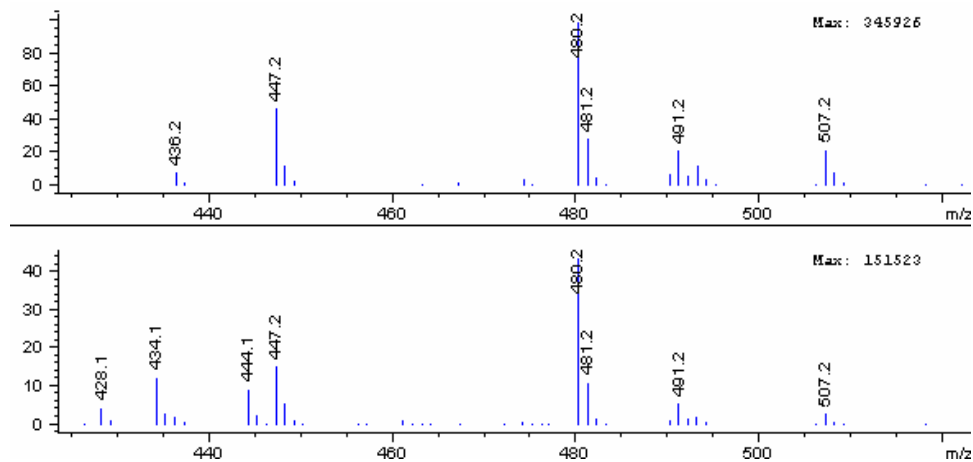


Abb. 76: Massenspektrum von ethoxyliertem Bisphenol A (oben) und Substanz 1 aus KTL-Extrakt (unten); Aufgenommen aus Chromatogramm Abb. 74 (negativ scan)

Aus den Abbildungen 73 - 76 geht hervor, dass die migrierende Substanz 1 aus dem KTL die gleiche Retentionszeit, das gleiche UV-Spektrum und die gleichen Massenpeaks hat, wie das ethoxylierte Bisphenol A mit einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 3. Es handelt sich also bei Substanz 1 um ethoxyliertes Bisphenol A. Dieses ist ein häufig eingesetzter Flexibilisierer, der im KTL 1, KTL 2 und KTL 3 eingesetzt wird. Die genauen HPLC- und Detektor-Einstellungen unter welchen diese Ergebnisse entstanden, sind im Anhang unter 5.1 zu finden.

3.6.2 Identifizierung von Substanz 2

Bei einem Vergleich der UV- und Massen-Spektren von Substanz 2 aus Pulverklarlack und KTL, stellt man ebenfalls eine fast genaue Übereinstimmung fest (siehe Abb.77).

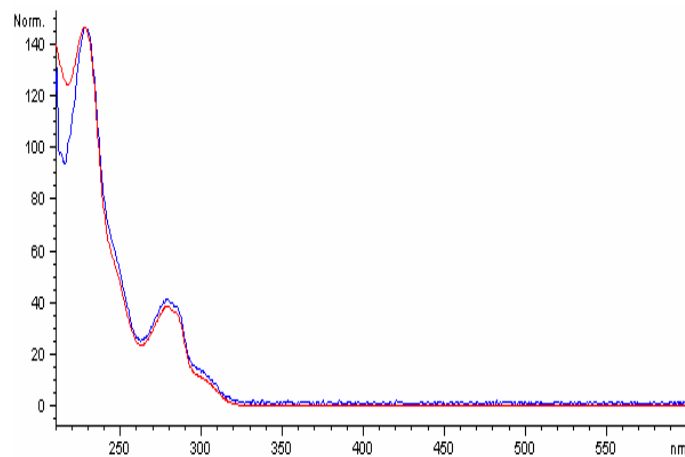


Abb. 77: UV-Spektrum von Substanz 2 aus PKL (blau) und KTL (rot). Aufgenommen aus Chromatogramm Abb. 68

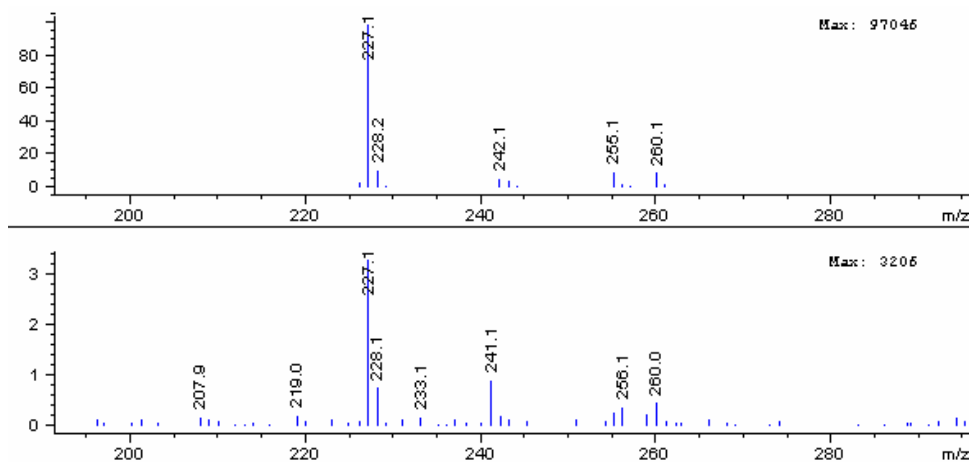


Abb. 78: Vergleich der Massen von Substanz 2 aus dem PKL (unten) und dem KTL (oben), aus Chromatogramm Abb. 68; (negativ scan)

Substanz 2 aus dem Extrakt des PKL und aus dem Extrakt des KTL sind laut UV- und Massenspektren identisch. Bestätigt wird dies durch die Retentionszeiten in der HPLC, welche ebenfalls übereinstimmen. Im Folgenden wurde diese Substanz aus dem KTL über Trennung durch HPLC und anschließende Aufkonzentrierung der Fraktion isoliert. Bei der Entfernung des Lösemittels, entstanden weiße, nadelförmige Kristalle, von welchen eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt wurde (siehe Abb. 79).

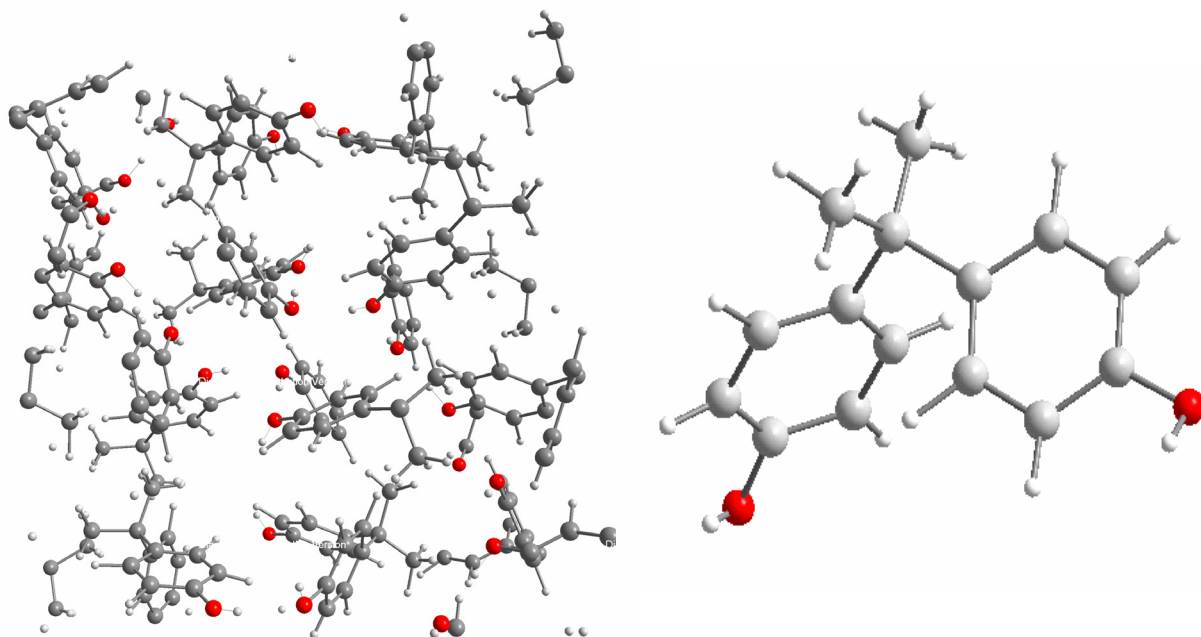


Abb. 79: Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von Kristallen aus Substanz 2 aus KTL-Extrakt; **Links**: Elementarzelle; **Rechts**: Asymmetrische Einheit

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass es sich bei der Substanz 2 um Bisphenol A handelt. Die Ergebnisse bezüglich der Konzentration beider Substanzen in den unterschiedlichen Lackschichten, legen die Vermutung nahe, dass diese Substanzen für die Vergilbung verantwortlich sind, da sie z.B. nur im Pulverklarlack zu finden sind, und nicht im 2-Komponenten-Klarlack. Dies würde auch mit den farbmimetrischen Ergebnissen korrelieren. Ein Vergleich mit KTL 3, welcher geringere Vergilbungswerte aufweist als KTL 1, zerstört jedoch diese Vermutung. Dieselben Substanzen migrieren ebenfalls aus dem KTL 3 in den Pulverklarlack, und können in noch höheren Konzentrationen im Pulverklarlack nachgewiesen werden, als in einem Pulverklarlack im Komplettaufbau mit KTL 1. Da jedoch ein kompletter Lackaufbau mit KTL 3 deutlich geringere Vergilbungswerte zeigt als ein Pulverklarlack-Komplettaufbau mit KTL 1, können diese Substanzen nicht für die Vergilbung verantwortlich sein (siehe Abb. 80).

Dennoch wurde eine Diffusion dieser Stoffe vom KTL in den Pulverklarlack zweifelsfrei nachgewiesen. Dies beweist, dass die einzelnen Lackschichten nicht als abgeschlossene Systeme betrachtet werden dürfen, sondern interaktiv sind.

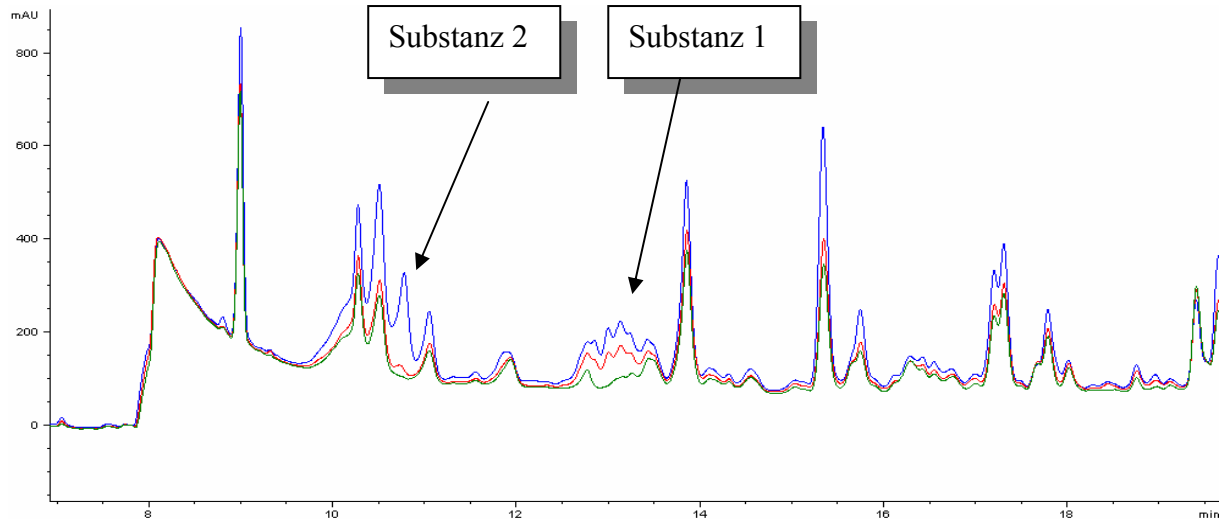


Abb. 80: HPLC-DAD-Chromatogramm; Vergleich von PKL im Komplettbau mit KTL 1 (rot), KTL 3 (blau) und ohne KTL (grün); Aufgenommen wie Chromatogramm (Abb. 68) bei 235 nm.

3.7 Vergilbung des Füllers 1

3.7.1 Vergilbung des Füllers 1 mit KTL 1

Obwohl die in Abschnitt 3.5 gefundenen Substanzen nicht zur Vergilbung beitragen, konnte doch die Existenz einer Migration nachgewiesen werden. Da die Vergilbung die Farbwahrnehmung der oberen Lackschichten verändert, müssen also, falls es sich hierbei um einen Migrationsprozess handelt, bestimmte Substanzen durch den Füller in die oberen Lackschichten wandern. Aus diesem Grunde wurde die Vergilbung der Füller näher untersucht. In dieser KTL nahen Lackschicht müssten eventuell migrierende Substanzen in höherer Konzentration vorliegen, als in den oberen Lackschichten, wie Basislack oder Pulverklarlack. Im Folgenden wurden mehrere Bleche mit und ohne KTL mit konventionellem Füller 1 beschichtet und bei unterschiedlichen Temperaturen eingebrannt. Diese Bleche wurden mittels eines Farbmessgeräts vermessen und für weitere Analysen aufbewahrt. In Abb. 81 ist der Versuchsplan abgebildet. Die Ergebnisse der Farbmessung sind in Abbildung 82 zu sehen.

Praktischer Teil

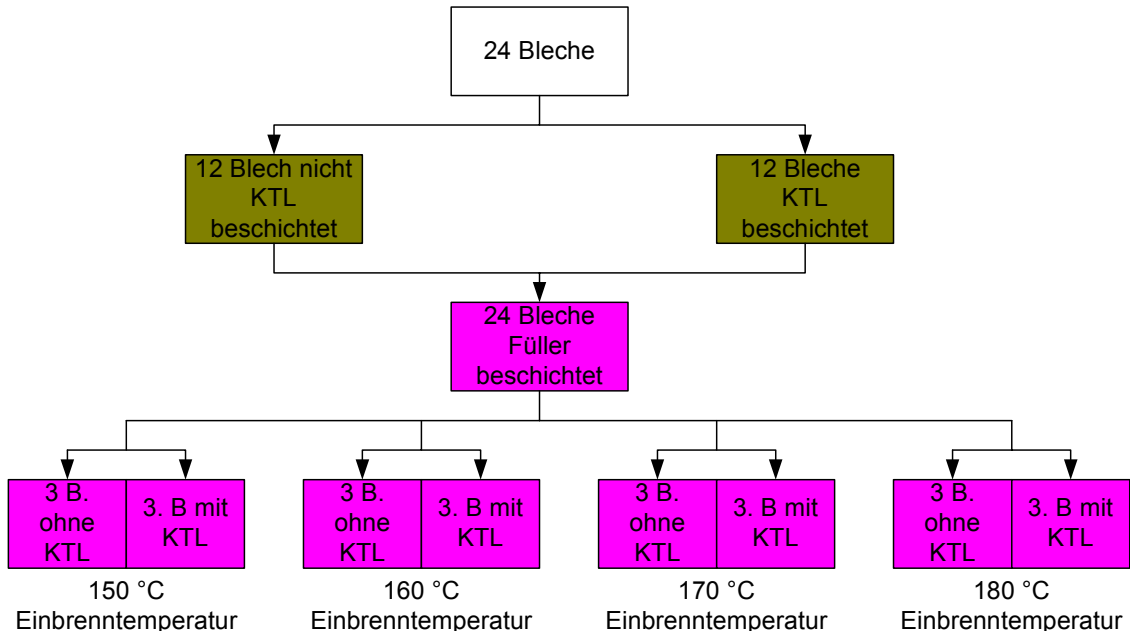


Abb. 81: Versuchsplan zur Untersuchung der Vergilbung an Füllern.

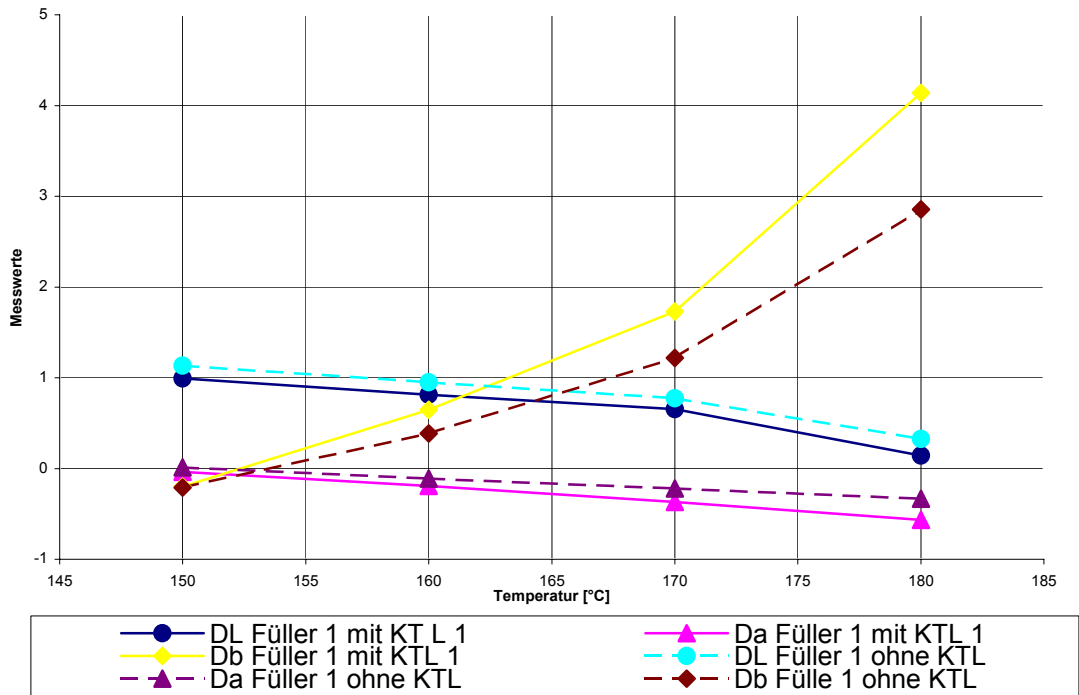


Abb. 82: Farbwerte von Füller 1 mit und ohne KTL 1 bei unterschiedlichen Einbrenntemperaturen

Vergilbung des Füllers 1

Betrachtet man die Farbwerte in Abbildung 82 genauer, stellt man auf den ersten Blick ein ähnliches Schema fest, wie schon unter Punkt 3.4 beschrieben. Mit steigender Temperatur steigen die Db-Werte des Füllers mit KTL stärker als ohne KTL (siehe Tab 13).

Einbrenntemperatur [°C]	Mit KTL 1			Ohne KTL		
	DL _{45°} hell/dunk.	Da _{45°} rot/grün	Db _{45°} gelb/blau	DL _{45°} hell/dunk.	Da _{45°} rot/grün	Db _{45°} gelb/blau
150	0,99	-0,04	-0,2	1,13	0,01	-0,21
160	0,81	-0,19	0,65	0,95	-0,11	0,39
170	0,66	-0,37	1,73	0,77	-0,22	1,22
180	0,14	-0,57	4,14	0,33	-0,33	2,86

Tab. 13: Farbwerte zu Abb. 82

Auch hier ist also neben der thermisch bedingten Eigenvergilbung noch eine zusätzliche Vergilbung durch den KTL (in diesem Fall KTL 1) zu sehen. Typisch hierfür ist auch, dass die Da-Werte der Bleche mit KTL bei steigender Temperatur stärker fallen als bei den Blechen ohne KTL. Man erkennt auch wie in Abb. 60, dass mit steigender Temperatur die DL-Werte geringer werden. Also kann die KTL bedingte Vergilbung auch im Füller festgestellt werden. Nach der Farbmessung wurde der aufgetragene Füller mit einem Skalpell vorsichtig abgetragen und zu gleichen Mengen von $0.732 \pm 0,003$ g eingewogen. Der abgetragene Lack wurde anschließend mit 30 ml Extraktionsmittel, aus 50% Acetonitril und 50% Essigester, 15 Minuten im Ultraschallbad bei 40 °C extrahiert. Der Extrakt wurde anschließend über einen 0,45 µm Filter filtriert. Danach wurde das Lösemittel entfernt und 4ml Extraktionslösemittel zugegeben. Mit dem erhaltenen, nochmals gefilterten (0,45 µm Filter) Extrakt wurden UV-VIS Messungen vorgenommen, um die Farbe genauer zu charakterisieren. Diese UV-VIS Aufnahmen sind in Abb. 83 wiedergegeben.

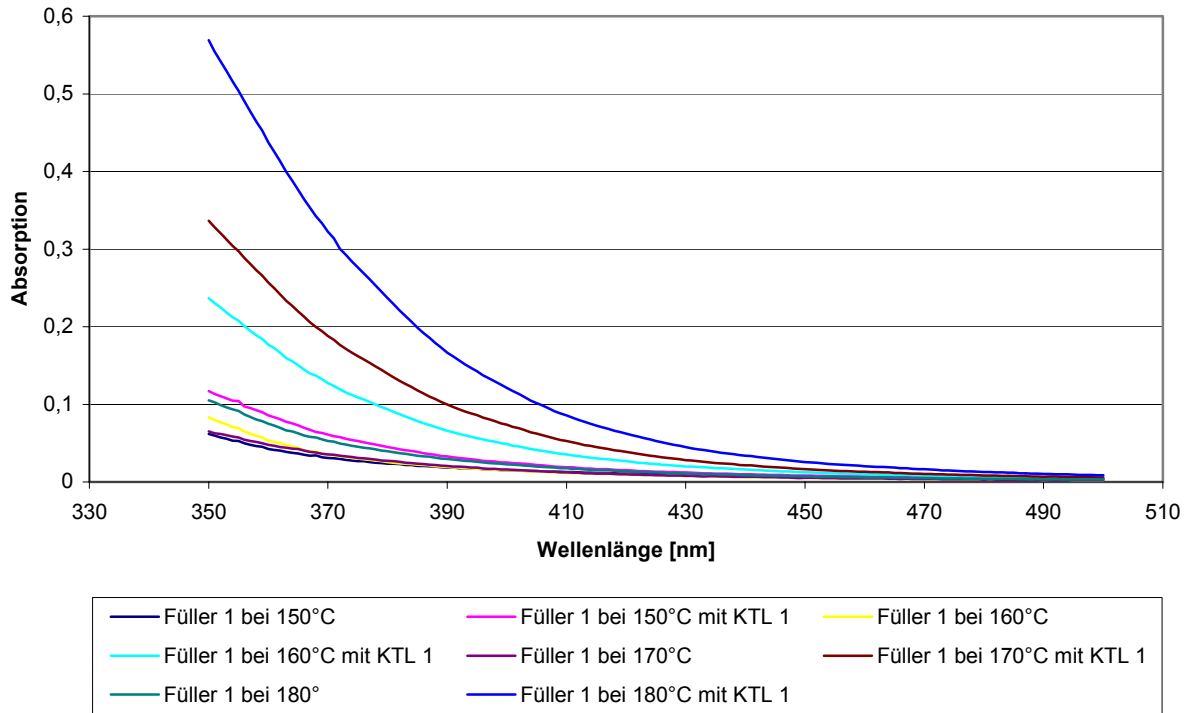


Abb. 83: UV-VIS Spektren von 350-500 nm der unterschiedlichen Füller-Extrakte von Abb. 82

Die UV-VIS Kurven korrelieren mit den Farbkammerwerten. Erkennbar ist, dass der Extrakt Füller auf KTL bei 180° C Einbrand auf KTL 1 um 400 nm die höchste Absorption besitzt. Geringere Absorptionen besitzen die Extrakte von 170°, 160°, und 150° C auf KTL Einbränden. Geringste Absorptionen zeigen die Extrakte von Füller 1, welche ohne KTL vernetzt wurden. Dies ist auf den ersten Blick nicht konform mit den Ergebnissen der Farbmessung in Abb. 82.

Schließlich hat der Füller 1 ohne KTL bei einer Einbrenntemperatur von 180 °C einen höheren Vergilbungswert als der Füller welcher bei 170 °C auf KTL eingebrannt wurde. In diesem Fall muss man sich bewusst sein, dass die Farbmessung lediglich ein (beinahe) zwei dimensionales Ergebnis, dh. die Vergilbung an der Oberfläche, widerspiegelt. Für die UV-VIS Spektren wurde jedoch eine drei dimensionale Schicht abgetragen und extrahiert. Es liegt also ein integrales (drei-dimensionales) Ergebnis vor.

Dieses Experiment veranschaulicht, dass ein Unterschied in der stofflichen Zusammensetzung von Füllerschichten besteht, die auf KTL appliziert wurden, gegenüber Füllerschichten ohne KTL. Dies stellt auch klar, dass es möglich ist, zumindest einen Teil der migrierenden Kom-

ponenten, oder deren Reaktionsprodukte aus dem vernetzten Lacksystem des Füllers 1 herauszulösen. Je 2 ml der 4 ml Extrakte wurden für HPLC-Analysen (Abb. 84) benötigt.

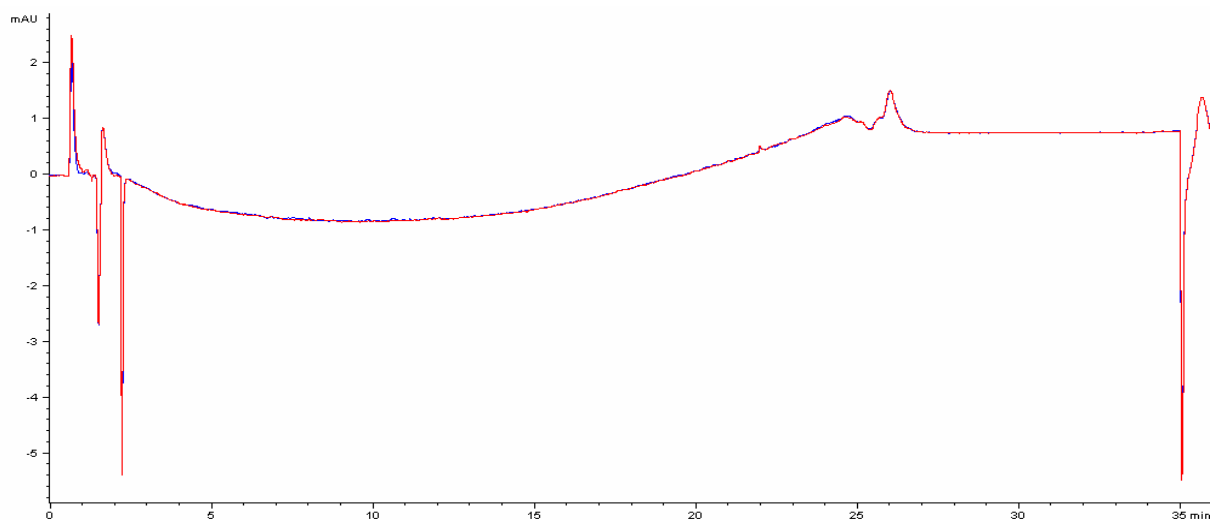


Abb. 84: HPLC-DAD-Chromatogramm von Füller ohne KTL (rot) und Füller mit KTL (blau) -Extrakten; Aufgenommen wie unter Abb.68, bei 400 nm

Nach Verwendung unterschiedlicher Elutionsmittel und unterschiedlicher Säulen, ergab sich kein stofflicher Unterschied bei 400 nm. Da aber das UV-VIS-Spektrum in Abb. 83 deutlich höhere Absorptionen bei Füllerextrakten mit KTL zu Füllerextrakten ohne KTL zeigt, kann man daraus schließen, dass diese Stoffe mit der HPLC-Technik nicht detektiert werden können.

Um einen größeren Molmassenbereich der zu analysierenden Moleküle untersuchen zu können, wurden die Reste der Extrakte mittels der GPC Technik untersucht (siehe Abb. 85). Dabei wurde das Lösemittel dieser Proben erst entfernt. Der Rückstand wurde mit 1 ml THF mit 1 % Essigsäure aufgenommen.

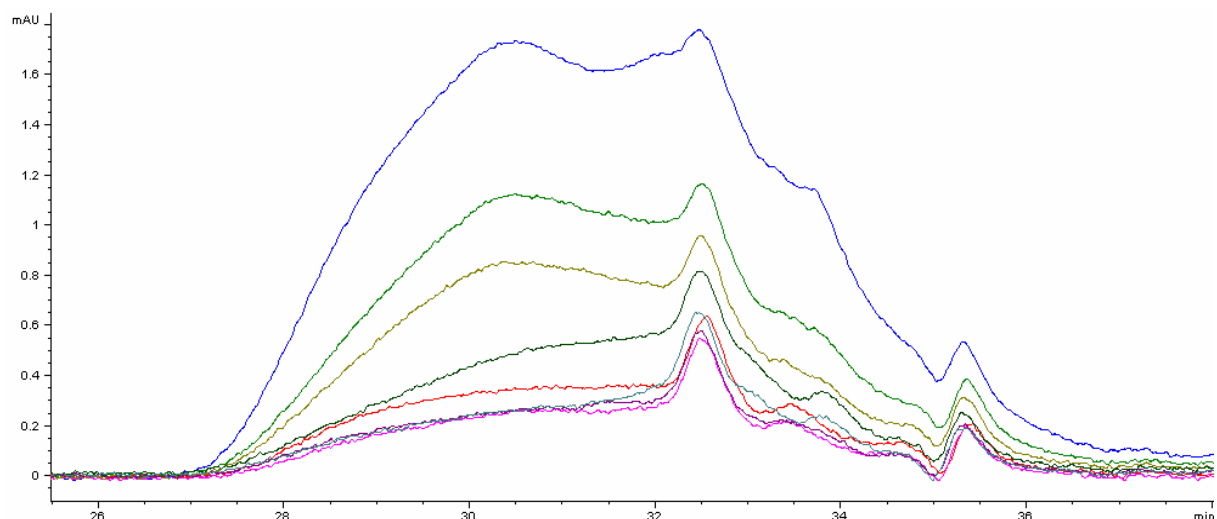


Abb. 85: GPC-DAD-Chromatogramm von Füller 1 mit KTL 1 bei einer Einbrenntemperatur von 180 °C (**blau**), 170°C (**grün**), 160 °C (**braun**) 150°C (**dunkel grün**), und ohne KTL bei einer Einbrenntemperatur von 180 °C (**rot**), 170 °C (**rosa**), 160 °C (**violett**), 150 °C (**türkies**); Aufgenommen bei 400 nm. Eine genaue Beschreibung der HPLC-, bzw. HPLC-Detektoreinstellungen ist im Anhang unter 5.4 beschrieben .

Bei diesen Chromatogrammen erkennt man, dass sich bei Füllern mit KTL mit steigender Temperatur ein Maximum (bei 30,5 min) im chromatographischen Verlauf bildet. Betrachtet man die Kallibrationskurven (Abb. 86) so kann dem Maximum eine Masse von ca. 900 - 1100 g/mol zugeordnet werden.

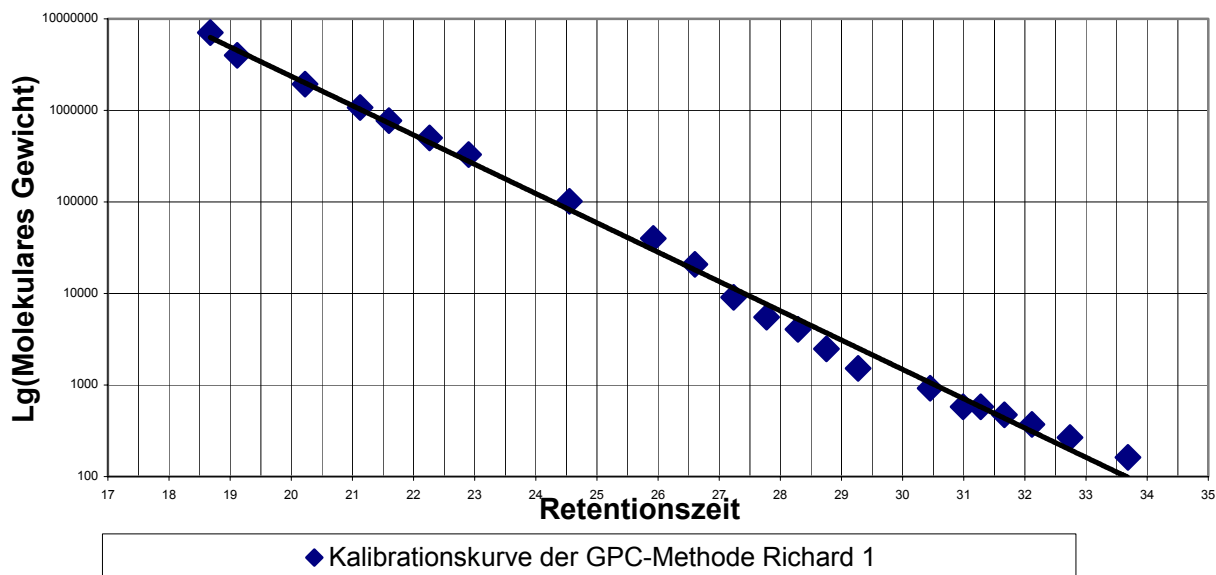


Abb. 86: Kalibrierungskurve der verwendeten GPC-Säulen und Methode wie unter Chromatogramm Abb. 85. Genaue Einstellungen und Parameter der GPC und der Detektoren sind im Anhang unter 5.4 zu finden

Auffällig ist, dass die Kurven mit hohem Integral, Füllerextrakte sind, bei welchen der Füller auf KTL appliziert wurde. Mit steigender Temperatur wächst bei den Füllern mit KTL auch das Integral bei 30,5 Minuten des GPC-Chromatogramms an. Man erkennt ebenfalls, dass bei den Füllern ohne KTL-Schicht die steigende Temperatur wenig Einfluss auf das Wachstum der Verteilung bei 30,5 Minuten hat. Insgesamt ergibt sich eine Verteilung von 27 – 33,8 Minuten, wobei der Endpunkt der Verteilung durch Überlagerungen nicht genau zu bestimmen ist. Dies würde einer Molmassenverteilung von 15000 g/mol bis zum monomeren Bereich entsprechen. Das deutet auf ein Polymer hin, das zur Absorption um 400 nm und somit auch zum gelben Farbeindruck beiträgt. Betrachtet man das GPC-Chromatogramm (Abb. 87) bei 400 nm vom KTL 1, so erkennt man, dass diese polymere Verteilung nicht mit der des Füllers 1 auf KTL 1 übereinstimmt.

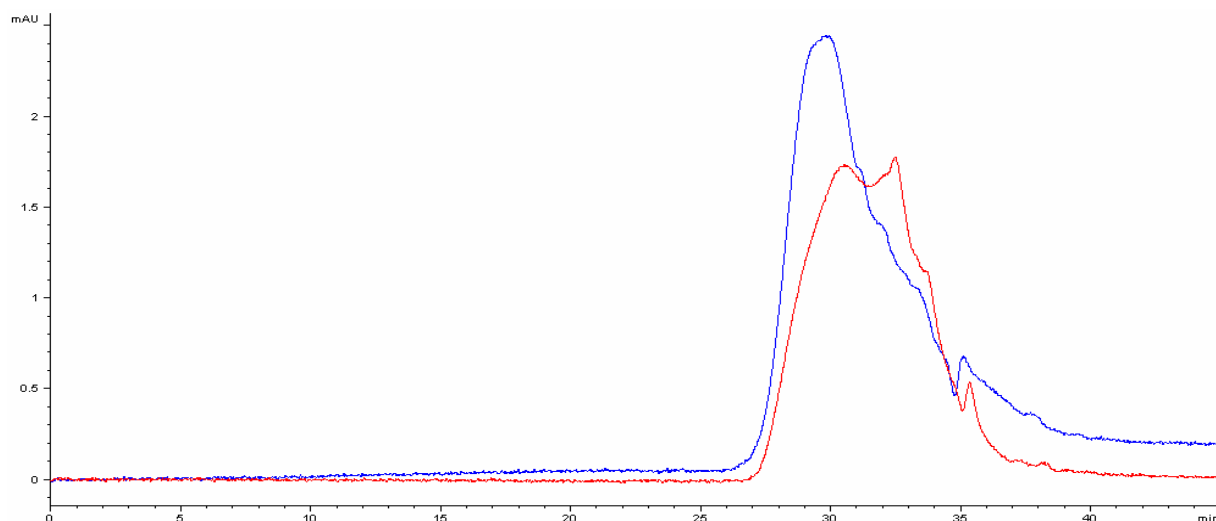


Abb. 87: GPC-DAD-Chromatogramm bei 400 nm. Vergleich zwischen Füller 1 auf KTL 1 (rot) und KTL 1 (blau). Dieses GPC Chromatogramm entstand unter den selben Parametern der GPC bzw. Detektoren, wie unter Abb. 85

Das Maximum der polymeren Verteilung beim KTL ist bei 29,5 Minuten, das vom Füller auf KTL bei 30,5 Minuten. Das entspricht lediglich einem Unterschied in der Molmasse von 500 g/mol. Es stellt sich die Frage, ob die im KTL vorhandene polymere Verteilung oder eine andere Substanz aus dem KTL für die Verteilung bei 30,5 Minuten im Füller 1 verantwortlich ist.

3.7.1.1 Vergilbungsverhalten des Füllers 1 bei Mehrfacheinbrand

Ein bekanntes Lackproblem ist die Vergilbung bei Mehrfacheinbrand. Bei Ausbesserungsarbeiten an einer lackierten Karosserie muss der nach dem Abschleifen aufgetragene Lack erneut eingebrannt werden. Dabei wird beobachtet, dass sich die nicht abgeschliffenen Stellen in ihren Farbwerten verändern. Falls die Ursache für diesen Effekt eine Diffusion ist, müssen migrierende Stoffe durch den Füller hindurch, um einen Effekt in den oberen, sichtbaren Lackschichten (BC und PKL) auszulösen. Im Folgenden wird untersucht, ob es sich bei diesem Effekt um eine Diffusion handelt. Der genaue Versuchsplan ist in Abb. 88 wiedergegeben.

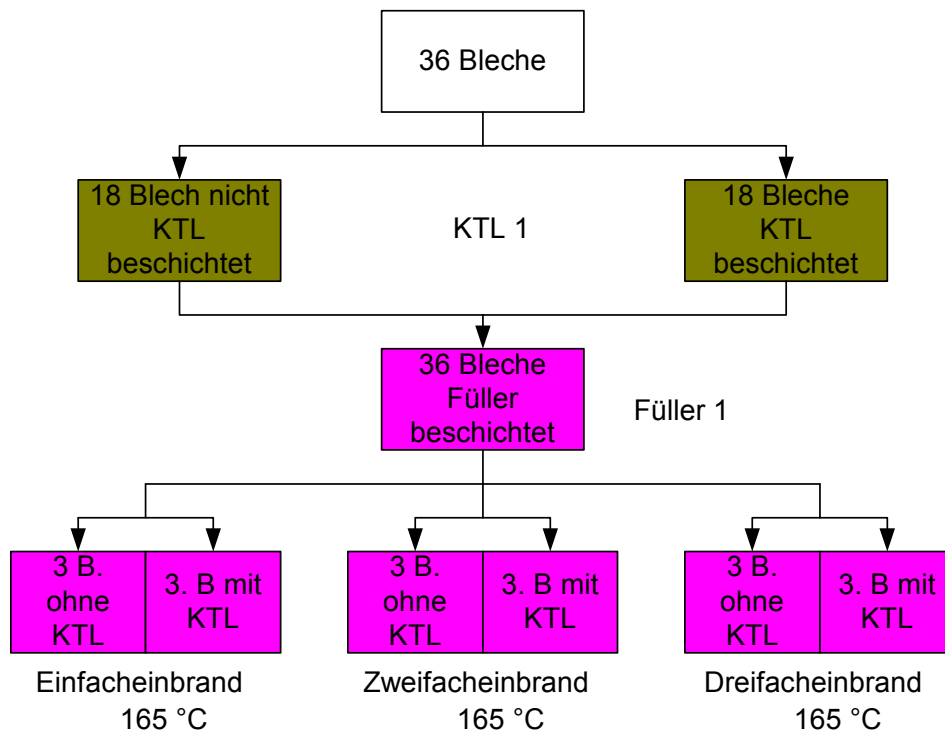


Abb. 88: Versuchsplan zur Detektion von Diffusionen im Mehrfacheinbrand

Von 36 Blechen wurden 18 KTL beschichtet und 18 lediglich entfettet und phosphatiert. Anschließend erhielten alle eine Füller 1 Applikation mit 165° C Einbrand. Nach 25 Minuten, wurden alle Bleche aus dem Ofen genommen und abgekühlt. Danach sind sechs Proben (drei KTL-beschichtete Füllerbleche, und drei Füllerbleche ohne KTL) entnommen worden. Der Rest wurde für weitere 25 Minuten mit der gleichen Temperatur noch einmal eingebrannt.

Vergilbung des Füllers 1

Nach Abschluss der Probenpräparation wurden die Bleche mit einem Farbmessgerät untersucht. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abb. 89 wiedergegeben.

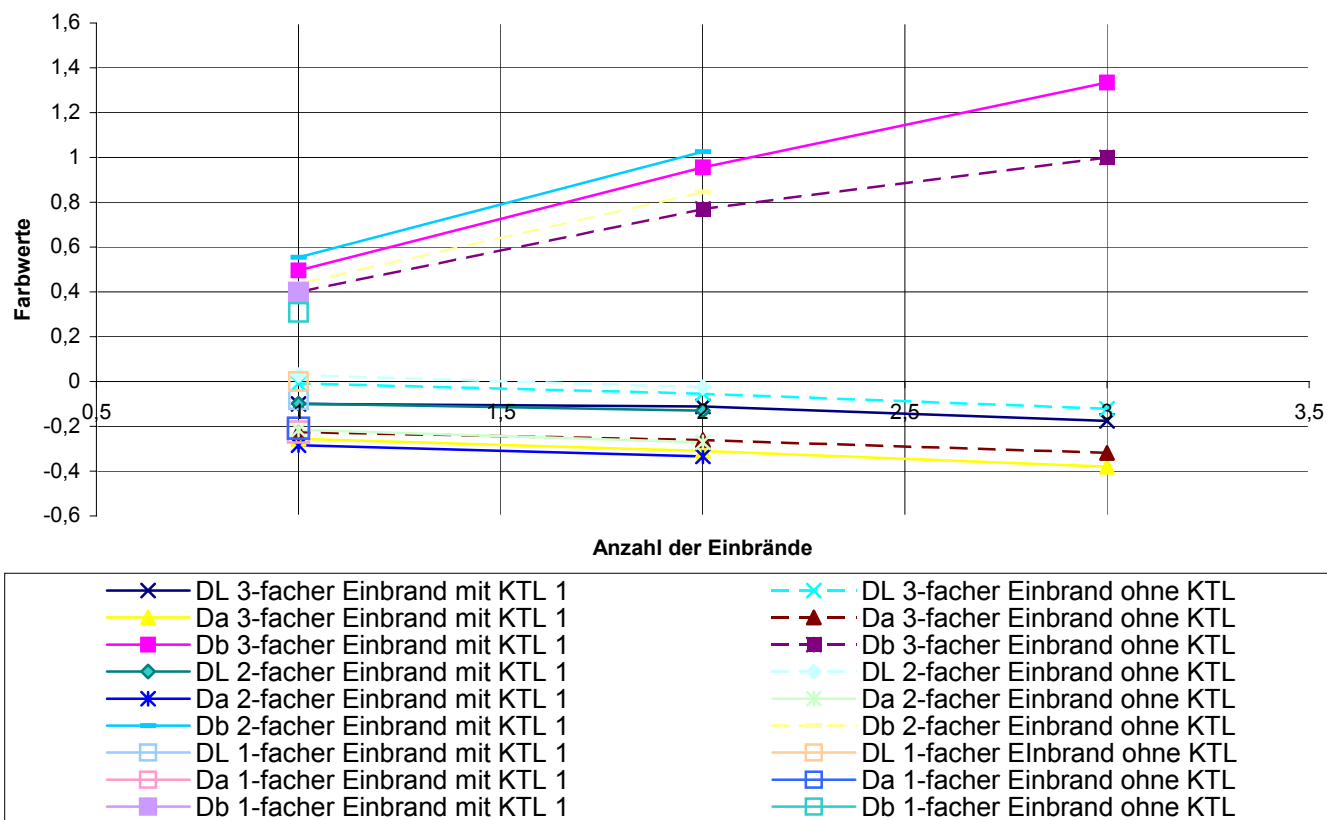


Abb. 89: Farbmetrische Werte zur Vergilbung von Füller mit und ohne KTL 1 bei Mehrfacheinbrand

Bei genauerer Betrachtung der Werte (Tab. 14) ist ersichtlich, dass der Db-Wert der KTL 1-beschichteten Füllerbleche mit zunehmender Anzahl von Einbränden stärker steigt als bei nicht KTL -beschichteten Füllerblechen.

	1. Einbrand			2. Einbrand			3. Einbrand		
	DL _{45°}	Da _{45°}	Db _{45°}	DL _{45°}	Da _{45°}	Db _{45°}	DL _{45°}	Da _{45°}	Db _{45°}
	hell/dunk.	rot/grün	gelb/blau	hell/dunk.	rot/grün	gelb/blau	hell/dunk.	rot/grün	gelb/blau
Mit KTL 1	-0,08	-0,23	0,4	-0,11	-0,31	0,96	-0,18	-0,38	1,334
	-0,1	-0,28	0,55	-0,13	-0,33	1,03			
	-0,1	-0,26	0,5						
Ohne KTL	0	-0,21	0,31	-0,05	-0,26	0,77	-0,12	-0,31	1
	0,03	-0,22	0,44	-0,03	-0,27	0,85			
	-0,01	-0,23	0,40						

Tab.14: Farbwerte aus Abb.89

Es ist ebenfalls zu erkennen, dass die Da-Werte bei Füllerblechen mit KTL 1 mit steigender Einbrandzahl stärker sinken als die Da-Werte der Füllerbleche ohne KTL. Dies spiegelt das vertraute Bild aus Abb. 60 wieder. Die Füllerschicht der einzelnen Proben wurde mit einem Skalpell abgetragen und zu gleichen Massen ($0,453 \text{ g} \pm 0,002 \text{ g}$) wie unter 3.7.1 beschrieben extrahiert. Diese Extrakte wurden mit einem UV-VIS-Spektroskop untersucht. Die erhaltenen Spektren sind in Abb. 90 wiedergegeben.

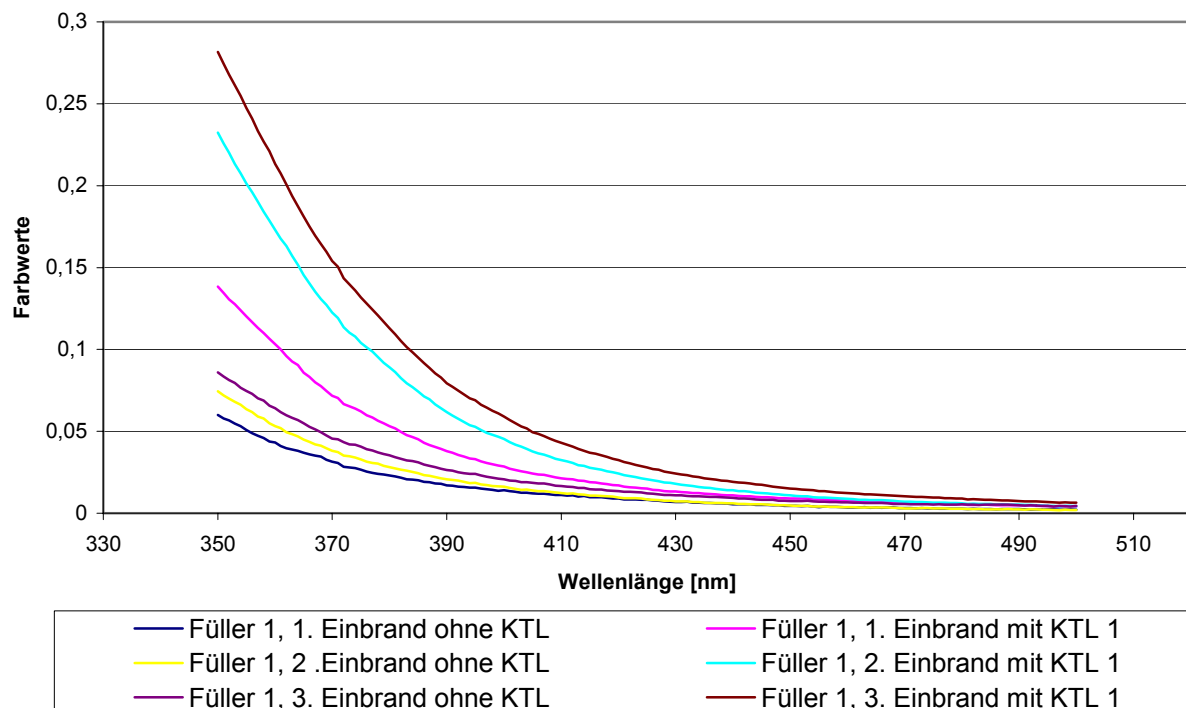


Abb. 90: UV-VIS Spektren von 350-500 nm der unterschiedlichen Füller-Extrakte von Abb. 89

Sie zeigen starke Ähnlichkeit mit Abbildung 83. Die Füller 1-Proben auf KTL 1 appliziert, zeigen höhere Absorptionen bei 400 nm als die Proben ohne KTL. Man erkennt, dass bei steigender Anzahl der Einbrände die Absorptionen stark zunehmen. Dies stimmt mit den Farbmessdaten aus Abb. 89 und Tabelle 14 gut überein. Jeder Probe wurden 2 ml für HPLC-Analysen entnommen. Anschließend wurden die Reste der Extrakte chromatographisch mit Hilfe der GPC untersucht (Siehe Abb. 91), wobei diese wie unter 3.7.1 behandelt wurden.

Vergilbung des Füllers 1

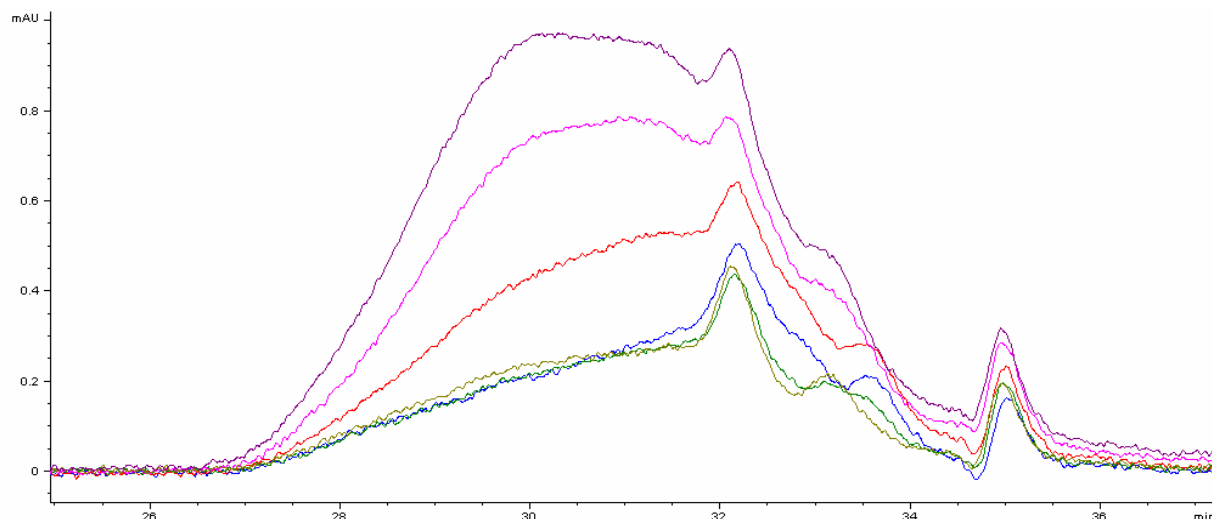


Abb. 91: GPC-DAD-Chromatogramm von Füller 1 mit und ohne KTL 1 beim Mehrfacheinbrand. Füller 1 mit KTL 1: Dreifach-Eingebrannt (**violett**), Zweifach-Eingebrannt (**rosa**), Einfach-Eingebrannt (**rot**); Füller 1 ohne KTL: Dreifach-Eingebrannt (**beige**), Zweifach-Eingebrannt (**grün**), Einfach-Eingebrannt (**blau**); Aufgenommen bei 400 nm. Eine genaue Beschreibung der HPLC-, bzw. HPLC-Detektor-Einstellungen ist im Anhang unter 5.4 beschrieben .

Wie zu erkennen ist, entwickelt sich auch hier mit zunehmender Anzahl von Einbränden eine polymere Verteilung bei 30,5 Minuten. Dies ist ein sehr ähnliches Bild, wie schon in Abb. 85 zu sehen ist. Es stellt sich die Frage, wie der auf dem KTL 1 applizierte Füller 1 in diesem Fall in seiner stofflichen Zusammensetzung vom KTL beeinflusst wird. Schon nach dem ersten Einbrand ist im Füller nicht mehr so viel Lösemittel, als dass es zu Quellungs- und Anlöseffekten am bzw. im KTL kommen könnte. Es muss also hier ein Migrationsmechanismus vorliegen, der es verschiedenen Substanzen erlaubt, ohne Lösemittel aus dem KTL in die oberen Lackschichten zu wandern.

3.7.2 Vergilbung des Füllers 1 mit KTL 3

Wie aus Kapitel 3.4.2, Abb. 63 zu ersehen, erzielen KTL 3 und 4 niedrigere Db-Werte im Gesamtaufbau als der KTL 1. Wenn es sich im Falle der KTL-induzierten Vergilbung um ein Phänomen aufgrund einer Migration handelt, müsste die Vergilbung ebenfalls im und am Füller zu erkennen sein. Es wurden also wie unter 3.7.1 Bleche präpariert gemäß der Versuchsplanung in Abb. 81. Die Farbwerte dieser Proben sind in Abb. 92 dargestellt.

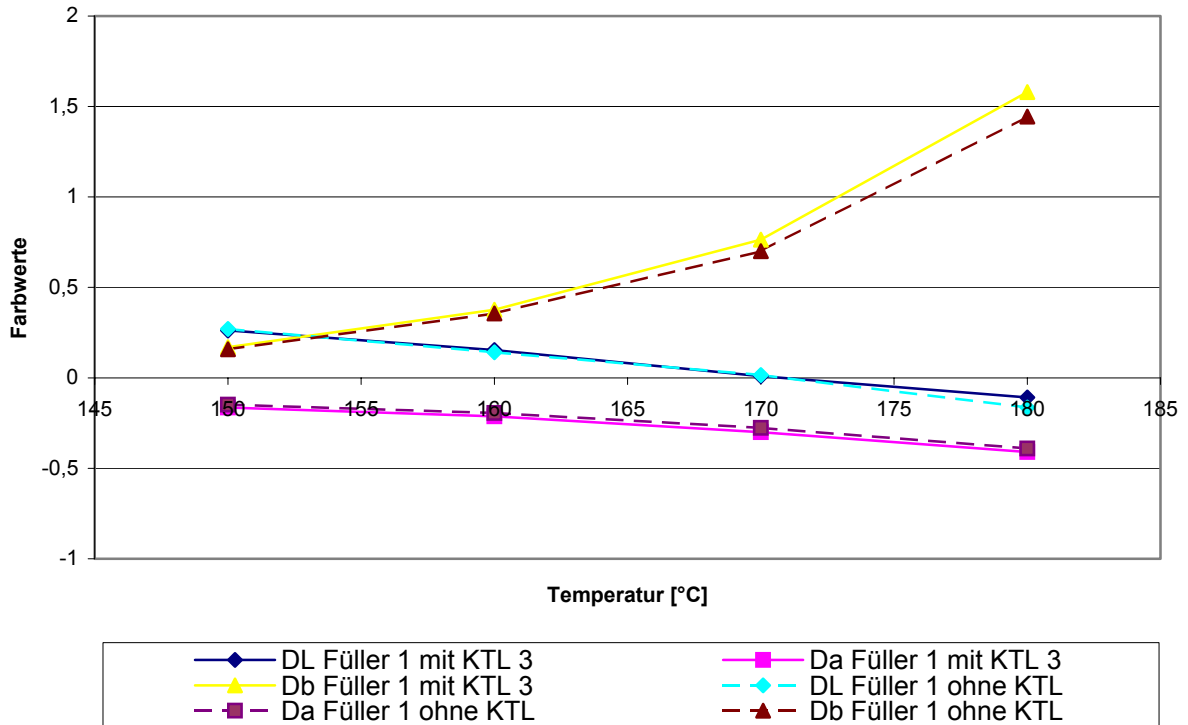


Abb. 92: Farbwerte von Füller 1 mit und ohne KTL 3 bei unterschiedlichen Einbrenntemperaturen.

Wie zuvor nehmen die Db-Werte der einzelnen Proben mit steigender Einbrenntemperatur zu. Der Abstand der Db-Werte der Proben mit KTL 3 zu den Proben ohne KTL steigt jedoch nicht so stark an wie unter 3.7.1 mit KTL 1. Dies bedeutet, dass die KTL-induzierte Vergilbung durch den KTL 3 geringer ist als durch den KTL 1, was mit den Ergebnissen unter 3.4.2 konform geht.

Einbrenntemperatur [°C]	Mit KTL 3			Ohne KTL		
	DL _{45°} hell/dunk.	Da _{45°} rot/grün	Db _{45°} gelb/blau	DL _{45°} hell/dunk.	Da _{45°} rot/grün	Db _{45°} gelb/blau
150	0,26	-0,16	0,17	0,27	-0,15	0,16
160	0,15	-0,21	0,38	0,14	-0,19	0,37
170	0,01	-0,3	0,76	0,02	-0,28	0,7
180	-0,11	-0,41	1,58	-0,16	-0,39	1,44

Tab.15: Farbwerte von Füller 1 mit und ohne KTL 3 aufgetragen in Abb. 92

Vergilbung des Füllers 1

Bei genauerer Betrachtung der Werte in Tabelle 15 fällt auf, dass sich diese Werte zwar wie in Kap. 3.7.1 beschrieben verhalten, jedoch der Unterschied zwischen KTL-beschichteten und nicht KTL-beschichteten Blechen in ihren D_b - und D_a -Werten hier geringer ausfällt. Als nächstes wurden von den Füllerlackschichten wiederum mit einem Skalpell Proben gleicher Masse entnommen ($0.668 \text{ g} \pm 0,004 \text{ g}$). Die Präparation für UV-VIS Untersuchungen erfolgte wie unter 3.7.1. Die erhaltenen Absorptionskurven sind in Abb. 93 dargestellt.

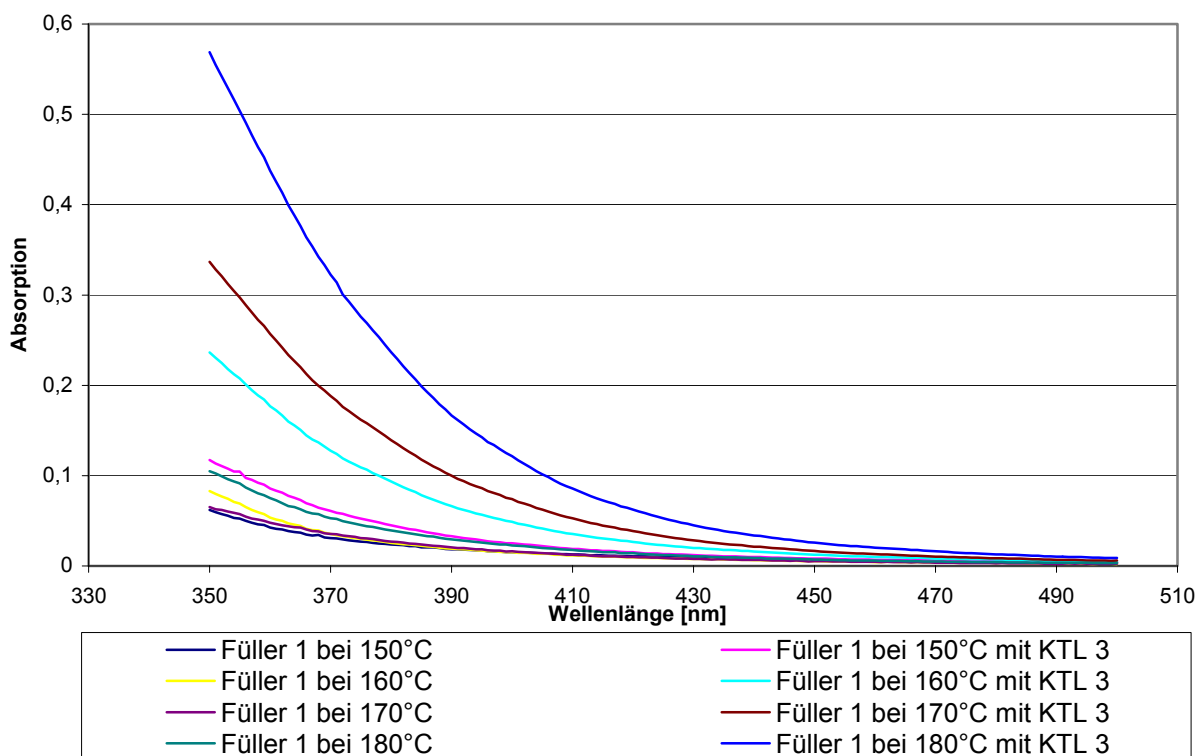


Abb. 93: UV-VIS Spektren von Extrakten aus Füller 1 mit und ohne KTL 3 bei unterschiedlicher Einbrenntemperatur.

Wie unter 3.7.1 besitzen auch hier die Füllerproben, welche auf eine KTL-Schicht appliziert wurden, eine höhere Absorption um 400 nm. Ebenso haben die Extrakte von Füllern auf KTL 3, die mit hohen Temperaturen eingebrannt wurden, höhere Absorptionen als die Füller mit niedrigerer Einbrenntemperatur. Nach einer Präparation der Extrakte wie unter 3.7.1 wurden sie anschließend über die GPC chromatographisch untersucht. Diese Ergebnisse sind in Abb. 94 aufgezeigt.

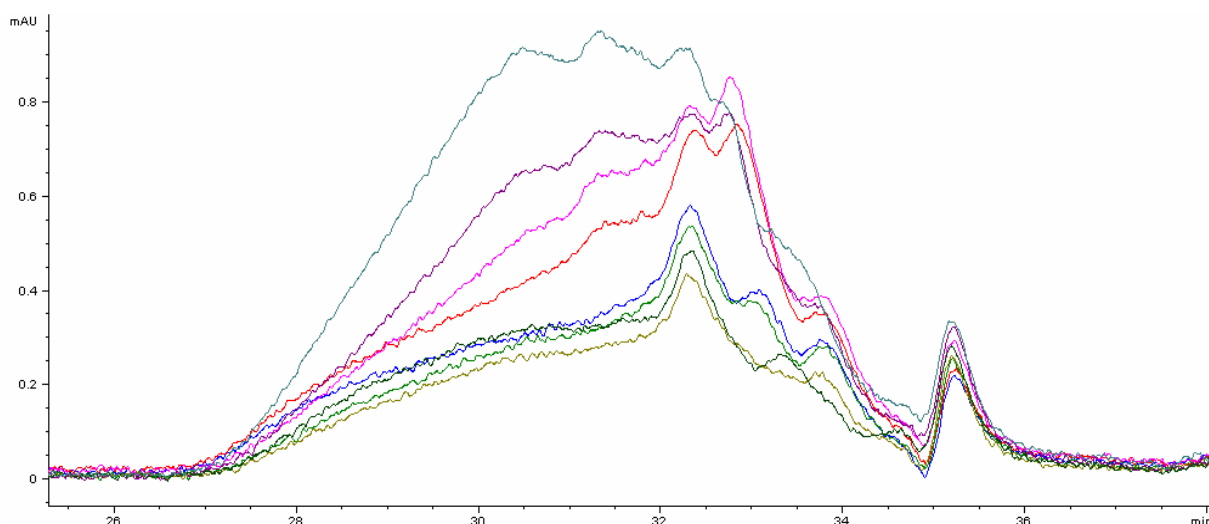


Abb. 94: : GPC-DAD-Chromatogramm von Füller 1 mit KTL 3 bei einer Einbrenntemperatur von 180 °C (**türkis**), 170°C (**violett**), 160 °C (**rosa**) 150°C (**rot**), und ohne KTL bei einer Einbrenntemperatur von 180 °C (**blau**), 170 °C (**hell grün**), 160 °C (**dunkel grün**), 150 °C (**beige**); Aufgenommen bei 400 nm. Eine genaue Beschreibung der HPLC-, bzw. HPLC-Detektor-Einstellungen ist im Anhang unter 5.4 beschrieben .

Auch hier ergibt sich ein ähnliches Bild wie unter 3.7.1. Das Integral der polymeren Verteilung steigt bei Extrakten von Füllern auf KTL 3 mit zunehmender Einbrenntemperatur. Die Proben ohne KTL haben beinahe ein konstantes Integral trotz unterschiedlicher Einbrenntemperaturen. Bei einer genauen Betrachtung bilden sich mit steigender Einbrenntemperatur bei Extrakten von Füllern, die auf KTL 3 appliziert wurden, Maxima bei 30,5 und 31,5 Minuten. Dem würden Molmassen von 900 bis 1100 g/mol bei 30,5 Min. und 400 bis 600 g/mol bei 31,5 Minuten entsprechen. Ein Vergleich der Höhe der Verteilung, welche bei 400 nm absorbieren, ist in diesem Fall um fast 50 % geringer als bei KTL 1 in Kapitel 3.7.1 (siehe Abb. 95 und 96). Ein Vergleich der beiden Chromatogrammserien in Abbildung 95 zeigt, dass die Bleche ohne KTL, also der reine Füller, eine gute Übereinstimmung besitzen. Damit bestätigt sich, dass gleiche Massen eingewogen wurden, und dass die Chromatogramme von Füllern auf KTL durchaus miteinander verglichen werden können. Betrachtet man dazu die Chromatogramme aus Abb. 96, so wird klar, dass bei Anwesenheit des KTL 3 weniger an der im Füller gefundenen polymeren Verteilung gebildet wird, als bei KTL 1. Dies geht mit den Farbmessungen, welche in Abb. 92 und 82 dargestellt sind, konform. Auch die UV-VIS-Messungen bestätigen den bisherigen Trend.

Vergilbung des Füllers 1

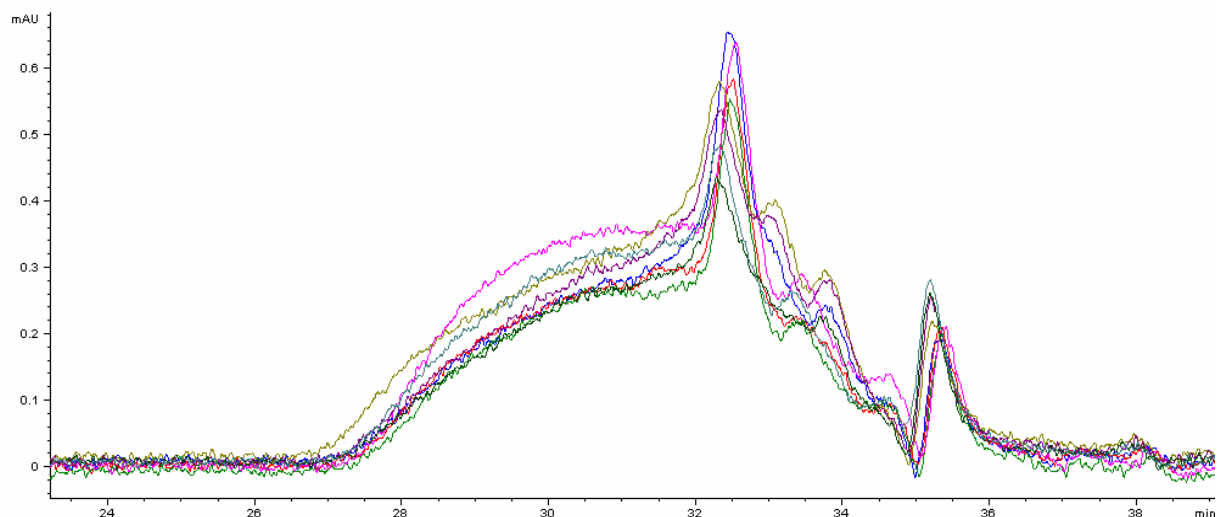


Abb. 95: GPC-DAD Chromatogramm von Füller 1 ohne KTL aus Abb.85, und Füller ohne KTL aus Abb. 94. Mit: Füller 1 aus Abb. 85 ohne KTL bei 150 °C (**blau**), Füller 1 aus Abb. 85 ohne KTL bei 160 °C (**rot**), Füller 1 aus Abb. 85 ohne KTL bei 170 °C (**hell grün**), Füller 1 aus Abb. 85 ohne KTL bei 180 °C (**rosa**); Füller 1 aus Abb. 94 ohne KTL bei 150 °C (**beige**), Füller 1 aus Abb. 94 ohne KTL bei 160 °C (**violett**), Füller 1 aus Abb. 94 ohne KTL bei 170 °C (**dunkel grün**), Füller 1 aus Abb. 94 ohne KTL bei 180 °C (**türkis**) Aufgenommen bei 400 nm. Eine genaue Beschreibung der HPLC-, bzw. HPLC-Detektor-Einstellungen ist im Anhang unter 5.4 beschrieben .

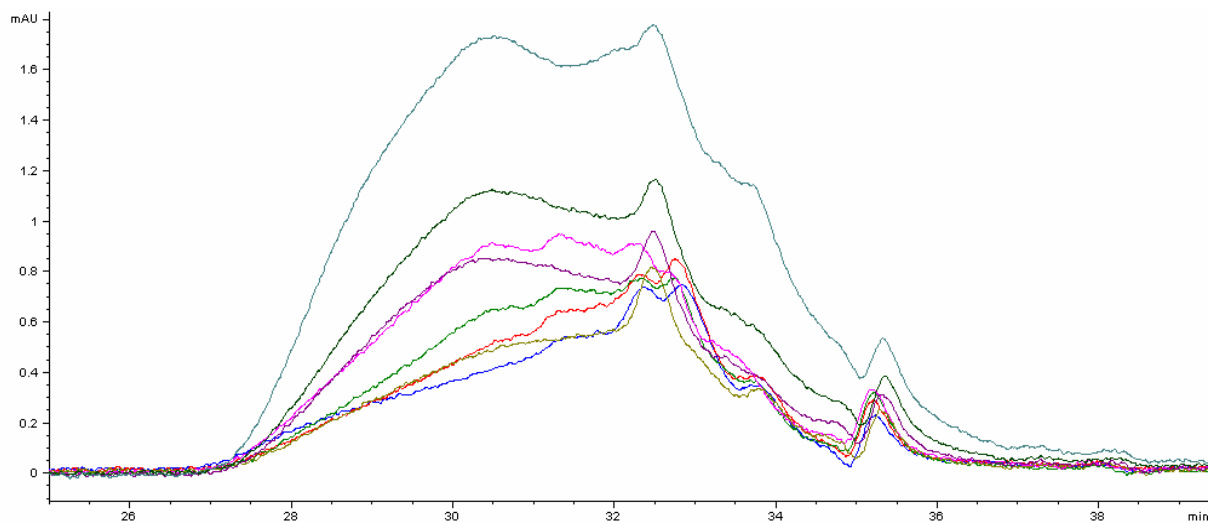


Abb. 96: GPC-DAD Chromatogramm von Füller 1 mit KTL 1 aus Abb.85, und Füller mit KTL 3 aus Abb. 94. Mit: Füller 1 aus Abb. 94 mit KTL 3 bei 150 °C (**blau**), Füller 1 aus Abb. 94 mit KTL 3 bei 160 °C (**rot**), Füller 1 aus Abb. 94 mit KTL 3 bei 170 °C (**hell grün**), Füller 1 aus Abb. 94 mit KTL 3 bei 180 °C (**rosa**); Füller 1 aus Abb. 85 mit KTL 1 bei 150 °C (**beige**), Füller 1 aus Abb. 85 mit KTL 1 bei 160 °C (**violett**), Füller 1 aus Abb. 85 mit KTL 1 bei 170 °C (**dunkel grün**), Füller 1 aus Abb. 85 mit KTL 1 bei 180 °C (**türkis**) Aufgenommen bei 400 nm. Eine genaue Beschreibung der HPLC-, bzw. HPLC-Detektor-Einstellungen ist im Anhang unter 5.4 beschrieben .

3.7.2.1 Vergilbungsverhalten des Füllers 1 mit und ohne KTL 3 bei Wiedereinbrand

Aus Abb. 98 ist ersichtlich, dass wie unter Kapitel 3.7.1.1 beschrieben, die Db-Werte des Füllers bei wiederholtem Einbrand zunehmen. Der Unterschied der nicht KTL-beschichteten Proben und der KTL-beschichteten Proben ist jedoch weniger deutlich zu erkennen wie in Abb. 89.

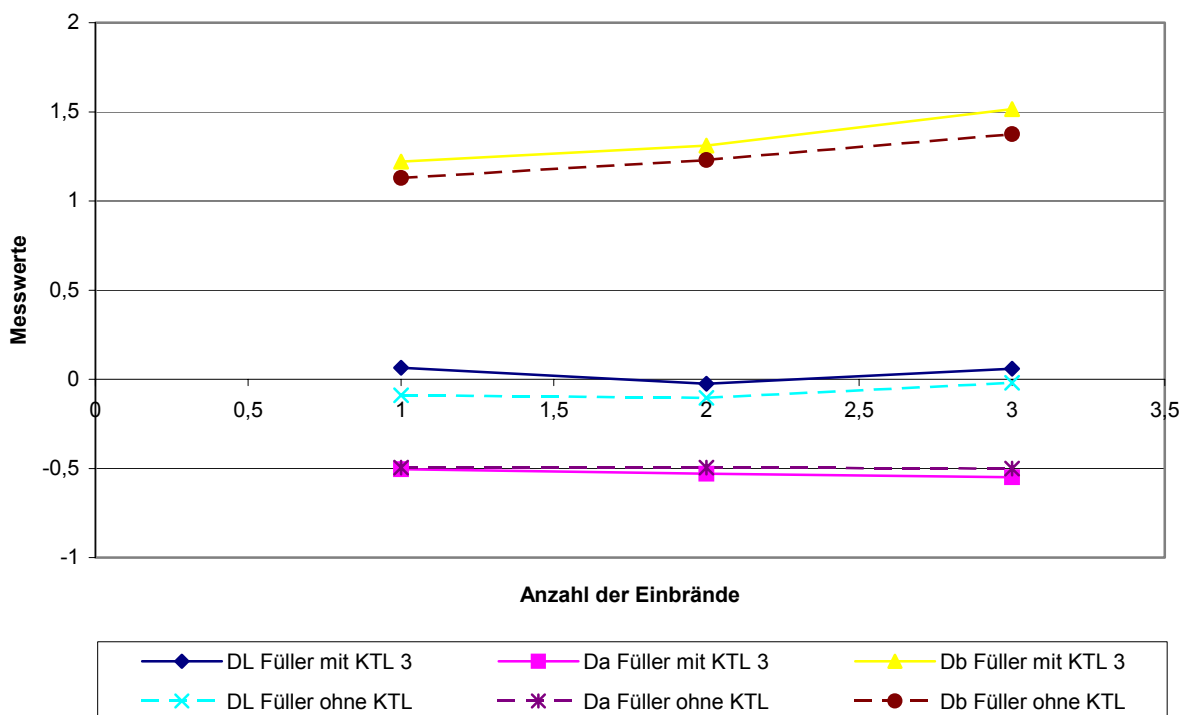


Abb. 98: Farbmetrische Werte zur Vergilbung von Füller 1 mit und ohne KTL 3 bei Mehrfacheinbränden

Bei einer genaueren Betrachtung der Werte (Tab. 16) fällt auf, dass der Unterschied in den Db-Werten bei Beschichtungen ohne KTL zu den Proben mit KTL nicht so gravierend ausfällt wie unter 3.7.1.1

	1. Einbrand			2. Einbrand			3. Einbrand		
	DL _{45°} hell/dunk.	Da _{45°} rot/grün	Db _{45°} gelb/blau	DL _{45°} hell/dunk..	Da _{45°} rot/grün	Db _{45°} gelb/blau	DL _{45°} hell/dunk.	Da _{45°} rot/grün	Db _{45°} gelb/blau
Mit KTL	0,07	-0,51	1,22	-0,03	-0,53	1,31	0,06	-0,55	1,52
Ohne KTL	-0,09	-0,5	1,13	-0,11	-0,5	1,23	-0,02	-0,5	1,375

Tab. 16: Farbwerte zu Abb. 98

Vergilbung des Füllers 1

Wie unter 3.7.1.1 wurden hier ebenfalls gleiche Mengen des Füllers mit einem Skalpell abgetragen, in gleichen Massen ($0,334 \text{ g} \pm 0,002 \text{ g}$) eingewogen, und für die UV-VIS Messungen wie unter 3.7.1 präpariert. Die nochmals gefilterte Lösung wurde mittels eines UV-VIS-Spektrometers untersucht (Siehe Abb. 99).

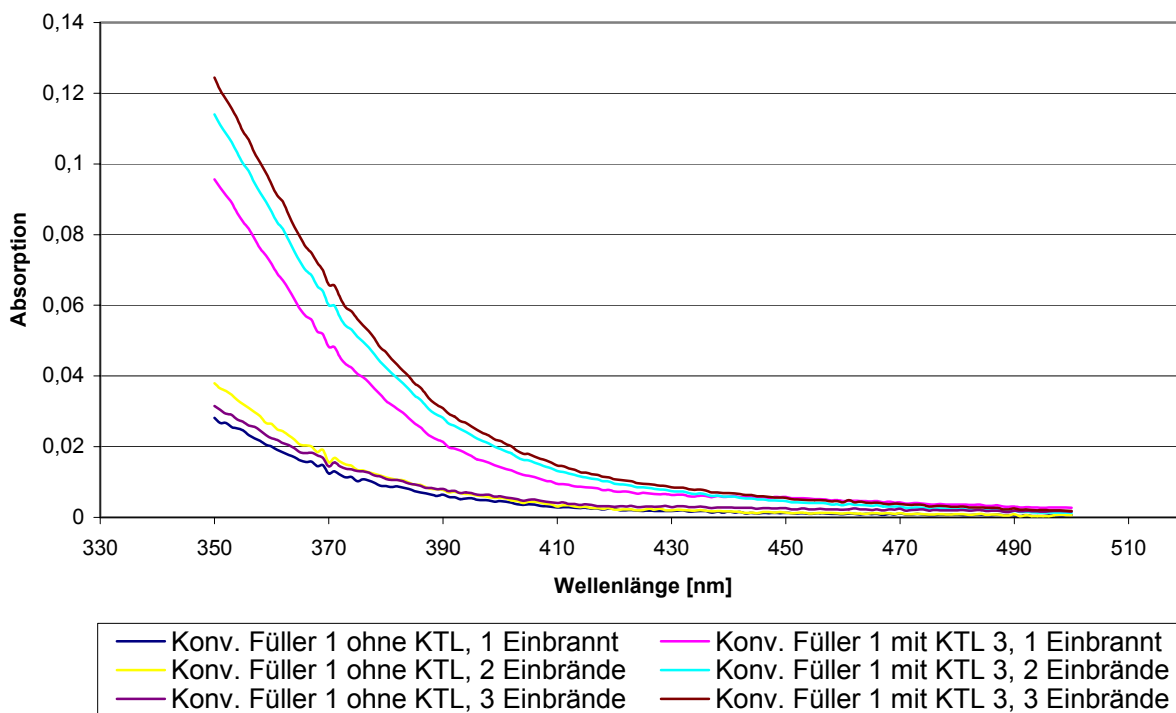


Abb. 99: UV/VIS Spektren von 350-500 nm der unterschiedlichen Füllerextrakte aus Abb. 98

Trotz der geringeren Menge an Ausgangsmaterial ergibt sich ein sehr ähnliches Bild wie in Abb. 90. Die Füllerprobe auf KTL 3 mit dreifachem Einbrand zeigt die höchste Absorption bei 400 nm. Danach folgen die Proben auf KTL 3 mit zweifachem und einfachem Einbrand. Die Proben ohne KTL-Unterlage zeigen fast keine unterschiedlichen Absorptionen bei 400 nm, trotz der unterschiedlichen Anzahl der Einbrände.

Auch diese Proben wurden für die GPC wie unter 3.7.1 präpariert. Die daraus resultierenden Chromatogramme sind in Abb. 100 zu sehen.

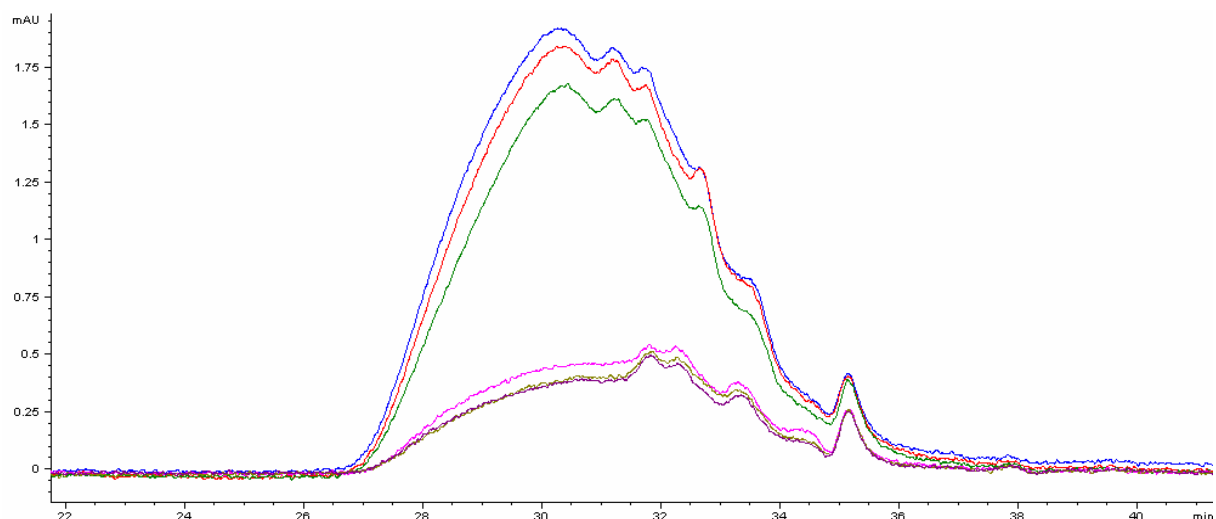


Abb. 100: GPC-DAD-Chromatogramm von Füller 1 mit und ohne KTL 3, beim Mehrfacheinbrand; Füller 1 mit KTL 3 Einfach-Einbrand (**hell grün**); Füller 1 mit KTL 3 Zweifach-Einbrand (**rot**); Füller 1 mit KTL 3 Dreifach-Einbrand (**blau**); Füller 1 ohne KTL Einfach-Einbrand (**beige**); Füller 1 ohne KTL Zweifach-Einbrand (**violett**); Füller 1 ohne KTL Dreifach-Einbrand (**rosa**); Aufgenommen bei 400 nm. Eine genaue Beschreibung der HPLC-, bzw. HPLC-Detektoreinstellungen ist im Anhang unter 5.4 beschrieben .

Dieser Abbildung ist zu entnehmen, dass sich wie in Abb. 91 mit steigender Anzahl der Einbrände eine zunehmende Verteilung zwischen 27 bis 34,8 Minuten ergibt. Diese Verteilung entspricht ebenfalls der Verteilung in Abb. 94. Die Ergebnisse der GPC-Chromatogramme gehen konform mit den UV-VIS- und Farbmessungen. Mit steigender Anzahl der Einbrände steigt auch die Menge der Verteilung zwischen 27 und 34,8 Minuten. Das Integral der Verteilungen ist deshalb höher, weil hier der gesamte Extrakt für die GPC-Analyse verwendet wurde.

3.7.3 Vergilbung des Füllers 1 mit KTL 4

Wie unter 3.7.1 und 3.7.2 wird in diesem Kapitel der Einfluss des KTL 4 auf die Vergilbung des Füllers 1 untersucht. Bei einer Betrachtung der Farbwerte in Abb. 101 fällt eine große Ähnlichkeit zu den Werten in 3.7.2 auf. Auch hier steigen die Db-Werte mit zunehmender Einbrenntemperatur. Der Farbunterschied von Füllerblechen mit und ohne KTL 4 ist, wie unter 3.7.2 beschrieben, ebenfalls gering. Die Da- und die DL -Werte sind nahezu identisch und entsprechen im Trend ebenfalls den Werten unter 3.7.2.

Vergilbung des Füllers 1

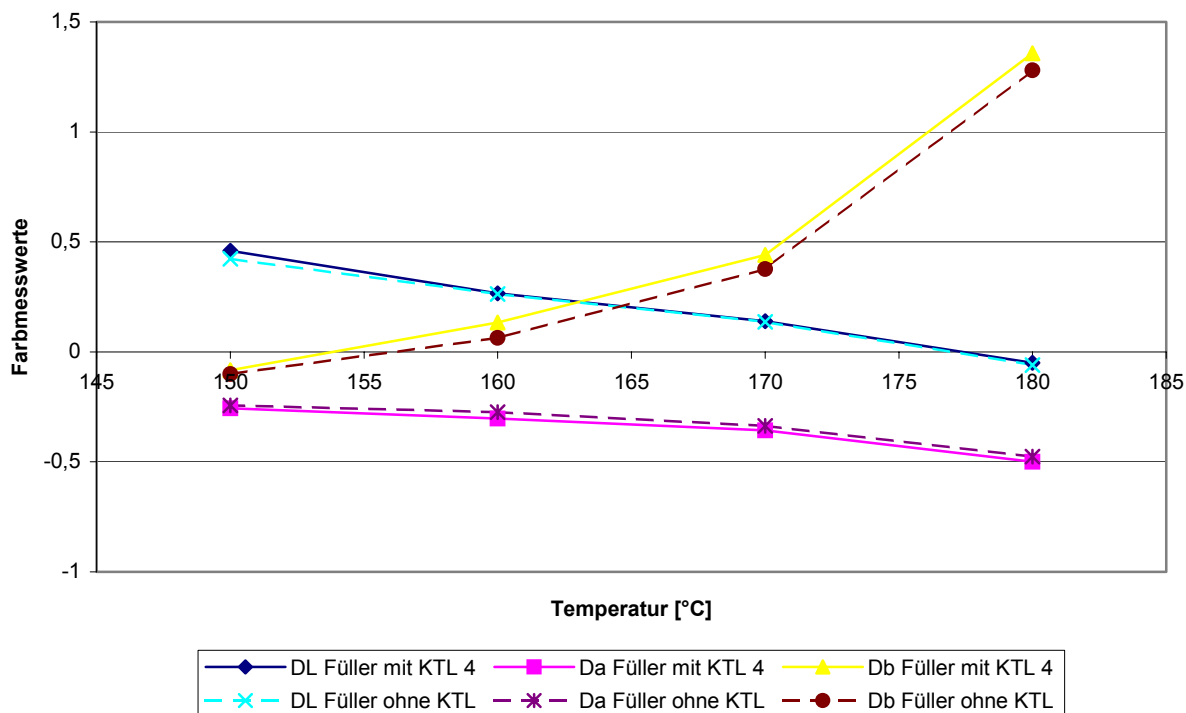


Abb. 101: Farbwerte von Füller 1 mit und ohne KTL 4 bei unterschiedlichen Einbrenntemperaturen

Auch bei einer genaueren Betrachtung lässt sich kein eindeutiger Unterschied von den KTL 4-beschichteten Proben zu den nicht KTL-beschichteten Proben feststellen (Siehe Tab. 17).

Einbrenntemperatur [°C]	Mit KTL 4			Ohne KTL		
	DL _{45°}	Da _{45°}	Db _{45°}	DL _{45°}	Da _{45°}	Db _{45°}
	hell/dunk.	rot/grün	gelb/blau	Hell/dunk.	rot/grün	gelb/blau
150	0,46	-0,26	-0,08	0,42	-0,24	-0,1
160	0,27	-0,30	0,13	0,26	-0,27	0,07
170	0,14	-0,36	0,44	0,14	-0,34	0,38
180	-0,05	-0,5	1,36	-0,06	-0,48	1,28

Tab. 17: Farbwerte von Füller 1 mit und ohne KTL 4, aufgetragen in Abb. 101

Anschließend wurden gleiche Massen ($0,605 \text{ g} \pm 0,002 \text{ g}$) Füllermaterial zur Extraktion wie unter 3.7.1 für UV-VIS Untersuchungen eingewogen. Das Ergebnis ist in Abb. 102 dargestellt.

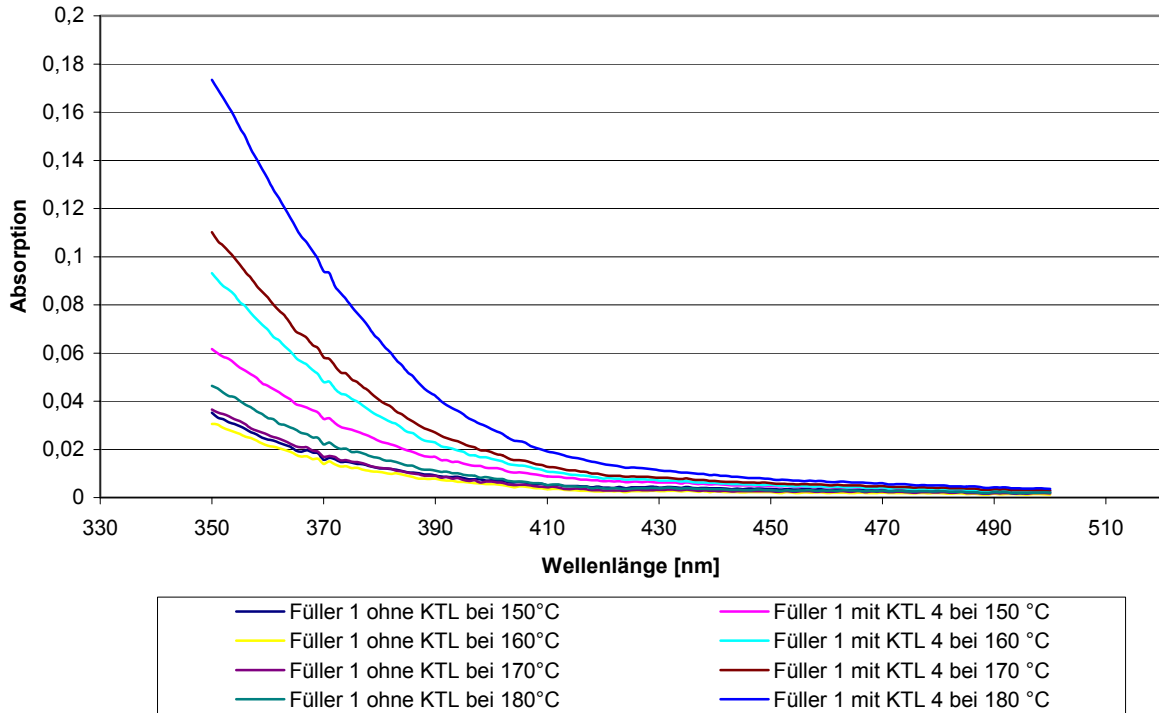


Abb. 102: UV-VIS-Spektren von Extrakten aus Füller 1 mit und ohne KTL 4 bei unterschiedlichen Einbrenntemperaturen.

Die UV-VIS-Spektren zeigen einen ähnlichen Verlauf wie in Abb. 83 und 93. Mit steigender Einbrenntemperatur steigen wieder die Absorptionen bei 400 nm in den Extrakten aus Füllern welche auf KTL 4 appliziert wurden. Die Extrakte von Füllern ohne KTL zeigen hingegen bei 400 nm fast keine Steigerung der Absorption mit zunehmender Einbrenntemperatur. Die Absorptionen fallen jedoch niedriger aus als in Abb. 83 und 93. Anschließend wurden wie bei den vorgegangenen Untersuchungen die Proben für GPC Analysen präpariert.

Vergilbung des Füllers 1

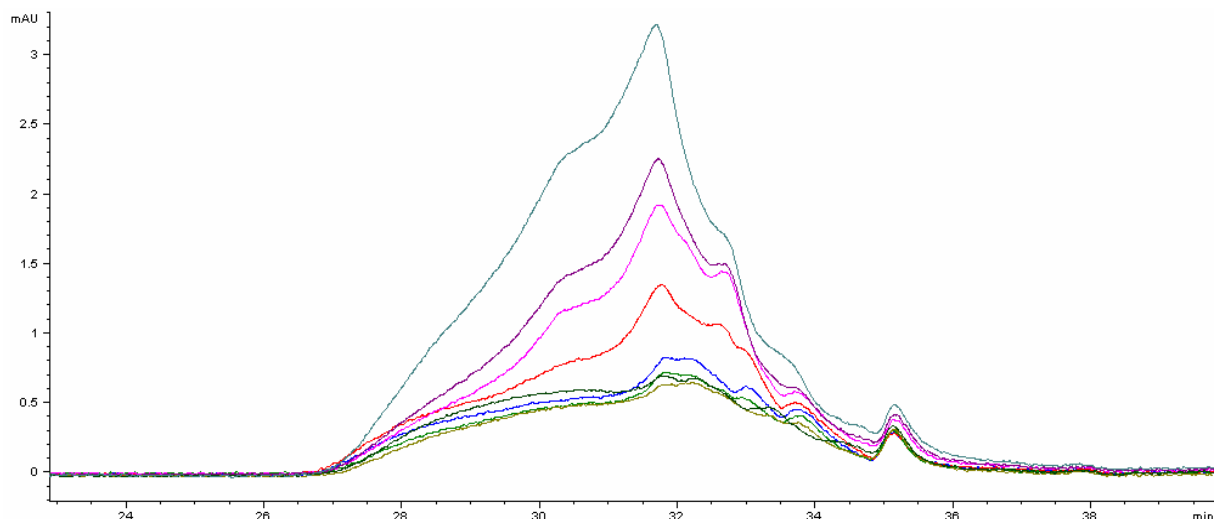


Abb. 103: GPC-DAD-Chromatogramm von Füller 1 mit KTL 4 bei einer Einbrenntemperatur von 180 °C (**türkis**), 170°C (**violett**), 160 °C (**rosa**) 150°C (**rot**), und ohne KTL bei einer Einbrenntemperatur von 180 °C (**dunkel grün**), 170 °C (**blau**), 160 °C (**hell grün**), 150 °C (**beige**); Aufgenommen bei 400 nm. Eine genaue Beschreibung der HPLC-, bzw. HPLC-Detektor-Einstellungen ist im Anhang unter 5.4 beschrieben.

In Abb. 103 erkennt man, dass wiederum die polymere Verteilung zwischen 27 und 33,8 Minuten mit steigender Einbrenntemperatur zunimmt. Das Bild, das die polymere Verteilung bietet, ist jedoch neu. So ist das bisher beobachtete Maximum bei 30,5 Minuten lediglich als Schulter zu erkennen. Nicht KTL-beschichtete Bleche zeigen das Bild vorangegangener Versuche. Der bisher gefundene Trend wird erneut bestätigt.

3.8 Untersuchung der unterschiedlichen KTL-Typen mit Thermo-desorption-GC/MS

Farbwerte kompletter Lackierungen mit und ohne KTL zeigen, dass die Anwesenheit der KTL-Schicht einen Einfluss auf das Farbverhalten darüberliegender Lacke hat. Dieser Einfluss wird durch Migration von Substanzen aus dem KTL in die oberen Lackschichten verursacht. Eine Migration von Bisphenol A und ethoxyliertem Bisphenol A, die jedoch nicht für die Vergilbung verantwortlich sind, konnte nachgewiesen werden. Prinzipiell können Stoffe auf zwei unterschiedliche Arten aus dem KTL in die oberen Lackschichten wandern. Zum einen durch das Anlösen von KTL-Komponenten durch das Lösemittel des Füllers, und zum anderen durch den Übergang in eine andere Zustandsphase. Da Bisphenol A einen Siedepunkt von 220 °C bei 4 Torr hat und ethoxyliertes Bisphenol A lediglich einen Zersetzungspunkt von über 230° besitzt, kann im Prinzip bei diesen Stoffen die Diffusion über die Gasphase

ausgeschlossen werden. Diese Temperaturen werden in den unterschiedlichen Einbrennprozessen nicht erreicht. Hier muss es sich also um eine Diffusion aufgrund von Anlöseprozessen handeln. Betrachtet man die Vergilbung des Füllers beim Wiedereinbrand, so kann dieser Mechanismus der Migration hier nicht vorliegen, da schon nach dem ersten Einbrand praktisch kein Lösemittel mehr vorhanden ist. Der Versuch zeigt jedoch, dass auch bei einem Wiedereinbrand eine KTL-induzierte Vergilbung beobachtet werden kann. Hierbei kommt nur ein Diffusionsmechanismus in Frage, welcher ohne Lösemittel einen Transport von KTL-Komponenten in die oberen Lackschichten ermöglicht. Die Diffusion von Gasen wäre ein denkbarer Mechanismus. Dieser beruht darauf, dass bestimmte Komponenten des KTL ab einer gewissen Temperatur in die Gasphase übergehen und so aus dem KTL verdampfen. Dies würde einen Transport von vergilbenden Komponenten aus dem KTL in den Füller, BC, oder PKL ermöglichen. Im Folgenden wurden die Ausdünstungen der unterschiedlichen KTL-Typen untersucht. Dies geschah mit Hilfe der thermischen Desorption mit anschließender GC-MS-Analyse. Die Einstellparameter der GC-MS-Einheit sind im Anhang unter 5.5.4 aufgelistet. Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen die TIC-GC-MS Chromatogramme in Abb.104-106.

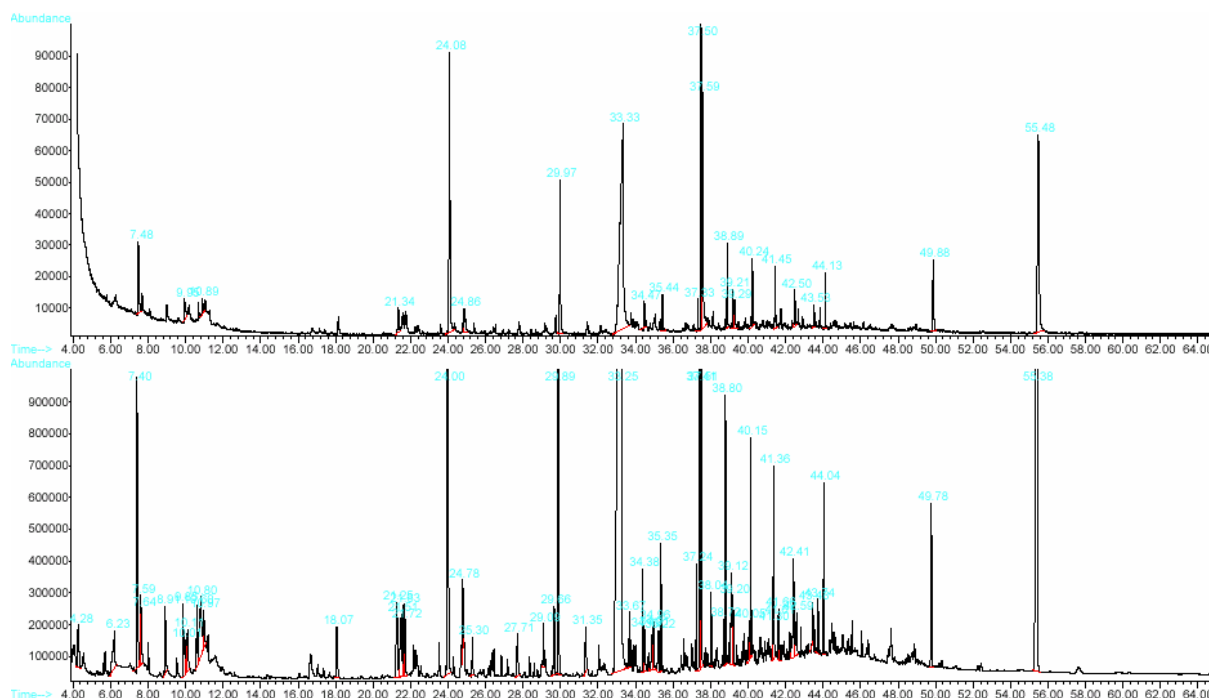


Abb. 104: TIC-GC-MS von 49 mg KTL 1 (oben), FID-Signal von 49 mg KTL 1 (unten), bei einer Temperaturbelastung von 165 °C, 30 Minuten.

Eine Angabe der identifizierten Substanzen, welche einen Qualitätsfaktor (Übereinstimmungsgrad mit der Bibliothek) von über 80 aufweisen findet sich im Anhang unter 5.5. Die Summe der Integrale aller FID-Signale im Chromatogramm (Abb. 104) beträgt 1150 Mio. (1151491635) Flächeneinheiten. Dies ist eine Größe für die gesamte Ausdünstung des Lackes.

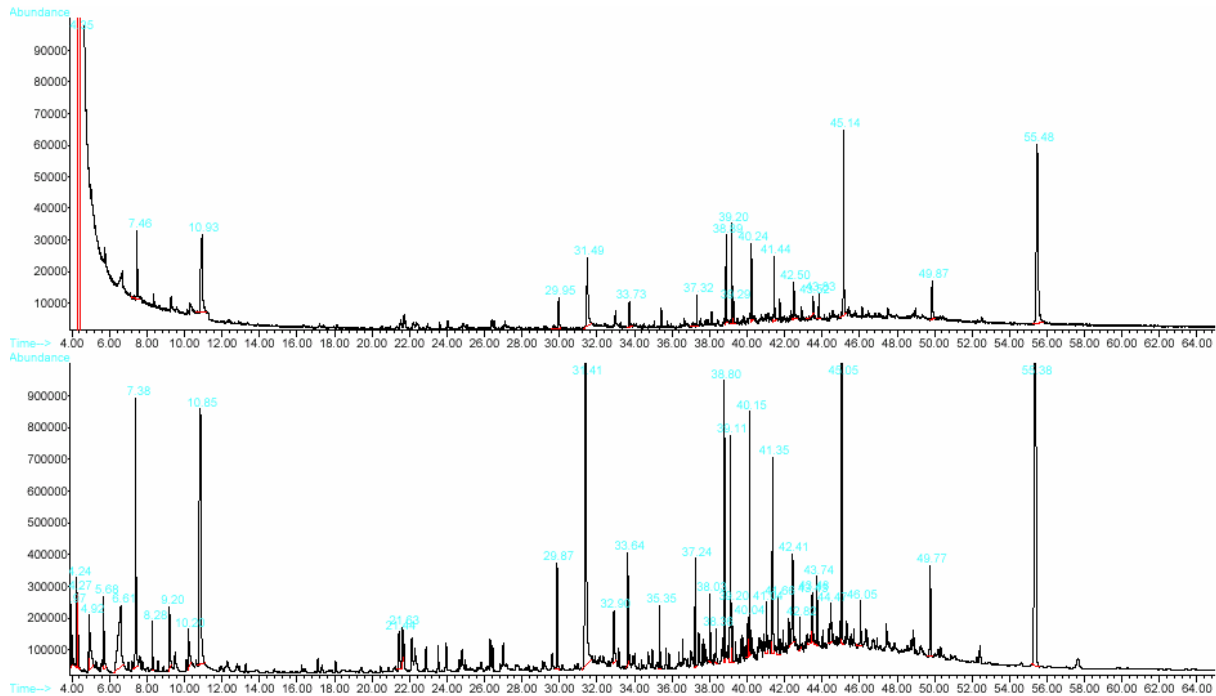


Abb. 105: TIC-GC-MS von 52 mg KTL3 (oben), FID-Signal von 52 mg KTL 3 (unten), bei einer Temperaturbelastung von 165 °C, 30 Minuten.

Die Summe der Integrale aller FID-Signale beträgt im Fall von KTL 3 764 Mio. (764258804) Flächeneinheiten. Bei einem Vergleich der GC-Chromatogramme (Abb. 104 und 105) erkennt man, dass KTL 3 weniger unterschiedliche Substanzen und insgesamt geringere Mengen bei gleicher Temperaturbelastung ausdünstet als KTL 1. Die identifizierten Substanzen mit einem Qualitätsfaktor größer 80 sind im Anhang unter 5.5 zu finden.

Praktischer Teil

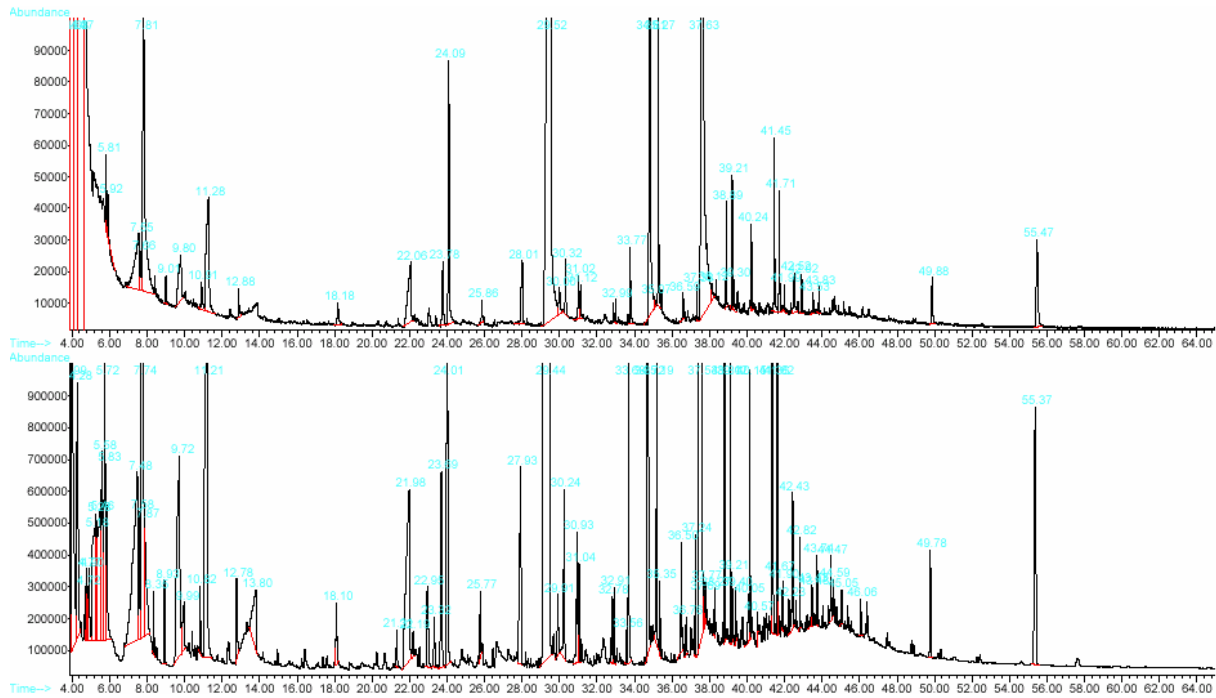


Abb. 106: TIC-GC-MS von 73 mg KTL4 (oben), FID-Signal von 73 mg KTL 4 (unten), bei einer Temperaturbelastung von 165 °C, 30 Minuten.

Alle im Chromatogramm in Abb. 106 gefundenen Substanzen mit einem Qualitätsfaktor größer 80 sind ebenfalls im Anhang unter 5.5 aufgelistet. Die Summe über alle Integrale, aller FID-Signale ergibt in diesem Chromatogramm (Abb. 106) den Wert 4333 Mio. (4333383328) Flächeneinheiten.

Über eine Abschätzung kann die gesamte Ausdünstung der unterschiedlichen KTL-Lacke mittels der gesamten Fläche der FID Signale genähert werden (siehe Tab.18).

Lack	Eingewogene Menge	% zu maximaler Menge	Gesamte Peakfläche mal Faktor	Massenanteil korrigiertes Ergebnis der gesamten Peakfläche
KTL 4:	73 mg	100 %	4333383328 • 1	= 4333383328
KTL 3:	52 mg	71,23 %	764258804 • 1,404	= 1072945113
KTL 1:	49 mg	67,12 %	1151491635 • 1,490	= 1715571566

Tab. 18: Abschätzung der gesamten Ausdünstung unterschiedlicher KTL-Lacke

Hieraus ist ersichtlich, dass KTL 4 mehr Substanz emittiert als KTL 1 oder KTL 3. Wie aus Abbildung 63 zu ersehen ist, hat der KTL 4 jedoch einen geringeren Einfluss auf die Vergilbung im Gesamtaufbau als der KTL 1. Die Vergilbung ist also nicht von der Summe der mobilen Substanzen, sondern anscheinend nur von bestimmten abhängig.

An organischen Chromophoren sind in der Regel aromatische Substituenten beteiligt. Deswegen wurde bei der Suche nach vergilbenden Stoffen ein besonderes Augenmerk auf aromatische, migrierende Stoffe gerichtet. Betrachtet man die emittierenden Stoffe aus KTL 1 genauer, so erkennt man drei dieser Substanzen: Benzylalkohol, Diethylphthalat und Bis (2-ethylhexyl)phthalat. Vergleicht man diese mit den verdampften Stoffen aus KTL 3 und KTL 4, so können einige Substanzen als potentiell vergilbende Substanzen ausgeschlossen werden, denn das Diethylphthalat verdampft ebenso aus KTL 4 und das Bis (2-ethylhexyl)phthalat aus KTL 3 und 4. Da KTL 3 und 4 jedoch eine geringere Vergilbung im Füller und im Kompletttaufbau induzieren als KTL 1, folgt daraus der Schluss, dass diese Stoffe nicht zur beobachteten KTL induzierten Vergilbung beiträgt. Versuche, bei welchen der Füller mit Benzylalkohol verunreinigt wurde, ergaben keine signifikanten Änderungen im Farbverhalten. Das bedeutet, es muss noch mindestens eine andere Substanz vorliegen, die eine Vergilbung induziert.

3.9 *Detektion von Aminen aus desorbiertem Substanzgemisch der unterschiedlichen, vernetzten KTL-Typen*

Mit Hilfe der TD-GC-MS wurden keine potentiell vergilbenden Stoffe gefunden, daher wurde das Augenmerk auf Substanzen gerichtet, die aufgrund ihrer Polarität nur schlecht getrennt werden können. Die Amine stellen eine solche Substanzklasse dar. Es wurde ein Verfahren entwickelt, das es erlaubt, desorbierte aminische Substanzen mit Hilfe der HPLC-MS zu detektieren. Hierzu wurde ein Strahlungsofen der Firma Ströhlein Instruments mit der Bezeichnung I-05/RP/DIG verwendet, um unterschiedlich präparierte Proben entsprechenden Temperaturen auszusetzen. Die Versuchsanordnung ist in Abb. 107 zu sehen.

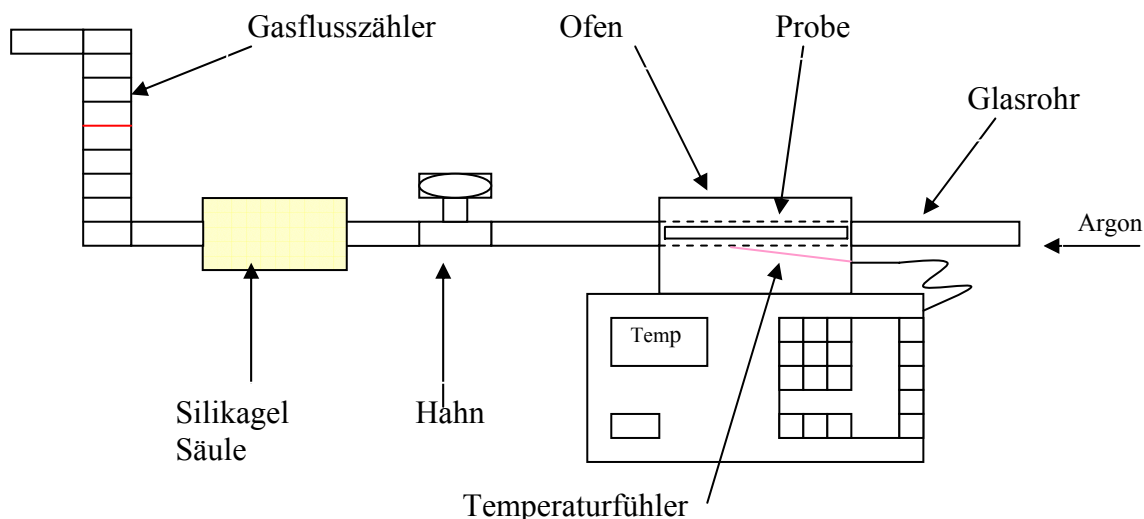


Abb. 107: Versuchsaufbau zur Detektion von Aminen in thermal desorbierten Substanzgemischen

Die unterschiedlichen Lacke wurden auf schmalere Bleche appliziert, damit die Proben apparatrgängig eingefügt werden können. Diese Proben wurden der jeweiligen Einbrenntemperatur der darüberliegenden Lackschicht ausgesetzt. Die desorbierenden Substanzen der Probe werden vom Argonstrom (1,5 l/min) mitgerissen und adsorbieren an kühlen Stellen im Rohr oder in der Silikasäule. Nach Beendigung eines Versuchs wurden Rohr und Säule unterschiedlich behandelt.

Die Säulen wurden geöffnet und der Inhalt in ein verschließbares 8 ml Gläschen gegeben. Es wurden 5 ml Toluylsäurechlorid Lösung (25 mg Toluylsäurechlorid in 100 ml Acetonitril) zugegeben. Um das Silikagel aufzulösen, wurde noch 1 ml einer 5 molaren NaOH-Lösung zugegeben und 45 Minuten im Schüttler behandelt. Anschließend wurde noch 200 µl 1 molare NH₃-Lösung zugegeben, um restliches Säurechlorid zu eliminieren. Nach weiteren 10 Minuten, in welchen die Proben wieder geschüttelt wurden, sind die Phasen voneinander getrennt worden. Die obere Phase des organischen Lösemittels wurde verdampft (Turbovap). Anschließend wurde 1 ml Acetonitril zur Probe addiert und der Rückstand im Ultraschallbad 15 Minuten bei Raumtemperatur extrahiert. Die gefilterte Lösung (0,45 µm Filter) wurde anschließend mit HPLC-MS analysiert.

Die Substanzen aus dem Rohr wurden mit Acetonitril ausgespült und aufgefangen. Anschließend wurde das Rohr für den nächsten Versuch mit essigsäurem Wasser sowie mit Bürste und Spülmittel gereinigt und mit Wasser ausgespült. Zum Schluss wurde noch mit einer Isopropylalcohol-Aceton Mischung (50 : 50) nachgespült. Die aufgefangene Lösung aus dem Rohr wurde mittels eines Turbo Vap LV der Firma Zymarck verdunstet. Die vorher gelösten Substanzen

wurden anschließend wieder in 5 ml Toluylsäurechlorid Lösung (25 mg Toluylsäurechlorid in 100 ml Acetonitril) gelöst. Um gleiche Bedingungen zu schaffen wie bei der Präparation des Säuleninhaltes, wurde auch hier vor dem Ausschütteln 1 ml 5 molare NaOH-Lösung zugegeben. Danach wurde den Proben 200 µl 1 molare NH₃-Lösung zugegeben, um noch vorhandenes Säurechlorid abzufangen. Nach weiteren 10 Minuten im Schüttler wurde die Acetonitril-Phase von der NaOH-Phase getrennt. Nach dem Verdampfen des Lösemittels wurde dem Rückstand 1 ml Acetonitril zugegeben und anschließend 15 Minuten im Ultraschallbad bei Raumtemperatur extrahiert. Die mit einem 0,45 µm Filter gefilterte Lösung wurde mittels HPLC-MS analysiert.

3.9.1 Identifizierung desorbierter Amine aus vernetztem KTL 1

Im Folgenden wurden verschiedene KTL Typen auf aminische Ausdünstungen untersucht. Hierbei wurden spezielle Bleche (2 cm / 20 cm / 0.4 mm) mit unterschiedlichen KTL-Lacken beschichtet und bereits eingebrannt im Ofen vorgelegt. Der Ofen wurde mit größtmöglicher Heizrate auf eine Einstelltemperatur von 175 °C gebracht, nachdem ein Argonstrom von 1,5 Liter pro Minute durch das Rohr angelegt wurde. Im Anschluss wurden das Kieselgel der Säule und das Rohr wie oben beschrieben behandelt, und die Extrakte mittels HPLC-MS analysiert. Betrachtet man das Chromatogramm der aus KTL 1 desorbierten Amine, so stellt man fest, dass eine Anzahl von Substanzen detektiert wird (siehe Abb.108).

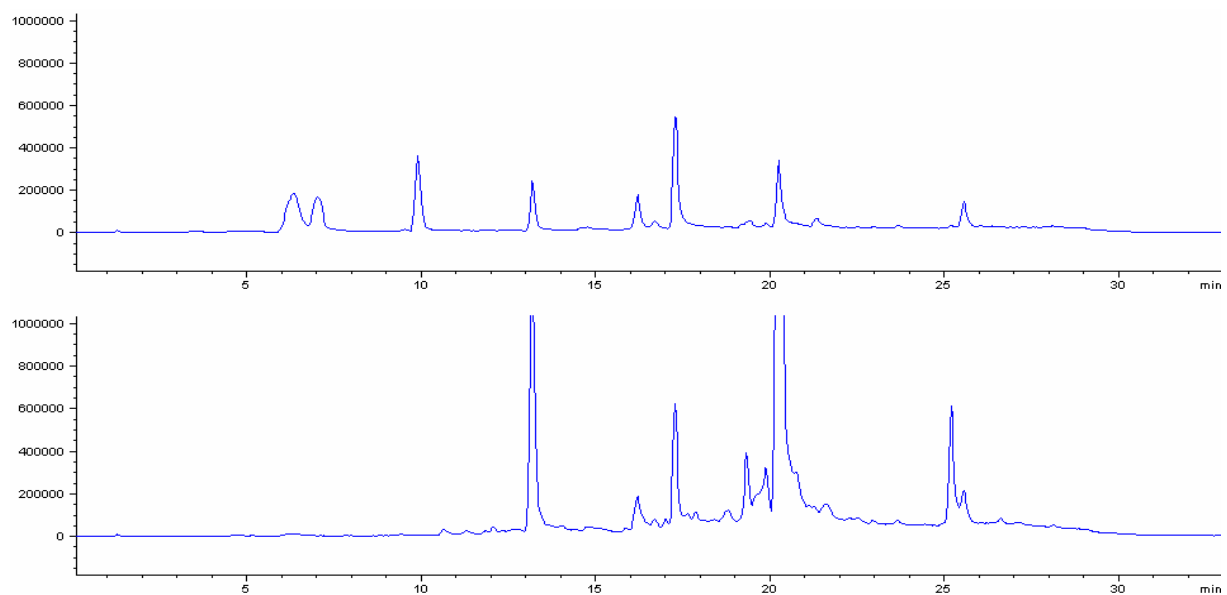


Abb. 108: HPLC-MS-Chromatogramm von desorbierten Aminen aus KTL 1 (**oben** aus Säule, **unten** aus Rohr) im Scan von 100-10000 mol; Die genauen HPLC- und Detektoreinstellungen sind im Anhang unter 5.6 zu finden.

Diese Chromatogramme wurden jeweils mit denen einer Blindprobe (unlackiertes Blech) verglichen, um festzustellen, welche Peaks nicht aus dem KTL stammten. Eine Aufzählung der hier eindeutig identifizierten Substanzen ist in Tab. 19 zu finden. Im Folgenden wurde ein besonderes Augenmerk auf die Diaminotoluole gelegt.

Stoffe	Retentionszeit [min]
2- Methylaminoethanol	6,67
N-Ethylamin	7,29
N-Ethylamin	10,02
3,4-Diaminotoluol	16,16
2,4-Diaminotoluol	17,23
4,4-Diaminodiphenylmethan	19,81

Tab. 19: Desorbierende Amine aus Abb. 108

3.9.2 Detektion von 2, 4- und 3, 4-Diaminotoluol

Da hier ebenfalls wie unter 3.8 besprochen hauptsächlich aromatische Verbindungen gesucht werden, wurde das Diaminotoluol genauer betrachtet. Im Folgenden wurde die Konzentration von 3, 4- und 2, 4-Diaminotoluol in den Ausdünstungen der unterschiedlichen KTL-Typen verglichen (siehe Abb.109).

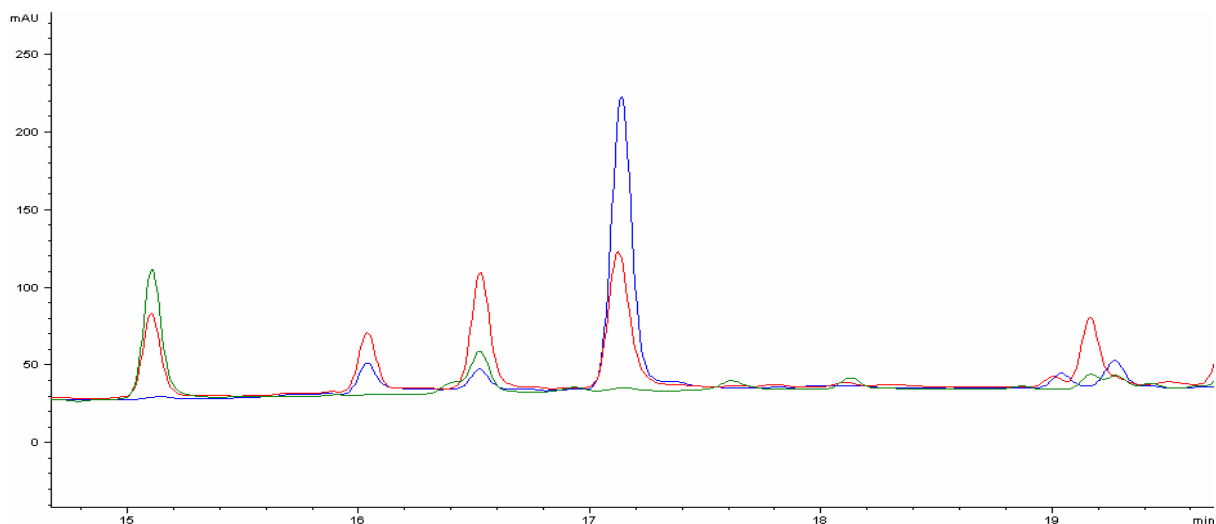


Abb. 109: HPLC-DAD-Chromatogramm von verdampfenden Aminen im Fokus auf 2,4-Diaminotoluol aus KTL 1 (**blau**), KTL 3 (**rot**) und KTL 4 (**grün**); Extrahiert aus der Säule; Aufgenommen bei 200 nm; Die genauen HPLC- und Detektoreinstellungen sind im Anhang unter 5.6 zu finden.

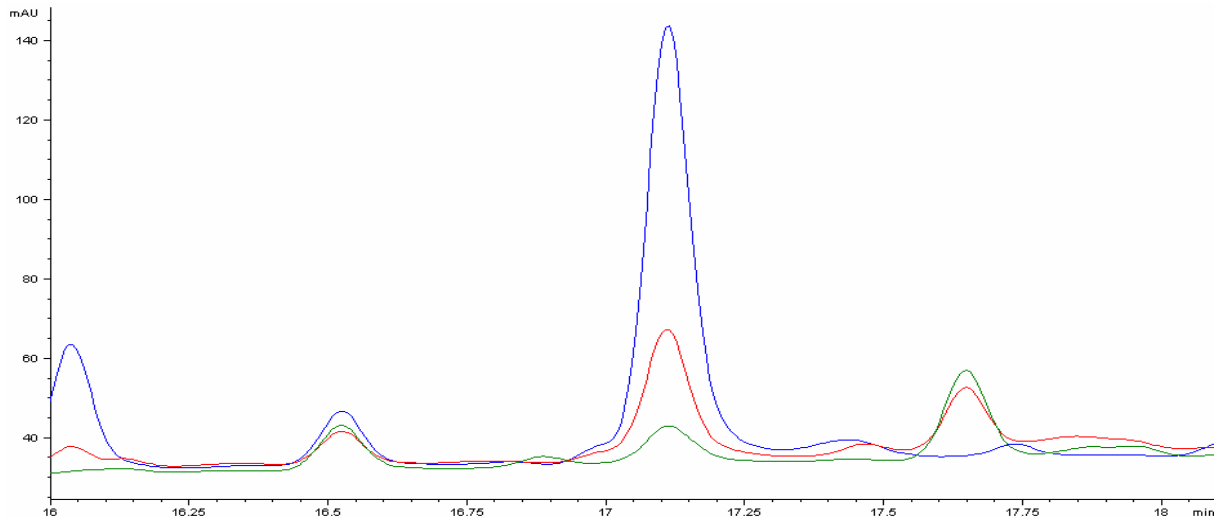


Abb. 110: HPLC-DAD-Chromatogramm von verdampfenden Aminen im Fokus auf 2,4-Diaminotoluol aus KTL 1 (**blau**), KTL 3 (**rot**) und KTL 4 (**grün**); extrahiert aus dem Rohr; aufgenommen bei 200 nm. Die genauen HPLC- und Detektoreinstellungen sind im Anhang unter 5.6 zu finden.

In beiden Chromatogrammen (Rohr und Kieselgel) sind die Konzentrationsverhältnisse der Diaminotoluole zueinander gleich. KTL 1 enthält mehr 2,4-Diaminotoluol als KTL 3, während KTL 4 fast kein 2,4-Diaminotoluol enthält. Um jedoch eine eindeutige Aussage tätigen zu können, müssen die Massen der verschiedenen UV-Peaks miteinander verglichen werden (siehe Abb.111), um zu verhindern, dass andere Substanzen, welche die gleiche Retentionszeit besitzen, fälschlich als 2,4 Diaminotoluol identifiziert werden.

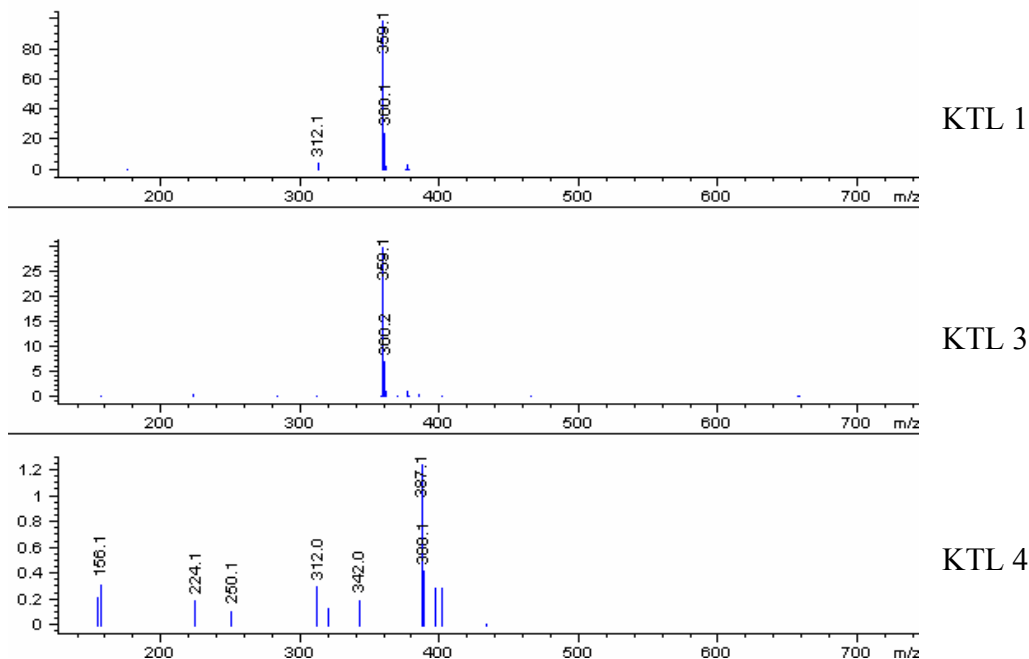


Abb.111: Massen der Peaks aus Chromatogramm in Abb. 109, bei einer Retentionszeit von 17,2 Minuten

Im Chromatogramm mit den Derivaten des KTL 1 ist klar die Masse von 359 zu erkennen. Diese tritt ebenfalls mit einer Retentionszeit von 17,2 Minuten aus KTL 3 auf. Im Massenspektrum bei derselben Retentionszeit ist im KTL 4 keine Masse mit 359 m/z zu finden. Den gleichen Sachverhalt gibt Abb. 112 wieder. Hierbei handelt es sich um die Massenspektren des 2,4-Diaminotoluols, extrahiert aus dem Rohr.

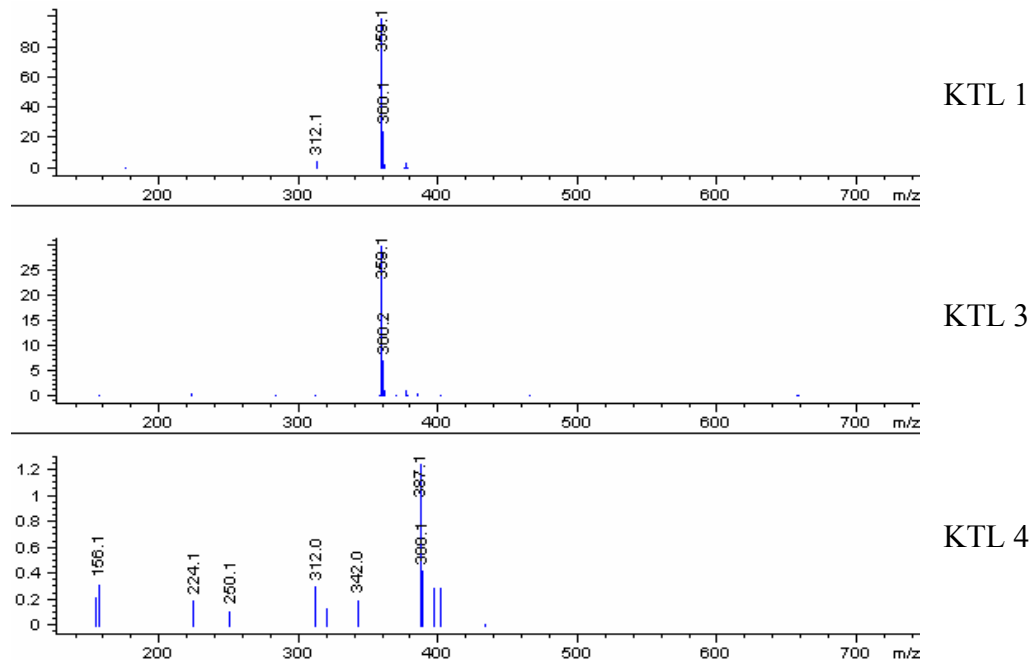


Abb.112: Massen der Peaks aus Chromatogramm in Abb. 110, bei einer Retentionszeit von 17,2 Minuten

Auch die UV-Spektren zeigen, dass kein 2,4-Diaminotoluol im KTL 4 enthalten ist (siehe Abb. 113 und 114).

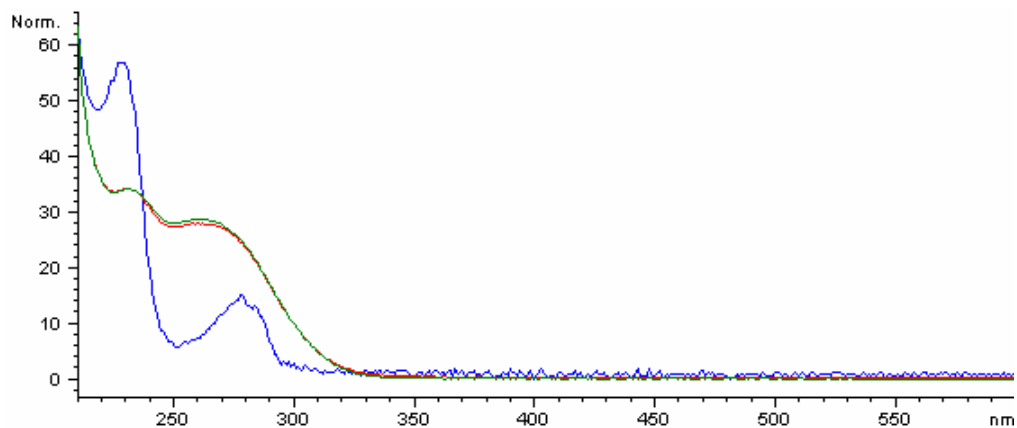


Abb. 113: UV Spektren aus Abb. 109 (Säule), von Peaks mit Retentionszeit 17,2 Minuten

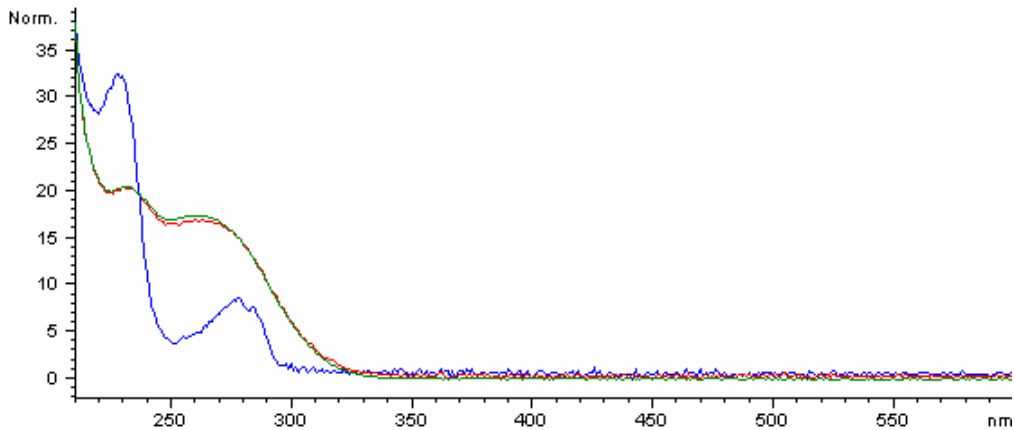


Abb. 114: UV Spektren aus Abb. 110 (Rohr), von Peaks mit Retentionszeit 17,2 Minuten

Beim Diaminotoluol handelt es sich um eine für Lacke untypische Substanz. Es ist anzunehmen, dass es sich hierbei um Reaktionsprodukte von TDI (Toluylendiisocyanat) handelt. Um sicher zu gehen, dass die erwarteten Temperaturen von 175 °C eingehalten wurden, sind mit diesem Strahlungsofen (Abb. 107) Temperaturkurven aufgenommen worden. Dabei wurde ein Temperatursensor auf dem Blech an unterschiedlichen Orten (vom Ende zum Anfang des Ofens) angebracht, um die Objekttemperatur zu überprüfen. Das Ergebnis ist in Abb. 115 dargestellt.

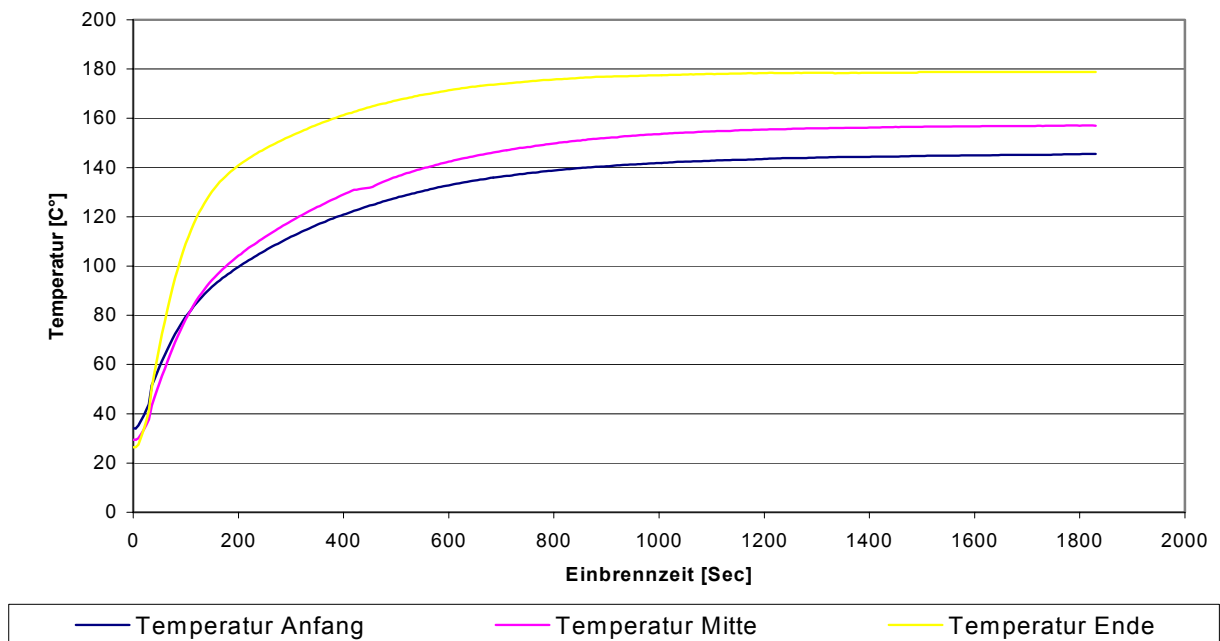


Abb. 115: Ofenprofil der Apparatur in Abb. 107

Aus Abbildung 115 ist ersichtlich, dass auf den Probeblechen ein Temperaturgradient von 145° bis 178° C bei einer Ofeneinstellung von 175° C besteht. Diese Temperatur wurde gerade deswegen gewählt, da es sich hierbei um die oberste Temperatur im Prozessfenster des Füllereinbrands handelt. Es kann also davon ausgegangen werden, dass dieses Diaminotoluol beim Einbrennvorgang des Füllers über Verdampfungsprozesse aus dem KTL in den Füller gelangt. Dies konnte mit einem Aminnachweis in den unterschiedlichen Füllerextrakten aus 3.7.1.1 bestätigt werden (siehe Abb. 116).

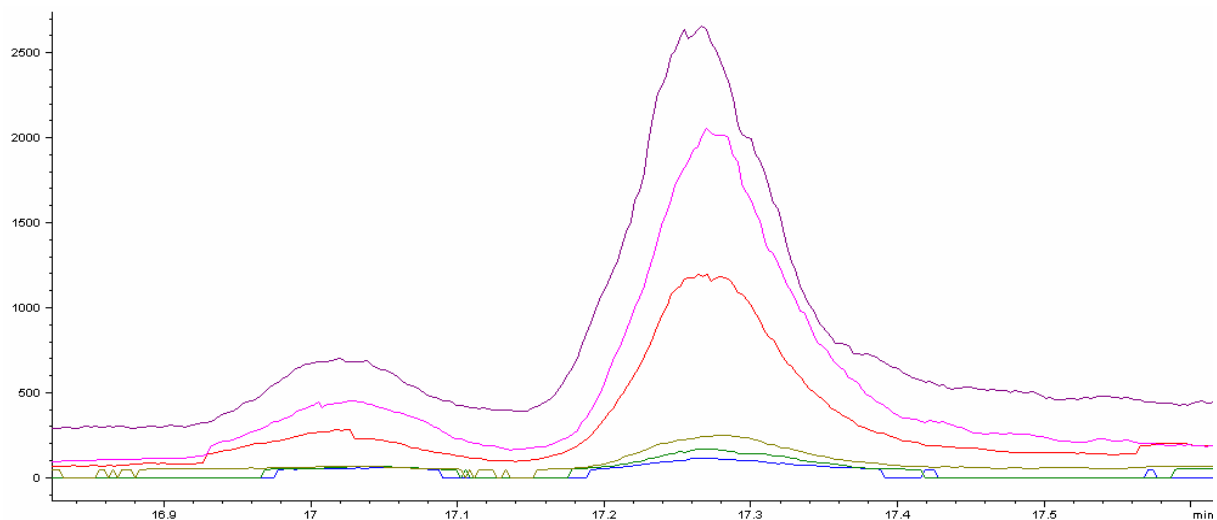


Abb. 116: HPLC-MS-Chromatogramm im SIM-Mode von 358 m/z. Verwendet wurden Extrakte aus 3.7.1.1 von Füller 1 auf KTL 1 einfach (**rot**), zweifach (**rosa**), dreifach (**violett**) eingebrannt; Extrakte aus Füller 1 ohne KTL einfach (**blau**), zweifach (**grün**), dreifach (**beige**) eingebrannt. Die genauen HPLC- und Detektoreinstellungen sind im Anhang unter 5.7 zu finden.

Diese Proben wurden kurz hintereinander gemessen. Die nach jeder dritten Messung injizierten Standards an 2,4-Diaminotoluol zeigten Abweichungen von weniger als 1 % Änderung in der Peakfläche. Das bedeutet, dass die Konzentrationsverhältnisse wie sie in Abb. 116 dargestellt sind, der Realität entsprechen.

Mit dieser Messreihe wurde bewiesen, dass die Migration der Aminotoluole aus dem KTL in den Füller eine Gasdiffusion ist. Eine Detektion im Pulverklarlack war nicht möglich, da zu große Matrixeffekte zu einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis führten.

Es wurde nun festgestellt, dass diese Amine in andere Lackschichten migrieren können. Es steht jedoch noch nicht fest, wie weit diese diffundieren, oder ob diese Stoffe überhaupt eine Vergilbung auslösen.

In folgenden Experimenten wurden die Probenbleche mit unterschiedlichen Lackschichten lackiert. Um zu erkennen, ob das Diaminotoluol durch den Füller oder Basislack diffundiert, wurden die KTL beschichteten Bleche zusätzlich von allen Seiten mit Füller 1 lackiert (Abb.

117). Nach dem Einbrennen des Lackes wurden diese Bleche in der Apparatur aus Abb. 107 unter Einbrennbedingungen des Pulverklarlackes auf ihren Anteil von Diaminotoluolen in den Ausdünstungen untersucht. Deshalb wurde für diesen Versuch eine Temperatur von 160° C eingestellt, was im Ofen einer mittleren Temperatur von ca. 145° C (Einbrenntemperatur des PKL) bedeutet. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abb. 118 dargestellt.

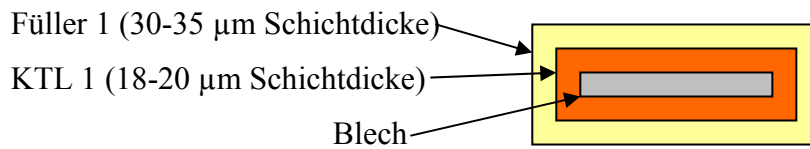


Abb. 117: Aufbau der Probe zur Detektion von Diffusionen von Diaminotoluolen aus dem KTL durch den Füller

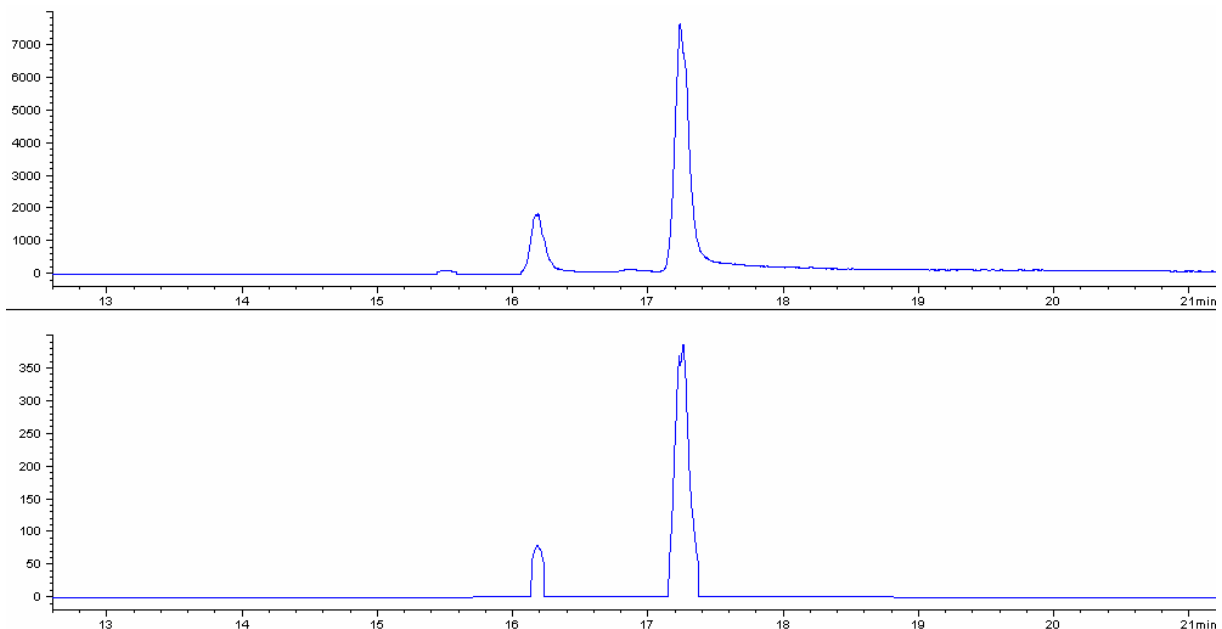


Abb. 118: HPLC-MS-Chromatogramm im SIM-Mode, von 359 m/z. Oben von Probe Füller 1 auf KTL 1 aus Säule, unten aus Rohr extrahiert. Die genauen HPLC- und Detektoreinstellungen sind im Anhang unter 5.8 zu finden.

Es wurde nachgewiesen, dass Diaminotoluole aus dem KTL durch den Füller diffundieren. Das bedeutet, dass diese Stoffe des KTL in die sichtbaren Bereiche einer Lackierung gelangen können. Im Folgenden wurde untersucht, ob diese Amine auch durch den Basislack diffundieren können. Dabei wurden die Proben wie in Abb. 117 präpariert und zusätzlich noch mit einer Basislack-Schicht ummantelt. Im Unterschied zum Prozess der BMW-Group wurde hier jedoch der Basislack unter Pulverklarlackbedingungen eingebrannt. Erst danach wurden Desorptionsexperimente unternommen. Dies geschah aufgrund der Tatsache, dass bei einem

bloßen Trocknen des Basislackes im Desorptionsexperiment eine Vielzahl anderer Stoffe verdampfen würden. Diese würden den Nachweis der Diaminotoluole stören und eine Verzerrung der Ergebnisse bewirken.

Die Ergebnisse der Desorption bei 160 ° C sind in Abb. 119 dargestellt.

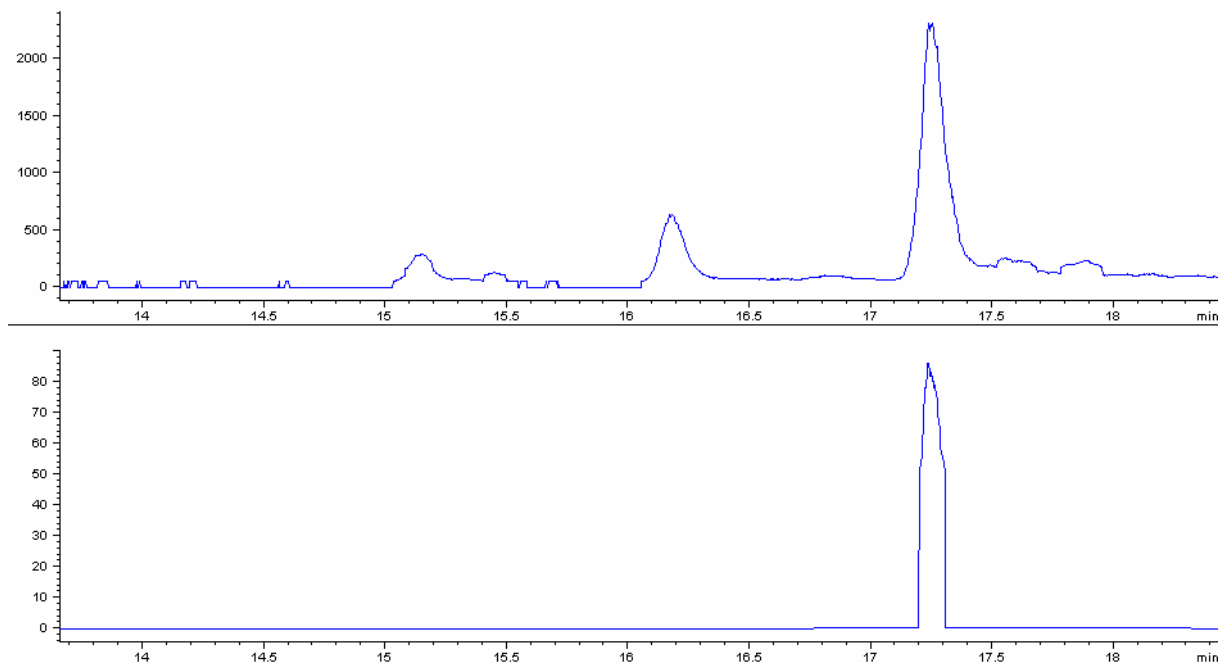


Abb. 119: HPLC-MS-Chromatogramm im SIM-Mode, von 359 m/z. Oben von Probe Basislack 1 auf Füller 1 auf KTL 1 aus Säule, unten aus Rohr extrahiert. Die genauen HPLC- und Detektoreinstellungen sind im Anhang unter 5.8 zu finden.

Hiermit wurde nachgewiesen, dass Diaminotoluole durch Füller und Basislack diffundieren.

3.9.3 Nachweis von 2,4- und 3,4-Diaminotoluol als eine Ursache der Vergilbung des Füllers 1

In Abschnitt 3.9.2 wurde nachgewiesen, dass Diaminotoluole aus dem KTL bis in den Klarlack diffundieren können. Wenn diese Stoffe eine Vergilbung auslösen, wird dies also auch an der oberen Lackschicht zu erkennen sein. Um herauszufinden, ob diese Stoffe eine Verschiebung der Farbwerte zu höheren Db-Werten bewirken, wurden unterschiedliche Lacke mit und ohne 2,4-Diaminotoluol-Kontamination verglichen.

Es wurden Proben mit je 2,7 g nassem Füller 1 mit einer steigenden Kontamination von 2,4-Diaminotoluol auf blankem Blech angefertigt, was in etwa einer Schichtdicke von 30-35 μm entspricht. Ausgehend von ca. 817 g nassem Füller 1 wurden vor jeder weiteren Applikation des Lacks 200 mg von 2,4-Diaminotoluol zugegeben. Nach dem Auftragen von 4 Blechen,

wurde der Rest des Lackes gewogen und anschließend wieder mit 200 mg 2,4-Diaminotoluol kontaminiert. Nachdem dieser Vorgang drei mal wiederholt wurde, sind die Probebleche im gleichen Ofen mit 165° C eingebrannt worden. Die Ergebnisse der Farbmessungen der unterschiedlich kontaminierten Füllerschichten sind in Abb. 120 und Tab. 20 dargestellt.

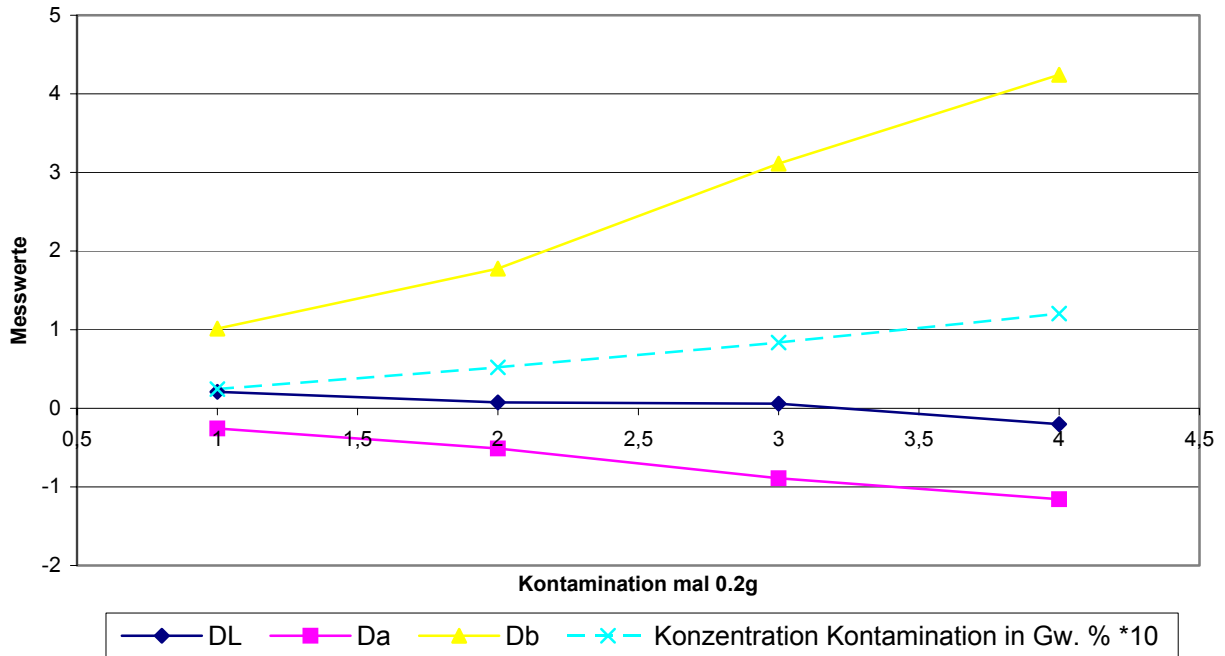


Abb. 120: Änderung der Farbwerte des Füllers mit steigender Kontamination von 2,4-Diaminotoluol

Anzahl der Kontaminationen a 200 mg	In Füller 1			Konzentration an Diaminotoluol
	DL _{45°} hell/dunk.	Da _{45°} rot/grün	Db _{45°} gelb/blau	Menge Amin [Gew. % *10]
1	0,21	-0,26	1,01	0,24
2	0,08	-0,51	1,78	0,52
3	0,06	-0,89	3,11	0,84
4	-0,20	-1,16	4,24	1,20

Tab. 20: Farbwerte aus Abb. 120

Aus Abbildung 120 geht hervor, dass selbst geringe Konzentrationen an 2,4-Diaminotoluol ausreichen, um eine Änderung der Farbwerte im Gelb- und Grünbereich zu verursachen. Eine genaue Angabe der jeweiligen Konzentrationen ist in Tabelle 21 dargestellt. Um eine Vorstellung davon zu gewinnen, welche geringe Mengen an 2,4-Diaminotoluol ausreichen, um eine Vergilbung hervorzurufen, sei folgendes Beispiel aufgeführt. Bei der applizierten Menge von 2,7 g nassem Füller 1 müsste also umgerechnet eine Menge von ca. 661 µg 2,4-Diaminotoluol in der Füllerschicht vorhanden sein.

Masse von nassem Füller 1 [g]	Masse von 2,4-Diaminotoluol [g]	Konz. von 2,4-Diaminotoluol [Gew.%]	Errechnete Menge an 2,4-Diaminotoluol in Füller 1 auf Blech [mg]
817,6	0,2	0,02446184	0,6605
723,7	0,377	0,05209341	1,4065
636,8	0,532	0,08354271	2,2557
541,1	0,6518	0,12045833	3,2524
453,5	-	-	-

Tab. 21: Menge an Kontamination von 2,4-Diaminotoluol in Füller 1

Die Substanz 2,4-Diaminotoluol bewirkt einen vergilbenden Effekt im Füller. Dieser wurde mit einem Skalpell abgetragen und zu gleichen Massen ($0,965 \pm 0,003$ g) für weitere UV-VIS Untersuchungen wie unter 3.7.1 extrahiert. Das Ergebnis ist in Abb. 121 zu sehen. Diese zeigt, dass mit steigender Kontamination an 2,4-Diaminotoluol die Absorptionen um 400 nm zunehmen. Im Anschluss wurden GPC Untersuchungen durchgeführt, um die Auswirkung der Kontamination auf die Vernetzung zu beurteilen (Extraktion wie unter 3.7.1). Das Ergebnis ist als GPC-Chromatogramm in Abb. 122 dargestellt. Die Chromatogramme ähneln sehr denen unter 3.7.1, 3.7.2 und 3.7.3. Mit steigender Kontamination entwickelt sich eine Verteilung, die ein Maximum bei 31,4 Minuten besitzt. Dies geht mit den Farbmesswerten und UV-VIS-Spektren konform.

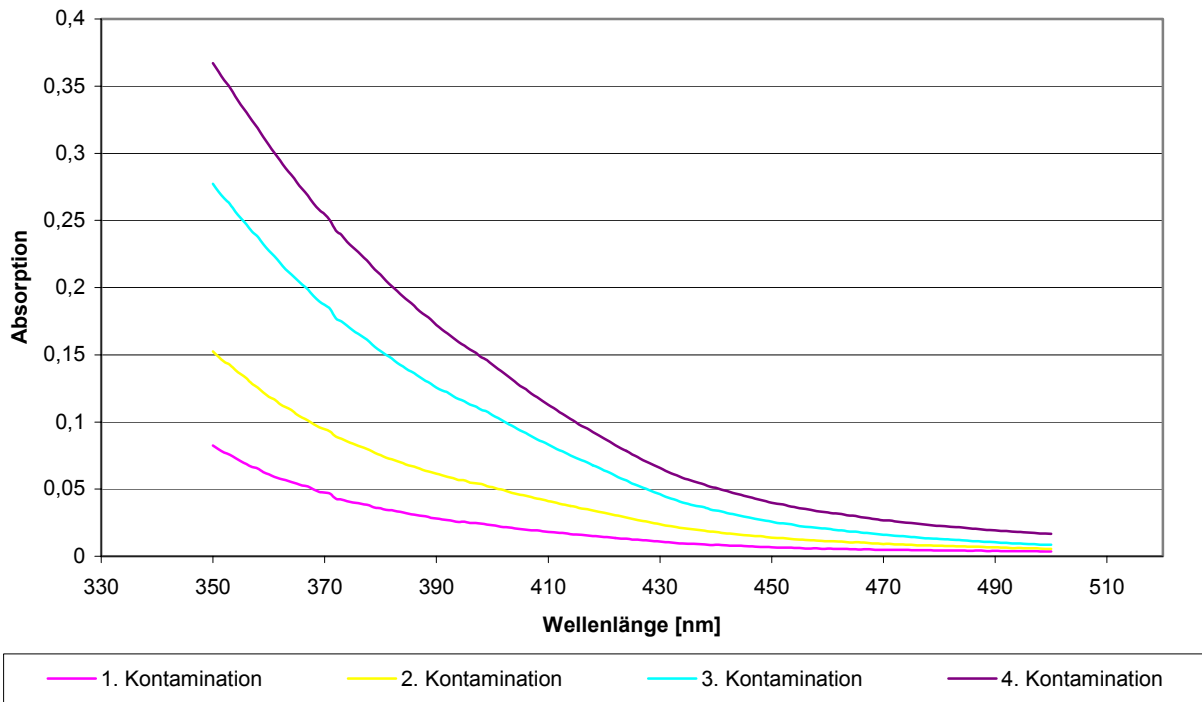


Abb. 121: UV-VIS-Spektren von Füller 1 Extrakten mit unterschiedlichen Kontaminationen an 2,4-Diaminotoluol

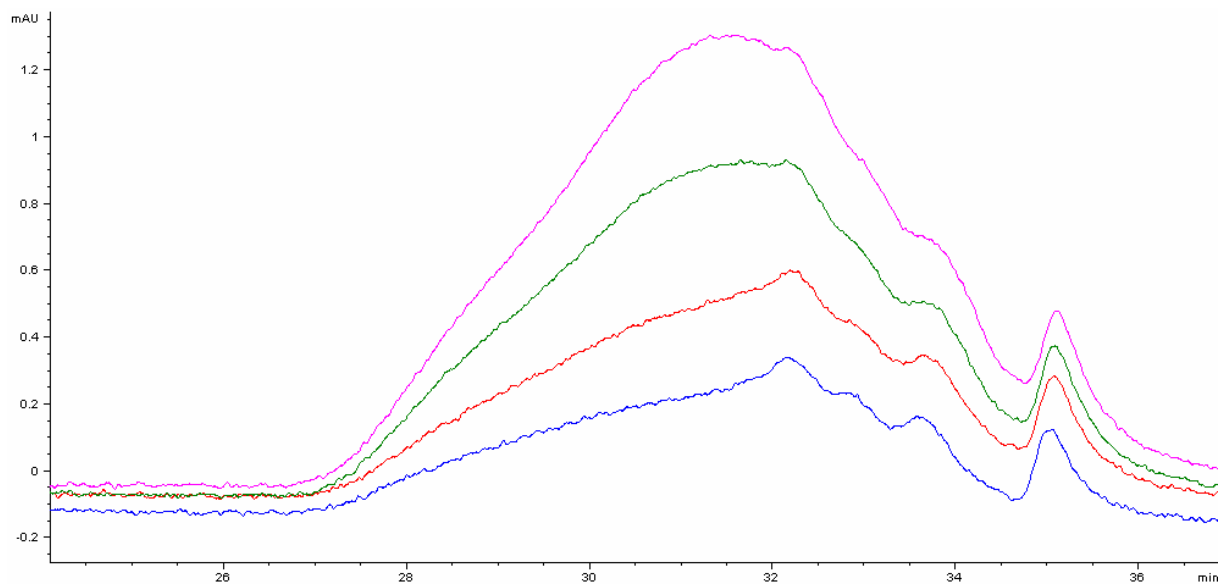


Abb. 122: GPC-DAD-Chromatogramm von Füller 1 bei einer Einbrenntemperatur von 165 °C mit einer Konzentration an Diaminotoluol von 0,024 Gew% (**blau**), 0,052 Gew% (**rot**), 0,084 Gew% (**grün**) 0,12 Gew% (**rosa**); aufgenommen bei 400 nm. Eine genaue Beschreibung der HPLC-, bzw. HPLC-Detektor-Einstellungen ist im Anhang unter 5.4 beschrieben.

3.10 Einfluss von Diaminotoluol auf das farbliche Erscheinungsbild einer Gesamtlackierung

Da die Vermutung besteht (siehe Hypothese von 3.9.2), dass Diaminotoluol ein Reaktionsprodukt von TDI ist, wurden unter Einbezug der Lackindustrie KTL-Lacke mit deutlich erhöhtem TDI-Anteil angefertigt. Die Versuchs-Lacke mod. KTL 1 und mod. KTL 3 enthielten doppelt so viel TDI wie normal. Zur Überprüfung des Einflusses von Diaminotoluol auf die Vergilbung einer Gesamtlackierung, wurden Versuche mit diesen modifizierten KTL-Lacken durchgeführt. Sie wurden auf Testbleche appliziert, und zu Vergleichszwecken mit Blechen auf welchen normaler KTL 3 bzw. KTL 1 aufgetragen war, in der Füller-Beschichtung, und der Gesamtlackierung miteinander verglichen.

3.10.1 Untersuchung des Einflusses von erhöhter TDI Konzentration in mod. KTL 3 auf die Vergilbung von Füller 1

Unter 3.9 wurde gezeigt, dass Diaminotoluole aus dem KTL 3 und 1 desorbiert werden. Um die Konzentration dieser Stoffe festzustellen, wurden diese wie in Kapitel 3.9 beschrieben mittels HPLC-MS untersucht. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abb.123 dargestellt.

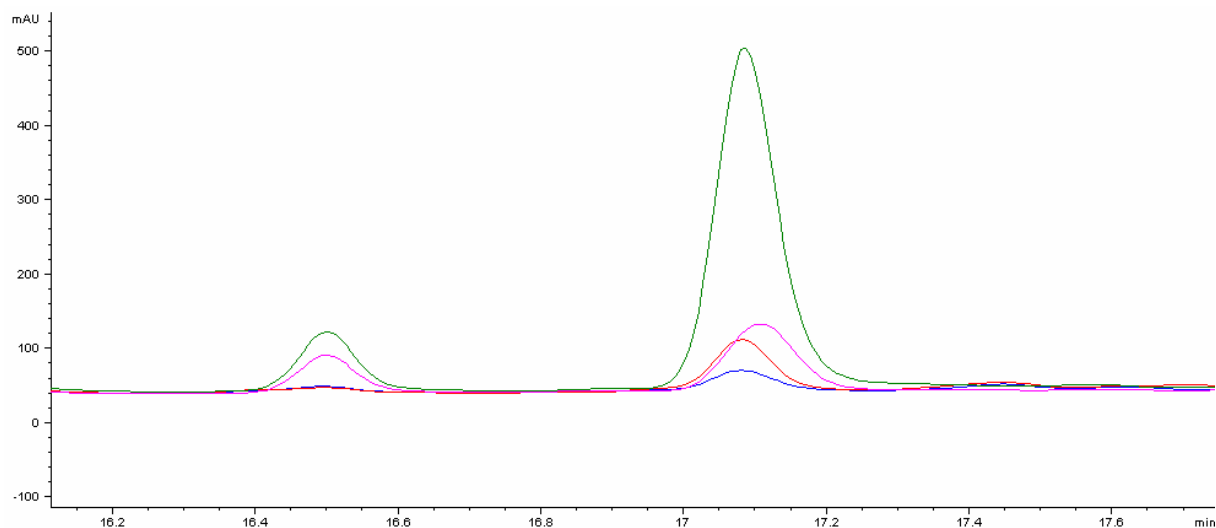


Abb. 123: HPLC-DAD-Chromatogramm von verdampfenden Aminen mit Fokus auf 2,4-Diaminotoluol (17,1 Min.). Extrahiert aus Rohr: mod. KTL 3 (**rot**) und KTL 3 (**blau**); extrahiert aus Säule: mod. KTL 3 (**grün**) und KTL 3 (**rosa**); Aufgenommen bei 200 nm; Die genauen HPLC- und Detektoreinstellungen sind im Anhang unter 5.6 zu finden.

Durch die Erhöhung der TDI-Konzentration im Lack erhöht sich auch die Konzentration des Diaminotoluols im thermisch desorbierten Stoffgemisch.

Der Vergleich von Füller 1 auf modifiziertem KTL 3 zu Füller 1 auf KTL 3 wurde wie in Kapitel 3.7 durchgeführt. Die farbmimetrischen Messungen sind in Abbildung 124 wiedergegeben.

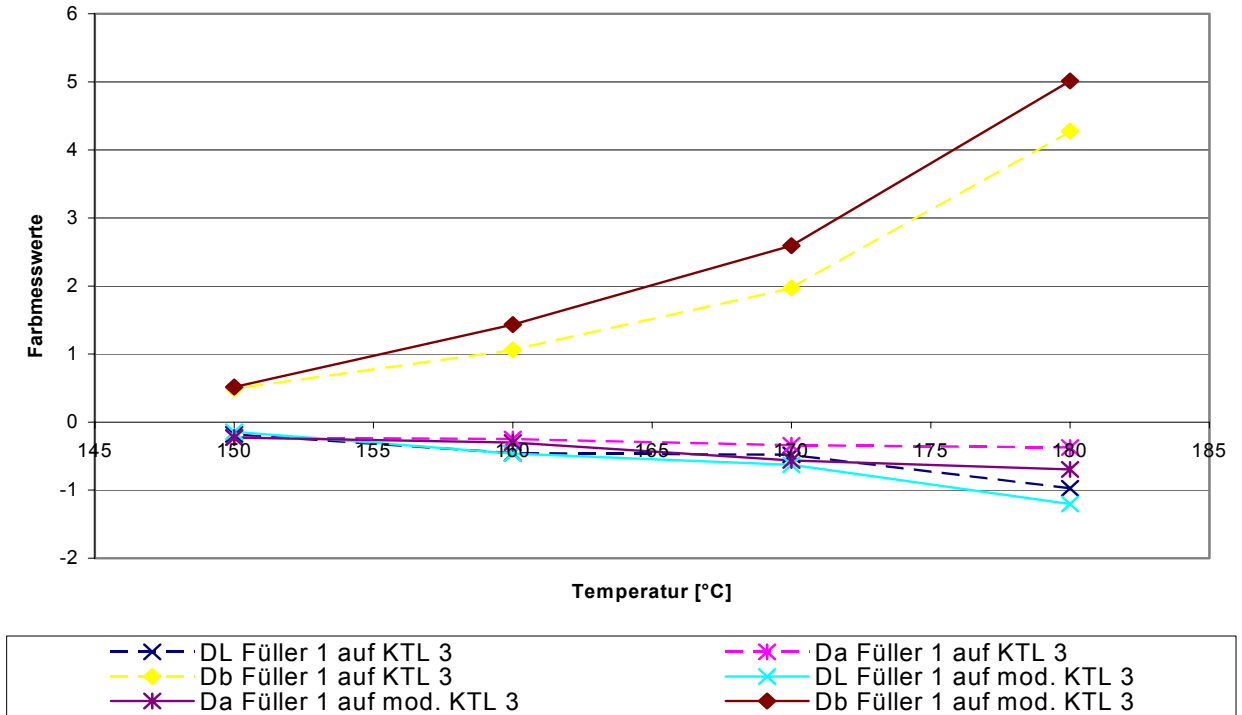


Abb. 124: Farbmimetrische Messung von Füller 1 auf KTL 3 und mod. KTL 3 bei unterschiedlichen Einbrenntemperaturen.

Einbrenntemperatur [°C]	Mit KTL 3			Mit mod. KTL 3		
	DL _{45°}	Da _{45°}	Db _{45°}	DL _{45°}	Da _{45°}	Db _{45°}
	hell/dunk.	rot/grün	gelb/blau	Hell/dunk.	rot/grün	gelb/blau
150	-0,18	-0,23	0,49	-0,14	-0,23	0,52
160	-0,46	-0,25	1,06	-0,46	-0,3	1,43
170	-0,48	-0,34	1,97	-0,62	-0,56	2,59
180	-0,97	-0,37	4,28	-1,20	-0,69	5,01

Tab. 22: Farbwerte aus Abb.124

Es zeigt sich, dass Füller 1 auf mod. KTL 3 bei steigender Einbrenntemperatur einen jeweils höheren Db-Wert annimmt als auf normalem KTL 3. Auch der Grün-Wert der Füller 1-

Schicht nimmt bei steigender Einbrenntemperatur einen jeweils höheren Wert bei mod. KTL 3 ein. Wie unter 3.7.1 wurde der Füller mit Hilfe eines Skalpellts zu gleichen Massen ($0,536 \pm 0,002$ g) abgetragen und extrahiert. Die jeweiligen Extrakte sind UV-VIS-spektroskopisch untersucht worden. Die Spektren dieser Extrakte sind in Abb. 125 dargestellt.

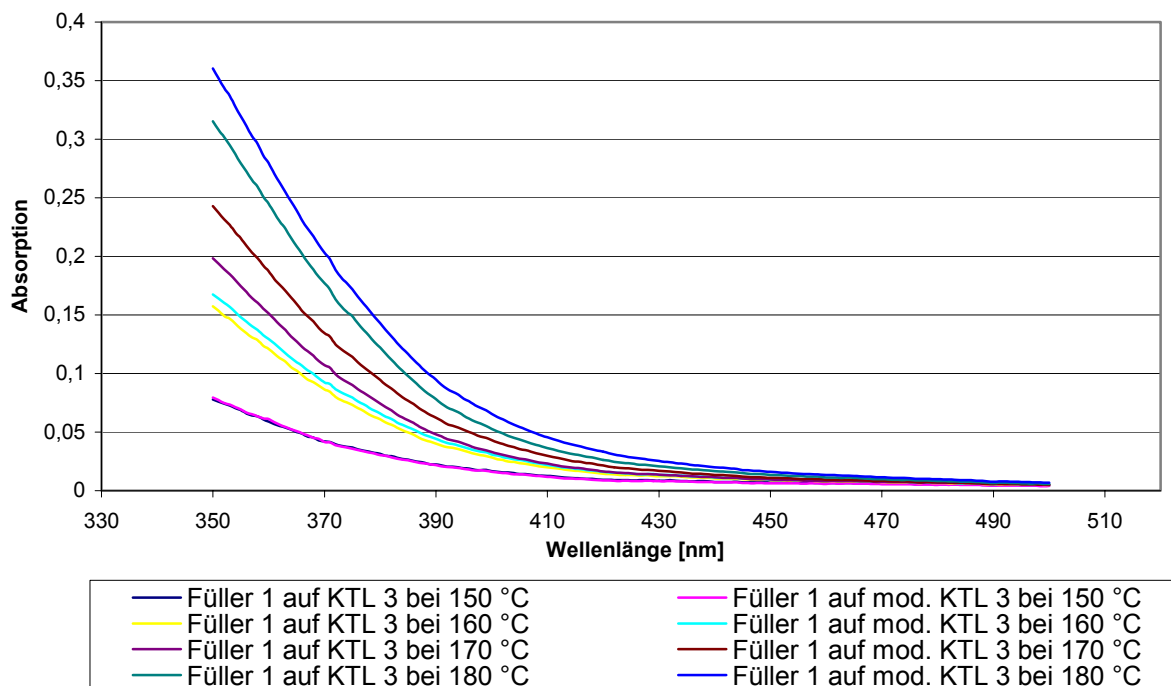


Abb. 125: UV-VIS-Spektren von Extrakten aus Füller 1 auf mod. KTL 3 und KTL 3 mit unterschiedlichen Einbrenntemperaturen.

Diese Abbildung zeigt, dass die Füllerextrakte von Füller 1 auf mod. KTL 3 bei jeder Temperatur eine höhere Absorption um 400 nm zeigen als die Extrakte von Füller 1 auf KTL 3. Das Ergebnis ist konform mit den Db-Werten der Farbmessungen aus Abb. 123. Diese unterschiedlichen Extrakte wurden anschließend wie unter 3.7.1 beschrieben mittels GPC-Chromatographie untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abb. 126 wiedergegeben.

Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass die Verteilungen mit einem Maximum bei 30,4 Minuten (400 nm) bei Füller 1 auf mod. KTL 3 bei jeder Temperatur größer ist, als die von Füller 1 auf KTL 3. Dies geht mit den Ergebnissen aus den UV-VIS-Spektren und den Db-Werten der Farbmessung konform. Die Erhöhung der Konzentration von TDI im mod. KTL 3 und somit eine Erhöhung der thermal desorbierten Menge an 2,4 Diaminotoluol aus dem KTL 3 verursacht eine erhöhte Vergilbung im Füller 1.

Einfluss von Diaminotoluol auf das farbliche Erscheinungsbild einer Gesamtlackierung

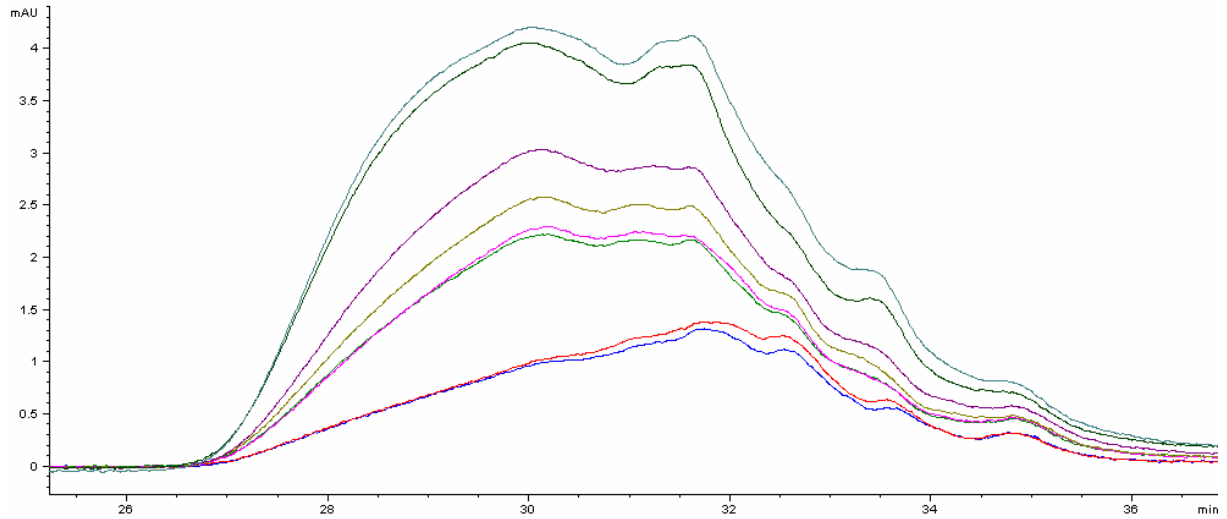


Abb.126: GPC-DAD-Chromatogramm von Füller 1 mit mod. KTL 3 bei einer Einbrenntemperatur von 180 °C (**türkis**), 170°C (**violett**), 160 °C (**rosa**) 150°C (**rot**), und mit KTL 3 bei einer Einbrenntemperatur von 180 °C (**dunkel grün**), 170 °C (**beige**), 160 °C (**hell grün**), 150 °C (**blau**); aufgenommen bei 400 nm. Eine genaue Beschreibung der HPLC-, bzw. HPLC-Detektor-Einstellungen ist im Anhang unter 5.4 beschrieben.

Um die Auswirkungen auf die Vergilbung einer Gesamtlackierung zu beurteilen, wurden jeweils mod. KTL 3–Bleche und KTL 3-Bleche komplett lackiert, wobei der Pulverklarlack mit unterschiedlichen Einbrenntemperaturen eingebrannt wurde. Die Ergebnisse der Farbmessungen dieser Bleche sind in Abb. 127 dargestellt.

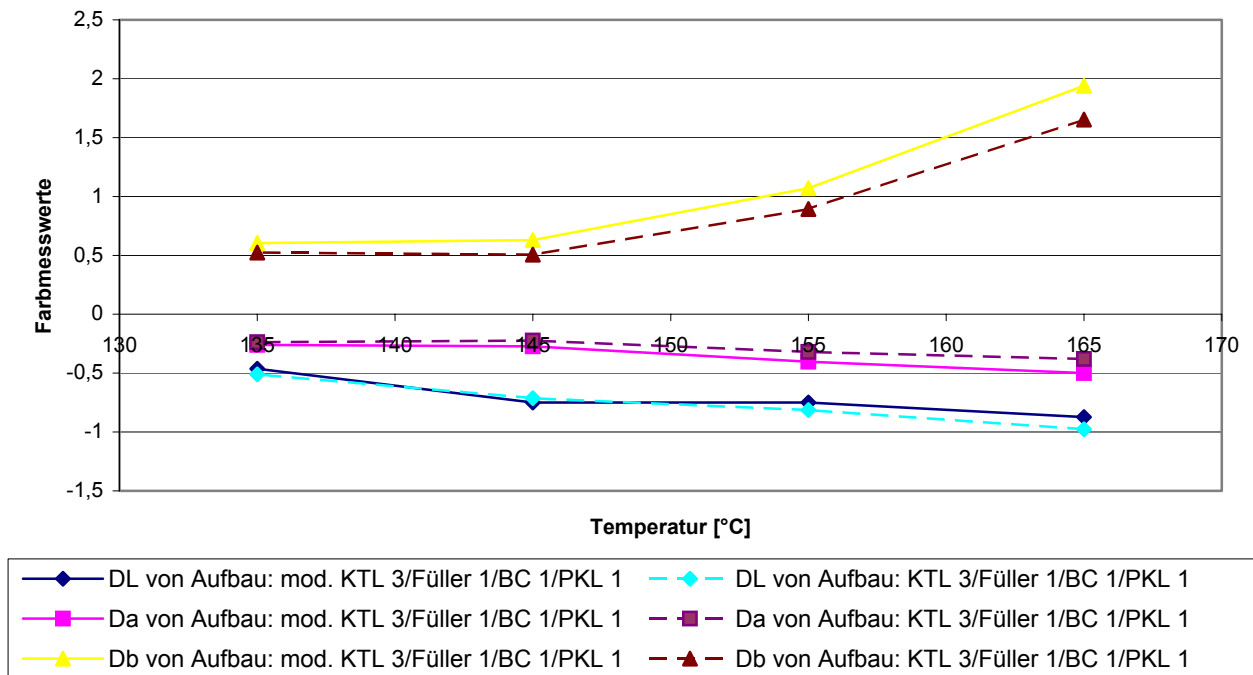


Abb. 127: Farbwerte von Komplettlackierungen (Alpinweiß) mit Pulver-Klarlack mit mod. KTL 3 und KTL 3 bei unterschiedlichen PKL-Einbrenntemperaturen.

Einbrenntemperatur [°C]	Mit mod. KTL 3			Mit KTL 3		
	DL _{45°} hell/dunk.	Da _{45°} rot/grün	Db _{45°} gelb/blau	DL _{45°} Hell/dunk.	Da _{45°} rot/grün	Db _{45°} gelb/blau
165	-0,87	-0,5	1,94	-0,98	-0,38	1,65
155	-0,75	-0,40	1,07	-0,81	-0,32	0,89
145	-0,75	-0,27	0,63	-0,71	-0,22	0,51
135	-0,46	-0,26	0,60	-0,51	-0,23	0,52

Tab. 23: Farbwerte aus Abb. 127.

Abbildung 127 zeigt ein ähnliches Bild wie Abb. 124. Die Db-Werte steigen mit der Einbrenntemperatur des Pulver-Klarlackes. Die mod. KTL 3-Bleche zeigen im Gesamtaufbau bei jeder Temperatur höhere Db-Werte. Auch die Grünwerte (-Da-Werte) sind bei mod. KTL 3 – Blechen bei jeder Temperatur höher als bei KTL 3-Blechen.

Dies zeigt erneut, dass eine erhöhte TDI-Konzentration im mod. KTL 3, und somit auch eine erhöhte Menge an thermisch desorbiertem Diaminotoluol aus dem mod. KTL 3, zu einer Erhöhung des Db-Wertes und einer Erniedrigung des Da-Wertes einer Gesamtlackierung führen, also die Vergilbung verursachen.

3.10.2 Untersuchung des Einflusses von erhöhter TDI Konzentration in mod. KTL 1 auf die Vergilbung von Füller 1

Wie unter 3.10.1 wurde die Konzentration der thermisch desorbierten Diaminotoluole aus modifiziertem und unmodifiziertem KTL 1 ermittelt. Das Ergebnis ist in Abb. 128 dargestellt. Aus dieser Abbildung geht hervor, dass die erhöhte TDI-Konzentration im KTL 1 zu einer erhöhten thermischen Desorption von Diaminotoluol führt.

Der Vergleich von Füller 1 auf KTL 1 zu Füller 1 auf modifiziertem KTL 1 wurde wie in Kapitel 3.7 mit $0,472 \pm 0,002\text{g}$ durchgeführt. Die Präparation der Proben erfolgte mit Hilfe eines anderen Ofens, da der, mit dem die Proben aus 3.10.1 präpariert wurden, defekt war. Das Ergebnis der Farbmessung ist in Abb. 129 wiedergegeben.

Einfluss von Diaminotoluol auf das farbliche Erscheinungsbild einer Gesamtlackierung

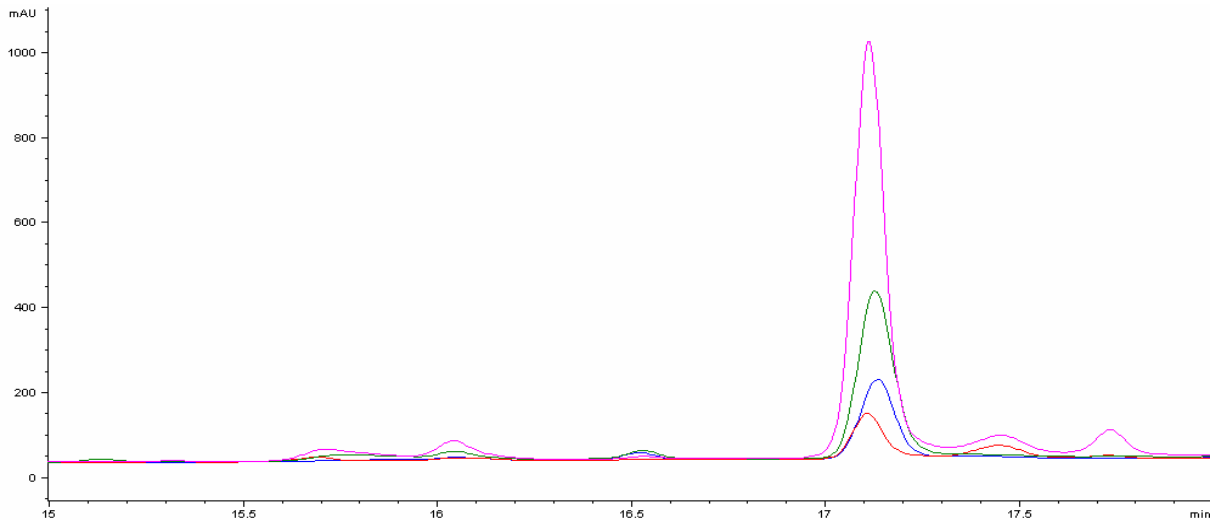


Abb. 128: HPLC-DAD-Chromatogramm von verdampfenden Aminen mit Fokus auf 2,4-Diaminotoluol (17,1 Min.). Extrahiert aus Rohr: mod. KTL 1 (**rosa**) und KTL 1 (**grün**); extrahiert aus Säule: mod. KTL 1 (**blau**) und KTL 1 (**rot**); aufgenommen bei 200 nm. Die genauen HPLC- und Detektoreinstellungen sind im Anhang unter 5.6 zu finden.

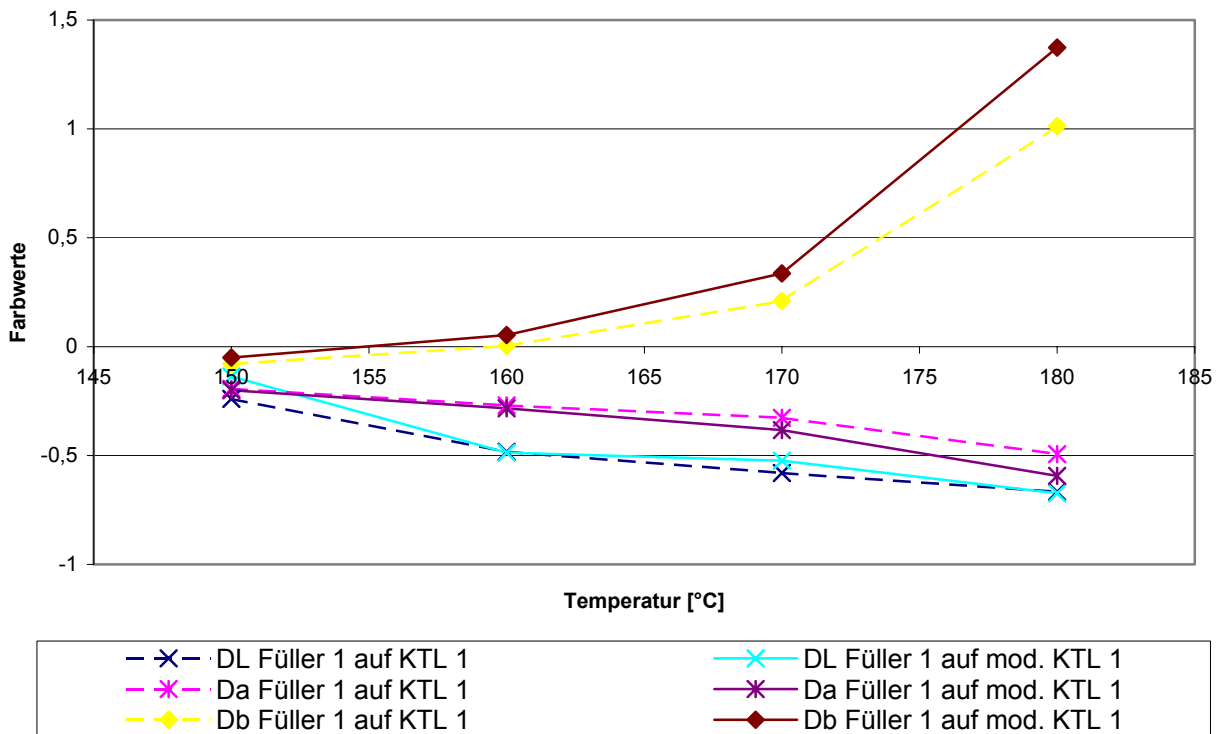


Abb. 129: Farbmessung von Füller 1 auf KTL 1 und mod. KTL 1 bei unterschiedlichen Einbrenntemperaturen.

Einbrenntemperatur [°C]	Mit KTL 1			Mit mod. KTL 1		
	DL _{45°}	Da _{45°}	Db _{45°}	DL _{45°}	Da _{45°}	Db _{45°}
	hell/dunk.	rot/grün	gelb/blau	Hell/dunk.	rot/grün	gelb/blau
150	-0,24	-0,19	-0,08	-0,14	-0,2	-0,05
160	-0,48	-0,27	0,00	-0,49	-0,28	0,05
170	-0,58	-0,33	0,21	-0,52	-0,38	0,34
180	-0,67	-0,49	1,01	-0,67	-0,59	1,37

Tab. 24: Farbwerte aus Abb. 129

Bei genauer Betrachtung der Farbwerte des Füllers 1 ist ein stärkerer Anstieg des Db-Wertes bei modifiziertem KTL 1 Proben erkennbar als bei KTL 1 Proben. Auch der Grünwert nimmt mit steigender Einbrenntemperatur bei mod. KTL 1 Proben stärker zu als bei den normalen KTL 1 Proben. Der Füller wurde wie unter 3.7 mit einem Skalpell abgetragen und extrahiert. Die erhaltenen Extrakte wurden UV-VIS spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abb.130 dargestellt.

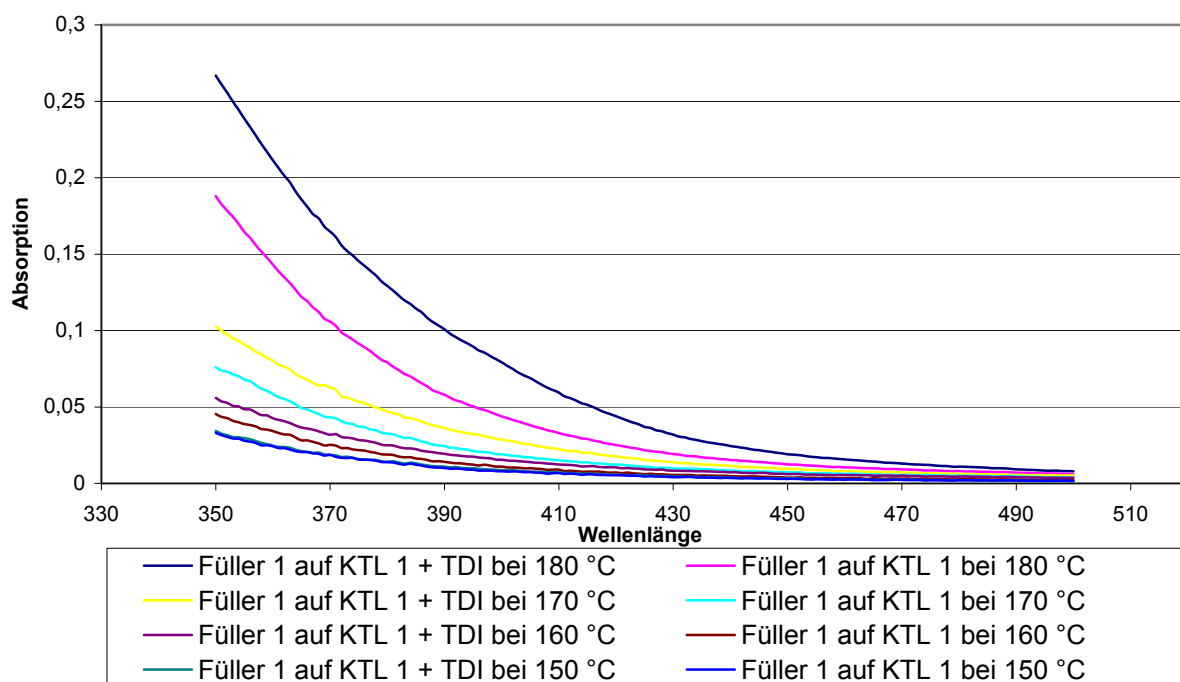


Abb. 130: UV-VIS-Spektren von Extrakten aus Füller 1 auf mod. KTL 1 und KTL 1 mit unterschiedlichen Einbrenntemperaturen.

Die Abbildung zeigt das aus Abb. 125 bekannte Bild. Die Extrakte von Füller 1 auf mod. KTL 1 zeigen bei jeder Einbrenntemperatur höhere Absorptionen bei 400 nm als die Extrakte von Füller 1 auf KTL 1. Dies geht konform mit den Db-Werten der Farbmessung aus Abb. 129. Diese Extrakte wurden anschließend wie unter 3.7 mittels GPC-Chromatographie untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abb. 131 dargestellt.

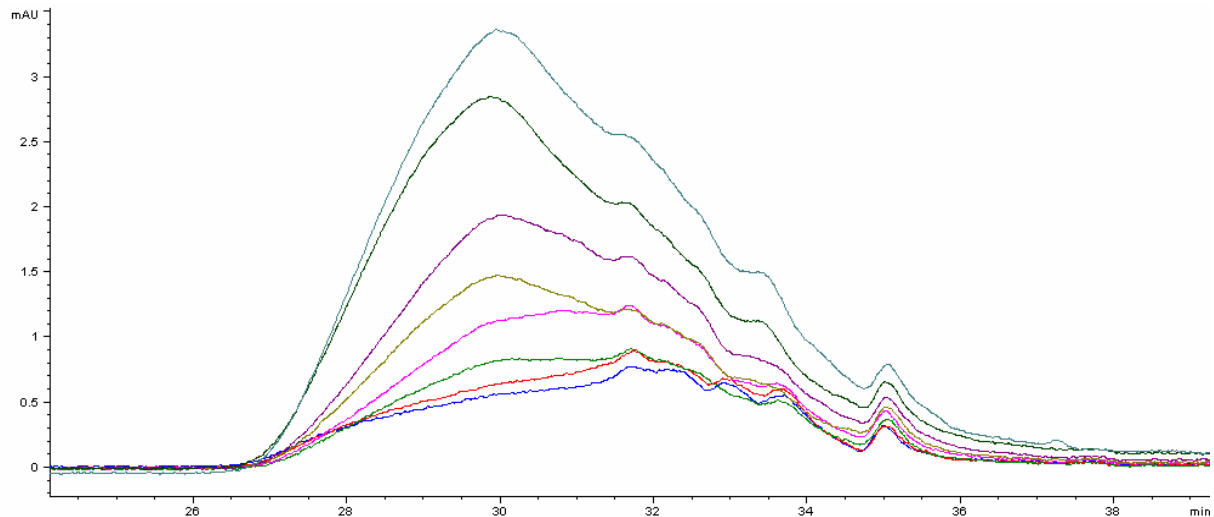


Abb. 131: GPC-DAD-Chromatogramm von Füller 1 mit mod. KTL 1 bei einer Einbrenntemperatur von 180 °C (**türkis**), 170°C (**violett**), 160 °C (**rosa**) 150°C (**rot**), und mit KTL 1 bei einer Einbrenntemperatur von 180 °C (**dunkel grün**), 170 °C (**beige**), 160 °C (**hell grün**), 150 °C (**blau**); aufgenommen bei 400 nm. Eine genaue Beschreibung der HPLC-, bzw. HPLC-Detektor-Einstellungen ist im Anhang unter 5.4 beschrieben.

Hieraus ist ersichtlich, dass eine Verteilung mit einem Maximum um 30,3 Minuten (bei 400 nm), von Füller 1 auf mod. KTL 1 bei jeder Einbrenntemperatur größer ist als die von Füller 1 auf normalem KTL 1. Dies stimmt ebenfalls mit den Ergebnissen der Farbmessung und der UV-VIS Messung überein. Daraus lässt sich wiederum schließen, dass die Erhöhung der Konzentration an TDI eine Erhöhung der thermisch desorbierten Menge Diaminotoluol aus KTL 1, und somit eine Erhöhung der Gelb- und Grün-Werte der Füller-Lackschicht zur Folge hat. Um auch in diesem System die Auswirkung der erhöhten TDI-Konzentration im KTL 1 auf die Gesamtlackierung zu beurteilen, wurden jeweils mod. KTL 1-Bleche und KTL 1-Bleche komplett lackiert, wobei der Pulverklarlack mit unterschiedlichen Einbrenntemperaturen eingebrannt wurde. Die Ergebnisse der Farbmessungen dieser Proben sind in Abb. 132 zu sehen.

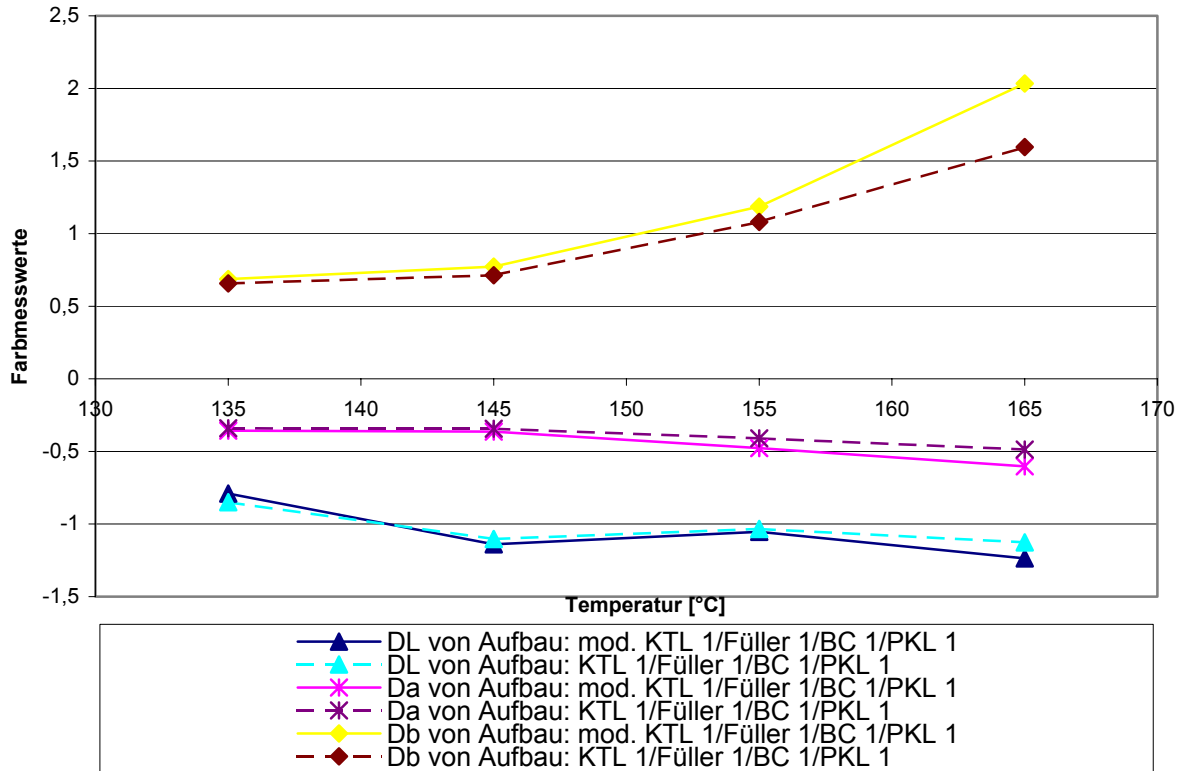


Abb. 132: Farbwerte von Komplettlackierungen (Alpinweiß) mit Pulver-Klarlack mit mod. KTL 1 und KTL 1 bei unterschiedlichen PKL-Einbrenntemperaturen

Einbrenntemperatur [°C]	Mit mod. KTL 1			Mit KTL 1		
	DL _{45°}	Da _{45°}	Db _{45°}	DL _{45°}	Da _{45°}	Db _{45°}
	hell/dunk.	rot/grün	gelb/blau	hell/dunk.	rot/grün	gelb/blau
135	-0,79	-0,36	0,69	-0,85	-0,34	0,66
145	-1,14	-0,36	0,77	-1,10	-0,34	0,71
155	-1,05	-0,48	1,19	-1,0	-0,41	1,08
165	-1,24	-0,60	2,03	-1,13	-0,49	1,60

Tab. 25: Farbwerte aus Abb. 132

Bei Betrachtung der Abb. 132 zeigt sich ein sehr ähnliches Bild wie unter Abb. 127. Die mod. KTL 1-Bleche zeigen im Gesamtaufbau bei jeder Einbrenntemperatur höhere Gelb- und Grün-Werte. Daraus lässt sich erneut schließen, dass die Erhöhung der Konzentration an TDI

eine Erhöhung der thermisch desorbierten Menge an Diaminotoluol aus KTL 1 und somit eine Erhöhung der Gelb- und Grün-Werte der Gesamtlackierung zur Folge hat.

3.11 Einfluss unterschiedlicher Füller auf das Farbverhalten der Gesamtlackierung

In Abschnitt 3.10 wurde gezeigt, dass die KTL induzierte Vergilbung durch einen Stofftransport vom KTL in die sichtbaren Schichten einer Lackierung zustande kommt. In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob unterschiedliche Füller Einfluss auf die Farbwerte einer Gesamtlackierung ausüben. Für diese Testreihe wurden zwei Füller identischer Farbe („Alpinweiß“) herangezogen. Füller 1 ist der konventionelle, lösemittelhaltige Serienlack. Füller 3 ist ein neu entwickeltes System auf Wasserbasis. Im Folgenden wurden je drei Bleche gleich lackiert (mit und ohne KTL 1, Füller 1, BC 1 „Alpinweiß“ und PKL 1). Nachfolgende Bleche wurden mit demselben Aufbau, jedoch mit Füller 3 lackiert (mit und ohne KTL 1, Füller 3, BC 1 „Alpinweiß“ und PKL 1). In Abb. 133 ist der Versuchsplan zu sehen. Diese Bleche wurden im Vergleich zueinander im selben Ofen eingebrannt und anschließend mit einem Farbmessgerät vermessen. Das Ergebnis ist in Abb. 134 zu sehen.

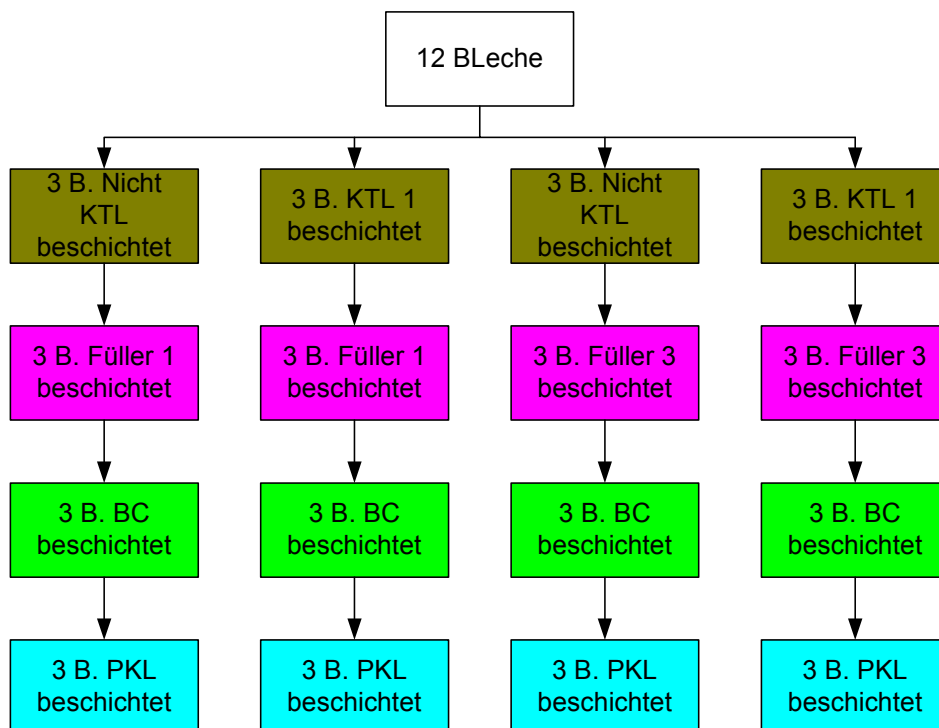


Abb. 133: Versuchsaufbau zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Füller auf das Farbverhalten von Gesamtlackierungen

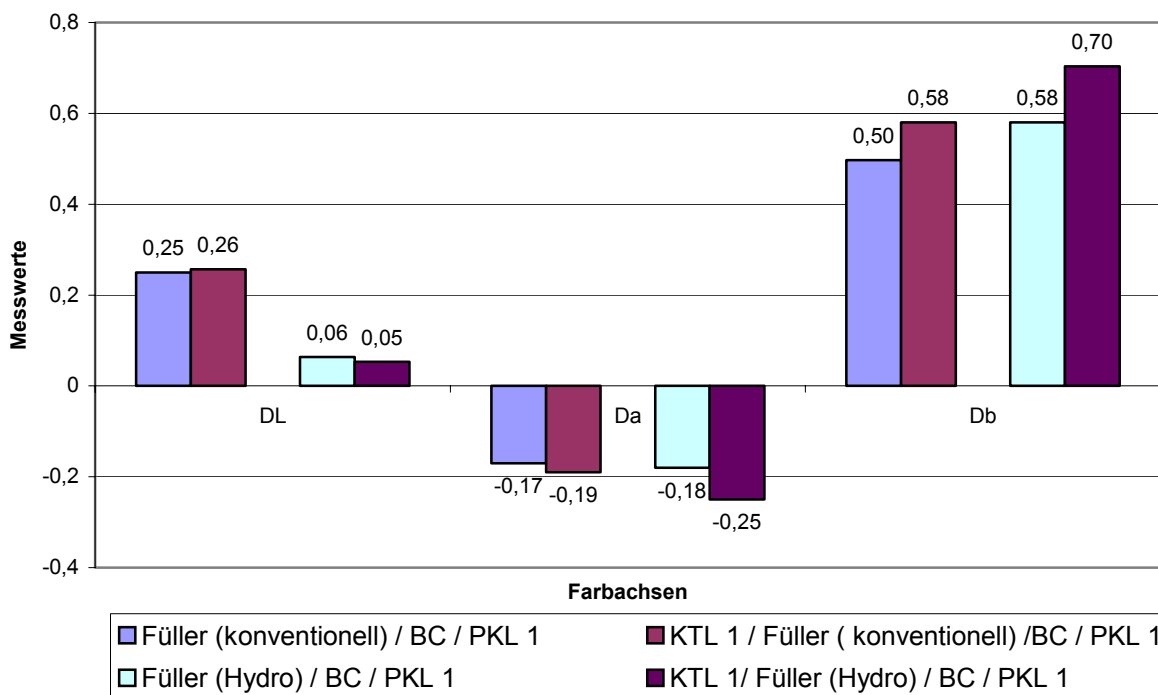


Abb. 134: Farbwerte von Lackierungen mit und ohne KTL mit unterschiedlichen Füllern

Es ist zu erkennen, dass die Unterschiede in den Db-Werten von nicht KTL beschichteten Lackierungen zu KTL beschichteten Lackierungen bei Füller 1 beschichteten Blechen geringer sind als bei Füller 3 beschichteten Proben. Auch die Grün-Werte (Da-Werte) sind in der Differenz von KTL-beschichteten Blechen zu nicht KTL-beschichteten Blechen bei Füller 3 Proben größer als bei Füller 1 Proben. Die Auswahl des Füllers hat also einen Einfluss auf die Änderung der Farbwerte einer Gesamtlackierung. Bei einer Analyse der desorbierten Substanzen von Füller 3 konnten keine aromatischen Amine identifiziert werden. Deshalb wurde die Durchlässigkeit der verschiedenen Füller-Schichten für Diaminotoluole untersucht. Es wurden KTL 1-Bleche wie in Abb. 117 präpariert und in der Apparatur von Abb. 107 auf die Menge von verdampfendem Diaminotoluol untersucht. In diesem Fall wurden die adsorbierten Substanzen von Säule und Rohr addiert, zusammen derivatisiert, und mittels HPLC-MS analysiert. Das Ergebnis ist in Abb. 135 dargestellt. Es zeigt, dass die Sperrfunktion bei Füller 1 stärker ausgeprägt ist als bei Füller 3. Dies kann daran liegen, dass im Füller 3 der Anteil an vernetzenden Gruppen (Isocyanate) niedriger ist. Durch weniger Isocyanate entsteht ein globmaschigeres Polymernetzwerk, als bei Lacken, die einen hohen Anteil an vernetzenden Gruppen aufweisen.

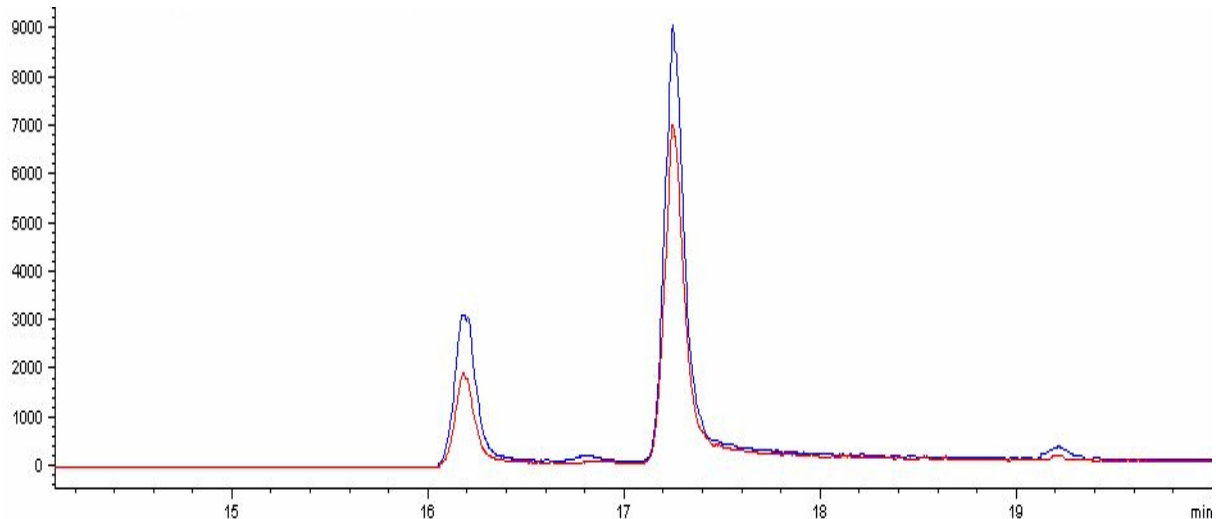


Abb. 135: HPLC-MS-Chromatogramm im SIM-Mode auf 359 m/z von Ausdünstungen von KTL 1/Füller 1 (rot) und KTL 1/Füller 2 (blau)

Der Füller 3 ist also durchlässiger für Substanzen, die aus dem KTL desorbiert werden.

3.12 Auswirkungen von Diaminotoluol auf die Farbänderung vom 2-Komponenten-Klarlack

Wie unter 3.4.1 zu sehen ist, hat der KTL 1 keine Auswirkungen auf eine Gesamtlackierung mit 2K-Klarlacken. Es stellt sich die Frage, warum der KTL einen farblichen Einfluss auf Pulverklarlackschichten ausübt, nicht aber auf 2K-Klarlack. Generell gibt es für dieses Phänomen zwei Erklärungsmöglichkeiten.

- Die migrierenden Substanzen vom KTL gelangen nicht in die sichtbaren Schichten, weil 2K-KL als Sperrschicht wirkt.
- Die migrierenden Substanzen dringen zwar in den 2K-KL ein, werden aber durch eine chemische Reaktion gehindert, die Vergilbungseffekte zu erzeugen.

Der 2K-KL wird bei einer Temperatur von 135 °C, der PKL bei 145 °C eingebrannt. Weil der 2K-KL bei einer niedrigeren Temperatur eingebrannt wird, muss auch die Menge an desorbiertem Material aus dem KTL geringer sein. Zudem ist zu beachten, dass der 2K-KL, ein lösemittelhaltiger Lack, nass aufgetragen wird. Untersuchungen zeigten, dass Komponenten aus dem 2K-KL tiefer in den BC eindringen als Komponenten aus dem PKL [96] und beim Einbrennen eine Mischpolymerschicht mit dem Basislack bilden. Migrierende Substanzen aus dem KTL müssen also dieses Mischpolymer aus BC und 2K-KL durchdringen, um in die

sichtbaren Schichten einer Lackierung vorzudringen. Die schematisierte Abb. 136 veranschaulicht diese Überlegung.

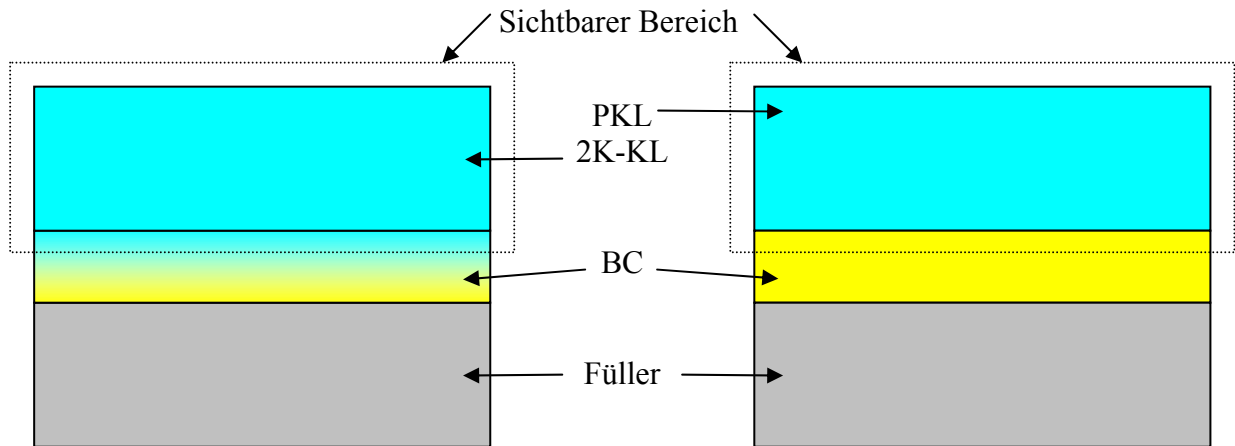


Abb. 136: Diffusion von Klarlacken in den BC

Der Versuch zu Abbildung 137 wurde wie unter 3.9.2 durchgeführt. Dabei wurde ein KTL 1 beschichtetes Blech von allen Seiten mit 2K-KL bzw. ein KTL 1 Blech mit PKL beschichtet. Nach dem Einbrennen wurden jeweils die Schichtdicken mit 35 μm beim 2K-KL und 100 μm beim PKL gemessen.

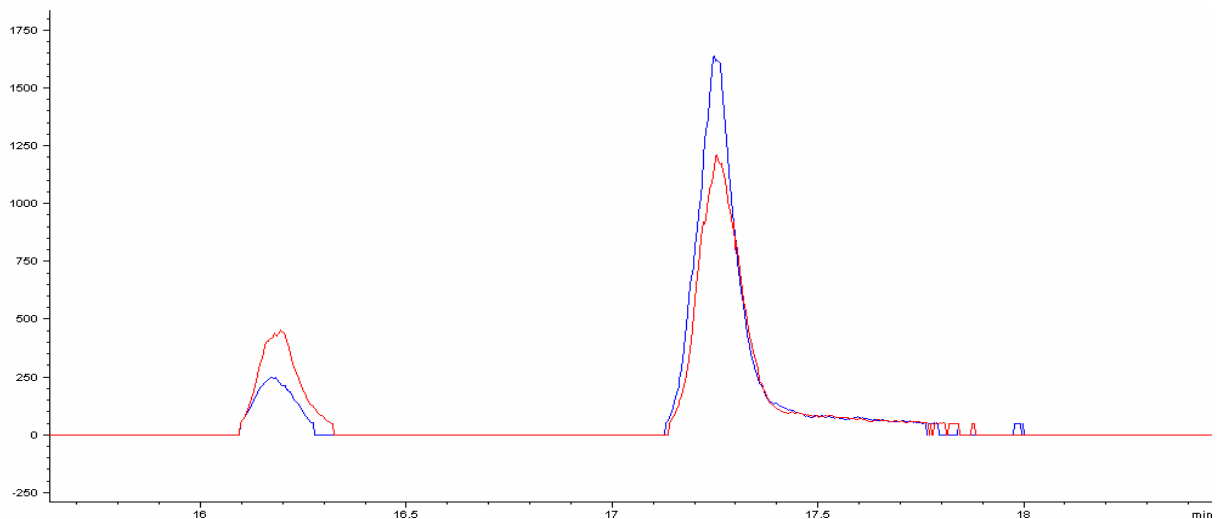


Abb. 137: HPLC-MS-Chromatogramm im SIM-Mode auf 359 m/z von Ausdünstungen von KTL 1/2K-KL 1 (35 μm) (**rot**) und KTL 1/PKL 1 (100 μm) (**blau**)

Bei einer Betrachtung des Chromatogramms wird klar, dass weniger Diaminotoluole durch 35 μm 2K-KL diffundieren können, als durch 100 μm PKL. Dies bedeutet, dass der 2K-KL eine höhere Sperrwirkung besitzt als der PKL. Dies wäre eine Erklärung, warum der KTL wenig, oder keinen Einfluss auf die Farbänderung einer mit 2K-KL beschichteten Gesamtlackierung ausübt.

In einem weiteren Versuch wurde die farbliche Reaktion der unterschiedlichen Klarlacksysteme auf eine Kontamination mit 2,4-Diaminotoluol untersucht. Dabei wurde einer Menge von 580 g Pulver- bzw. 2 Komponenten-Klarlack jeweils 1 g 2,4-Diaminotoluol zugegeben. Im Fall vom Pulverklarlack wurde 1 g festes 2,4-Diaminotoluol in einem Achat-Mörser zerrieben, bis ein feines Pulver entstand. Dieses Pulver wurde mit dem Pulverklarlack vermischt und anschließend auf Probebleche appliziert und eingebrannt. Im Fall vom 2K-KL wurde das 2,4-Diaminotoluol mit 4 ml Aceton vorgelöst und dann mit dem Lack vermischt. Anschließend wurde der so modifizierte 2K-KL ebenfalls auf Testbleche appliziert und eingebrannt. Der Aufbau der Testbleche bestand aus Füller 1 und BC 1 (siehe Abb. 138).

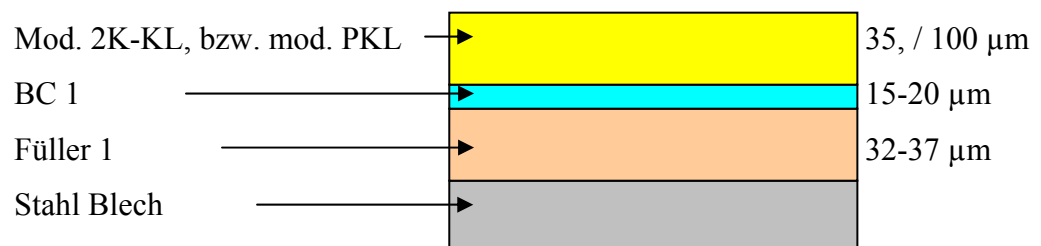


Abb. 138: Aufbau der Standardbleche zur Untersuchung der Auswirkung von Kontaminationen an 2,4-Diaminotoluol in unterschiedlichen Klarlacksystemen

Nach dem Einbrennen des Klarlacks wurden die Farbwerte der unterschiedlichen Bleche ermittelt. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb. 139 dargestellt.

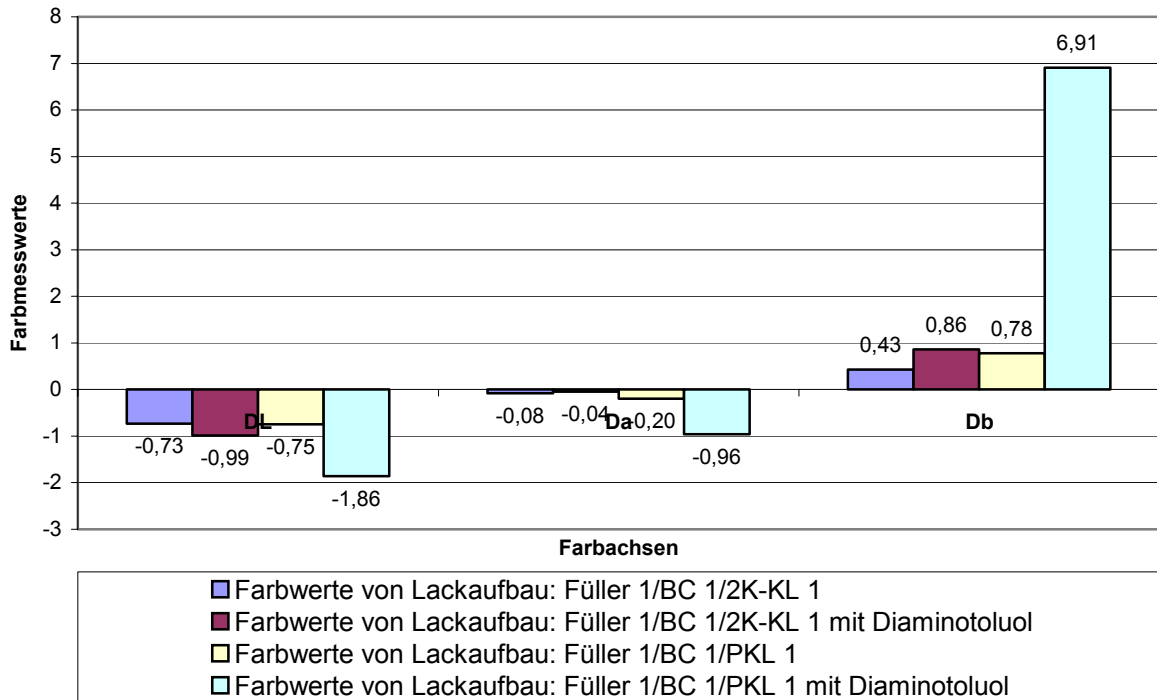


Abb. 139: Farbmesswerte von Proben mit unterschiedlichen Klarlacksystemen, mit und ohne Kontamination an 2,4-Diaminotoluol

Aus dieser Abbildung ist zu erkennen, dass die Farbmesswerte der Proben mit modifiziertem 2 K-KL und 2 K-KL sich in ihren Db- und Da-Werten nur wenig unterscheiden. Die Farbmesswerte von mod. PKL 1- zu PKL 1- Proben weisen hingegen einen drastischen Unterschied in ihren Da- und Db-Werten auf. Dieser letzte Versuch hat gezeigt, dass aus KTL thermisch desorbierte Substanzen (Diaminotoluole) bei identischer Menge das farbliche Erscheinungsbild von 2K-KL nur wenig, von PKL jedoch drastisch beeinflussen. Die in Kap. 3.4.1 aufgezeigten geringen Farbänderungswerte der 2K-KL Lackierungen sind nun erklärbar.

4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Hintergründe und Ziele

Bei der BMW-Group kam eine neue, revolutionäre Lackiertechnik zum Einsatz, die Pulverlackierung. Diese Technologie wurde aus ökologischen, technischen und wirtschaftlichen Gründen aufgenommen. Bei der Entwicklung dieser Technologie stellte sich heraus, dass der Pulverklarlack verglichen mit dem 2-Komponenten-Klarlack nach dem Einbrennen eine erkennbare Farbverschiebung in den Gelbbereich zeigte. Dies stellt insbesondere deswegen ein Problem dar, da bei Nachbesserungen bzw. Reparaturen der nochmals behandelte Bereich diese Vergilbung nicht aufweist und sich deswegen optisch störend vom Rest der Karosserie abhebt. Es galt nun diesen Effekt im Labor technisch nachzuvollziehen, die Verursacher zu lokalisieren und zu identifizieren, damit mögliche Abhilfemaßnahmen skizziert werden können.

Ergebnisse

- Durch Vergleichen unterschiedlicher Basislackfarbtöne wurde der Farbton gesucht, bei dem der Vergilbungseffekt am auffälligsten beobachtbar bzw. am deutlichsten messbar ist, der sogenannte „worst case“ Farbton.
Vier Farbtöne zeigten einen deutlichen Vergilbungseffekt. Für weitergehende Untersuchungen wurden jedoch nur „Titansilber“ und „Alpinweiß“ herangezogen, da sich vor allem mit „Alpinweiß“ reproduzierbare Farbtonverschiebungen erzeugen ließen.
- Durch Weglassen einzelner Lackschichten in Gesamtlackaufbauten wurden die Einflüsse der einzelnen Lackschichten auf den Vergilbungseffekt nachgestellt.
Es zeigte sich, dass die Anwesenheit einer KTL-Schicht (im folgenden KTL 1 genannt) Einfluss auf das farbliche Erscheinungsbild von Lackierungen mit Pulverklarlack nimmt, weniger jedoch auf 2K-Klarlackaufbauten.
- Da unter Serienbedingungen die Temperaturverteilung auf einer Karosserie wegen Zonen hoher und niedriger Masse sehr inhomogen ist (Unterbrand und Überbrand), wurde

nun der Einfluss der Einbrenntemperatur bei Pulverlackierungen sowie bei 2K-Klarlacklackierungen auf den Vergilbungseffekt untersucht.

Es zeigt sich, dass mit steigender Einbrenntemperatur der Klarlacke die KTL-induzierte Vergilbung nur bei Pulverklarlack beschichteten Proben zunimmt.

- Neue, vergilbungsoptimierte KTL-Typen (KTL 3 und KTL 4) wurden bezüglich ihrer Auswirkung auf die Vergilbung der Gesamtlackierung untersucht.

Die Versuchsreihe ergab, dass KTL 3 und KTL 4 ebenfalls eine Vergilbung des Gesamtlackaufbaus hervorrufen, wenn auch schwächer als KTL 1.

- Bisher wurden einzelne, vernetzte Lackschichten als in sich geschlossenen Systeme betrachtet. Die vorstehenden Versuche deuten jedoch auf eine Interaktion (stofflicher Austausch) zwischen KTL und den darüber liegenden Lackschichten hin. Die einzelnen Lackschichten eines Gesamtaufbaus mit und ohne KTL (Füller, Basislack, PKL und 2K-KL) wurden extrahiert und mit Hilfe der HPLC vergleichend auf stoffliche Unterschiede untersucht. In allen Lackschichten konnten als Fremdstoffen aus KTL 1 Bisphenol A und ethoxyliertes Bisphenol A nachgewiesen werden. Beide Substanzen sind Bestandteile des KTL 1 und KTL 3 (siehe theoretischer Teil, Kap. 2.2.1). PKL-Aufbauten mit KTL 1 weisen geringe Konzentrationen dieser Bisphenole auf, zeigen aber eine starke Vergilbung. PKL-Aufbauten mit KTL 3 weisen eine höhere Konzentration dieser Bisphenole auf, zeigen aber eine schwächere Vergilbung. Daraus folgt, dass die Bisphenole nicht für den Vergilbungseffekt verantwortlich sein können.

- Da ein anderer stofflicher Unterschied im PKL nicht festgestellt werden konnte wurde im Weiteren der Füller näher untersucht. Es ist anzunehmen, dass im Füller, als der dem KTL nächsten Schicht, potentiell mobile Stoffe in höherer Konzentration vorhanden sein müssen und damit deutlicher nachweisbar wären als im PKL.

Es zeigte sich, dass der KTL 1 einen stärker vergilbenden Effekt auf Füller 1 ausübt als KTL 3 und zwar bei Überbrand deutlich mehr als bei Unterbrand. Bei den Extrakten der mit unterschiedlicher Temperatur eingebrannten Füller mit und ohne KTL konnten verschieden intensive Absorptionen nachgewiesen werden (UV-VIS). Extrakte KTL beschichteter Proben zeigten mit steigender Einbrenntemperatur stark zunehmende Absorptionen bei 400 nm, Proben ohne KTL weniger. Mit normaler HPLC konnte bei diesen verschieden gefärbten Proben kein stofflicher Unterschied bei 400

nm festgestellt werden. Die GPC der Extrakte (Detektion bei 400 nm) zeigte hingegen mit steigender Einbrenntemperatur der Füllerproben auf KTL 1 zunehmend eine polymere Verteilung zwischen 27 und 33,8 Minuten, d.h. einer Molmasse bis ca. 15000 g/mol.

- Da in der Praxis wegen Reparaturlackierungen eine Karosse mehrfach durch den Einbrennofen laufen kann, musste die Auswirkung von Mehrfacheinbrand ebenfalls untersucht werden.

Füller auf Blechen mit und ohne KTL wurden bis zu dreimal eingebrannt. Dabei ergab sich, dass die KTL induzierte Vergilbung des Füllers mit steigender Einbrennzahl zunahm. Die Extrakte der Füller auf KTL 1 zeigten mit steigender Anzahl der Einbrände zunehmende Absorptionen bei 400 nm, die ohne KTL sehr viel niedriger ausfielen. Mit GPC (Detektion bei 400 nm) stellt man wiederum bei Füllerproben auf KTL 1 eine polymere Verteilung fest, wie in der vorangegangenen Untersuchung und zwar zwischen 27 und 33,8 Minuten. Die Konzentration erhöht sich mit der Anzahl der Einbrennvorgänge.

- Der Einfluss von KTL 3 auf Füller 1 wurde ebenfalls bei steigender Einbrenntemperatur untersucht. Dabei wurde hier eine deutlich geringere KTL induzierte Vergilbung gemessen als bei KTL 1. Die Füllerextrakte zeigen wieder das gleiche Verhalten wie in der vorangegangenen Versuchsreihe. Über GPC (Detektion bei 400 nm) kann wieder eine polymere Verteilung zwischen 27 und 33,8 Minuten festgestellt werden. Vergleicht man die polymeren Verteilungen von Füllern auf KTL 1 und KTL 3 Extrakten, so liegen sie bei KTL 1 in größerer Menge vor.
- Die KTL 3 induzierte Vergilbung auf Füller 1 bei Mehrfacheinbränden fällt erwartungsgemäß geringer aus als bei KTL 1. Die UV-VIS Absorption und die GPC Chromatogramme folgen dem gleichem Trend wie unter KTL 1, wenn auch schwächer.
- Gleiches gilt für die Farb-, UV-VIS- und GPC-Messungen von Füllerproben auf KTL 4.
- Da die Füller mit steigender Einbrennzahl auf KTL eine steigende induzierte Vergilbung aufweisen, kann eine Diffusion durch Anlöseeffekte nicht vorliegen. Es liegt also

die Vermutung nahe, dass die Diffusion über die Abspaltung leichtflüchtiger Produkte erfolgt. Über eine Kopplung Thermodesorption-GC-MS wurde untersucht, welche Stoffe die einzelnen KTL Typen (KTL 1, KTL 3 und KTL 4) bei Füllereinbrennbedingungen emittieren. KTL 4 emittiert die größte Menge an thermisch desorbierbaren Stoffen, gefolgt von KTL 1. KTL 3 emittiert am wenigsten. Durch einen Vergleich der emittierten Stoffe aus KTL 1, KTL 3 und KTL 4 konnten Substanzen als Vergilbungsverursacher ausgeschlossen werden. Bei dieser Untersuchung konnten keine potentiell vergilbenden Stoffe (ungesättigte Verbindungen z.B. Aromaten) ermittelt werden.

- Da der KTL eine Vielzahl von Aminoverbindungen enthält, im vorstehenden GC-Experiment jedoch keine gefunden wurden, liegt der Schluss nahe, dass diese Klasse von Substanzen auf diesem Weg nicht erfasst wurden. Es wurde deshalb mit einer selbst zusammengestellten Apparatur der Einbrennvorgang der Praxis simuliert und die abgespaltenen Stoffe aufgefangen. Über eine Reaktion wurden Amine derivatisiert und mittels HPLC-MS selektiv detektiert. Von den gefundenen Aminoderivaten besitzen nur zwei potentiell chromophore Strukturen. Es handelt sich um Diaminotoluol und Diaminodiphenylmethan, wobei Diaminotoluol eindeutig dominant ist. Auf Grund der Isomerenverteilung kann angenommen werden, dass diese Amine Abbauprodukte der Härter, bez. härtender Strukturen des KTL darstellen.
- Mengenmäßig desorbiert KTL 1 die höchste Menge an Diaminotoluolen, gefolgt von KTL 3. In KTL 4 konnten im Desorbat keine Diaminotoluole festgestellt werden. Im Extrakt von Füllern mit verschiedener Anzahl von Einbränden auf KTL 1 lassen sich eindeutig Diaminotoluole nachweisen, deren Konzentration mit der Anzahl der Wiedereinbrände steigt. Desweiteren konnte nachgewiesen werden, dass eine Migration von Diaminotoluolen durch den Füller und durch den Basislack erfolgt.
- Um die oben gewonnenen Erkenntnisse zu untermauern, wurde Füller 1 mit 2,4-Diaminotoluol kontaminiert. Die Farbmessungen der Füllerproben steigender Kontamination zeigten zunehmende Gelb- und Grünwerte. Die Füllerextrakte wiesen mit höherer Kontamination steigende Absorptionen im UV/VIS (bei 400 nm) auf. Die GPC Chromatogramme veranschaulichen eine polymere Verteilung zwischen 27 und 33,8 Minuten, die ebenfalls mit dem Kontaminierungsgrad wächst.

- In Zusammenarbeit mit der Lackindustrie wurden KTL 1 und KTL 3 modifiziert, im Folgenden mod. KTL 1 und mod. KTL 3 genannt. Der mod. KTL 1 enthält die doppelte Menge eines Crosslinkers (Vernetzers) auf TDI-Basis. Bei mod. KTL 3 wurde an Stelle des Crosslinkers auf MDI Basis ein Produkt auf TDI Basis zugesetzt. Die Versuchsreihe ergab, dass aus mod. KTL 3 eine höhere Menge an Diaminotoluolen thermisch desorbieren als aus KTL 3. Die Farbmessungen des Füllers auf mod. KTL 3 zeigen bei steigender Einbrenntemperatur des Füllers eine deutliche Verstärkung der Gelb- und Grünwerte gegenüber dem Füller auf KTL 3. Die Extrakte von Füllern auf mod. KTL 3 zeigen bei jeder Einbrenntemperatur höhere Absorptionswerte als Extrakte der Füller auf KTL 3. Die GPC dieser Extrakte (Füller auf mod. KTL 3) zeigten bei jeder Einbrenntemperatur höhere Konzentrationen der bekannten polymeren Verteilung zwischen 27 und 33, 8 Minuten als bei Extrakten der Proben mit KTL 3. Im Gesamtlackaufbau mit Pulverklarlack lässt sich erkennen, dass mod. KTL 3 im Vergleich mit KTL 3 mit steigender Einbrenntemperatur des Klarlackes verstärkt Vergilbung induziert.
- Gleiche Versuchsreihen mit mod. KTL 1 ergaben im Trend identische Ergebnisse jedoch mit stärkeren Auswirkungen, da, wie nachgewiesen wurde, mod. KTL 1 eine größere Menge an Diaminotoluolen emittiert.
- Verschiedene Füller können unterschiedlich stark als Diffusionssperre wirken. Es wurde deshalb ein neuer Hydrofunktionsfüller (Füller 3, auf Wasserbasis) in die Versuchsreihe einbezogen. Füller 1 und Füller 3 wurden auf KTL 1 Bleche appliziert und unter Serienbedingungen eingebrannt. Die Farbmessung des Gesamtlackaufbaus sowie die Konzentrationsmessung der aus dem KTL und durch den Füller diffundierenden Diaminotoluole zeigt, dass der Füller 3 eine geringere Sperrwirkung besitzt als der konventionelle Füller 1.
- Abschließend war das grundlegend vom PKL abweichende Verhalten des 2K-KL zu erklären. Dazu wurden KTL 1 Bleche, ummantelt von 2K-KL (35 µm Schichtdicke), und KTL 1 Blechen ummantelt mit PKL (100 µm Schichtdicke) unter Prozessbedingungen hergestellt. Eine Konzentrationsmessung der aus dem KTL durch den Klarlack diffundierenden Diaminotoluole zeigte im Falle von PKL höhere Werte als bei 2K-KL. Es war nun die spezifische Wirkung von Diaminotoluolen auf 2K-KL, bzw. PKL

zu untersuchen. Beide Klarlacke wurden in gleicher Konzentration mit Diaminotoluol kontaminiert. Diese modifizierten Klarlacke wurden auf Testbleche nur mit Füller- und Basislackbeschichtung aufgetragen und unter Serienbedingungen eingebrannt. Farbmessungen zeigten eine gravierende Vergilbung bei PKL, bei 2K-KL nur eine leichte.

Diskussion

Der Vergilbungseffekt ist vergleichend nachstellbar. Parameter, welche die Vergilbung beeinflussen, sind die Temperatur und die Zeit. Darüber hinaus hängt die Intensität der Vergilbung von den Eigenschaften der im Gesamtaufbau verwendeten Lacke ab.

- **KTL:**

Die Intensität der Vergilbung ist primär von der Menge der TDI-Anteile im KTL anhängig. Sie folgt der Konzentration der beim Einbrennen der einzelnen Lack-schichten thermisch desorbierten Diaminotoluole. KTL 4 spaltet keine Diaminotoluole ab. Vermutlich sind andere Vernetzerstrukturen (MDI) in das Harz eingebaut. Da KTL 4 dennoch, wenn auch schwach, eine Vergilbung induziert, muss angenommen werden, dass nicht nur das Diaminotoluol für den vollen Vergilbungseffekt verantwortlich ist, sondern dass noch andere Substanzen eine Rolle spielen. So kann auch das aus MDI-Bestandteilen des Harzes stammende Diaminodiphenylmethan einen Beitrag zu Vergilbung leisten.

- **Füller:**

Unterschiedliche Füller zeigen verschieden starken Einfluss auf das Vergilbungsverhalten von Gesamtlackaufbauten. Sie zeigen ebenfalls einen unterschiedlichen Einfluss auf das Diffusionsprofil von Diaminotoluolen. Der Mechanismus könnte im Zusammenhang mit der Vernetzungsdichte stehen.

- **Basislack:**

Es wurde nur ein Basislack, der „worst case“ Farbton „Alpinweiß“ untersucht. Andere Basislacke waren weniger relevant, da die Symptomatik bei anderen Farbtönen nicht so offen zu Tage tritt.

- **2K-KL:**

Der 2K-KL ist für die Vergilbung durch Diaminotoluole aus dem KTL wenig anfällig. Eine Ursache hierfür kann die bessere Sperrwirkung des 2K-KL sein. Außerdem wurde durch Kontaminationsversuche mit 2,4-Diaminotoluol gezeigt, dass bei gleicher Kontamination die Farbänderung des PKL bedeutend größer ist als beim 2K-KL. Beide Effekte in Summe könnten das günstige Verhalten vom 2K-KL erklären.

Mögliche Abhilfemaßnahmen

Folgende Lösungsansätze zur Minimierung einer unerwünschten Farbänderung sind denkbar.

- Der vollständige Ersatz von TDI durch z.B. MDI im KTL-Lack verhindert die Entwicklung der erwiesenermaßen schädlichen Diaminotoluole. Ob die Amine, die sich aus Abbauprodukten des MDI's oder eines anderen Diisocyanats ergeben, ebenfalls Farbänderungen der PKL Gesamtlackierung hervorrufen, muss noch experimentell geklärt werden.
- Durch engmaschigere Vernetzung des Füllerbindemittels kann eine bessere Sperrwirkung bezüglich migrierender Stoffe erzielt werden. Eine geringere Konzentration dieser Stoffe in oberen Lackschichten wäre die Folge.
- Additive mit Fängerwirkung auf z.B. Diaminotoluole könnten KTL, Füller und PKL zugesetzt werden. Dies würde bedeuten, dass die Diaminotoluole am Entstehungsort und auf dem Migrationsweg abgefangen werden.

- Eine allgemeine Absenkung der Einbrenntemperatur der Lacke würde die Mengen an desorbierenden Substanzen und deren Migrationsgeschwindigkeit bezüglich der Vergilbung positiv beeinflussen.

5 Anhang

5.1 HPLC-Daten zu Chromatogrammen in Abb. 66, 67, 68

Beschreibung: Ermittlung der Massen der migrierenden Substanzen 1 und 2 mit basischem Eluenten;
Säule: 4mm Innendurchmesser, 14 cm Länge, 8 mm Außendurchmesser
Packungsmaterial: Hypersil ODS, RP18, 3µm (OH⁻-konditioniert)

Run Time Checklist

Pre-Run Cmd/Macro : off
Data Acquisition : on
Standard Data Analysis : on
Customized Data Analysis : off
Save GLP Data : off
Post-Run Cmd/Macro : off
Save Method with Data : skipped - no ACQ running

1100 High Pressure Gradient Pump 1

Control

Column Flow : 1.000 ml/min
Stoptime : 35.00 min
Posttime : Off

Solvents

Solvent A 2 : 90.0 % (Water(0.05% TEA))
Solvent B 1 : 10.0 % (ACN/MeOH 95/5)

Anhang

PressureLimits

Minimum Pressure : 0 bar
Maximum Pressure : 400 bar

Auxiliary

Maximal Flow Ramp : 100.00 ml/min²
Compressibility A : 50*10⁻⁶/bar
Minimal Stroke A : Auto
Compressibility B : 115*10⁻⁶/bar
Minimal Stroke B : Auto

Store Parameters

Store Ratio A : Yes
Store Ratio B : Yes
Store Flow : No
Store Pressure : Yes

Agilent 1100 Contacts Option

Contact 1 : Open
Contact 2 : Open
Contact 3 : Open
Contact 4 : Open

Timetable

Time	Solv.B	Flow	Pressure
24.00	100.0	1.000	400
30.00	100.0	1.000	400
30.10	10.0	1.000	400

Anhang

Agilent 1100 Diode Array Detector 1

Signals

Signal	Store	Signal,Bw [nm]	Reference,Bw [nm]
A	Yes	235, 10	550, 100
B	Yes	280, 10	550, 100
C	Yes	350, 10	550, 100
D	Yes	400, 10	550, 100
E	Yes	420, 10	550, 100

Spectrum

Store Spectra : All
Range from : 200 nm
Range to : 720 nm
Range step : 0.60 nm
Threshold : 2.00 mAU

Time

Stoptime : As pump
Posttime : Off

Required Lamps

UV lamp required : Yes
Vis lamp required : Yes

Autobalance

Prerun balancing : Yes
Postrun balancing : No
Margin for negative Absorbance: 100 mAU

Peakwidth : > 0.1 min
Slit : 2 nm

Analog Outputs

Zero offset ana. out. 1 : 5 %
Zero offset ana. out. 2 : 5 %
Attenuation ana. out. 1 : 1000 mAU
Attenuation ana. out. 2 : 1000 mAU

Agilent 1100 Contacts Option

Contact 1 : Open
Contact 2 : Open
Contact 3 : Open
Contact 4 : Open

Mass Spectrometer Detector

General Information

Use MSD : Enabled
Ionization Mode : APCI
Tune File : atunes.tun
StopTime : No Limit
Time Filter : Enabled
Data Storage : Condensed
Peakwidth : 0.18 min
Scan Speed Override : Disabled

Signals

[Signal 1]

Polarity : Positive

Fragmentor Ramp : Disabled

Scan Parameters

Time (min)	Massrange Low	Massrange High	Fragmentor	Gain EMV	Threshold	Stepsize
0.00	130.00	1000.00	150	1.0	50	0.15

[Signal 2]

Polarity : Negative

Fragmentor Ramp : Disabled

Scan Parameters

Time (min)	Massrange Low	Massrange High	Fragmentor	Gain EMV	Threshold	Stepsize
0.00	130.00	1000.00	100	1.0	50	0.10

[Signal 3]

Not Active

[Signal 4]

Not Active

Spray Chamber

[MSZones]

Gas Temp	: 325 C	maximum 350 C
Vaporizer	: 350 C	maximum 500 C
DryingGas	: 10.0 l/min	maximum 13.0 l/min
Neb Pres	: 60 psig	maximum 60 psig

VCap (Positive)	: 4000 V
VCap (Negative)	: 3000 V
Corona (Positive)	: 5.0 μ A
Corona (Negative)	: 40 μ A

END OF MS ACQUISITION PARAMETERS

=====

Agilent 1100 Autosampler 1

=====

Injection

Injection Mode	:	Standard
Injector volume	:	10.0 μ l

Auxiliary

Drawspeed	:	200 μ l/min
Ejectspeed	:	200 μ l/min
Draw position	:	0.0 mm

Time

Stoptime	:	As Pump
Posttime	:	Off

Agilent 1100 Column Thermostat 1

Temperature settings

Left temperature : 30.0°C
Right temperature : Same as left
Enable analysis : When Temp. is within setpoint +/- 0.5°C
Store left temperature : No
Store right temperature : No

Time

Stoptime : As pump
Posttime : Off

Column Switching Valve : Column 1

5.2 HPLC-Daten zu Chromatogramm in Abb. 69

Beschreibung: Detektion von Substanz 1 im PKL mit besserem Signal Rauschverhältnis, mit saurem Eluenten
Säule: 4mm Innendurchmesser, 14 cm Länge, 8mm Außendurchmesser
Packungsmaterial: Hypersil ODS, RP18, 3µm (H⁺ - Konditioniert)

Run Time Checklist

Pre-Run Cmd/Macro	:	off
Data Acquisition	:	on
Standard Data Analysis	:	on
Customized Data Analysis	:	off
Save GLP Data	:	off
Post-Run Cmd/Macro	:	off
Save Method with Data	:	off

PUMP Quaternary

Settings:

Stop Time	34.00 min
Post Time	Off
Flow	1.000 ml/min
Store Flow Curve	Yes
Max. Pressure Limit	400 bar
Min. Pressure Limit	0 bar
Store Pressure Curve	Yes
Solvent A	95.0 % H2O+0.05% TFA
Store Solvent A Curve	Yes
Solvent B	5.0 % ACN
Store Solvent B Curve	Yes
Solvent C	Off

Anhang

Store Solvent C Curve No
Solvent D Off
Store Solvent D Curve No

Contacts:

Contact 1 Off
Contact 2 Off

Heater:

Temperature 30.00 C
Store Temperature Curve Yes

Auxiliary Settings:

Primary Channel Auto
Pump Stroke Auto
Compressibility 100 E-6 / bar

Time Table:

Time [min]	% of B	% of C	% of D	Flow [ml/min]	Max.Pres. [bar]	Contact 1	Contact 2
24.00	100	-	-	1.000	400	-	-
31.00	100	-	-	1.000	400	-	-
31.10	5.0	-	-	1.000	400	-	-

AUTOMATIC LIQUID SAMPLER

Settings:

Injection Volume		10.0 ul
Stop Time	as Pump	: 34.00 min
Post Time	Off	
Draw Speed		200 ul/min
Eject Speed		200 ul/min
Draw Position		0.00 mm
Mix in BCR		Off

Contacts:

Contact 1	Off
Contact 2	Off

FLUORESCENCE DETECTOR

Settings:

Stop Time	as Pump	: 34.00 min
Excitation	235 nm	
Emission	590 nm	
Pmtgain	17	
Lamp	On during Run (Frequency 110 Hz)	
Delay	Off	
Gate	Off	
Responsetime	0.25 sec	

Anhang

Agilent 1100 Diode Array Detector 1

Signals

Signal	Store	Signal,Bw [nm]	Reference,Bw [nm]
A	Yes	280, 10	550, 100
B	Yes	235, 10	550, 100
C	Yes	420, 10	550, 100
D	Yes	315, 10	550, 100
E	Yes	400, 10	550, 100

Spectrum

Store Spectra : All
Range from : 200 nm
Range to : 720 nm
Range step : 0.60 nm
Threshold : 2.00 mAU

Time

Stoptime : As pump
Posttime : Off

Required Lamps

UV lamp required : Yes
Vis lamp required : Yes

Autobalance

Prerun balancing : Yes
Postrun balancing : No
Margin for negative Absorbance: 100 mAU

Peakwidth : > 0.1 min
Slit : 2 nm

Analog Outputs

Zero offset ana. out. 1	:	5 %
Zero offset ana. out. 2	:	5 %
Attenuation ana. out. 1	:	1000 mAU
Attenuation ana. out. 2	:	1000 mAU

Agilent 1100 Contacts Option

Contact 1	:	Open
Contact 2	:	Open
Contact 3	:	Open
Contact 4	:	Open

5.3 HPLC-Daten zu Chromatogramm in Abb. 72

Beschreibung: Detektion von Substanz 1 in unterschiedlichen Lackschichten, mit saurem Eluenten

Säule: 4mm Innendurchmesser, 14 cm Länge, 8mm Außendurchmesser

Packungsmaterial: Hypersil ODS, RP18, 3µm (H⁺ - Konditioniert)

Run Time Checklist

Pre-Run Cmd/Macro: off

Data Acquisition: on

Standard Data Analysis: on

Customized Data Analysis: off

Save GLP Data: off

Post-Run Cmd/Macro: off

Save Method with Data: off

PUMP Quaternary

Settings:

Stop Time	24.00 min	
Post Time	Off	
Flow	1.500 ml/min	
Store Flow Curve	Yes	
Max. Pressure Limit	400 bar	
Min. Pressure Limit	0 bar	
Store Pressure Curve	Yes	
Solvent A	95.0 %	H2O+0.1% TEA
Store Solvent A Curve	Yes	
Solvent B	5.0 %	ACN
Store Solvent B Curve	Yes	
Solvent C	Off	
Store Solvent C Curve	No	

Anhang

Draw Position	0.00 mm
Mix in BCR	Off

Contacts:

Contact 1	Off
Contact 2	Off

FLUORESCENCE DETECTOR

Settings:

Stop Time	as Pump: 24.00 min
Excitation	235 nm
Emission	590 nm
Pmtgain	17
Lamp	On during Run (Frequency 110 Hz)
Delay	Off
Gate	Off
Responsetime	0.25 sec

Anhang

Agilent 1100 Diode Array Detector 1

Signals

Signal	Store	Signal,Bw [nm]	Reference,Bw [nm]
A	Yes	280, 10	550, 100
B	Yes	235, 10	550, 100
C	Yes	420, 10	550, 100
D	Yes	315, 10	550, 100
E	Yes	400, 10	550, 100

Spectrum

Store Spectra: All
Range from: 200 nm
Range to: 720 nm
Range step: 0.60 nm
Threshold: 2.00 mAU

Time

Stoptime : As pump
Posttime : Off

Required Lamps

UV lamp required : Yes
Vis lamp required : Yes

Autobalance

Prerun balancing : Yes
Postrun balancing : No
Margin for negative Absorbance : 100 mAU

Peakwidth : > 0.1 min

Slit : 2 nm

Analog Outputs

Zero offset ana. out. 1: 5 %
Zero offset ana. out. 2: 5 %
Attenuation ana. out. 1: 1000 mAU
Attenuation ana. out. 2: 1000 mAU

Agilent 1100 Contacts Option

Contact 1 : Open
Contact 2 : Open
Contact 3 : Open
Contact 4 : Open

5.4 GPC – Daten zu Chromatogrammen in Abb. 85, 90

Beschreibung: GPC - Scan im saurem Medium mit Essigsäure.
 Vorsäule: PSS, SDV (Styrol Dibutyl Benzol), 5 µm, 8 • 50 mm
 Säulen: 3mal: PSS, linear XL, SDV, 5 µm, 8 • 300 mm

Method Information

Run Time Checklist

Pre-Run Cmd/Macro	: off
Data Acquisition	: on
Standard Data Analysis	: on
Customized Data Analysis	: off
Save GLP Data	: off
Post-Run Cmd/Macro	: off
Save Method with Data	: off

PUMP Quaternary

Settings:

Stop Time	45.00 min	
Post Time	Off	
Flow	1.000 ml/min	
Store Flow Curve	Yes	
Max. Pressure Limit	170 bar	
Min. Pressure Limit	0 bar	
Store Pressure Curve	Yes	
Solvent A	0.0 %	H2O+0.05% TFA
Store Solvent A Curve	Yes	
Solvent B	100.0 %	THF (1%HAc)
Store Solvent B Curve	Yes	
Solvent C	Off	

Anhang

Store Solvent C Curve Yes
Solvent D Off
Store Solvent D Curve Yes

Contacts:

Contact 1 Off
Contact 2 Off

Heater:

Temperature 30.00 C
Store Temperature Curve Yes

Auxiliary Settings:

Primary Channel Auto
Pump Stroke Auto
Compressibility 100 E-6 / bar

Time Table:

Time [min]	% of B	% of C	% of D	Flow [ml/min]	Max.Pres. [bar]	Contact 1	Contact 2
45.00	100	-	-	1.000	170	-	-

AUTOMATIC LIQUID SAMPLER

Settings:

Injection Volume		100.0 ul
Stop Time	as Pump:	45.00 min
Post Time		Off
Draw Speed		200 ul/min
Eject Speed		200 ul/min
Draw Position		0.00 mm
Mix in BCR		Off

Contacts:

Contact 1	Off
Contact 2	Off

FLUORESCENCE DETECTOR

Settings:

Stop Time	as Pump:	45.00 min
Excitation		300 nm
Emission		490 nm
Pmtgain		17
Lamp		On during Run (Frequency 55 Hz)
Delay		Off
Gate		Off
Responsetime		0.25 sec

Anhang

Agilent 1100 Diode Array Detector 1

Signals

Signal	Store	Signal,Bw [nm]	Reference,Bw [nm]
A	Yes	280, 10	550, 100
B	Yes	350, 10	550, 100
C	Yes	420, 10	550, 100
D	Yes	315, 10	550, 100
E	Yes	400, 10	550, 100

Spectrum

Store Spectra : All
Range from : 200 nm
Range to : 800 nm
Range step : 0.60 nm
Threshold : 2.00 mAU

Time

Stoptime : As pump
Posttime : Off

Required Lamps

UV lamp required : Yes
Vis lamp required : Yes

Autobalance

Prerun balancing : Yes
Postrun balancing : No

Margin for negative Absorbance: 100 mAU

Peakwidth : > 0.1 min
Slit : 2 nm

Analog Outputs

Zero offset ana. out. 1:	5 %
Zero offset ana. out. 2:	5 %
Attenuation ana. out. 1:	1000 mAU
Attenuation ana. out. 2:	1000 mAU

Agilent 1100 Contacts Option

=====

Contact 1	:	Open
Contact 2	:	Open
Contact 3	:	Open
Contact 4	:	Open

5.5 Identifizierte Stoffe aus unterschiedlichen KTL-Sorten mittels Thermodesorption

5.5.1 Identifizierte Stoffe aus KTL 1

Peak	Retentionszeit	Integral	Library / Identität	Referenz	CAS. NR.	Qualität
1	7,48	2,55	1-Butanol	62579	000071-36-3	94
5	24,08	10,68	1-Hexanol, 2-ethyl-	65294	000104-76-7	90
6	24,86	1,4	Benzyl Alcohol	63783	000100-51-6	96
7	29,97	5,18	Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)-	12864	000112-34-5	90
8	33,33	30,1	1,3-Propanediol, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-	6088	000077-99-6	80
10	35,44	1,12	Tetradecane	69659	000629-59-4	95
11	37,33	0,67	Pentadecane	70274	000629-62-9	91
14	38,89	1,88	Hexadecane	70787	000544-76-3	95
15	39,21	1,08	Diethyl Phthalate	70603	000084-66-2	95
17	40,24	1,93	Heptadecane	32063	000629-78-7	99
18	41,44	1,81	Octadecane	71561	000593-45-3	92
22	49,88	2,87	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	53128	000117-81-7	90
23	55,48	14,09	Squalene	74319	007683-64-9	95

5.5.2 Identifizierte Stoffe aus KTL 3

Peak	Retentionszeit	Integral	Library / Identität	Referenz	CAS. NR.	Qualität
2	7,46	5,25	1-Butanol	62579	000071-36-3	91
7	37,32	2,05	Pentadecane	70276	000629-62-9	93
8	38,88	4,01	Hexadecane	29267	000544-76-3	97
11	40,24	3,53	Heptadecane	71193	000629-78-7	98
12	41,44	3,72	Octadecane	71561	000593-45-3	95
17	49,87	3,5	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	74171	000117-81-7	83

5.5.3 Identifizierte Stoffe aus KTL 4

Peak	Retentionszeit	Integral	Library / Identität	Referenz	CAS. NR.	Qualität
6	7,54	2,05	Acetic acid	62352	000064-19-7	83
8	7,81	6,29	2-Propanol, 1-methoxy-	927	000107-98-2	91
12	11,28	2,96	(S)-(+)-1,2-Propanediol	377	004254-15-3	86
13	12,88	0,25	Formamide, N,N-dimethyl-	286	000068-12-2	86
17	24,09	2,27	1-Hexanol, 2-ethyl-	65293	000104-76-7	83
20	29,52	24,32	2-Oxepanone	64123	000502-44-3	94
25	32,99	0,16	Tridecane	69018	000629-50-5	93
26	33,77	0,59	Benzene, 2-ethyl-1,3-dimethyl-	6200	002870-04-4	81
29	35,27	1,75	Butanoic acid, butyl ester	66320	000109-21-7	87
31	37,33	0,18	Pentadecane	26001	000629-62-9	93
33	38,12	0,17	1,3-Benzenedicarboxylic acid, dimethyl ester	69386	001459-93-4	87
34	38,89	0,49	Hexadecane	29267	000544-76-3	95

Anhang

35	39,21	0,6	Diethyl Phthalate	70603	000084-66-2	97
37	40,24	0,38	Heptadecane	32063	000629-78-7	99
41	42,53	0,48	1-Octadecene	71502	000112-88-9	90
42	42,91	0,18	Hexadecanoic acid, methyl ester	72010	000112-39-0	96
45	49,87	0,43	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	74171	000117-81-7	83

5.5.4 Einstellungen der GC-MS-Einheit zur Detektion von thermal desorbierenden Substanzen aus KTL 1, KTL 3 und KTL 4

INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS

Sample Inlet : GC
 Injection Source : Manual
 Injection Location : Front
 Mass Spectrometer : Enabled

HP6890 GC METHOD

OVEN

Initial temp : 40 'C (On) Maximum temp : 330 'C
 Initial time : 2.00 min Equilibration time : 1.00 min

Ramps:

Number	Rate	Final temperature	Final time
1	3.00	92	0.00
2	5.00	160	0.00
3	10.00	280	20.00
4	0.0(Off)		

Anhang

Post temp : 0 'C
Post time : 0.00 min
Run time : 64.93 min

FRONT INLET (UNKNOWN)

BACK INLET ()

Mode : Split
Initial temp : 290 'C (On)
Pressure : 85.8 kPa (On)
Split ratio : 10.015:1
Split flow : 25.0 mL/min
Total flow : 30.3 mL/min
Gas saver : Off
Gas type : Helium

COLUMN 1

COLUMN 2

Capillary Column

(not installed)

Model Number : SGE 50QC3/BPX-5 BPX-5

Max temperature : 360 'C
Nominal length : 50.0 m
Nominal diameter : 320.00 um
Nominal film thickness : 0.50 um
Mode : constant flow
Initial flow : 2.5 mL/min
Nominal init pressure : 85.8 kPa
Average velocity : 44 cm/sec
Inlet : Front Inlet
Outlet : MSD
Outlet pressure : vacuum

FRONT DETECTOR (FID)

BACK DETECTOR (NO DET)

Temperature : 300 'C (On)
Hydrogen flow : 30.0 mL/min (On)
Air flow : 350.0 mL/min (On)
Mode : Constant makeup flow
Makeup flow : 30.0 mL/min (On)
Makeup Gas Type : Nitrogen
Flame : On
Electrometer : On
Lit offset : 2.0

SIGNAL 1

SIGNAL 2

Data rate	: 10 Hz	Data rate	: 20 Hz
Type	: front detector	Type	: test plot
Save Data	: On	Save Data	: Off
Zero	: 0.0 (Off)	Zero	: 0.0 (Off)

Anhang

Range : 0 Range : 0
Fast Peaks : Off Fast Peaks : Off
Attenuation : 0 Attenuation : 0

COLUMN COMP 1

COLUMN COMP 2

(No Detectors Installed)

(No Detectors Installed)

THERMAL AUX 2

Use : MSD Transfer Line Heater
Description : 5973A
Initial temp : 280 'C (On)
Initial time : 0.00 min

7673 Injector

Front Injector:

Sample Washes	3
Sample Pumps	5
Injection Volume	1.0 microliters
Syringe Size	10.0 microliters
Nanoliter Adapter	Off
PostInj Solvent A Washes	3
PostInj Solvent B Washes	3
Viscosity Delay	0 seconds
Plunger Speed	Fast
PreInjection Dwell	0.00 minutes
PostInjection Dwell	0.00 minutes

Back Injector:

No parameters specified

MS ACQUISITION PARAMETERS

General Information

Tune File : Atune.u
Acquisition Mode : Scan

MS Information

Solvent Delay : 3.80 min
EM Absolute : False
EM Offset : 0
Resulting EM Voltage : 1294.1

[Scan Parameters]

Low Mass : 10
High Mass : 500
Threshold : 20
Sample # : 2 A/D Samples 4
Plot 2 low mass : 50
Plot 2 high mass : 550

[MSZones]

MS Quad : 150 C maximum 200 C
MS Source : 300 C maximum 300 C

5.6 Detektion von Aminen mittels HPLC-MS

Beschreibung : Bestimmung von Aminen in Luft
Säule : Hypersil ODS 3 µm; 2 mm ID; Länge 12 cm
S/N: ME 20

Run Time Checklist

Pre-Run Cmd/Macro: off
Data Acquisition: on
Standard Data Analysis: on
Customized Data Analysis: off
Save GLP Data: off
Post-Run Cmd/Macro: off
Save Method with Data: off

1100 High Pressure Gradient Pump 1

Control

Column Flow : 0.250 ml/min
Stoptime : 33.00 min
Posttime : Off

Solvents

Solvent A 2 : 90.0 % (H2O (0.02%TFA))
Solvent B 1 : 10.0 % (ACN(0.02%TFA))

PressureLimits

Minimum Pressure : 0 bar
Maximum Pressure : 300 bar

Auxiliary

Maximal Flow Ramp : 100.00 ml/min²
 Compressibility A : 50*10⁻⁶/bar
 Minimal Stroke A : Auto
 Compressibility B : 115*10⁻⁶/bar
 Minimal Stroke B : Auto

Store Parameters

Store Ratio A : Yes
 Store Ratio B : Yes
 Store Flow : No
 Store Pressure : Yes

Timetable

Time [min]	% of B	% of C	% of D	Flow [ml/min]	Max.Pres. [bar]	Contact 1	Contact 2
25.00	100	-	-	0.250	300	-	-
25.10	10	-	-	0.250	300	-	-

Agilent 1100 Diode Array Detector 1

Signals

Signal	Store	Signal,Bw [nm]	Reference,Bw [nm]
A	Yes	200, 4	550, 100
B	Yes	280, 4	550, 100
C	Yes	250, 4	550, 100
D	No	254, 4	Off
E	No	254, 4	Off

Spectrum

Store Spectra : All
 Range from : 200 nm
 Range to : 600 nm
 Range step : 1.00 nm
 Threshold : 2.00 mAU

Time

Stoptime : As pump
 Posttime : Off

Required Lamps

UV lamp required : Yes
 Vis lamp required : Yes

Autobalance

Prerun balancing : Yes
 Postrun balancing : No
 Margin for negative Absorbance : 100 mAU

Anhang

Peakwidth : > 0.1 min
Slit : 2 nm

Analog Outputs

Zero offset ana. out. 1 : 5 %
Zero offset ana. out. 2 : 5 %
Attenuation ana. out. 1 : 1000 mAU
Attenuation ana. out. 2 : 1000 mAU

Mass Spectrometer Detector

General Information

Use MSD : Enabled
Ionization Mode : APCI
Tune File : atunes.tun
StopTime : asPump
Time Filter : Enabled
Data Storage : Condensed
Peakwidth : 0.18 min
Scan Speed Override : Disabled

Signals

[Signal 1]

Polarity : Positive
Fragmentor Ramp : Disabled

Scan Parameters

Time (min)	Massrange Low	Massrange High	Fragmentor	Gain EMV	Threshold	Stepsize
0.00	145.00	800.00	100	1.0	50	0.10

Spray Chamber

[MSZones]

Anhang

Gas Temp	: 250 C	maximum 350 C
Vaporizer	: 270 C	maximum 500 C
DryingGas	: 10.0 l/min	maximum 13.0 l/min
Neb Pres	: 50 psig	maximum 60 psig
VCap (Positive)	: 2000 V	
VCap (Negative)	: 2000 V	
Corona (Positive)	: 4.0 μ A	
Corona (Negative)	: 40 μ A	

FIA Series

FIA Series in this Method : Disabled

Time Setting

Time between Injections : 1.00 min

Agilent 1100 Autosampler 1

Injection

Injection Mode	: Standard
Injector volume	: 2.5 μ l

Auxiliary

Drawspeed	: 200 μ l/min
Ejectspeed	: 200 μ l/min
Draw position	: 0.0 mm

Time

Stoptime	: As Pump
Posttime	: Off

Agilent 1100 Column Thermostat 1

Temperature settings

Left temperature : 35.0°C
Right temperature : Same as left
Enable analysis : When Temp. is within setpoint +/- 0.5°C
Store left temperature : No
Store right temperature : No

Time

Stoptime : As pump
Posttime : Off

Column Switching Valve : Column 1

3.7 Detektion von Diaminotoluol mittels HPLC-MS

Method Information

Beschreibung : Bestimmung von 2,4 und 3,4-Diaminotoluol
Säule : Hypersil ODS 3 µm; 2 mm ID; Länge 12 cm
S/N: ME 20

Run Time Checklist

Pre-Run Cmd/Macro : off
Data Acquisition : on
Standard Data Analysis : on
Customized Data Analysis : off
Save GLP Data : off
Post-Run Cmd/Macro : off
Save Method with Data : off

1100 High Pressure Gradient Pump 1

Control

Column Flow : 0.250 ml/min
Stoptime : 33.00 min
Posttime : Off

Solvents

Solvent A 2 : 90.0 % (H2O (0.02%TFA))
Solvent B 1 : 10.0 % (ACN(0.02%TFA))

PressureLimits

Minimum Pressure : 0 bar
Maximum Pressure : 300 bar

Anhang

Auxiliary

Maximal Flow Ramp : 100.00 ml/min²
Compressibility A : 50*10⁻⁶/bar
Minimal Stroke A : Auto
Compressibility B : 115*10⁻⁶/bar
Minimal Stroke B : Auto

Store Parameters

Store Ratio A : Yes
Store Ratio B : Yes
Store Flow : No
Store Pressure : Yes

Timetable

Time [min]	% of B	% of C	% of D	Flow [ml/min]	Max.Pres. [bar]	Contact 1	Contact 2
25.00	100	-	-	0.250	300	-	-
25.10	10	-	-	0.250	300	-	-

=====

Agilent 1100 Diode Array Detector 1

=====

Signals

Signal	Store	Signal,Bw [nm]	Reference,Bw [nm]
A	Yes	200, 4	550, 100
B	Yes	280, 4	550, 100
C	Yes	250, 4	550, 100
D	No	254, 4	Off
E	No	254, 4	Off

Spectrum

Store Spectra : All
Range from : 200 nm
Range to : 600 nm
Range step : 1.00 nm
Threshold : 2.00 mAU

Time

Stoptime : As pump
Posttime : Off

Required Lamps

UV lamp required : Yes
Vis lamp required : Yes

Autobalance

Prerun balancing : Yes
Postrun balancing : No
Margin for negative Absorbance : 100 mAU

Peakwidth : > 0.1 min
Slit : 2 nm

Analog Outputs

Zero offset ana. out. 1 : 5 %
Zero offset ana. out. 2 : 5 %
Attenuation ana. out. 1 : 1000 mAU
Attenuation ana. out. 2 : 1000 mAU

Mass Spectrometer Detector

General Information

Use MSD : Enabled
 Ionization Mode : APCI
 Tune File : atunes.tun
 StopTime : asPump
 Time Filter : Enabled
 Data Storage : Condensed
 Peakwidth : 0.18 min
 Scan Speed Override : Disabled

Signals

[Signal 1]

Polarity : Positive
 Fragmentor Ramp : Disabled

Scan Parameters

Time (min)	Massrange Low	Massrange High	Fragmentor	Gain EMV	Threshold	Stepsize
0.00	358.00	360.00	100	1.0	50	0.10

Spray Chamber

[MSZones]

Gas Temp : 250 C maximum 350 C
 Vaporizer : 270 C maximum 500 C
 DryingGas : 10.0 l/min maximum 13.0 l/min
 Neb Pres : 50 psig maximum 60 psig

VCap (Positive) : 2000 V
 VCap (Negative) : 2000 V
 Corona (Positive) : 4.0 µA
 Corona (Negative) : 40 µA

Anhang

FIA Series

FIA Series in this Method : Disabled

Time Setting

Time between Injections : 1.00 min

Agilent 1100 Autosampler 1

Injection

Injection Mode : Standard

Injector volume : 2.5 µl

Auxiliary

Drawspeed : 200 µl/min

Ejectspeed : 200 µl/min

Draw position : 0.0 mm

Time

Stoptime : As Pump

Posttime : Off

Agilent 1100 Column Thermostat 1

Temperature settings

Left temperature : 35.0°C

Right temperature : Same as left

Anhang

Enable analysis : When Temp. is within setpoint +/- 0.5°C
Store left temperature : No
Store right temperature : No

Time

Stoptime : As pump
Posttime : Off

Column Switching Valve : Column 1

4 Literaturverzeichnis

- [1] Römpf Chemielexikon Bd. 3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1992)
- [2] Claudius Morlock, Farben und Lacke 2 (2002) 125
- [3] Johan Bieleman, „Lackadditive“, Wiley VCH, Weinheim (1998)
- [4] H. Bauß, DFO Weiterbildungslehrgang: „Pulverklarlacktechnik“, Paderborn (1994)
Kapitel 4
- [5] M. Brüggemann, Weiterbildungsprogramm: „Kathodische Elektrottauchlackierung in der Praxis“ Ebersbach (1991)
- [6] Paolo Nanetti, „Lackrohstoffkunde“, Vincentz Verlag (2000)
- [7] DuPont Herberts Automotive Systems, „Elektrottauchlack Grundlagen und Anwendung“ München (1999)
- [8] F.A. Cary, R.J. Sundberg, „Organische Chemie“, VCH Weinheim (1995) 437
- [9] J. von Liebig, Liebigs Ann. Chem. 10 (1834) 18
- [10] A.W. Hofmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18 (1855) 2755
- [11] DE 647303 (1935) Henkel & Cie (W. Hentrich, R. Köhler)
- [12] DE 702449 (1935) IG Mainkur (K. Keller, W. Zerweck)
- [13] CH 193630 (1935) CIBA
- [14] D. Braun, V. Legradic, Angew. Makromol. Chem. 25 (1972) 193
- [15] D. Braun, V. Legradic, Angew. Makromol. Chem. 34 (1973) 35
- [16] D. Braun, V. Legradic, Angew. Makromol. Chem. 35 (1974) 101
- [17] D. Braun, V. W. Pandjojo, Angew. Makromol. Chem. 102 (1982) 147
- [18] P. Vucusic, J.R. Sambles, C.R. Lawrence, R.J. Wootton, Nature 410 (2001) 36
- [19] A. R. Parker, R. C. McPhedran, D. R. McKenzie, L. C. Botton, N. A. P. Nicorovici, Nature 409 (2001) 36
- [20] J. P. Hund, Metal Finishing – Organic Finishing Guidbook and Directory Issue 95 (1997) 204
- [21] D. Stranghöner, H. P. Patzschke, CH. Lühmann, EP 026447A2, (1987)
- [22] H. D. Hille, F. Ebner, H. J. Drexler, EP 0228003B1, (1986)
- [23] A. Frangou, EP 0206615B1, (1990)
- [24] H. D. Hille, M. Massone, EP 0502934B1
- [25] M. Herm, C. Flosbach, P. Glöckner, H. Ritter, Farben und Lacke 107 (2001) 46
- [26] D. Lapps, JOT 2 (1995) 22

- [27] W. Burckhardt, I-Lack, 63 (1983) 162
- [28] E. Bodnar, European Coating Journal, (1997), 248
- [29] P. Uhlmann, K. Grundke et al., Farben und Lacke 106 (1996) 48
- [30] J. C. Kenny, T. Ueno. K. Tsutsui, Journal of coating Technologie 68 (1996) 35
- [31] P. Thometzek, European Coating Journal (1997) 369
- [32] A. Juergetz, Dissertation, Université Mulhouse, Haute-Alsace
- [33] Präsentation, Pulverklarlack, PPG (1999)
- [34] DIN 5033, 2. Teil, Deutsche Normen, (1979)
- [35] Anni Berger-Schunn, „Praktische Farbmessung“, Muster-Schmidt Verlag Zürich (1991)
- [36] DIN 6174, Deutsche Normen, Januar (1979)
- [37] F. F. Runge, Der Bildungstrieb der Stoffe, veranschaulicht in selbstständig gewachsenen Bildern, Oranienburg (1855)
- [38] M. S. Tswett, Physikalisch-chemische Studie über das Chlorophyll. Die Absorption, Ber. Dtsch. Bot. Ges. 24 (1906) 316
- [39] R. Kuhn, A. Winterstein, E. Lederer, Zur Kenntnis der Xanthophylle, Hoppe-Seyler's Z. Physio. Chem. 197 (1931) 158
- [40] G. Aced, H. J. Möckel, Liquid-chromatographie, VCH Weinheim (1991)
- [41] G. Schwedt, Chromatographische Trennungsmethoden, Georg Thieme Verlag (1979)
- [42] E. Johnson, A. Abu-Shumays, S. R. Abbott, J. Chromatogr. 134 (1977) 107
- [43] W. Salvin, A. F. Rhys, R. F. Adams, J. Chromatogr. 134 (1977) 121
- [44] H. Hatano, Y. Yamamoto, M. Saito, E. Mochida, S. Watanabe, J. Chromatogr. 83 (1973) 373
- [45] K. K. Unger, W.D. Beinert, K. Bischoff, K. S. Boos, F. Eisenbeiss, J. Emmert, R. Galensa, W. Gau, K. Harzer, H. Henke, M. Hamburger, H. Hostettmann, W. Jost, H. Müller, E. Oelrich, K. Reichert, M. SchoenesHöfer, R. Spatz, E. Weber, H. Winkler, Handbuch der HPLC, 1. Teil, GIT-Verlag (1989) 78
- [46] P.W. Atkins, Physikalische Chemie, VCH Weinheim (1996)
- [47] B. Thiele, K. Günther, M. J. Schwuger, Tenside Surf. Det. 35 (1999) 8
- [48] A. Schreiber, J. Efer, U. Ceglarek, W. Engewald, GIT Labor-Fachzeitschrift 10 (1998) 1050
- [49] M. Mayer, J. Ruhkamp, GIT Labor-Fachzeitschrift 4 (2000) 384
- [50] M. Mayer, P. Kesner, GIT Spezial: Chromatographie 18 (1998) 20
- [51] T. Glaser, M. Dachtler, K. Albert, GIT Labor-Fachzeitschrift 9 (1999) 904

- [52] K. Yu, E. Block, M. Balogh, *LC-GC Europe* 9 (1999) 577
- [53] K. Cabrara, H. M. Eggenweiler, D. Lubda, *GIT Spezial: Separation* 1 (2000) 34
- [54] R. Becker, W. Hoffmann, A. Knorr, W. Walther, A. Lehmann, *Fresenius J. Anal. Chem.* 357 (1997) 688
- [55] A. Schreiber, J. Efer, W. Engewald, *GIT Spezial: Separation* 1 (1999) 10
- [56] M. Rittner, B. Jastorff, A. Ingendoh, P. Sander, *GIT Labor-Fachzeitschrift* 11 (2001)
- [57] W. M. A. Niessen, *Liquid Chromatography – Mass Spectrometrie*, Marcel Dekker INC. (1997) 1
- [58] C. Mladek, *Massenreiche Analytik*, LABO 10 (1998) 9
- [59] D. A. Volmer, *Chemie in Labor und Biotechnik* 49 (1998)
- [60] D. B. Robb, T. R. Covey, A.P. Bruins, *Anal. Chem.* 72 (1995) 3653
- [61] J. P. Rauhal, T. Kuuranne, H. Vuoralal, R. Kostianen, *Poster der 11th Nordic Conference on Mass Spectrometrie* (2001)
- [62] S. Lee, C. Love, P. Phan, G. Swinford, C. Thomson, B. Anthony, *Agilent LC/MSD CE Trainig* (1999)
- [63] F. Z. Lohse, H. Zweifel, *Adv. Polym. Sci.* 78 (1986) 61
- [64] R. J. J. Williams, B. A. Rozenberg, J. P. Pascault, *Adv. Polym. Sci.* 128 (1997) 95
- [65] R. J. Morgan, *Epoxy Resins and Composites I* 72 (1985) 3
- [66] H. Batzer, F. Lohse, R. Schmid, *Angew. Makromol. Chem.* 29/30 (1973) 349
- [67] T. Kamon, H. Furukawa, *Adv. Polym. Sci.* 80 (1986) 173
- [68] N. Kinjo, M. Ogata, K. Nishi, A. Kaneda, *Adv. Polym. Sci.* 88 (1987) 1
- [69] A. Hale, C. W. Macosko, H. E. Bair, *J. Appl. Polym. Sci.* 38 (1989) 1253
- [70] M. E. Smith, H. Ishida, *Macromolecules* 24 (1994) 2701
- [71] M. S. Heise, G. C. Martin, J. T. Gotro, *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (1991) 1557
- [72] L. Shechter, J. Wynstra, *Ind. Eng. Chem.* 48 (1956) 86
- [73] F. B. Alvey, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1473
- [74] H. Batzer, S. A. Zahir, *J. Appl. Polym. Sci.* 19 (1975) 585
- [75] D. Gagnebien, P. J. Madec, E. Marechal, *Eur. Polym. J.* 21 (1985) 273
- [76] P. Penczek, B. Szczepaniak, *Acta Polymerica* 42 (1991) 112
- [77] Wolfgang Paulus et al., *Farben und Lacke* 10 (2001) 46
- [78] R. J. Runyon et al., *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 2359
- [79] F. S. Chang et al., *J. Chromatogr.* 55 (1971) 67
- [80] J. M. Goldwasser, A. Rudin, *J. Liq. Chromatogr.* 6 (1983) 2433
- [81] A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, *Macromol. Chem.* 130 (1969) 223

- [82] O. Heisz, GIT Fachz. Lab. 10 (1985) 985
- [83] DIN 55672-1-3, Deutsche Normen (1999)
- [84] O. Heisz, GIT Labor-Fachzeitschrift 9 (1985) 843
- [85] Phenomenex, März (2002)
- [86] L. Ashek, Farbe und Lacke 107 (2001) 46
- [87] R. Schulze-Kadelbach, D. Trütsch, Farben und Lacke 107 (2001) 50
- [88] J. Winkler, B. Proft, Farbe und Lacke 107 (2001) 28
- [89] G. Schomburg, Gaschromatographie, Verlag Chemie (1987)
- [90] R. M. Smith, Gas and Liquid Chromatographie in Analytical Chemistry, John Wiley and Sons (1988)
- [91] R. L. Grob, Modern Practice of Gas Chromatography, Wiley-Interscience (1977)
- [92] E. Leibnitz, H. G. Struppe, Handbuch der Gaschromatographie, Akademische Verlagsgesellschaft (1984)
- [93] B. Baars, H. Schaller, Fehlersuche in der Gaschromatographie, VCH (1994)
- [94] Christian Froschauer, Doktorarbeit, Universität Regensburg (noch nicht veröffentlicht)
- [95] Prüfanweisung, C-PA 438, BMW-Group 8 (2000) 3
- [96] C. Hadersdorfer, Doktorarbeit, Universität Regensburg (1999)