

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. August 2006 (24.08.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/087184 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09C 1/36 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08K 9/02 (2006.01) C08K 3/24 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)

(74) Anwälte: HAGEMANN, Heinrich usw.; MEISSNER,
BOLTE & PARTNER GBR, Postfach 86 03 29, 81630
München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/001371

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Februar 2006 (15.02.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 006 767.0
15. Februar 2005 (15.02.2005) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): HEUBACH GMBH [DE/DE]; Heubachstrasse
7, 38685 Langelshelm (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEUBACH, Rainer
[AT/AT]; Untersbergstrasse 104A, A-5084 Grossgmain
(AT).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COMPOSITE PIGMENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: KOMPOSITPIGMENT, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG SOWIE DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a fine-particle, bright, colour-strength and high-coating composite pigment comprising a rutile-based pigment and one or several other bismuth vanadate- or modified bismuth vanadate-based pigments. Said invention is characterised in that the inventive composite pigment has a grain size distribution whose particle sizes range from 100 to 2600 nm and a main maximum ranges from 200 to 700 nm according to DIN 67530, a gloss degree ranging from at least of 57 reflectometer units at an angle of 20° to at least 80 reflectometer units at an angle of 60° and a covering power, according to DIN 55978, greater than 90 % in comparison with a titanium oxide rutile pigment. The inventive composite pigment contains from 10 to 90 % by weight rutile-based pigment and from 90 to 10 % by weight bismuth vanadate- or modified bismuth vanadate-based pigment with respect to the total pigment content, wherein the rutile-based pigment is embodied in the form of a nickel rutile-antimony yellow, chromium rutile-antimony yellow or only titanium dioxide which is low-doped with different metals, has a rutile structure and is enveloped by the bismuth vanadate or modified bismuth vanadate. A method for producing said composite pigment is also disclosed.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein feinteiliges, brillantes, farbstarkes und hochdeckendes Kompositpigment mit einem Pigment auf Rutil-Basis sowie eines oder mehrerer Pigmente auf Basis von Bismutvanadat oder eines modifizierten Bismutvanadats. Dieses ist dadurch gekennzeichnet, dass das Kompositpigment eine Korngrößenverteilung mit Teilchendurchmessern zwischen 100 und 2600 nm und ein Hauptmaximum zwischen 200 und 700 nm, nach DIN 67530 einen 20°-Reflektometer-Glanzwert von mindestens 57 und einen 60°-Reflektometer-Glanzwert von mindestens 80 und ein Deckvermögen nach DIN 55978 von mehr als 90%, bezogen auf ein Titandioxid-Rutilpigment als Vergleichssubstanz, aufweist, es 10 bis 90 Gew.-% Pigment auf Rutil-Basis und 90 bis 10 Gew.-% Pigment auf Basis von Bismutvanadat bzw. des modifizierten Bismutvanadats, bezogen auf den Gesamtpigmentanteil, enthält, wobei das Pigment auf Rutil-Basis ein Nickel-Antimon-Rutilgelb, ein Chrom-Antimon-Rutilgelb oder ein nur schwach durch Fremdmetalle dotiertes Titandioxid mit Rutilstruktur ist und von dem Bismutvanadat bzw. modifizierten Bismutvanadat umhüllt ist. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung dieses Kompositpigmentes beschrieben.

WO 2006/087184 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Kompositpigment, Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft ein feinteiliges, brillantes, farbstarkes und hochdeckendes Kompositpigment mit einem Pigment auf Rutil-Basis sowie einem oder mehreren Pigmenten auf Basis von Bismutvanadat oder eines modifizierten Bismutvanadates, ein zur Herstellung dieses Kompositpigments besonders geeignetes Verfahren und dessen spezielle Verwendung.

Während Bismutvanadat-Pigmente eine hohe Farbstärke und durch isomorphen Ersatz der III- und V-wertigen Metallionen eine erhebliche Bandbreite an Farbtönen im gelb-roten Teil des Farbspektrums aufweisen [s. z.B. H. Endriss in: H. M. Smith (Hrsg.), „High Performance Pigments“, Weinheim: VCH-Wiley 2002, S. 7-12] , sind Nickel-Antimon-Titangelbpigmente, sofern ausreichend fein hergestellt, Pigmente mit zwar relativ hoher Opazität, aber auch relativ geringer Farbstärke. Noch schlechter steht es um die Farbtonreinheit von Chrom-Antimon-Titangelbpigmenten. Der Fachliteratur entnimmt man die unterschiedlichen Farbstärken mit Remissionskurven, wie beispielsweise „Ullmann's Handbuch der Technischen Chemie“, 6. Aufl., Weinheim: VCH-Wiley 2003, Kap. 3.1.3 „Mixed Metal Oxides“ sowie Kap. 3.3 „Bismut Pigments“, Fig. 29, oder in H. M. Smith, „High Performance Pigments“, Weinheim: VCH-Wiley 2002, S. 9.

Durch Beschichten mit hochwertigen organischen Pigmenten lassen sich für anorganische Pigmente hochsaturierte Farbtöne erzielen, mit denen sich das gesamte Farbspektrum – mit Ausnahme von Blau- und Violettfarbtönen – abdecken lässt. Durch diese Überfärbungen ergibt sich eine Synergie zwischen der relativ hohen Deckkraft der Nickel-Antimon-Titangelbe mit der hohen Farbstärke der in der Regel recht teuren organischen Überfärbungspigmente. Dieser Effekt lässt sich auch mit Titanweiß erzielen, wobei allerdings Überfärbungen immer zu stärkeren Aufhellungen, also zu einer geringeren Saturierung aufgrund der starken Weißfärbekraft von Titanweißpigmenten, führen. Ein weiterer Nachteil von Kompositpigmenten auf Basis von Titanweiß liegt in dessen photokatalytischer Wirkung, die zu einer starken Beeinträchtigung der Licht- und Wetterechtheit der teuren organischen Farbkomponenten führt. Infolgedessen „altern“ auf Titanweiß basierende Kompositpigment-Vollfarbtöne schneller als Kombinationen der gleichen organischen Farbkomponenten mit Nickel-Antimon-Titangelb.

Buntpigmente auf Rutilbasis konnten bisher die sich infolge der sich seit 1980 stetig verschärfenden Gefahrstoff- und Umwelt-Gesetzgebung bietende Chance, 100.000 Jato Bleisulfo-chromat- und -molybdatot-Pigmente zu ersetzen, nur unzureichend nutzen, weil 1) physikalisch passende organische Pigmente ein hohes Preisniveau aufweisen, 2) einige physikalisch passende, preisgünstigere organische Pigmente auf Dauer trotz gegenüber TiO_2 verminderter Photoaktivität des Rutilgelb-Basispigmentes zu wenig lichtecht sind, 3) viele organische Komponenten der Kompositpigmente im oberen Temperaturbereich $> 280^\circ\text{C}$ nicht ausreichend widerstandsfähig sind und 4) die rohen Rutilen sich insbesondere durch Trübe, mangelnden Glanz, unreine Farbtöne, geringe Farbstärke und hohe Abrasivität darstellten. Der Mangelpunkt 4, mit Ausnahme der geringen Farbstärke, beruht auf derselben Ursache, nämlich zu hoher durchschnittlicher Teilchengröße bei scharfkantiger Form und großer Härte, die bei den besten im Markt angebotenen Nickel-Antimon-Titangelben bei durchschnittlich 900 bis 1000 nm liegt, während die optimale Deckkraft eines pigmentären Farbmittels bei einer Teilchengröße von 300 nm sowie bei optimierter Kornform und -oberfläche erzielt wird. Bereits oberhalb von 500 nm mittleren Teilchendurchmessers verliert ein Pigment etwa 20 % an Deckfähigkeit.

Bei Anwendungen sowohl reiner Nickel-Antimon-Titangelb-Pigmente als auch reiner Bismutvanadat-Pigmente ist es zu vermeiden, dass sie bei Unterschreiten eines mittleren Teilchendurchmessers von knapp der halben Wellenlänge des von ihnen remittierten Lichts transparent werden. Ein Nassvermahlen von Rutilen, also auch Rutilgelb-Pigmenten, in Perlmühlen mit hohem Energieeintrag gilt z.B. gemäß der DE-A-3930098 sowie der DE 102004040384.8 als Stand der Technik. Die Aggregate zur Herstellung werden von verschiedenen Fachfirmen angeboten. Die einzustellende scharfe Korngrößenverteilung um 300 nm erweist sich jedoch in einigen Anwendungen für sich genommen bei Nickeltitan- Rutilgelben als relativ farbschwach. Probleme verbleiben in der Bereitstellung einer hohen Farbstärke, um die infolge der Feinstvermahlung polychromatischere Remission („Aufweißung“) mit einem anderen anorganischen Gelbpigment zu kompensieren, unter ebenfalls und gleichrangig zu fordernder hoher Brillanz, Deckkraft und Stabilität gegenüber thermischen, chemischen und Lichteinflüssen sowie Einsatz weitestgehend nicht-toxischer Komponenten.

Unter Berücksichtigung der vorstehenden Ausführungen soll auch der weitere Stand der Technik geschildert werden: Die EP-A-816440 beschreibt das trockene Vermischen

bzw. Ko-Verfahren von Bismutvanadat- und Azopigmenten sowie Pigmenten der Diketopyrrolopyrrol-Reihe. Die Kombinationen zeichneten sich durch eine hohe Farbtonreinheit aus. Beim Nachstellen erkennt man aber Defizite in der Deckkraft. Die US-A-5411586 befasst sich mit dem Auffällen kleiner Mengen von Bismutvanadat auf plättchenförmige Substratpigmente zur Herstellung gelber Effektpigmente. Diese Patentschrift entspricht diesbezüglich weitgehend der Lehre der EP 0632110 A1. Die US-A-5399197 offenbart die Darstellung von Bismutvanadat-Pigmenten mit teilweise isomorph durch Silicat oder Phosphat ersetztem Anionengitter. Die Herstellung ist infolge des mehrstufigen Fertigungsprozesses teuer. Schließlich sei noch auf den Stand der Technik nach der EP 1072656 A2 und US 5851787 A kurz eingegangen:

Die EP 1072656 bezieht sich auf eine Pigmentzubereitung, die als wesentliche Mischungskomponente (A) ein anorganisches Pigment aus der Gruppe der Bismutvanadat-Pigmente Pigmente und Rutilpigmente und (B) ein Phosphat enthält. Bevorzugt enthält diese Pigmentzubereitung 50 bis 99 Gew.-% der Komponente (A) und 1 bis 50 Gew.-% der Komponente (B). Es handelt sich um ein reines Pigmentgemisch dieser beiden zwingenden Bestandteile. Nach der US 5851787 A werden gelbe Bismutvanadat-Pigmente ausdrücklich als Kernmaterial dargestellt. Dieses Kernmaterial wird mit einem speziellen Material, ausgewählt unter Aluminiumphosphat, Aluminium/Zink-Phosphat oder Siliziumdioxid umhüllt. Hier werden zunächst die Bismutvanadateilchen hergestellt und diese in einer heißen, Phosphat-enthaltenden wässrigen Lösung dispergiert, um die Oberfläche der Teilchen zu aktivieren. Es werden dann aus der bezeichneten Gruppe von Materialien Ausfällungen auf dem Kernmaterial aus Bismutvanadat vorgenommen. Die beschichteten Bismutvanadateilchen werden abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Ausgehend von dem vorstehend geschilderten Stand der Technik lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Kompositpigment der eingangs beschriebenen Art vorzuschlagen, das bezüglich der Deckkraft, der Farbstärke, des Glanzes sowie der Abrasivität überlegene Eigenschaften zeigt. Darüber hinaus soll es thermischen Belastungen gegenüber dauerhaft beständig sein. Ferner soll es einen möglichst geringen bzw. keinen Gehalt an Eisen aufweisen, beispielsweise allenfalls im ppm-Bereich für die Verträglichkeit mit PVC-Matrices. Darüber hinaus soll die Erfindung ein Verfahren vorschlagen, mit dem das erfindungsgemäße Kompositpigment in besonders günstiger Weise hergestellt werden kann. Ziel der Erfindung ist es auch, bei Anwendungen des erfindungsgemäßen

Kompositpigmentes verbesserten Glanz und verminderte Abrasivität zu erlangen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Kompositpigment und dadurch gelöst, dass dieses eine Korngrößenverteilung mit Teilchendurchmessern zwischen 100 und 2600 nm bei einem Hauptmaximum der Verteilungskurve zwischen 200 und 700 nm, nach DIN 67530 einen 20°-Reflektometer-Glanzwert von mindestens 57 und einen 60°-Reflektometer-Glanzwert von mindestens 80 sowie ein Deckvermögen nach DIN 55978 von mehr als 90%, bezogen auf ein Titandioxid-Rutilpigment als Vergleichssubstanz, aufweist, und es dabei 10 bis 90 Gew.-% Pigment auf Rutilbasis und 90 bis 10 Gew.-% Pigment auf Basis von Bismutvanadat bzw. modifizierten Bismutvanadaten, bezogen auf den Gesamtpigmentanteil, enthält. Hierbei ist das Pigment auf Rutil-Basis ein Nickel-Antimon-Rutilgelb, ein Chrom-Antimon-Rutilgelb oder ein nur schwach durch Fremdmetalle dotiertes Titandioxid mit Rutilstruktur, das von Bismutvanadat bzw. modifiziertem Bismutvanadat umhüllt ist.

Das obige Kompositpigment gemäß der Erfindung zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass bei einer oligomodalen Häufigkeitsverteilung ein oder mehrere Nebenmaxima mit weniger als 45% der Höhe des Hauptmaximums zwischen 300 und 1500 nm auftreten.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, dass das Kompositpigment eine Korngrößenverteilung mit Teilchendurchmessern zwischen etwa 100 und 1500 nm, insbesondere zwischen 120 und 800 nm, aufweist und das Hauptmaximum zwischen 250 und 330 nm und/oder das Nebenmaximum zwischen 480 und 800 nm liegt. Des Weiteren hat es sich zur Lösung der gestellten Aufgabe als vorteilhaft erwiesen, dass das Kompositpigment eine asymmetrisch geformte mono-modale Häufigkeitsverteilung des Teilchendurchmessers mit einem Maximum zwischen 200 und 520 nm, insbesondere zwischen 280 und 390 nm, aufweist.

Das Kompositpigment enthält, bezogen auf den Gesamtpigmentanteil, etwa 10 bis 90 Gew.-% Pigment auf Rutil-Basis und etwa 90 bis 10 Gew.-% Pigment auf Basis von Bismutvanadat bzw. des modifizierten Bismutvanadats. Dabei wird als Pigment auf Rutil-Basis ein Nickel-Antimon-Rutilgelb, ein Chrom-Antimon-Rutilgelb oder ein nur schwach durch Fremdmetalle dotiertes Titandioxid mit Rutilstruktur eingesetzt. Das modifizierte Bismutvanadat ist vorzugsweise ein durch isomorphen Ersatz modifiziertes

Bismutvanadat, wobei es sich bei dem isomorphen Ersatz insbesondere um den Einbau eines Nebengruppenelementes aus den Gruppen 5 bis 7, vorzugsweise in Form von Molybdän, Niob, Mangan und/oder Wolfram handelt. Auch ist es vorteilhaft, wenn der isomorphe Ersatz durch Hauptgruppenelemente der Gruppen 3 bis 5, insbesondere Bor, Silizium und/oder Phosphor erfolgt.

Um mit dem erfindungsgemäßen Kompositpigment besondere Effekte zu erzielen, wie insbesondere eine hohe Temperaturbeständigkeit bei der Weiterverarbeitung, insbesondere bei der Einarbeitung in polymere Systeme, wird es bevorzugt, dass das Kompositpigment zusätzlich eine nicht-kristalline Beschichtung aufweist. Hierzu lässt sich das vorteilhafte Mengenverhältnis bezeichnen. So macht die nicht-kristalline Beschichtung, bezogen auf den Gesamtpigmentanteil, vorzugsweise 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 7 bis 20 Gew.-% aus. Der gewichtsprozentuale Rahmen von 10 bis 15 Gew.-% ist ganz besonders bevorzugt. Bei Einhaltung dieser Rahmenbedingung wird es erreicht, dass das Kompositpigment eine hohe thermische, chemische sowie photokatalytische Resistenz aufweist.

Bei der Materialfrage ist der Fachmann nicht unmittelbar beschränkt. Es hat sich gezeigt, dass die nicht-kristalline Beschichtung vorzugsweise Oxide des Bors, Aluminiums, Siliziums und/oder Phosphors enthält, die zu dem besonderen Effekt der thermischen, chemischen und photokatalytischen Beständigkeit führen. In Einzelfällen kann es von Vorteil sein, dass die nicht-kristalline Beschichtung mehrlagig ausgebildet ist, vorzugsweise aus Salzen der Sauerstoffsäuren der Elemente der Gruppen 3 bis 5 des Periodensystems. Diese Salze liegen insbesondere in Form von Boraten, Silikaten, Phosphaten und/oder Aluminaten vor. Dabei liegen die Borate, Silikate, Phosphate und/oder Aluminate vorzugsweise in Form von Bismut, Calcium und/oder Aluminium vor. Der Vorteil der Mehrlagigkeit liegt darin, dass zusätzliche Diffusionsbarrieren entstehen, die ein Freisetzen von Vanadiumverbindungen verhindern. Darüber hinaus wird das eingekapselte Kompositpigment vor thermischen und chemischen Einflüssen sowie photokatalytischen Wechselwirkungen mit der Anwendungsmatrix noch besser abgeschirmt.

Um eine koloristische Feinabstimmung bei dem erfindungsgemäßen Kompositpigment zu erreichen, können in dieses organische Buntpigmente integriert werden. Die koloristische Feinabstimmung kann sich beziehen auf das „Schärfen“ der Absorptionskante zum Erzielen brillanterer Farbtöne, wofür sich erfahrungsgemäß transparente, hochsta-

bile und ggfs. leicht grünstichige Pigmente bevorzugt eignen.

Um diese Effekte zu erzielen, enthält das erfindungsgemäße Kompositpigment vorzugsweise, bezogen auf die Gesamtmenge an Pigment, 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-% organische Pigmente. Zweckmäßigerweise liegen die organischen Pigmente als Flavanthron- oder Chinophthalonpigment, insbesondere in Form von C.I. Pigment Yellow 24 oder 138, als Isoindolin- und Isoindolinonpigmente, insbesondere in Form von C.I. Pigment Yellow 109, 110, 139, 173 oder 185, als Anthrapyrimidinpigment, insbesondere in Form von C.I. Pigment Yellow 108, als Anthrachinonpigmente, insbesondere in Form von C.I. Pigment Yellow 147, 177 oder 199, Benzimidazol-Azopigmente, insbesondere in Form von C.I. Pigment Yellow 120, 151, 154 oder 175, besonders bei Nutzung von Chrom-Antimon-Titangelb als Basispigment, Diketopyrrolopyrrolpigmente, insbesondere in Form von C.I. Pigment Orange 71, 73, 81 oder C.I. Pigment Red 254, 255, 264, 270 oder 272, Phthalocyaninpigmente, besonders zur Erzielung grünstichiger oder grüner Farbtöne als Phthalocyaninblau, insbesondere in Gestalt von C.I. Pigment Blue 15:3, 15:4, 16, 75, 76 oder 79 (Aluminium-Phthalocyanin) und/oder zur Erzielung spezieller Farbeinstellungen gegebenenfalls in Verbindung mit Chrom-Antimon-Titanrutilgelb als einem Basispigment auch als rotstichiges Blaupigment, beispielsweise der Indanthronreihe in Form von C.I. Pigment Blue 60, 64 oder 80 vor.

Ohne dass dieser Arbeitshypothese eine einschränkende Wirkung zukommen soll, kann davon ausgegangen werden, dass hierbei gegebenenfalls „Überkorn“ > 300 nm des organischen Pigmentes oder das aus der Synthese anfallende organische Rohpigment ("Crude") im Zuge einer mechanischen Weiterverarbeitung durch die härteren anorganischen Komponenten unter einen Teilchendurchmesser von 150 nm verrieben und auf die Oberfläche auf- bzw. in oberflächennahe Poren der anorganischen Komposite eingepresst wird, wodurch sich automatisch die gewünschte Transparenz und die primär absorptive Farbwirkung der organischen Pigment-Komponenten einstellt.

Das erfindungsgemäße Kompositpigment zeichnet sich durch besonders vorteilhafte technische Werte aus. Im Hinblick auf die noch anzusprechenden nützlichen Anwendungen wird dabei so *eingestellt*, dass es nach DIN 67530 einen vorteilhaften 20°-Reflektometer-Glanzwert von mindestens 57, insbesondere von mindestens 60, und einen 60°-Reflektometer-Glanzwert von mindestens 80, insbesondere 85 bis 100 auf-

weist. Hierbei wird es bevorzugt, dass der 20°-Reflektometer-Glanzwert 65 bis 80 und der 60°-Reflektometer-Glanzwert 88 bis 95 beträgt. Das Deckvermögen des Kompositpigments beträgt nach DIN 55978 mehr als 90%, insbesondere 110%, bezogen auf ein Titandioxid-Rutilpigment als Vergleichssubstanz, aufweist. Die Farbstärke liegt nach
5 DIN 55999 vorzugsweise zwischen 110 und 500%, bezogen auf ein Nickeltitan-Rutilpigment als Vergleichssubstanz, insbesondere zwischen 140 und 480%.

Für den Fachmann ist erkennbar, dass dem erfindungsgemäßen Kompositpigment zur Steuerung der Eigenschaften, die im Normalfall bei Anwendungen von Pigmenten dieser Art vorteilhafterweise bedacht werden, Additive einverleibt werden können. Zur
10 Staubminderung wird vorzugsweise ein Wachs, insbesondere als Calciumstearat, und/oder Polyethylenglykol oder Polysiloxan einbezogen. Bei Einsatz organischer Pigmente empfiehlt sich erfahrungsgemäß die Verwendung von durch einen funktionalen organischen Rest substituierten Orthokieselsäureestern als interne Haftzusätze. Der
15 Anteil des Additivs liegt, bezogen auf den Gesamtpigmentanteil, vorzugsweise zwischen 0,2 und 12 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 und 7 Gew.-%.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung des beschriebenen Kompositpigmentes, das dadurch gekennzeichnet ist, dass eine wässrige Aufschlammung des Pigments auf Rutil-Basis mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 50 Gew.-%
20 und Teilchendurchmessern zwischen 50 und 1200 nm sowie einem Hauptmaximum der Korngrößenverteilung zwischen 200 und 400 nm, insbesondere zwischen 230 und 400 nm, in einem Mischbehälter vorgelegt wird, in diese wässrige Aufschlammung zuerst die wässrige Lösung eines Vanadats und darauf die wässrige Lösung eines Bismutsalzes
25 eingetragen werden, der saure pH-Wert der erhaltenen Reaktionsmischung unmittelbar darauf durch Zugabe von Lauge auf höher als 4 eingestellt wird, wodurch Bismutvanadat bei der sich zwischen 70 und 95°C, insbesondere zwischen 70 und 90°C, einstellenden erhöhten Temperatur auf das Pigment auf Rutil-Basis aufgefällt und das anfallende Kompositpigment abgetrennt, getrocknet und calciniert wird.

Bei der Durchführung dieses Verfahrens wird also eine wässrige Aufschlammung des Pigmentes auf Rutil-Basis vorgelegt und sukzessive die wässrige Lösung des Vanadats und des Bismutsalzes in dieses Medium eingetragen. Bevorzugt wird dabei in die Aufschlammung des Pigments auf Rutil-Basis zuerst die wässrige Lösung des Vanadats
35 und darauf die wässrige Lösung des Bismutsalzes, insbesondere eines pH-Wertes von

0,1 bis 1,5, zugegeben. Dies hat den Vorteil, dass dann die Reaktivitäten der Komponenten einen optimalen Verlauf der exothermen Fällungsreaktion ermöglichen.

Bei der Auswahl der Pigmente wird der Aufschlämmung des Pigments auf Rutil-Basis ein Nickel-Antimon-Rutilgelb, ein Chrom-Antimon-Rutilgelb und/oder ein nur schwach durch Fremdmetalle dotiertes Titandioxid in Rutilstruktur zugegeben. Das herangezogene Vanadat liegt zweckmäßigerweise in Form eines Alkali- oder Ammoniumvanadats vor, insbesondere in Form von Natriumvanadat. Das Bismut-Salz wird vorzugsweise in Form von Bismutnitrat eingesetzt. Der Feststoffgehalt der vorgelegten wässrigen Aufschlämmung eines Pigments auf Rutil-Basis, in der die Reaktion abläuft, wird auf etwa 20 bis 50 Gew.-% eingestellt. Wird der Feststoffgehalt von 50 Gew.-% überschritten, führt das zu einer im Verlaufe der Reaktion zunehmenden Verfestigung des Ansatzes mit einer nicht mehr kontrollierbaren lokalen Dosierung der Komponenten und einer problematischen Wärmeregulierung, während ein Unterschreiten von etwa 20 Gew.-% bedeutet, dass die pigmentären Produkte nach dem Abtrennen separat vorliegen und die Raum-Zeit-Ausbeute unwirtschaftlich gering wird.

Die vorgegebene Aufschlämmung des Pigments auf Rutil-Basis ist zunächst bei üblicher Verfahrensführung neutral. Nach Zugabe der verschiedenen Ausgangsmaterialien liegt der pH-Wert im Allgemeinen unter 1, so dass er durch zusätzliche Maßnahmen auf mehr als 8, insbesondere 8 bis 11, eingestellt werden sollte. Es ist also wesentlich für die Erfindung, dass der pH-Wert im Reaktionsmedium rasch, insbesondere in weniger als 30 min auf mehr als 4 eingestellt wird. Dies erfolgt vorzugsweise durch Zugabe von Natronlauge.

Die Umsetzungsreaktion zur Herstellung des erfindungsgemäßen Kompositpigments sollte bei erhöhter Temperatur erfolgen. Eine Temperatur von mehr als 90°C, insbesondere etwa 95°C, ist besonders vorteilhaft. Wesentlich höhere Temperaturen lassen sich in dem wässrigen Medium nur durch Druckbeaufschlagung erzielen. Diese würden nicht zu relevanten Vorteilen führen, sondern bergen bei niedrigen pH-Werten die Gefahr der Schädigung des Kernpigmentes auf Rutil-Basis.

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellte Kompositpigment wird zweckmäßiger Weise in üblicher Weise getrocknet, wie beispielsweise in einem Bandtrockner oder Sprühturm.

Es schließt sich zur Ausbildung der für pigmentäre Anwendungen erforderlichen Bismutvanadat-Kristallstruktur ein Calcinationsschritt an. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das getrocknete Kompositpigment bei einer Temperatur von 150 bis 500°C, insbesondere 250 bis 390°C, calciniert wird, beispielsweise in einer Einrichtung wie einem Tunnelofen oder Haubenofen. Das calcinierte Kompositpigment kann verschiedenen Nachbehandlungen unterzogen werden, um diesem zusätzlich vorteilhafte Eigenschaften zu verleihen. So kann in üblicher Weise ein Wachs, vorzugsweise in Form eines Calciumstearats, Polyethylenglykol oder Polysiloxan zur Staubbminderung eingearbeitet werden.

Auch kann eine nicht-kristalline Beschichtung ausgebildet werden, auf die vorstehend bereits eingegangen wurde. Deren Ausbildung kann in üblicher Weise erfolgen, beispielsweise durch Wiederanschlämmen des Pigmentes und wechselweises Auffällen amorpher Schichten von Silicium- und Aluminiumoxiden.

Erfindungsgemäß führt die Ausbildung einer amorphen bzw. nicht-kristallinen Schicht aus Bismutboraten, -silikaten und/oder Phosphaten dazu, scharfe Kanten und Ecken der Pigmentpartikel zu vermeiden und Kristallisationskeime für eine kristallisationsgefährdete Polymermatrix zu minimieren (Tendenz zum Verzug). Ein besonderer Vorteil der Ausbildung der nicht-kristallinen Schicht liegt darin, dass sich bei der Weiterverarbeitung eine bemerkenswerte Temperaturbeständigkeit des erfindungsgemäßen Pigmentes einstellt, so insbesondere bei der Einarbeitung in polymere Systeme wie Thermoplaste und dergleichen. Das erfindungsgemäße Kompositpigment zeichnet sich durch eine hohe Brillanz, große Farbstärke und durch ausgezeichnete Deckkraft aus. Dieses belegen nachdrücklich die unten folgenden Beispiele. Diese vorteilhaften Eigenschaften bleiben auch bei vielfältigen Anwendungen erhalten. Besonders bevorzugt wird die Verwendung des erfindungsgemäßen Kompositpigmentes zur Einarbeitung in polymere Materialien, Baustoffe, Lacke und Farben. Das Kompositpigment gemäß der Erfindung zeigt sich hier als applikationsstabil. Es hat sich im Ergebnis gezeigt, dass die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe in ihrer komplexen Darstellung überraschend umfassend gelöst wird.

Das beschriebene Verfahren gemäß der Erfindung hat sich bei der Herstellung des beanspruchten Kompositpigments als besonders vorteilhaft erwiesen. Nicht gleichermaßen

Ben vorteilhaft, aber dennoch durchführbar und denkbar sind verschiedene andere Verfahren. Diese könnten auf normalen mechanischen Mischverfahren beruhen, so insbesondere auf einem mechanischen Verarbeiten mit „inniger und mechanisch stabiler Haftung der Komponenten“. Denkbar wäre in fachmännischer Ausgestaltung auch ein entsprechendes Nassmahlverfahren. Gleiches gilt für ein Homogenisieren in einer flüssigen Phase in beispielsweise einem „Dissolver“, wobei unter bestimmten Bedingungen eine weitestgehend einheitliche Pigmentphase erzeugt werden kann. Schließlich ist auch denkbar, Bismutvanadate und Rutil-Mischphasen-Rohpigmente trocken zu verreiben oder zu verkollern.

Zu der Erfindung lässt sich technologisch und im Hinblick auf erzielbare Vorteile weiterhin Folgendes ausführen:

Es wird demzufolge in Gegenwart geeigneter Zusatzstoffe Bismutvanadat bzw. modifiziertes Bismutvanadat in einem Rührbehälter aufgrund der Reaktion der gelösten Ausgangsrohstoffe auf das vorgelegte Pigment auf Rutil-Basis aufgefällt. Durch eine intensive Durchmischung, gegebenenfalls zugeschaltete Kreislaufvermahlung und vor allem durch die feinstteilige Auffällung des Bismutvanadats auf das Pigment auf Rutil-Basis, gegebenenfalls unter rekristallisierenden Bedingungen, wird ein intensiv leuchtendes, gelbes, gut deckendes und leicht dispergierbares Kompositpigment erhalten. Durch Variation der Farbtöne des Rutil-Mischphasen-pigmentes als Basisfarbe und der Wahl entsprechender Ersatzelemente im Bismutvanadat kann man praktisch jeden Gelbton bis hin zum Orange in hoher Brillanz und Farbstärke sowie mit hervorragender Deckkraft einstellen. Dabei hat es sich als überraschend erwiesen, dass die Korngrößenverteilung, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielt, im Wesentlichen von den Zusammensetzungsverhältnissen unabhängig ist. In jedem Fall wird in den bezeichneten Rahmenbedingungen ein im Wesentlichen qualitativ gleichwertiges Erzeugnis erzielt, was einen bedeutsamen Vorteil darstellt. Dieser besondere Vorteil wird durch das beiliegende Diagramm in Form der Figur 1 besonders deutlich. Darin werden für drei Ausgangsmischungen die Nickel- und die Bismutwerte bezeichnet (75% Ni/25% Bi; 45% Ni/55% Bi sowie 25% Ni/75% Bi) sowie der Kurvenverlauf Teilchengröße (μm) gegenüber den Volumenprozenten dargestellt.

Die nachfolgend angegebenen Beispiele sollen nicht einschränkend sein. Dem Fachmann ist es möglich, sie in einer Weise auszugestalten, dass die erfindungsgemäß an-

gestrebten Effekte weiterhin erzielt werden. Die Prozent- und Anteilsangaben beziehen sich auf die Masse.

Beispiel 1 (Fällung von Bismutvanadat auf ein Rutilgelbpigment)

5

In einem Rührtank werden bei 25°C in 10 m³ Wasser 2145 kg feinstvermahlene Nickelrutilgelb nach Anmeldeschrift DE 102004040384.8 aufgeschlämmt und mit einer Umfangsgeschwindigkeit von ca. 8 m/s gerührt. Hierzu werden, unter Wahrung eines Überschusses von Natriumvanadat nach Vorlage, bei 5°C Natriumvanadatlösung und 12,5-M Bismutnitratlösung in HNO₃ zudosiert, zum stöchiometrischen Ausgleich wird letztere entsprechend nachlaufen gelassen, bis formal 715 kg BiVO₄ entstanden sind. Über diesen Punkt hinaus wird noch ein Überschuss von 1,2% Bismutnitratlösung zudosiert. Der pH-Wert wird nach Ende der Zugabe von salpetersaurer Bi(NO₃)₃-Lösung zunächst durch 200 L 10%-iger Natriumboratlösung unter Rühren bei 90°C abgestumpft, und dann der pH-Wert durch gleichzeitiges Zusetzen von Natriumhydroxidlösung auf 5,5 hochgestellt, dann nochmals bei 90°C 5 Stunden gerührt. Nach 1 Stunde Rühren bei 25°C filtriert man ab und wäscht bis zu einer Leitfähigkeit von < 460 µS/cm nach.

10

15

20

Nach dem Trocknen und Zerkleinern des Filterkuchens durch 10-minütiges Rütteln im Scandex-Mischer wird das Rohpigment 1 Stunde bei einer Temperatur von 385°C in einem Tunnel- oder Haubenofen getempert.

Beispiel 1a (Variation der Acidität des Bismutsalzes)

25

Die Vorgehensweise entspricht der in Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass die Dosierung des Restüberschusses Bismut in Form einer stark essigsäuren Bismutnitratlösung gemäß Anmeldung WO 2004/099078, Beispiel 1, jedoch mit einer 65%-igen Essigsäure, bei gleichen stöchiometrischen Verhältnissen bei auf 9m/s erhöhter Rührer- Umfangsgeschwindigkeit erfolgt. Das übrige Vorgehen entspricht dem in Beispiel 1. Die Ergebnisse sind koloristisch zunächst nicht unterscheidbar, obwohl die acetat-saure Bismutsalzlösung leicht opalesziert, doch lässt sich das Produkt nach Beispiel 1a auch nach dem Tempern leichter zusammen mit organischen Hilfsmitteln in organische polymere Bindemittel einarbeiten.

30

35

Beispiel 2 (Farbmetrische Bewertung des nass gefällten Kompositpigmentes)

Nach der Mikronisierung des aus Beispiel 1 gewonnenen Kompositpigmentes erhält man ein brillantes, farbstarkes, hochdeckendes und feinteiliges Gelbpigment. Die Koloristik des Pigments wird im Purton und in der Aufhellung gegen den Standard über einem weißen Untergrund im CIELAB Farbraum (DIN 6174) gemessen. Dazu wird ein 2-Strahl-Spektralphotometer verwendet mit den folgenden Parametern: Messgeometrie $d/10^\circ$, mit Glanz, Lichtart D 65. Die relative Farbstärke wird in der Aufhellung gegen den Standard über den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich in Anlehnung an DIN EN ISO 787-24 bestimmt. Im koloristischen Vergleich der Tabelle I stellt sich das Pigment gemäß Beispiel 1 in einem Alkyd- Einbrennlack wie folgt dar:

Tabelle I

60' bei 385°C			Standard: handelsübliches Nickeltitan				
	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE	Farbstärke
Purton	0,93	-1,01	12,09	12,13	0,06	12,16	-
1:1 Aufhellung	-0,91	-1,76	20,98	21,01	-1,39	21,08	287%

15

Beispiel 3 (Bestimmung des Deckvermögens des nass gefällten Kompositpigmentes)

Die Bestimmung des Deckvermögens des aus Beispiel 1 gewonnenen Kompositpigmentes erfolgt gemäß DIN 55987 in einem oxidativ trocknenden Alkydlack. Dazu wurden 75 g Lack, 25 g Pigment und 120 g Glasperlen (2 mm) in einen Polypropylen - Becher eingewogen und 20 min auf einer Scandex-Schüttelmaschine geschüttelt. Der pigmentierte Lack wurde mit Hilfe eines Filmziehergerätes (Fa. Erichsen Modell 509 MCIII) mit einem Stufenraket TYP 421/II der Fa. Erichsen mit Nassschichtdicken von 60 bis 400 μm auf schwarz-weiße Kontrastkarten aufgezogen. Nach dem Trocknen des Lackfilms wurde der Farbtonabstand DE über schwarzem und weißem Untergrund nach DIN 6174 ermittelt und gegen den Reziprokwert der Schichtstärke grafisch aufgetragen. Daraus wurde die Schichtstärke ermittelt, bei der der Farbtonabstand $DE=1$ ist. Dieses wurde sowohl für das gemäß Beispiel 1 erhaltene Kompositpigment als auch für ein Titandioxidpigment der Rutilmodifikation (= 100 %) bestimmt. Das Deckvermögen in der Tabelle II wird angegeben relativ zu Titandioxid. Die Konzentration der geprüften Pigmente lag unterhalb der kritischen Pigmentvolumenkonzentration (CPVK).

30

Tabelle II

	Deckvermögen
Nickel-Antimon-Titan-Rutilgelb-Pigment	84%
Nass gefälltes anorganisches Kompositpigment gem. Bsp. 1	120 %
Handelsübliches BiVO ₄ -Pigment	86 %

(Deckvermögen relativ zu Titandioxid = 100 %)

5

Beispiel 4 (Fällung von Bismutvanadat auf ein Rutilgelbpigment)

Die Durchführung entspricht dem Beispiel 1, wobei verschiedene Mengenverhältnisse zwischen Bismutvanadatgelb und Nickeltitan-Rutilgelb von 80 : 20 bis 15 : 85 eingestellt werden.

10

Man erzielt folgende Ergebnisse für die erhaltenen Kompositpigmente (Tabellen III und IV):

15

Tabelle III

Zusammensetzung		Standard 100% BiVO ₄					
		Purton					Aufhellung
BiVO ₄	NiTi	DL*	Da*	Db*	DC*	DE	Farbstärke
75%	25%	0,05	-1,57	-3,17	-3,07	3,53	88%
55%	45%	0,15	-1,07	-5,25	-5,08	5,36	78%
25%	75%	-0,25	-2,96	-13,93	-13,68	14,24	48%

Tabelle IV

20

Zusammensetzung		Standard 100% Nickeltitan					
		Purton					Aufhellung
BiVO ₄	NiTi	DL*	Da*	Db*	DC*	DE	Farbstärke
25%	75%	1,95	-2,40	13,01	13,17	13,37	292%
55%	45%	1,90	-1,47	21,08	21,14	21,22	420%
75%	25%	2,23	-0,87	23,72	23,73	23,84	482%

Während die Farbstärke der Kompositpigmente gegenüber Bismutvanadat unterproportional abnimmt (Tabelle III), wird eine drastische Zunahme der Sättigung DC sowie der Farbstärke, verglichen mit einem handelsüblichen Nickeltitan-Rutilgelb, erzielt (Tabelle IV). Sämtliche Beispiele bieten im Vergleich zu einem Standard-Nickeltitan deutliche Vorteile in Farbreinheit, Deckvermögen und Farbstärke.

Durch die Nutzung hochfein vermahlener Nickeltitanrutilgelbes gemäss Anmeldung DE 102004040384.8 A1 erzielt man zudem in allen Bereichen der Zusammensetzung gegenüber Nickeltitan deutlich verbesserten Glanz in der Lackanwendung. Die Glanzmesswerte werden bestimmt nach DIN 67530. Als Prüfsystem wird ein Alkyd-Melamin-Einbrennlack (55%-Feststoffanteil) verwendet. Dazu werden 80 g Lack, 20 g Pigment und 120 g Glasperlen (2mm) in einen Polypropylen-Becher eingewogen und 20 min auf einer Scandex-Schüttelmaschine geschüttelt. Der pigmentierte Lack wird mit Hilfe eines Filmziehgerätes (Fa. Erichsen Modell 509 MCIII) mit einer Nassschichtdicke von 200 µm auf eine weiße Prüfkarte (Fa. Leneta Form WH) aufgezogen und 30 min bei 130°C eingebrannt. Anschließend erfolgt die Bestimmung der Reflektometerwerte.

Tabelle V

GLANZ			
Zusammensetzung		20 °	60 °
BiVO ₄	NiTi		
-	100%	45,0	78,9
25%	75%	72,8	93,0
55%	45%	74,6	93,8
75%	25%	67,5	91,7
100%	-	64,6	90,2

Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind die Ergebnisse für verschiedene Mischungsverhältnisse im Vergleich in dem beiliegenden Diagramm in Form der Figur 2 (s. Anhang) graphisch dargestellt.

Die Vorteile eines erfindungsgemäßen Bismutvanadat-Kompositpigmentes werden auch in dieser Hinsicht offenbar.

Beispiel 5 (Fällung einer amorphen Schicht auf die nach Beispielen 1 und 4 hergestellten Kompositpigmente)

5

Zu einer wässrigen Suspension von 1000 kg des jeweiligen Kompositpigmentes nach Beispielen 1 oder 4 in 1400 kg Wasser werden unter Rühren 200 kg Wasserglaslösung [c = 35 %] gegeben. Nach dem Homogenisieren im Homogenisator wird der Ansatz auf 90°C aufgeheizt und weitere 200 kg Wasserglas und 15 kg Phosphorsäure [c = 35 %] zugegeben. Nachdem 2 Stunden gerührt wurde, werden 750 kg Aluminiumsulfat-Lösung [c = 10 %] über einen Zeitraum von ca. einer Stunde zudosiert. Anschließend wird der pH-Wert mit geringen Mengen konzentrierter Natronlauge auf 6-7 eingestellt und die Heizung abgestellt. Das auf diese Weise eingekapselte Kompositpigment wird bis zu einer Leitfähigkeit von 450 μ S gewaschen, dann getrocknet und zerkleinert.

10

15

Variationen gemäß der Patentschrift US-A-4375373 (Toro Ganryo) gelingen ausnahmslos auch zur Stabilisierung des erfindungsgemäßen Kompositpigmentes.

20

Beispiel 6 (Anwendung der Kompositpigmente nach Beispiel 5 in PVC-Matrix)

Die gemäß Beispiel 5 erhaltenen Produkte werden in PVC-Walzfelle eingearbeitet und gegen reines Bismutvanadat bzw. Nickeltitan koloristisch geprüft. Die folgende Tabelle VI gibt beispielhaft einige Farbmesswerte der in PVC eingearbeiteten Kompositpigmente wieder.

25

30

Tabelle VI

15% Bismutvanadat + 85% Nickeltitan				Standard: handelsübliches Nickeltitan			
	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE	Farbstärke
Purton	11,62	-22,75	21,30	18,76	24,88	33,26	-
1:1 Aufhellung	-0,24	-1,52	6,18	6,36	0,15	6,37	145%
55% Bismutvanadat + 45% Nickeltitan				Standard: handelsübliches Nickeltitan			
	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE	Farbstärke
Purton	10,14	-22,80	33,97	31,35	26,28	42,15	-
1:1 Aufhellung	-0,59	-2,98	14,98	15,28	-0,21	15,29	224%
55% Bismutvanadat + 45% Nickeltitan				Standard: handelsübliches Bismutvanadat			
	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE	Farbstärke
Purton	0,27	0,65	-8,56	-8,58	0,20	8,59	-
1:1 Aufhellung	0,38	1,00	-5,00	-5,09	0,05	5,11	76%

- 5 Die koloristische Prüfung des 55 : 45 - Kompositpigments in PVC gegen ein reines handelsübliches Bismutvanadat ergibt ein Defizit in der b-Achse und der Farbsättigung. Die Farbstärke erreicht einen Wert von 76%. Im Gegensatz dazu schneidet das Kompositpigment verglichen mit einem reinen Nickeltitan überproportional gut ab (145 - 224%) und kann insbesondere in den Punkten Farbreinheit, Sättigung und Farbstärke überzeugen.
- 10

Beispiel 7 (Einarbeitung in HDPE-Matrix und Bewertung der Hitzebeständigkeit)

- 15 Die gemäß Beispiel 5 erhaltenen Produkte sowie reines Bismutvanadat werden bei unterschiedlichen Temperaturen in eine HDPE-Matrix eingearbeitet und anschließend koloristisch geprüft.

20 Das beiliegende Diagramm in Form der Figur 3 (s. Anhang) gibt die Hitzestabilitäten der Kompositpigmente für verschiedene Zusammensetzungen in HDPE wieder, bewertet anhand der Zunahme des Delta-E-Wertes als Leitparameter. Es ist deutlich zu erkennen, dass das reine Bismutvanadat die geringste Hitzestabilität aufweist. Die beste Hitzestabilität besitzt das Kompositpigment mit der Zusammensetzung 75% Bi / 25% Ni.

Patentansprüche

- 5
10
15
20
25
30
35
- 1.** Feinteiliges, brillantes, farbstarkes und hochdeckendes Kompositpigment mit einem Pigment auf Rutil-Basis sowie eines oder mehrerer Pigmente auf Basis von Bismutvanadat oder eines modifizierten Bismutvanadats, dadurch gekennzeichnet, dass das Kompositpigment eine Korngrößenverteilung mit Teilchendurchmessern zwischen 100 und 2600 nm und ein Hauptmaximum zwischen 200 und 700 nm, nach DIN 67530 einen 20°-Reflektometer-Glanzwert von mindestens 57 und einen 60°-Reflektometer-Glanzwert von mindestens 80 und ein Deckvermögen nach DIN 55978 von mehr als 90%, bezogen auf ein Titandioxid-Rutilpigment als Vergleichssubstanz, aufweist, es 10 bis 90 Gew.-% Pigment auf Rutil-Basis und 90 bis 10 Gew.-% Pigment auf Basis von Bismutvanadat bzw. des modifizierten Bismutvanadats, bezogen auf den Gesamtpigmentanteil, enthält, wobei das Pigment auf Rutil-Basis ein Nickel-Antimon-Rutilgelb, ein Chrom-Antimon-Rutilgelb oder ein nur schwach durch Fremdmetalle dotiertes Titandioxid mit Rutilstruktur ist und von dem Bismutvanadat bzw. modifizierten Bismutvanadat umhüllt ist.
 - 2.** Kompositpigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Maximum des Teilchendurchmessers zwischen 280 und 390 nm liegt.
 - 3.** Kompositpigment nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass es eine nicht-kristalline Beschichtung aufweist.
 - 4.** Kompositpigment nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht-kristalline Beschichtung, bezogen auf den Gesamtpigmentanteil, 2 bis 30 Gew.-% ausmacht.
 - 5.** Kompositpigment nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht-kristalline Beschichtung 7 bis 20 Gew.-% ausmacht.
 - 6.** Kompositpigment nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht-kristalline Beschichtung Oxide des Bors, Aluminiums, Siliziums und/oder Phosphors enthält.

- 5
- 7.** Kompositpigment nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht-kristalline Beschichtung mehrlagig ist und aus Salzen der Sauerstoffsäuren der Elemente der Gruppen 3 bis 5 des Periodensystems aufgebaut ist, wobei diese Salze in Form von Boraten, Silikaten, Phosphaten und/oder Aluminaten vorliegen.
- 10
- 8.** Kompositpigment nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Borate, Silikate, Phosphate und/oder Aluminate in Form von Salzen des Bismuts, Calciums und/oder Aluminiums, vorliegen.
- 15
- 9.** Kompositpigment nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es zur koloristischen Feinabstimmung organische Buntpigmente enthält.
- 20
- 10.** Kompositpigment nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Kompositpigment, bezogen auf die Gesamtmenge an Pigment, 0,1 bis 5 Gew.-% organische Buntpigmente enthält.
- 25
- 11.** Kompositpigment nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Buntpigmente in Form von Chinophthalon-, Isoindolin-, Diketopyrrolopyrrol-, Phthalocyanin-, Indanthron-, Anthrachinon- und/oder Anthrapyrimidin-pigmenten vorliegen.
- 30
- 12.** Kompositpigment nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das modifizierte Bismutvanadat ein durch isomorphen Ersatz modifiziertes Bismutvanadat ist.
- 35
- 13.** Kompositpigment nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem isomorphen Ersatz um ein Nebengruppenelement aus den Gruppen 5 bis 7 in Form von Molybdän, Niob, Mangan und/oder Wolfram handelt.
- 14.** Kompositpigment nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem isomorphen Ersatz um ein Hauptgruppenelement der Gruppen 3 bis 5 in Form von Bor, Silizium und/oder Phosphor handelt.

- 5 **15.** Kompositpigment nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es nach DIN 67530 einen 20°-Reflektometer-Glanzwert von mindestens 60 und einen 60°-Reflektometer-Glanzwert von 85 bis 100 aufweist.
- 10 **16.** Kompositpigment nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der 20°-Reflektometer-Glanzwert 65 bis 80 und der 60°-Reflektometer-Glanzwert 88 bis 95 beträgt.
- 17.** Kompositpigment nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Deckvermögen nach DIN 55978 mehr als 110% beträgt.
- 15 **18.** Kompositpigment nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Farbstärke nach DIN 55999 zwischen 110 und 500 %, bezogen auf ein Nickeltitan-Rutilpigment als Vergleichssubstanz, aufweist.
- 20 **19.** Kompositpigment nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstärke zwischen 140 und 480 % liegt.
- 20.** Kompositpigment nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es zur Staubminderung ein Wachs, insbesondere in Form von Calciumstearat, ein Polyethylenglykol und/oder Polysiloxan enthält.
- 25 **21.** Kompositpigment nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Wachses bzw. Polyethylenglykols oder Polysiloxans, bezogen auf den Gesamtpigmentanteil, zwischen 0,2 und 12 Gew.-% liegt.
- 30 **22.** Verfahren zur Herstellung eines Kompositpigments nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Aufschlämmung des Pigmentes auf Rutil-Basis mit einem Feststoffgehaltes von 20 bis 50 Gew.-% und Teilchendurchmessern zwischen 50 und 1200 nm sowie einem Hauptmaximum der Korngrößenverteilung zwischen 200 und 400 nm in einem Mischbehälter vorgelegt wird, in diese wässrige Aufschlämmung zuerst die
- 35

wässrige Lösung eines Vanadats und darauf die wässrige Lösung eines Bismutsalzes eingetragen werden, der saure pH-Wert der erhaltenen Reaktionsmischung unmittelbar darauf durch Zugabe von Lauge auf höher als 4 eingestellt wird, wodurch Bismutvanadat bei der sich zwischen 70 und 95°C einstellenden erhöhten Temperatur auf das Pigment auf Rutil-Basis aufgefällt und das anfallende Kompositpigment abgetrennt, getrocknet und calciniert wird.

5

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass der wässrigen Aufschlämmung des Pigments auf Rutil-Basis die wässrige Lösung eines Bismutsalzes eines pH-Wertes von 0,1 bis 1,5 zugegeben wird.

10

24. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einer erhöhten Temperatur von mehr als 90°C durchgeführt wird.

15

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass in der Aufschlämmung des Pigments auf Rutil-Basis ein Nickel-Antimon-Rutilgelb eingesetzt wird.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge zwischen 8 und 11 eingestellt wird.

20

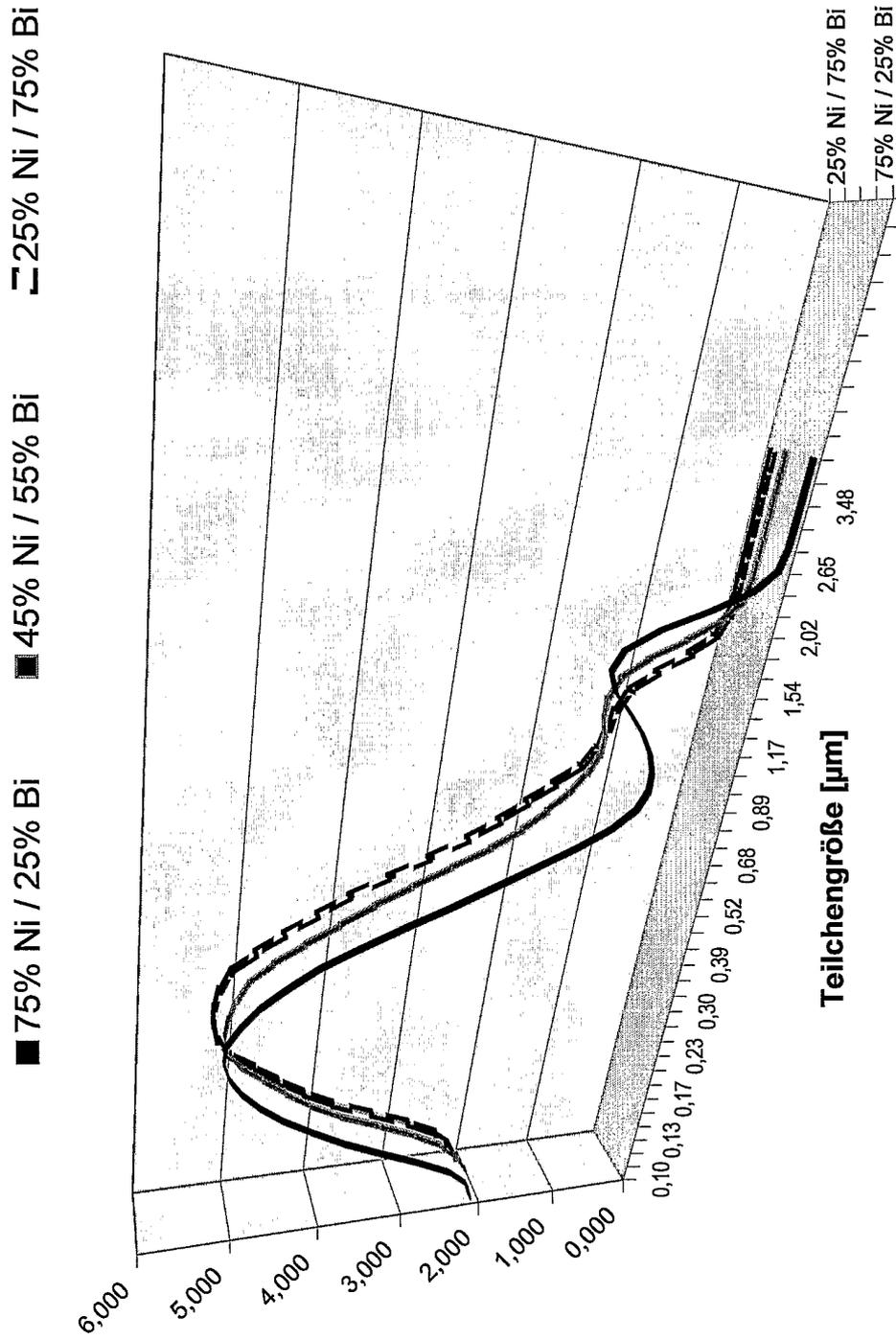
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass auf dem erhaltenen calcinierten Kompositpigment eine nicht-kristalline Beschichtung ausgebildet wird.

25

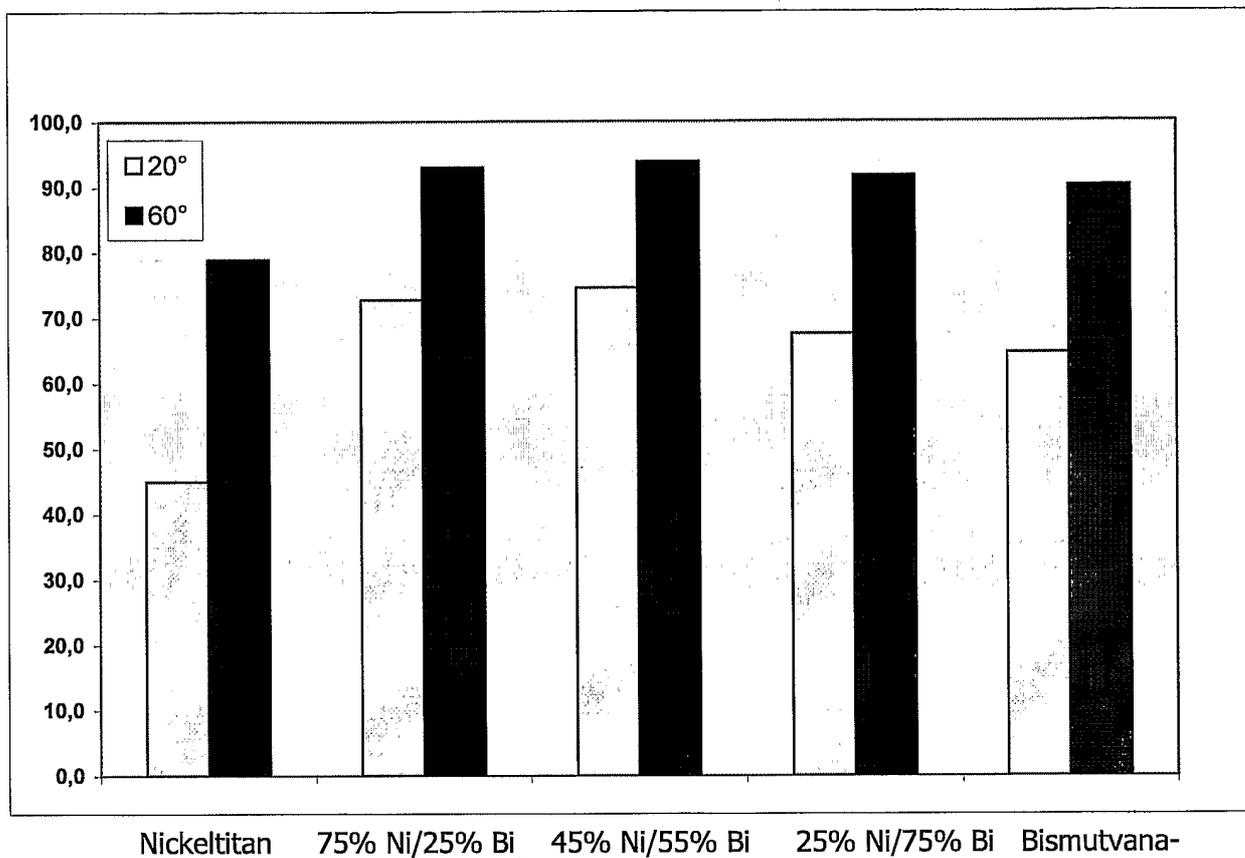
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass dem Kompositpigment zur Staubminderung ein Wachs, Polyethylenglykol und/oder Polysiloxan beigegeben wird.

30

29. Verwendung des Kompositpigmentes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Einarbeitung in polymere Materialien, Baustoffe, Lacke oder Farben.



Figur 1

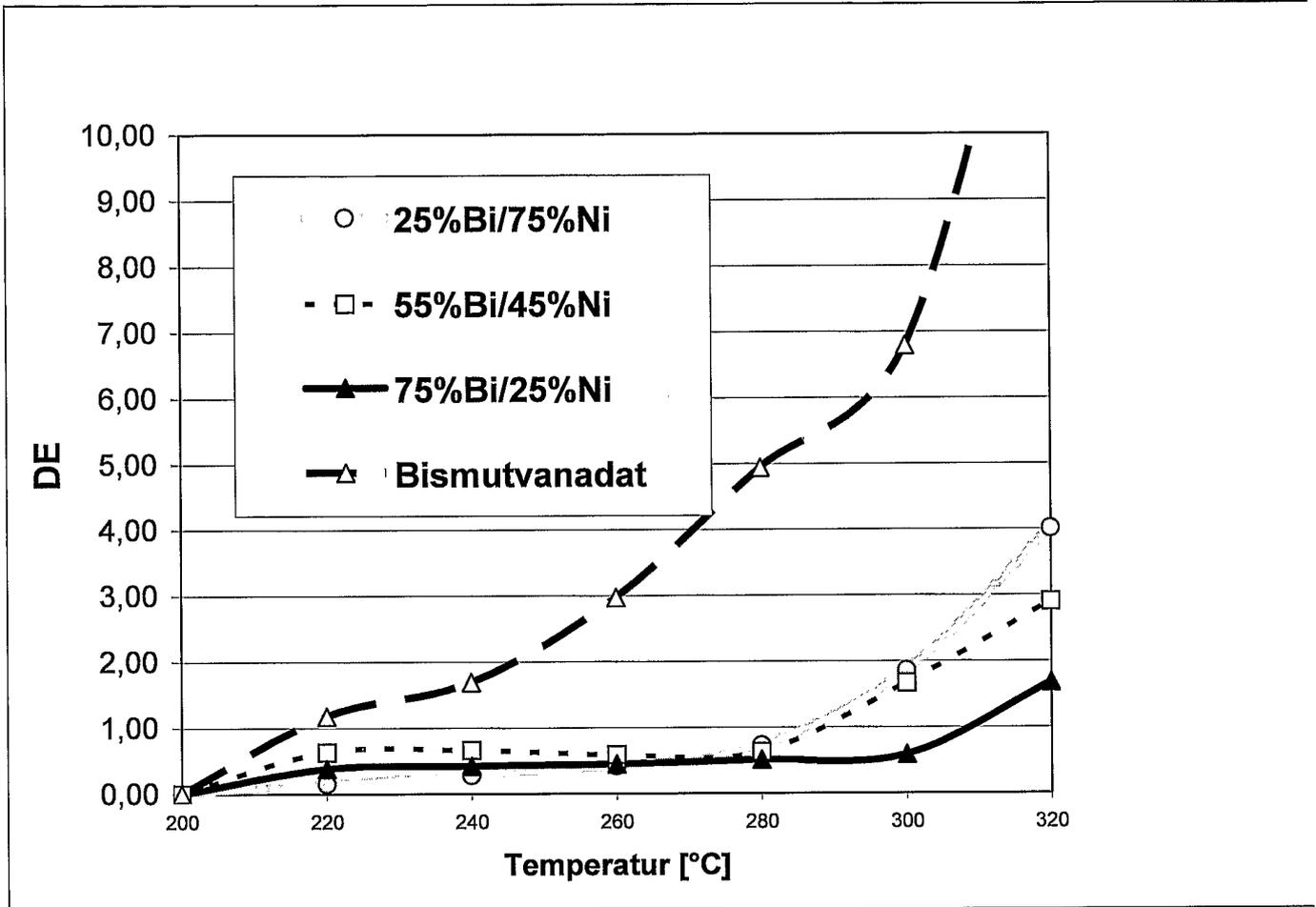


5 dat

(Glanzverhalten in einem Einbrennlack)

Figur 2

10



5

(Hitzebeständigkeit in HDPE-Matrix)

Figur 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/001371

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C09C1/36	C08K9/02	C08K3/00 C08K3/22 C08K3/24
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D C09C C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/013934 A1 (XIONG RONG ET AL) 20 January 2005 (2005-01-20) paragraphs [0076], [0127] - [0129]; claims 1,6,15	1-29
A	US 5 411 586 A (SCHMID ET AL) 2 May 1995 (1995-05-02) cited in the application the whole document	1-29
A	US 5 399 197 A (VERMOORTELE ET AL) 21 March 1995 (1995-03-21) cited in the application abstract	1-29
A	US 6 284 035 B1 (REISACHER HANSULRICH ET AL) 4 September 2001 (2001-09-04) Beispiele claims 1,5	1-29
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 23 May 2006		Date of mailing of the international search report 31/05/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Meiners, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/001371

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2005013934	A1	20-01-2005	NONE			
US 5411586	A	02-05-1995	EP	0632110 A1		04-01-1995
			FI	943166 A		03-01-1995
			JP	7034003 A		03-02-1995
US 5399197	A	21-03-1995	AU	9084691 A		22-07-1992
			BE	1005053 A3		06-04-1993
			WO	9211205 A1		09-07-1992
			BR	9106229 A		30-03-1993
			CA	2076371 A1		20-06-1992
			EP	0516800 A1		09-12-1992
			JP	5508382 T		25-11-1993
US 6284035	B1	04-09-2001	DE	19841377 A1		16-03-2000
			EP	0985712 A1		15-03-2000
			ES	2178326 T3		16-12-2002
			JP	2000086931 A		28-03-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/001371

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09C1/36 C08K9/02 C08K3/00 C08K3/22 C08K3/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09D C09C C08K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2005/013934 A1 (XIONG RONG ET AL) 20. Januar 2005 (2005-01-20) Absätze [0076], [0127] - [0129]; Ansprüche 1,6,15	1-29
A	US 5 411 586 A (SCHMID ET AL) 2. Mai 1995 (1995-05-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-29
A	US 5 399 197 A (VERMOORTELE ET AL) 21. März 1995 (1995-03-21) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1-29
A	US 6 284 035 B1 (REISACHER HANSULRICH ET AL) 4. September 2001 (2001-09-04) Beispiele Ansprüche 1,5	1-29

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- * & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
23. Mai 2006	31/05/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Meiners, C
---	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/001371

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2005013934	A1	20-01-2005	KEINE		
US 5411586	A	02-05-1995	EP	0632110 A1	04-01-1995
			FI	943166 A	03-01-1995
			JP	7034003 A	03-02-1995
US 5399197	A	21-03-1995	AU	9084691 A	22-07-1992
			BE	1005053 A3	06-04-1993
			WO	9211205 A1	09-07-1992
			BR	9106229 A	30-03-1993
			CA	2076371 A1	20-06-1992
			EP	0516800 A1	09-12-1992
			JP	5508382 T	25-11-1993
US 6284035	B1	04-09-2001	DE	19841377 A1	16-03-2000
			EP	0985712 A1	15-03-2000
			ES	2178326 T3	16-12-2002
			JP	2000086931 A	28-03-2000