

---

Gerhard Pfaff (MLS)

## Anorganische Pigmente – aktueller Stand und neue Erkenntnisse

Vortrag in der Klasse für Naturwissenschaften und Technikwissenschaften am 11. April 2019

Veröffentlicht: 10.05.2019

---

### Definitionen, Pigmenttypen, Eigenschaften von Pigmenten, Wechselwirkung mit Licht

Pigmente werden in moderner Weise als aus kleinen Partikeln bestehende Substanzen definiert, die praktisch unlöslich in ihrem Anwendungssystem sind und als Farbmittel oder aber wegen spezieller korrosionshemmender bzw. magnetischer Eigenschaften eingesetzt werden (DIN EN ISO 2017). Sie unterscheiden sich von Farbstoffen, die ebenfalls zu den Farbmitteln zählen, dadurch, dass diese praktisch vollständig in ihrem Anwendungsmedium löslich sind. Die wichtigsten Anwendungssysteme für Pigmente sind Auto- und Industrielacke, Anstrichfarben, Kunststoffe, Druckfarben, kosmetische Formulierungen und Baumaterialien. Weitere Anwendungen für Pigmente finden sich in Papier, Gummi, Glas, Porzellan, Glasuren und Malfarben.

Der Begriff „Pigment“ leitet sich vom lateinischen Wort „pigmentum“ ab, welches ursprünglich im Sinne eines färbenden Materials genutzt wurde. Im Mittelalter wurde die Bezeichnung „Pigment“ auch für farbige Pflanzenextrakte verwendet. In der Terminologie der Biologie beschreibt die Bezeichnung bis heute pflanzliche und tierische Farbmittel, die in „gelöster“ Form als extrem kleine Partikel in Zellen oder Zellmembranen, als Ablagerungen im Gewebe oder suspendiert in Körperflüssigkeiten vorliegen. In all diesen Fällen ist die Verwendung des Begriffs „Pigment“ missverständlich. Im Sinne einer einheitlichen Terminologie sollte er hier durch die geeignetere Bezeichnung „Farbstoff“ ersetzt werden (Pfaff 2017).

Der Begriff „Farbmittel“ umfasst alle farbigen Verbindungen unabhängig von ihrer Herkunft oder Verwendung. Einige Pigmente und Farbstoffe existieren in natürlichen und synthetischen Variationen. Pigmente werden bei ihrer Anwendung auf Oberflächen (Substrate) aufgebracht, wobei Bindemittel, in die die Teilchen eingebettet werden, notwendig sind (Lacke, Anstrichfarben, Druckfarben, kosmetische Formulierungen). Bei der Einfärbung von Kunststoffen wird häufig das gesamte Polymermaterial pigmentiert. Farbstoffe werden bei der Verwendung auf unterschiedliche Oberflächen aufgebracht. Beispiele hierfür sind Textilien, Leder, Papier und Haar, auf welche die Farbstoffe in gelöster Form appliziert werden. Im Unterschied zu Pigmenten müssen Farbstoffe eine Affinität zu den Substraten besitzen, auf denen sie fixiert werden sollen.

Pigmente werden entweder nach ihrer chemischen Zusammensetzung oder nach ihren optischen und technischen Eigenschaften eingeteilt. Fundamental ist die Unterscheidung nach anorganischen und organischen Pigmenten. Abbildung 1 zeigt eine Einteilung von Pigmenten und Farbstoffen innerhalb der Kategorie „Farbmittel“ (farbgebende Materialien). Füllstoffe als Substanzen, die eine enge Verwandtschaft zu Pigmenten aufweisen, sind hier mit aufgenommen. Die Abbildung verdeutlicht, dass Farbstoffe ihrer Natur nach organische Verbindungen sind und dass weiße Farbstoffe nicht existieren.

Abbildung 2 enthält eine detaillierte Klassifizierung der anorganischen Pigmente. Es existieren weiße, bunte und schwarze Pigmente sowie Pigmente mit speziellen Eigenschaften. Zudem werden die wichtigsten Vertreter der verschiedenen Pigmentkategorien aufgeführt. Weißpigmente sind durch Titandioxid (Rutil und Anatas), Zinksulfid (einschließlich der Lithopone) und Zinkoxid vertreten. Buntpigmente zeigen die breiteste Variation, die von Blau (komplexe Metalloxide, Ultramarin, Berliner Blau) über Grün (Chrom(III)-oxid, komplexe Metalloxide) und Gelb (Eisen(III)-oxidhydroxid, komplexe Metalloxide, Chromate, Bismutvanadat, Cadmiumsulfid) bis zu Rot (Eisen(III)-oxid, Cadmiumselenid, Molybdate, Cer(III)sulfid, Oxonitride) reicht.

Wichtigster Vertreter für Schwarzpigmente ist Ruß. Basierend auf dieser Vielfalt an Bunt-, Weiß- und Schwarzpigmenten ist es möglich, nahezu alle denkbaren bunten und unbunten (weiß, schwarz, grau) Farbtöne zu erhalten. Zur Erzielung eines bestimmten Farbtons können sowohl Einzelpigmente als auch Mischungen von zwei und mehr Pigmenten zum Einsatz kommen.

Spezialpigmente werden in die Klassen Effektpigmente (Glanzpigmente) mit den zwei Unterklassen spezielle Effektpigmente (Perlglanzpigmente, Interferenzpigmente) und Metalleffektpigmente, transparente Pigmente, Lumineszenzpigmente (Leuchtpigmente) mit den zwei Unterklassen Fluoreszenzpigmente und Phosphoreszenzpigmente, magnetische Pigmente und antikorrosive Pigmente eingeteilt. Die beiden letztgenannten Klassen sowie einige transparente Pigmente zählen zur Kategorie der funktionellen Pigmente. Andere Materialien, die ebenfalls zu den funktionellen Pigmenten gezählt werden, die aber in der zuvor genannten DIN EN ISO von 2017 fehlen, sind elektrisch leitfähige, IR-reflektierende, UV-absorbierende und lasermarkierbare Pigmente.

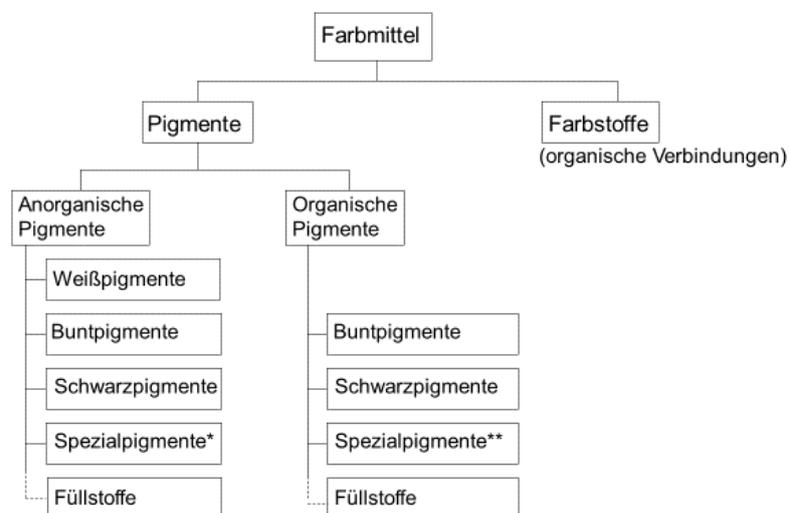


Abbildung 1: Klassifikation der Farbmittel (\* Effektpigmente, transparente Pigmente, Lumineszenzpigmente, funktionelle Pigmente, \*\* Effektpigmente, Lumineszenzpigmente).

Eine andere Einteilung für anorganische Pigmente basiert auf deren chemischer Zusammensetzung, z. B.

- Oxide und Oxidhydroxide:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -FeOOH,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrOOH, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (Ti,Ni,Sb)O<sub>2</sub>
- Sulfide und Selenide: CdS, Cd(S,Se), CdSe,  $\gamma$ -Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>
- Chromate, Molybdate, Vanadate: PbCrO<sub>4</sub>, Pb(Cr,S)O<sub>4</sub>, Pb(Cr,S,Mo)O<sub>4</sub>, BiVO<sub>4</sub>, 4BiVO<sub>4</sub> · 3Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>
- Ultramarin: Na<sub>7</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>S<sub>2-4</sub>
- Hexacyanoferrat: K[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>] · x H<sub>2</sub>O
- Oxonitride: CaTaO<sub>2</sub>N and LaTaON<sub>2</sub>

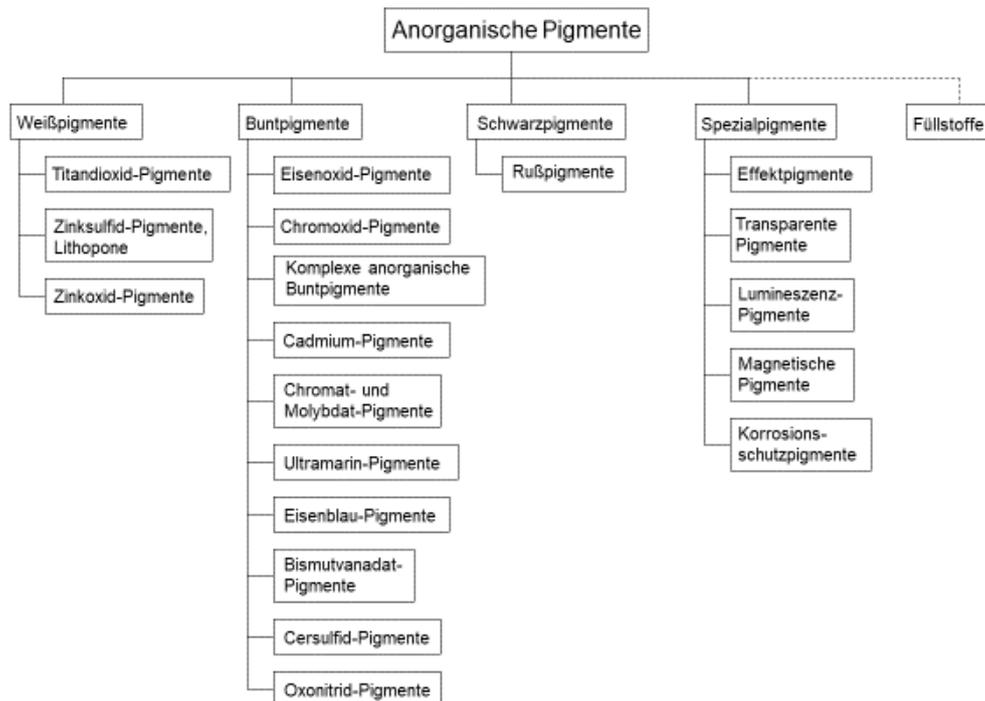


Abbildung 2: Klassifikation der anorganischen Pigmente.

Generell gilt, dass anorganische Pigmente stabiler gegenüber dem Einfluss von Licht, Temperatur, Chemikalien und Atmosphärien sind als organische Pigmente. Vorteilhaft für anorganische Pigmente sind zudem deren niedrigere Produktionskosten. Organische Pigmente benötigen für ihre Herstellung zumeist mehrstufige Synthesen und teure Ausgangsstoffe. Beide Faktoren führen zu vergleichsweise hohen Marktpreisen für organische Pigmente. Gegenüber anorganischen Buntpigmente sind organische Pigmente allerdings häufig farbintensiver und daher auch attraktiver für verschiedene Anwendungen. Die genannte geringere Stabilität organischer Pigmente, eine vergleichbare Situation liegt bei Farbstoffen vor, führt im Verlauf der Zeit zu deren Degradation bei der Wechselwirkung mit UV-Strahlung und atmosphärischen Einflüssen. Die Verwendung von UV-Absorbern beim Einsatz von organischen Farbstoffen stellt eine wirksame Möglichkeit dar, deren Lebenszeit in Anwendungsmedien zu verlängern.

Die Wahl eines Pigmentes für eine spezifische Anwendung schließt verschiedene Kriterien ein:

- Farbeigenschaften: Farbe, Farbstärke, Aufhellvermögen, Deckvermögen
- chemische und physikalische Eigenschaften: chemische Zusammensetzung, Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung, Dichte, Feuchtigkeits- und Salzgehalt, Gehalt an wasser- und säurelöslichen Bestandteilen, Härte
- Stabilitätseigenschaften: Stabilität gegenüber Licht (besonders UV-Licht), Hitze, Feuchtigkeit, Chemikalien
- Verhalten in Bindemitteln und anderen Anwendungsmedien: Dispergiereigenschaften, Wechselwirkung und Interaktion mit den Komponenten des Bindemittels

Die optischen Eigenschaften eines pigmentierten Systems werden vor allem durch folgende Faktoren bestimmt:

- Pigmenteigenschaften wie Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung, Teilchenform, Brechzahl, Streukoeffizient, Absorptionskoeffizient
- Eigenschaften des Anwendungsmediums (Bindemittel) wie Brechzahl, Absorption
- Pigmentvolumenkonzentration im pigmentierten System.

Geometrische Parameter wie Teilchengröße (Teilchendurchmesser), Teilchengrößenverteilung und Teilchenform gehören zu den besonders wichtigen Eigenschaften von Pigmenten. Teilchen bzw. Partikel werden als kleinste individuelle Einheiten eines Pigments bzw. allgemein eines Pulvers definiert. Struktur, Größe und Form von Teilchen können in starkem Maße variieren. Typische in Pigmenten auftretende Einheiten von Partikeln sind Primärteilchen, Agglomerate und Aggregate (Abbildung 3).

- Primärteilchen (individuelle Partikel): Teilchen, die als Einzeleinheiten bei Verwendung geeigneter Aufnahmemethoden (optische Mikroskopie, Elektronenmikroskopie) erkennbar sind; Primärteilchen sind aus Sicht der Anwendung die optimalen Einheiten für ein Pigment.
- Agglomerate: Zusammenlagerungen von Primärteilchen und/oder Aggregaten, wobei die Berührung der Partikel untereinander typischerweise über Ecken und Kanten erfolgt; Agglomerate können durch mechanische Einwirkung in der Regel leicht zerstört und in Primärteilchen bzw. kleinere Einheiten überführt werden.
- Aggregate: Zusammenlagerungen von Primärteilchen, wobei die Berührung der Partikel untereinander typischerweise über Flächen erfolgt; Resultat sind fest aneinander haftende Teilchen, die nur schwierig oder überhaupt nicht voneinander zu trennen sind; sie stellen anwendungstechnisch häufig ein Problem dar.



Abbildung 3: Primärteilchen, Agglomerate und Aggregate.

Entscheidend für das optische Erscheinen eines Pigments ist dessen Wechselwirkung mit Licht aus dem Bereich des für das menschliche Auge sichtbaren Spektrums (etwa 400 bis 750 nm). Folgende Wechselwirkungen sind für die wichtigsten Pigmentklassen zu betrachten:

- Weißpigmente: Die optische Wirkung beruht auf nichtselektiver Streuung von sichtbarem Licht an den Pigmentteilchen.

- Buntpigmente: Die optische Wirkung beruht auf selektiver Absorption von sichtbarem Licht verbunden mit Lichtstreuung an den Pigmentteilchen.
- Schwarzpigmente: Die optische Wirkung beruht auf nichtselektiver Absorption von sichtbarem Licht an den Pigmentteilchen.
- Effektpigmente: Die optische Wirkung beruht auf der gerichteten Reflexion von sichtbarem Licht an überwiegend flächig ausgebildeten und ausgerichteten metallischen (Metalleffektpigmente) oder stark lichtbrechenden transparenten Pigmentteilchen (Perlglanzpigmente) oder auf dem Phänomen der Interferenz (Interferenzpigmente).
- Lumineszenzpigmente: Die optische Wirkung beruht auf der Fähigkeit dieser Pigmente, Strahlung zu absorbieren und als Licht größerer Wellenlänge mit zeitlicher Verzögerung (Phosphoreszenz) oder ohne zeitliche Verzögerung (Fluoreszenz) auszusenden.

Abbildung 4 stellt diese Wechselwirkung anhand von Pigmentteilchen, die in ein Anwendungsmedium eingebettet sind, vergleichend dar. Die bei Buntpigmenten durch die Absorption von Licht auftretende Farbe hat ihren Ursprung in der Wechselwirkung von sichtbarem Licht mit den Valenzelektronen der als Festkörper zu betrachtenden Pigmente. Entscheidend für eine spezifische Absorption sind die beteiligten Elemente (Kationen, Anionen), deren Oxidationszustände bzw. Elektronenkonfigurationen sowie die jeweilige Kristallstruktur. Die sich davon ableitende spezielle elektronische Struktur der Pigmente ist die Grundlage für elektronische Übergänge zwischen verschiedenen energetischen Zuständen und damit für die Absorption bestimmter Lichtwellenlängen und die Entstehung von Farbe (Nassau 1983; Tilley 2000).

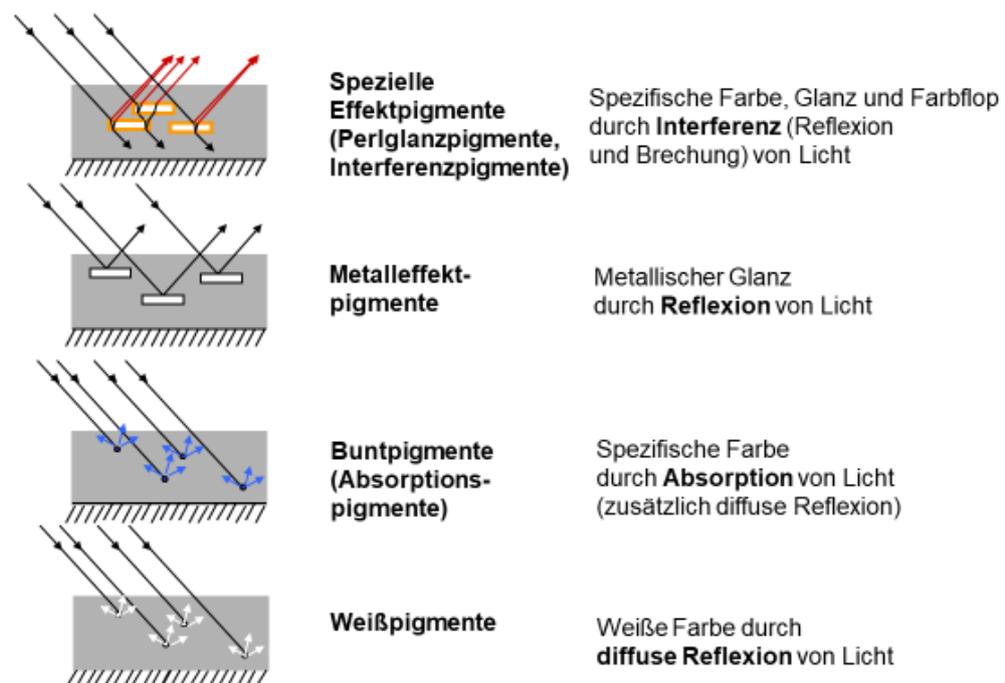


Abbildung 4: Optische Wechselwirkung von sichtbarem Licht mit Teilchen verschiedener Pigmentklassen in einem Anwendungsmedium, z. B. in einem Lack.

## Historische Pigmente – vom Beginn der Pigmentnutzung bis ins 18. Jahrhundert

Die Geschichte der Pigmente ist eng verbunden mit der Kulturgeschichte der Menschheit. Der Beginn der Nutzung von anorganischen Pigmenten reicht zurück bis in die Frühgeschichte der menschlichen Gesellschaft. Unsere Vorfahren waren bereits vor Jahrtausenden in der Lage, auf einfache Art und Weise Textilien, Felle und Gebrauchsgegenstände unter Verwendung natürlich vorkommender Substanzen einzufärben. Diese waren zumeist pflanzlichen Ursprungs, konnten aber auch von Tieren stammen.

Höhlenmalereien wie jene in Altamira und Lascaux gehen auf die Eiszeit zurück. Sie wurden mit großer Wahrscheinlichkeit vor 15.000 bis 30.000 Jahren angefertigt. Dabei kamen natürliche Manganoxide und Holzkohle für Schwarztöne zum Einsatz, während Gelb-, Orange- und Rottöne mit Hilfe von natürlich vorkommenden Eisenoxiden erzeugt wurden. Calciumcarbonat war die Basis für weiße und helle Farbtöne. Die verwendeten Erdfarben wurden teils am Feuer oxidiert und mit Fetten oder Harzen gemischt. Gelber Ocker und Roter Ocker (Erden) wurden aus Gestein durch Zerstoßen, Schlämmen und Mahlen aufbereitet. Roter Ocker konnte durch Erhitzen von Gelbem Ocker gewonnen werden. Es kann angenommen werden, dass bereits in dieser Zeit natürliche Materialien in pulverisierter Form auch als Pigmente zur Körperbemalung Anwendung fanden. So kann die Nutzung von Pigmenten zum Zweck der Einfärbung von Oberflächen als eine der ältesten kulturellen Aktivitäten der Menschheit angesehen werden. Die Künstler der Eiszeit verwendeten Pigmente meist ohne ein Bindemittel. Die Felszeichnungen überlebten die Jahrtausende nur deshalb, weil Sickerwasser, welches farblose Mineralien enthielt, die Pigmente mit schützenden transparenten mineralischen Schichten überzog.

Die Methoden zur Herstellung von anorganischen Materialien, die sich als Pigment eigneten, wurden einige Jahrtausende später vor allem in den antiken Zentren Ägypten und Babylon weiterentwickelt. Die Wände von Tempeln, Grabkammern und Steingebäuden sowie Holz- und Keramikoberflächen wurden zur farblichen Gestaltung genutzt. Als Pigmente kamen Eisenoxidschwarz, Manganoxidschwarz sowie Bleisulfid (Galena) für Schwarztöne, Eisenoxidrot und Kupfer in kolloidaler Form für Rottöne sowie Calciumcarbonat und Kaolinit für Weißtöne zum Einsatz. Arsensulfid und Neapelgelb waren die ersten Gelbpigmente, während Ultramarin in Form von zerstoßenem Lapislazuli, Ägyptisch Blau, Kobaltaluminat und gemahlene kobalthaltiges Glas (Smalt) für Blautöne Anwendung fanden. Erste grüne Pigmente waren Grüne Erde und Malachit. Einige dieser Pigmente waren nicht natürlichen Ursprungs. Sie wurden mit Hilfe von empirisch-chemischen Methoden synthetisiert. Die Verwendung von toxischen Substanzen wie Arsen- und Antimonverbindungen in kosmetischen Formulierungen war weit verbreitet. Auch die Metalle Gold, Silber und Kupfer kamen als Farbmittel bei der Gestaltung von Oberflächen bereits zum Einsatz. Ägyptisch Blau war das wichtigste Pigment in Ägypten, da Blau als göttliche Farbe galt. Es wurde aus Kalkpulver, Quarzsand, Kupferoxid und Soda (Flussmittel) hergestellt.

Tausend Jahre später stand im antiken Griechenland mit Zinnober ein weiteres Rotpigment zur Verfügung. Auch im Römischen Reich wurde dieses natürlich gewonnene Pigment vielfältig genutzt. Quelle hierfür waren die Vorkommen in Almadén in Spanien. Mit Bleiweiß und rotem Bleioxid kamen im antiken Rom weitere Pigmente zur Anwendung, die in den folgenden Jahrhunderten eine wichtige Rolle im Bereich der farblichen Gestaltung spielen sollten. Neue Handelswege nach Fernost ermöglichten den Import von organischen und anorganischen Farbmitteln, von denen Indigo und verschiedene farbige Mineralien eine besondere Bedeutung besaßen. Sowohl Griechen als auch Römer entwickelten die vorhandenen Techniken bei der Verwendung von Pigmenten entscheidend weiter.

Im Mittelalter war zunächst die Buchmalerei von überragender Bedeutung. Die Tafelmalerei als Malerei auf eigenständigem Maluntergrund (zunächst auf der Holztafel, in der Folge auf Leinwand) entwickelte sich erst im Laufe der Zeit. Im 12. Jahrhundert wurde Venedig zum Hauptumschlagplatz für Farbmittel in der Welt. Verschiedene Adelsfamilien aus Venedig und Florenz begannen mit der Förderung der Kunst. Maler und andere Künstler kamen in die zu jener Zeit wichtigsten Metropolen Italiens und übernahmen Auftragswerke für ihre Geldgeber. Die Kirche war traditionell ebenfalls

wichtiger Auftraggeber für Maler und Bildhauer. Die Freskomalerei erlebte in der Frührenaissance ihre Blütezeit. Die Kompatibilität der verwendeten Pigmente mit dem kalkhaltigen Untergrund war ein spezifisches Problem bei den zu gestaltenden Fresken. Blaue Farbtöne wurden typischerweise „a secco“ aufgebracht, weil die verfügbaren Blaupigmente durch den Kalk angegriffen und damit verändert wurden. Die Farbpalette reichte von Erdfarben (Gelber Ocker, Terra di Siena) über Mineralfarben bis zu synthetisch erzeugten Pigmentfarben (Bleizinngelb, Smalte). Die Farben wurden auf Basis von teils geheim gehaltenen Rezepturen hergestellt.

Eine bedeutende Entwicklung nahm die Malerei in der Renaissance, wobei Techniken der Ölmalerei eine völlig neue Qualität erreichten. Die Palette der bereits früher verwendeten Pigmente wurde um die Grüne Erde (natürliches Erdpigment als Verwitterungsprodukt von eisenhaltigen Silikaten, gereinigt) erweitert. Farbintensive Sorten dieses Grünpigments kamen aus der Gegend von Verona (Veroneser Grüne Erde) und aus Böhmen (Böhmische Grüne Erde). Wichtige Pigmente in der Malerei waren zudem Neapelgelb, Auripigment, Bleizinngelb, Zinnober, Realgar, Karmin (Calcium- und Aluminiumsalze der Karminsäure), Malachit, Bleiweiß und Malerkohle.

Im 18. Jahrhundert gelang auf Basis des zu diesem Zeitpunkt erreichten Wissenstandes der Chemie, die sich mehr und mehr von der Alchemie zu einer Wissenschaft entwickelt hatte, erstmals die gezielte Synthese verschiedener anorganischer Pigmente. So standen im Verlauf dieses Jahrhunderts die Pigmente Berliner Blau, Scheeles Grün, Schweinfurter Grün, Kobaltgrün, Kobaltblau und Chromgelb zur Verfügung. Die Herstellung dieser Pigmente fand zunächst in Werkstätten und kleinen Firmen statt. Diese sollten zu den Keimzellen des im 19. Jahrhundert erfolgenden rasanten Aufschwungs der Farbenchemie werden.

Die folgende Aufstellung enthält die wichtigsten Vertreter der historischen Pigmente (Zeitraum: Frühzeit des Menschen bis 18. Jahrhundert):

- **Weiß:** Bleiweiß ( $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ), Kaolin
- **Schwarz:** Kohle (Holzkohle), Groutit ( $\alpha\text{-MnOOH}$ ), Manganit ( $\gamma\text{-MnOOH}$ ), Hausmannit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )
- **Gelb:** Gelber Ocker ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), Auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), Bleiocker ( $\text{PbO}$ ), Bleizinngelb ( $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{PbSn}_2\text{SiO}_7$ ), Neapelgelb ( $\text{Pb(SbO}_3)_2$ ), Zinkgelb ( $\text{Zn}_2\text{CrO}_4$ ), Indischgelb ( $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$ )
- **Rot:** Roter Ocker ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), Terra di Siena ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), Zinnober ( $\text{HgS}$ ), Bleirot ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ), Alizarin Krapplack, Alizarinrot ( $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ )
- **Grün:** Grüne Erde (Fe-Silicate), Schweinfurter Grün ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{As}_6\text{Cu}_4\text{O}_{16}$ )
- **Blau:** Lasurit (Lapilazuli), Ägyptisch Blau ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ), Azurit ( $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ), Malachit ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ), Kobaltblau ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ )
- **Braun:** Gebrannte Umbra ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{MnO}_2$ ), Brauner Ocker ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn-Oxide}$ ), Limonit (Gemisch verschiedener Fe-Oxide)

## Moderne anorganische Pigmente – aktueller Stand und neue Entwicklungen

Im 19. Jahrhundert setzte sich die im Jahrhundert zuvor begonnene Entwicklung der Synthese neuer anorganischer Pigmente kontinuierlich fort. Viele der nun entstehenden chemischen Fabriken spezialisierten sich auf die industrielle Herstellung anorganischer und organischer Pigmente sowie auf die technische Synthese von Farbstoffen. Neben der Erweiterung der Farbpalette konnte auf Basis chemischer Verfahren ein einfacher und kostengünstiger Zugang zu verbesserten Farbmitteln bei reproduzierbarer Qualität erreicht werden.

Zahlreiche neue anorganische Pigmente erweiterten auf diese Weise im 19. Jahrhundert das Sortiment an technisch nutzbaren Farbmitteln: Chromoxidgrün, Cadmiumgelb, Zinkweiß, Ultramarinblau, Eisenoxidrot, Metallbronzen (Cu/Zn). Weitere synthetische anorganische Pigmente kamen im 20. Jahrhundert auf den Markt: Titandioxid, Cadmiumrot, Eisenoxidgelb, Eisenoxidschwarz, Bismutvanadat, Effektpigmente auf der Basis von Glimmer. Nachdem erste synthetische organische Pigmente bereits seit dem 19. Jahrhundert zur Verfügung standen, erweiterte sich deren Palette im 20. Jahrhundert ebenfalls sehr stark.

Die Anwendungssysteme für Pigmente erfuhren gleichfalls bedeutende Veränderungen und Erweiterungen. Autolacke und Industrielacke, Kunststoffe, moderne Druckfarben und Kosmetika, sowie Baustoffe wurden zu den Treibern für die Entwicklung neuer farbgebender Produkte. Heute stehen die folgenden modernen anorganischen Pigmente für die verschiedenen Anwendungen zur Verfügung:

- **Weiß:** Titandioxid ( $\text{TiO}_2$  / Rutil und Anatas), Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ), Zinksulfid ( $\text{ZnS}$ ), Lithopone ( $\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$ )
- **Schwarz:** Ruß, Eisenoxidschwarz ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Spinellschwarz ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ )
- **Gelb:** Eisenoxidgelb ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), Chromtitangelb ( $(\text{Ti,Cr,Sb})\text{O}_2$ ), Nickeltitangelb ( $(\text{Ti,Ni,Sb})\text{O}_2$ ), Bleigelb ( $\text{PbCrO}_4$ ), Cadmiumgelb ( $\text{CdS}$ ), Bismutgelb ( $\text{BiVO}_4$ )
- **Rot:** Eisenoxidrot ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), Molybdatrot ( $\text{Pb}(\text{Cr,S,Mo})\text{O}_4$ ), Cadmiumrot ( $\text{Cd}(\text{S,Se})$ )
- **Grün:** Chromoxidgrün ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), Chromoxidhydratgrün ( $\text{CrOOH}$ ), Kobaltgrün ( $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ )
- **Blau:** Kobaltblau ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), Ultramarinblau: ( $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$ ), Berliner Blau ( $\text{K}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ )
- **Braun:** Mischungen verschiedener Eisenoxide
- **Spezielle Farbeffekte:** Perlglanzpigmente, Interferenzpigmente, Metalleffektpigmente

Zusätzlich sind verschiedene funktionelle Pigmente verfügbar, bei denen die Farbe eine untergeordnete Rolle spielt. Diese Pigmente werden wegen spezieller physikalisch-chemischer Eigenschaften eingesetzt, die im jeweiligen Anwendungsmedium zum Tragen kommen. Hierzu zählen beispielsweise korrosionshemmende, magnetische, elektrisch leitfähige, UV-absorbierende und IR-reflektierende Pigmente.

Moderne Pigmente werden im industriellen Maßstab in Batch-Prozessen im Tonnenmaßstab hergestellt. Für die Produktion anorganischer Pigmente kommen vor allem Fällungsreaktionen sowie Festkörperreaktionen bei hohen Temperaturen in Frage. Für spezielle Pigmente werden Kristallisationsprozesse aus Salzschnmelzen, Hydrothermalreaktionen und Gasphasenprozesse eingesetzt. Grundlage für die technischen Pigmentsynthesen sind ausgereifte chemische Prozesse, die zu reproduzierbaren Pigmentqualitäten führen. Anwender bekommen somit immer wieder die gleiche Qualität in Bezug auf Farbe und andere Pigmenteigenschaften geliefert. Lieferanten und Anwender, z. B. in den Bereichen Lacke, Anstrichfarben, Druckfarben, Kunststoffe und Kosmetik, stehen in engem Kontakt zueinander, um die Anforderungen an die Pigmente ständig abzugleichen. Qualitätskontrolle ist ein entscheidender Bestandteil des Produktionsprozesses. Natürliche Pigmente spielen nur noch bei den Eisenoxid-Pigmenten eine Rolle (Baumaterialien).

Der globale Pigmentmarkt umfasste 2017 eine Menge von mehr als 10 Millionen Tonnen. Er wird vom Weißpigment Titandioxid (Rutil und Anatas) dominiert. Der Anteil der  $\text{TiO}_2$ -Pigmente an der weltweiten Pigmentproduktion liegt bei etwa 60 %. Bei den produzierten Mengen liegen Eisenoxid- und Ruß-Pigmente an zweiter bzw. dritter Stelle. Weit mehr als 90 % aller heute eingesetzten Farbmittel sind anorganische Pigmente. Gleichwohl sind organische Pigmente mit einer Jahresproduktion von weniger als 1 Million Tonnen ebenfalls eine attraktive Klasse der Farbmittel mit einer großen Anwendungsbreite (Ceresana 2017). Im Folgenden soll an drei Beispielen die Komplexität bei der industriellen Herstellung von anorganischen Pigmenten kurz skizziert werden.

Für die industrielle Herstellung von qualitativ hochwertigen Titandioxid-Weißpigmenten stehen zwei Verfahren zur Verfügung, das 1916 erstmals genutzte Sulfatverfahren und das 1960 zur Produktionsreife gelangte Chloridverfahren (Winkler 2003; Auer 2005; Pfaff 2017). Bei beiden Verfahren besteht die Aufgabe darin, aus zumeist schwarzen bzw. grauen titanhaltigen Rohstoffen (beim Sulfatverfahren Ilmenit oder Titanschlacke, beim Chloridverfahren natürlicher oder synthetischer Rutil) rein weiße  $\text{TiO}_2$ -Pigmente zu erzeugen. Dabei müssen vorgegebene Parameter wie mittlere Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung, Teilchenform und Kristallstruktur (Rutil, Anatas) erreicht werden.

Beim Sulfatverfahren wird Ilmenit oder Titanschlacke in heißer konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Beim folgenden Abkühlen kristallisiert Eisen(II)-sulfat (Grünsalz) aus und kann von der entstandenen

schwefelsauren Lösung separiert werden. Nach Abtrennung verschiedener Übergangsmetallionen wird die nun vorliegende farblose Titanylulfatlösung durch Zugabe von Wasser einer Hydrolyse unterzogen. Dabei fällt Titandioxidhydrat aus, das nach Filtrieren, Waschen und Trocknen einer Kalzination bei 800 bis 1000 °C zugeführt wird. Nach diesem Schritt werden die granulometrischen Eigenschaften des nun vorliegenden, noch groben Titandioxids durch einen Mahlprozess eingestellt. Zur Stabilisierung des so erhaltenen TiO<sub>2</sub>-Pigments gegenüber UV-Strahlung (Rutil ist gegenüber Anatas die stabilere Modifikation, jedoch in vermindertem Maße ebenfalls UV-aktiv) und zur Verbesserung anwendungstechnischer Eigenschaften erfolgt in vielen Fällen noch eine Nachbehandlung, bei der auf nasschemischem Weg eine dünne farblose Schicht (häufig bestehend aus SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder ZrO<sub>2</sub>, aber auch aus organischen Komponenten) vollständig umhüllend auf die TiO<sub>2</sub>-Partikel aufgebracht wird. Weiterhin ist es möglich, eine intrinsische Stabilisierung vorzunehmen, indem während der Synthese geeignete Ionen in das Gitter des TiO<sub>2</sub>- eingebaut werden. Die mit dem Sulfatverfahren hergestellten TiO<sub>2</sub>-Pigmente bestehen häufig aus Rutil/Anatas-Gemischen. Reine Rutil- bzw. Anatas-Pigmente können durch geeignete Wahl von Reaktionsparametern (Kalzinationstemperatur, Dotierungen) erhalten werden.

Beim Chloridverfahren wird natürlicher oder synthetischer Rutil bei 800 bis 1200 °C mit Chlorgas und Koks umgesetzt. Das dabei entstehende Titan-tetrachlorid wird durch Destillation von festen Chloriden abgetrennt. In der Folge wird das so erhaltene sehr reine TiCl<sub>4</sub> bei mehr als 1000 °C mit Sauerstoff umgesetzt, wobei TiO<sub>2</sub> in Form eines pigmentären Pulvers entsteht. Auch die nach dem Chloridverfahren hergestellten TiO<sub>2</sub>-Pigmente werden teilweise intrinsisch bzw. mittels Nachbehandlung stabilisiert. Das Verhältnis von Rutil zu Anatas kann auch hier durch die Wahl geeigneter Reaktionsparameter beeinflusst werden.

Für Außenanwendungen von TiO<sub>2</sub>-Pigmenten, die vor allem im Bereich der Autolackierungen von großer praktischer Bedeutung sind, werden fast ausschließlich stabilisierte Rutil-Pigmente eingesetzt. Die zusätzliche Verwendung von UV-absorbierenden Substanzen im pigmentierten Lack trägt dazu bei, dass TiO<sub>2</sub>-enthaltende Lackierungen die geforderten langen Lebenszeiten problemlos erreichen.

Titandioxid-Pigmente sind in Bezug auf optische Eigenschaften die besten bekannten Weißpigmente. Verantwortlich dafür sind die hohen Brechzahlen von 2,7 für Rutil bzw. 2,5 für Anatas. Die breite Nutzung von TiO<sub>2</sub>-Pigmenten ist auch darauf zurückzuführen, dass diese sich sehr gut zum Aufhellen jedes anderen Farbtons eignen.

Für die Produktion qualitativ hochwertiger Eisenoxid-Buntpigmente werden heute mehrere Verfahren genutzt (Pfaff 2017):

- Festkörperreaktionen (Röstverfahren) für rote, schwarze und braune Pigmente
- Fällungsreaktionen (Penniman-Zoph-Verfahren, Schrott-Verfahren) für gelbe, rote, orange und schwarze Pigmente
- Anilin-Verfahren (Laux-Verfahren) für gelbe, rote und schwarze Pigmente

In allen Fällen geht man von Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O, Grünsalz) aus. Beim Röstverfahren entsteht durch oxidative Kalzination α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welches als Rotpigment Verwendung findet oder durch zusätzliche thermische Behandlung unter reduzierenden Bedingungen in schwarzes Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> überführbar ist. Beim Penniman-Zoph-Verfahren geht man von einer FeSO<sub>4</sub>-Lösung aus, die bei Anwesenheit einer α-FeOOH-Keimsuspension mit Eisenschrott zu pigmentärem α-FeOOH umgesetzt wird. Das auf diesem Weg erhaltene Eisenoxidgelb kann durch oxidative Kalzination in Eisenoxidrot umgewandelt werden. Durch nachfolgende Reduktion ist auch hier Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zugänglich. Beim Laux-Verfahren werden aromatische Nitroverbindungen bei Anwesenheit von AlCl<sub>3</sub> mit Eisenspänen zu α-FeOOH und Anilin umgesetzt. Auch in diesem Fall kann sich an die Synthese von α-FeOOH eine Weiterreaktion zu α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> anschließen. Letzteres ist neben Ruß das wichtigste Schwarzpigment, findet aber auch als magnetisches Pigment Anwendung.

Bei der technischen Synthese von Ultramarin-Pigmenten werden mehrere Prozessstufen benötigt (Calvert 2005; Pfaff 2017). Diese bestehen in der Aktivierung von Kaolinit, der Umsetzung von Kaolinit

mit Natriumcarbonat, Schwefel und Schwefeldioxid zu Prä-Ultramarin, der nachfolgenden langsamen Oxidation mit Sauerstoff und Schwefeldioxid unter Bildung von  $S_2^-$ ,  $S_3^-$  oder  $S_4^-$ -Radikationen sowie der abschließenden Reinigung des erhaltenen blauen oder violetten Pigments. Der Oxidationsschritt, eine komplizierte Festkörperreaktion, benötigt bis zu 20 Tage pro Batch, damit die sich bildenden polysulfidischen Radikationen ihre Positionen im Gitter des gleichzeitig entstehenden Ultramarins einnehmen können. Die Kristallstruktur der auf diesem Weg hergestellten Ultramarin-Pigmente weist große Ähnlichkeit zu der des natürlich vorkommenden Minerals Lapislazuli auf.

Im Bereich der anorganischen Pigmente wurden in den letzten Jahrzehnten große Anstrengungen unternommen, um neue Produkte zu entwickeln und am Markt einzuführen. Erfolgreich waren diese Bemühungen vor allem im Bereich der Effektpigmente, teilweise auch bei funktionellen Pigmenten. Bei den Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten hingegen kamen seit der Markteinführung des Gelbpigments Bismutvanadat Mitte der 1970er Jahre keine neuen Vertreter hinzu (Pfaff 2017). Immerhin gelang es seit Beginn des Einsatzes von Bismutvanadat, die Verwendung von als toxisch bzw. kanzerogen eingestuften Cadmiumsulfid- und Chromat-Pigmenten zurückzudrängen (Endriss 2009).

In den 1990er Jahren wurde mit  $\gamma$ - $Ce_2S_3$  ein neues Rotpigment entwickelt und auf den Markt gebracht (Maestro & Huguenin 1995; Berte 2009). Eines von mehreren Verfahren zur Herstellung dieses Pigments besteht in der Umsetzung von  $Ce(OH)_3$  mit  $H_2S$  bei Temperaturen von 700 bis 1000 °C. Der Versuch, damit rote cadmium-, blei- und chromathaltige Pigmente zu verdrängen, scheiterte, da  $\gamma$ - $Ce_2S_3$  bei Anwesenheit von Feuchtigkeit nicht ausreichend stabil ist und sich unter Freisetzung von Schwefelwasserstoff verändert.

Ein weiterer Versuch, neue farbintensive Gelb-, Orange- und Rotpigmente zu entwickeln und zu vermarkten, erfolgte um das Jahr 2000 auf der Basis von Oxonitriden ( $LaTaON_2$ ,  $CaTaO_2N$ ,  $SrTaO_2N$ ) (Martin & Letschert 2000). Die Herstellung derartiger Pigmente erfolgt über eine komplizierte Festkörperreaktion, deren Überführung aus dem Labor- in den Produktionsmaßstab bisher scheiterte. Zudem verhinderten die hohen Herstellkosten das Weiterverfolgen dieser aus koloristischer Sicht interessanten Entwicklung.

Einige Jahre später wurde über Yttrium-Indium-Mangan-Oxide der Zusammensetzung  $YIn_{1-x}Mn_xO_3$  berichtet, die als farbstarke Blaupigmente in Frage kommen (Smith et al. 2009). Die Herstellung derartiger Pigmente verläuft über den Weg der Festkörperreaktion. Die Wahrscheinlichkeit der technischen Anwendung der Pigmente kann als niedrig angesehen werden, da sowohl die Verfügbarkeit der Rohstoffe als auch die Herstellkosten problematisch sind.

Grundsätzlich müssen bei allen Pigmentneuentwicklungen drei Herausforderungen bewältigt werden:

- Effektivität = Technische Leistung (höhere Farbstärke, bessere Dispergierbarkeit im Anwendungsmedium, erhöhtes Deckvermögen)
- Ökonomie = Kundenvorteile (verbessertes Nutzwert durch geringeren Pigmentverbrauch, niedrigerer Preis pro kg Pigment)
- Ökologie = Sicherheit in Bezug auf Umwelt und Toxikologie (niedriger Gehalt an kritischen Schwermetallen bzw. vollständiger Verzicht darauf, niedrige  $CO_2$ -Bilanz bei der Pigmentherstellung)

Nur wenn diese drei Kriterien positiv zu bewerten sind, kann man davon ausgehen, dass eine Pigmentidee bis zur Marktreife verfolgt wird.

Dies ist bei Effektpigmenten der Fall, die seit den 1980er Jahren Spitzenreiter bei Neuentwicklungen auf dem Gebiet der anorganischen Pigmente sind. Das betrifft besonders spezielle Effektpigmente (transparente Effektpigmente, Perlglanzpigmente, Interferenzpigmente), in geringerem Maße aber auch Metalleffektpigmente. Vor allem mit den speziellen Effektpigmenten sind einzigartige Glanz- und Farbeffekte, z. B. irisierende, glitzernde und changierende Farben, in der Anwendung erreichbar. Dabei ist es wichtig, dass die plättchenförmigen Pigmentpartikel in ihrem Anwendungssystem parallel zum Untergrund bzw. zur Oberfläche sowie parallel zueinander orientiert sind. Nur so werden die

angestrebten optischen Effekte in Lacken, Druckfarben, Kunststoffen oder kosmetischen Formulierungen erreicht.

Typische Metalleffektpigmente bestehen aus dünnen Metallplättchen mit Durchmessern von bis zu 100  $\mu\text{m}$  und Dicken von unter 1  $\mu\text{m}$ . Geeignete Metalle für derartige Pigmente sind Aluminium und Kupfer aber auch Zink/Kupfer-Legierungen (Wissling & Kiehl 2006). Ausgangsmaterialien für Metalleffektpigmente sind die entsprechenden Metalle in Form von Barren. Diese werden meist aufgeschmolzen und dann in flüssiger Form versprüht. Der dabei entstehende Metallgrieß wird anschließend in Kugelmøhlen bei Anwesenheit von Mineralölen, Öl- und Stearinsäure mechanisch zu dünnen Plättchen verformt. Eine Trockenmahlung kommt aus Sicherheitsgründen nicht in Frage, da die beim Mahlvorgang entstehenden frischen Metalloberflächen extrem reaktiv sind. Bei den Aluminium-Pigmenten, denen die größte technische Bedeutung zukommt, unterscheidet man heute in der Reihenfolge ihrer Entstehungszeit die folgenden drei Typen: Cornflake-Typ, Silberdollar-Typ, VMP-Typ (Vacuum Metallized Pigment). Während Cornflake-Typ und Silberdollar-Typ nach dem beschriebenen Verfahren produziert werden, entsteht der erst in den letzten Jahren entwickelte VMP-Typ durch Vakuumverdampfen von metallischem Aluminium und Abscheiden des Dampfes auf einem Polymerband. Die nach dem Erkalten auf dem Band gebildete dünne Aluminiumschicht wird abgelöst und zu Pigmentteilchen vermahlen. Die so erhaltenen Pigmentpartikel sind sehr dünn. Ihre Dicke liegt meist deutlich unter 50 nm. Abbildung 5 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen der drei Aluminium-Pigmenttypen. Die zu erreichenden metallischen Glanzeffekte sind umso stärker, je glatter die Pigmentoberflächen sind und je weniger Streuzentren an den Kanten und Oberflächen vorliegen. Somit stellen der Silberdollar-Typ und vor allem der VMP-Typ optisch gesehen Weiterentwicklungen des traditionellen Cornflake-Typs dar.



Abbildung 5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der drei für Effektpigmente genutzten Aluminium-Pigmenttypen (Quelle: Carl Schlenk AG).

Typische spezielle Effektpigmente basieren auf dem Schicht-Substrat-Prinzip. Dünne Plättchen bestehend aus natürlichem oder synthetischem Glimmer, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Glas übernehmen dabei die Funktion eines Substrates. All diese Substratmaterialien sind optisch niedrigbrechend. Die Abmessungen liegen in der für Metalleffektpigmente genannten Größenordnung. Titandioxid,  $\alpha$ -Eisen(III)-oxid und andere optisch hochbrechende Metalloxide bilden dünne Schichten auf den Substratplättchen. Die Dicken der Metalloxidschichten liegen zumeist im Bereich von 40 bis 250 nm (Pfaff 1997; Pfaff & Reynders 1999). Bei der Wechselwirkung mit Licht spielen bei diesen Pigmenten vor allem Reflexion, Brechung und Interferenz eine Rolle. Je nach Beschichtungsmaterial kommt auch Absorption ins Spiel, z. B. bei Vorhandensein von Eisenoxidschichten. Glanz- und Farbeffekte werden durch die Wahl von Substrat und Beschichtung bestimmt. Dabei können auch mehrere Schichten auf den Substratplättchen abgeschieden werden. Meist kommt in solchen Fällen eine Anordnung von hoch- und niedrigbrechenden Schichten im Wechsel in Frage. Interferenzfarben entstehen durch Überlagerung von an Grenzflächen reflektierten Wellenlängen des auftreffenden Lichtes. Der so erzeugte Farbeffekt hängt von der Schichtdicke des

Metalloxides bzw. den Schichtdicken der Metalloxide (bei Verwendung mehrerer Metalloxidschichten) ab.

Das Schicht-Substrat-Prinzip fand zunächst bei Effektpigmenten basierend auf Plättchen von natürlichem Glimmer seine Anwendung. Bis heute gehören mit  $\text{TiO}_2$  oder  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  beschichtete Glimmerplättchen zu den wichtigsten Pigmenten dieser Klasse (Pfaff 2017). Die Herstellung derartiger Pigmente beginnt mit dem Mahlen von natürlichem Muskovit-Glimmer. Die beim Mahlprozess entstehenden Plättchen werden klassiert, so dass mehrere Kornfraktionen entstehen. Die Fraktionen bestimmen die optischen Eigenschaften der im weiteren Herstellungsprozess entstehenden Pigmentpartikel in entscheidendem Maße mit, da sich deren Größe und Form von den eingesetzten Glimmerplättchen ableitet. Im nächsten Schritt werden die Glimmerteilchen einer Fraktion in Wasser suspendiert. In die Suspension wird bei erhöhter Temperatur und definiertem pH-Wert unter Rühren eine Titansalzlösung ( $\text{TiOCl}_2$ ,  $\text{TiOSO}_4$ ) oder Eisensalzlösung ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) eingetropfelt. Unter diesen Bedingungen bilden sich Titandioxidhydrat- bzw. Eisenoxidhydrat-Keime, die sich bei geeigneter Reaktionsführung auf den Glimmerplättchen abscheiden. Im Reaktionsverlauf wächst eine Oxidhydrat-Schicht auf den Plättchen auf, deren Dicke durch die zugegebene Menge an Titan- bzw. Eisensalzlösung festgelegt und eingestellt wird. Nach dem Ende der Fällungsreaktion folgen die Schritte Filtration, Waschen, Trocknen und Kalzinieren (700 bis 950 °C). Erst durch die thermische Behandlung entsteht aus dem Oxidhydrat auf der Oberfläche der Glimmerplättchen Titandioxid oder  $\alpha$ -Eisen(III)-oxid. Damit werden gleichzeitig die für die Reflexion von Licht an der Pigmentoberfläche so wichtigen hohen Brechzahlen erreicht. Zudem haften die Schichten nach dem Kalzinieren fest auf der Substratoberfläche. Im Fall von Titandioxid entsteht nach der thermischen Behandlung immer die Anatas-Modifikation. Um Rutil-Schichten zu erhalten, werden zunächst dünne Zinndioxid-Schichten auf den Glimmerplättchen abgeschieden. Die strukturelle Verwandtschaft zwischen  $\text{SnO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  (Rutil) führt dazu, dass das beim Kalzinieren entstehende Titandioxid in der Rutil-Modifikation kristallisiert. Wie bei den Titandioxid-Weißpigmenten kommen auch bei den Metalloxid-Glimmerpigmenten aus Gründen einer erhöhten Stabilität und verbesserten Kompatibilität mit dem Anwendungsmedium Nachbeschichtungen zur Anwendung (Pfaff 2008; Pfaff 2017).

Tabelle1: Funktionelle Pigmente basierend auf dem Schicht-Substrat-Prinzip.

Pigmentzusammensetzung	Funktionelle Eigenschaft	Anwendung
$(\text{Sn,Sb})\text{O}_2/\text{Glimmer}$	elektrisch leitfähig	leitfähige Fußböden, antistatische Oberflächen, elektrostatisches Nasslackieren
$\text{TiO}_2/\text{Glimmer}$	IR-reflektierend (Bereich der solaren Wärmestrahlung)	IR-reflektierende Filme und Folien (Landwirtschaft, Architektur)
$\text{TiO}_2/\text{Glimmer}$ , $(\text{Sn,Sb})\text{O}_2/\text{Glimmer}$	laser-sensitiv	Lasermarkierung von Polymeren

Zu den neueren Entwicklungen bei den speziellen Effektpigmenten gehören Pigmente auf Basis von plättchenförmigem Siliciumdioxid (goniochromatische, d. h. stark vom Betrachtungswinkel abhängige Farbeffekte), Aluminiumoxid (extrem funkelnde Farbeffekte, vor allem in Lacken, z. B. bei Automobillackierungen) und Borosilicatglas (besonders intensive und reine Interferenzfarben). Seit einigen Jahren stehen auch Plättchen aus synthetischem Glimmer als Substrat zu Verfügung. Für jedes dieser Substratmaterialien wurde ein spezielles Produktionsverfahren entwickelt. Die Technologie reicht von der Bandbeschichtung (Siliciumdioxid) über die Kristallzüchtung aus der Salzschnmelze (Aluminiumoxid, synthetischer Glimmer) bis zum Versprühen von flüssigen Glaspunkten aus einer Glasschnmelze auf eine glatte Unterlage (Pfaff 2008).

Zu den Neuentwicklungen gehören auch verschiedene Effektpigmente, bei denen Eisenoxidschichten auf Aluminiumplättchen abgeschieden werden. Derartige Pigmente vereinen das hohe Deckvermögen von Metalleffektpigmenten mit kräftigen Rot-, Orange- und Goldtönen, die aus der Absorption des Eisenoxids in Kombination mit Interferenzphänomenen resultieren (Pfaff 2017).

Anorganische Pigmente mit funktionellen Eigenschaften wie antikorrosive und magnetische Pigmente stehen schon seit langem zur Verfügung. Es besteht jedoch weiterhin Entwicklungsbedarf für verbesserte, aber auch völlig neue Produkte in diesem Segment. Hierbei geht es um Funktionen wie Korrosionsschutz, elektrische Leitfähigkeit, IR-Reflexion, UV-Absorption oder Lasermarkierbarkeit. Bei allen funktionellen Applikationen müssen Pigment und Anwendungsmedium gut aufeinander abgestimmt sein, um die gewünschte Eigenschaft einer Oberfläche, z. B. eines Lackfilms, zu erreichen (Pfaff 2003; Buxbaum et al. 2005; Krieg 2005; Pfaff 2008).

Einige neuere funktionelle Pigmente basieren auf dem bereits bei den speziellen Effektpigmenten vorgestellten Schicht-Substrat-Prinzip. Dieses Prinzip kann in geeigneter Weise auch für elektrisch leitfähige, IR-reflektierende und lasermarkierbare Pigmente genutzt werden (Pfaff 2003, Kieser 2008, Pfaff 2008). Tabelle 1 enthält eine Aufstellung derartiger Pigmente mit Zusammensetzungen und Anwendungen.



Abbildung 6: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines Lackfilms (Querschnitt), der Partikel eines plättchenförmigen leitfähigen Pigments (Glimmer beschichtet mit  $(\text{Sn,Sb})\text{O}_2$ ) enthält. Die Konzentration an Pigmentteilchen ist so hoch, dass durch die Berührung der Partikel ein Leitfähigkeitspfad durch den Lackfilm gebildet wird (Quelle: Merck KGaA).

Elektrisch leitfähige Pigmente basierend auf Glimmerplättchen, die mit einer leitfähigen  $(\text{Sn,Sb})\text{O}_2$ -Schicht umhüllt sind, weisen eine Leitfähigkeit auf, die für die antistatische Ausstattung von Fußböden und das elektrostatische Nasslackieren ausreichend ist. Vorteil gegenüber leitfähigen, schwarzen Ruß-Pigmenten ist die hellgraue Farbe der Glimmerpigmente, die dem Anwender einen erweiterten koloristischen Spielraum bietet. Abbildung 6 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme, anhand derer die Ausbildung eines Leitfähigkeitspfades in einem pigmentierten Epoxidharzfilm erkennbar ist (Pfaff 2003; Pfaff 2008).

Selektiv infrarotreflektierende Pigmente basierend auf dem Schicht-Substrat-Prinzip finden wachsendes Interesse für verschiedene Anwendungen. Dabei geht es vor allem um den Bereich der solaren Wärmestrahlung (nahes Infrarot, 750 bis 1400 nm). Glimmerpigmente mit  $\text{TiO}_2$ -Schichten geeigneter Dicke reflektieren an ihrer Oberfläche einen großen Teil an solarer Wärmestrahlung, lassen aber gleichzeitig den Hauptteil des für das menschliche Auge sichtbaren und für die Photosynthese der

Pflanzen wichtigen Lichts (PAR = Photosynthetic Active Radiation, 400 bis 750 nm) hindurch. Damit können derartige Pigmente, eingebettet in Polymere, in günstiger Weise für Gewächshäuser und Agrarfolien, aber auch für transparente Dachelemente und Außenteile von Bauwerken verwendet werden, bei denen es um die Vermeidung von unter Sonneneinwirkung steigenden Temperaturen bei Beibehaltung der Transmission von sichtbarem Licht geht (Pfaff 2003; Pfaff 2008).

Auf dem Schicht-Substrat-Prinzip basierende funktionelle Pigmente eignen sich auch zur Lasermarkierung von Polymeren. Hierfür kommen vor allem Schichten bestehend aus  $\text{TiO}_2$  oder  $(\text{Sn,Sb})\text{O}_2$ , die auf Glimmerplättchen abgeschieden werden, in Frage. Beim Auftreffen von fokussierten Laserstrahlen auf die im Polymer eingebetteten Pigmentpartikel kommt es infolge von Absorption des Laserlichtes durch die Teilchen lokal zu einer sehr starken Erhitzung. Dieser Prozess kann zu einer Karbonisierung des Polymers im Bereich der absorbierenden Partikel und damit zu einer Dunkelgrau- bis Schwarzfärbung führen. Bereits geringe Mengen von 0,1 % Pigment im Polymer sind ausreichend, um kontrastreiche Markierungen zu erzeugen. Laser verschiedener Wellenlänge kommen für die Lasermarkierung von Polymeren zum Einsatz:  $\text{CO}_2$ -Laser (10600 nm), Nd:YAG-Laser (532 oder 1064 nm), Excimer-Laser (193 bis 351 nm). Die im Polymer erzeugten Markierungen sind sehr beständig und abriebfest. Typische Anwendungen für die Lasermarkierung von Polymeren finden sich bei der Beschriftung von Elektrogeräten, elektronischen Bauteilen, medizinischen Geräten, Automobilbauteilen sowie Rückverfolgungscodes und Seriennummern unterschiedlicher Produkte. Abbildung 7 zeigt ein Beispiel für die Markierung eines Kunststoffes, der ein lasermarkierbares Pigment enthält. Helle Lasermarkierungen sind gleichfalls möglich. Hier kommen Pigmente zum Einsatz, die bei der Wechselwirkung mit Laserstrahlen zu einem lokalen Aufschäumen des teilweise verdampfenden Polymers führen (Kieser 2008; Pfaff 2017).



Abbildung 7: Dunkle Lasermarkierung eines Kunststoffes, der ein lasermarkierbares Pigment vom Typ  $(\text{Sn,Sb})\text{O}_2$ /Glimmer enthält (Nd:YAG-Laser).

## Zusammenfassung

- Die Geschichte bzw. die Kulturgeschichte der anorganischen Pigmente begann bereits vor Jahrtausenden.
- Von der Verwendung natürlicher Pigmente in der Höhlen- und Wandmalerei bis zu den heute zumeist genutzten synthetischen Pigmenten war es ein langer Weg, der sowohl von der Suche der Menschen nach immer neuen farblichen Gestaltungsmöglichkeiten als auch von der Nutzung empirisch gewonnener Erkenntnisse sowie später von der systematischen, naturwissenschaftlich fundierten chemischen Forschung geprägt wurde.

- Heute steht eine breite Palette an anorganischen Weiß-, Bunt-, Schwarz- und Effektpigmenten zur Verfügung, die, ergänzt um organische Pigmente, alle relevanten Anwendungen bei der farblichen Gestaltung umfassend bedienen kann.
- Allerdings gibt es großes Interesse, Cadmium-, Blei- und Chromat-haltige Pigmente durch Pigmente gleicher Farbqualität zu ersetzen. In den letzten Jahrzehnten wurden diesbezüglich kaum Fortschritte erreicht (Ausnahme ist das Gelbpigment Bismutvanadat, Markteinführung 1975).
- Viele anorganische Verbindungen wären in Bezug auf ihre Farbe gut als Pigment geeignet, kommen jedoch auf Grund toxischer bzw. kanzerogener Eigenschaften nicht in Frage.
- Viele Entwicklungen der letzten Jahrzehnte sind vor allem auf die Optimierung der Eigenschaften von existierenden Pigmenten gerichtet: Korngröße, Kristallstruktur, Reinheit, Stabilisierung (UV-Strahlung), gute Verträglichkeit mit dem Anwendungsmedium.
- Innovationen, die zu einer Vielzahl neuer Produkte führten und führen gibt es bei Effektpigmenten und funktionellen Pigmenten. Hier sind auch in den nächsten Jahren innovative Neuentwicklungen zu erwarten.

## Literatur

- Auer, Gerhard (2005): Titanium Dioxide. In: Buxbaum G. & Pfaff, G. (Hrsg.): *Industrial Inorganic Pigments*, 3<sup>rd</sup> edn.. Wiley-VCH Verlag, Weinheim: 51-81.
- Berte, Jean-Noel (2009): Cerium Pigments. In: Faulkner E. B. & Schwartz R. J. (Hrsg.): *High Performance Pigments*, 2<sup>nd</sup> edn.. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim: 27-40.
- Buxbaum, Gunter; Horiishi, Nanao & Pitzer, Ulrike (2005): Magnetic Pigments. In Buxbaum, G. & Pfaff, G. (Hrsg.): *Industrial Inorganic Pigments*, 3<sup>rd</sup> edn.. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 195-206.
- Calvert, David (2005): Ultramarine Pigments. In: Buxbaum, G. & Pfaff, G. (Hrsg.): *Industrial Inorganic Pigments*, 3<sup>rd</sup> edn.. Wiley-VCH Verlag, Weinheim: 136-145.
- Ceresana (2017): Market Study Pigments, 4<sup>th</sup> edn.
- DIN EN ISO 18451 (2017): Pigmente, Farbstoffe und Füllstoffe – Begriffe - Teil 1: Allgemeine Begriffe.
- Endriss, Hartmut (2009): Bismuth Vanadates. In Faulkner E. B. & Schwartz R. J. (Hrsg.): *High Performance Pigments*, 2<sup>nd</sup> edn.. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim: 7-12.
- Jansen, Martin & Letschert, Hans-Peter (2000): Inorganic yellow-red pigments without toxic metals. *Nature*, Bd. 404, Jg. 2000, 980-982.
- Kieser, Manfred (2008): Pearl Luster Pigments for Laser Marking. In: Pfaff, G. (Hrsg.): *Special Effect Pigments*, 2<sup>nd</sup> edn.. Vincentz Verlag, Hannover, 165-169.
- Krieg, Susanne (2005): Anticorrosive Pigments. In: Buxbaum, G. & Pfaff, G. (Hrsg.): *Industrial Inorganic Pigments*, 3<sup>rd</sup> edn.. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 207-230.
- Maestro, Patrick & Huguenin, Denis (1995): Industrial applications of rare earths: Which way for the end of the century?. *J. Alloys Comp.*, Bd. 225, Jg. 1995, 520-528.
- Nassau, Kurt (1983): *The Physics and Chemistry of Color*. Wiley-Interscience, New York.
- Pfaff, Gerhard (1997): Perlglanzpigmente. *Chem. Unserer Zeit*, Bd. 31, Jg. 1997, 6-16.
- Pfaff, Gerhard (2003): Funktionelle anorganische Pigmente. *Phänomen Farbe*, Heft 7/8, Jg. 2003, 21-24.
- Pfaff, Gerhard (2008): Optical principles, manufacture, properties and types of special effect pigments. In: Pfaff, G. (Hrsg.): *Special Effect Pigments*, 2<sup>nd</sup> edn.. Vincentz Verlag, Hannover: 16-91.
- Pfaff, Gerhard (2017): *Inorganic Pigments*. Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston.
- Pfaff, Gerhard & Reynders, Peter (1999): Angle-dependent optical effects deriving from submicron structures of films and pigments. *Chem. Rev.*, Bd. 99, Jg. 1999, 1963-1981.
- Smith, Andrew E.; Mizoguchi, Hiroshi; Delaney, Kris; Spaldin, Nicola A.; Sleight, Arthur W. & Subramanian, Mas A. (2009): Mn<sup>3+</sup> in trigonal bipyramidal coordination: A new blue chromophore. *J. Am. Chem. Soc.* Bd. 131, Jg. 2009, 17084-17086.
- Tilley, Richard J. D. (2000): *Colour and the Optical Properties of Materials*. J. Wiley & Sons, Ltd., New York.

Winkler, Jochen (2003): Titanium Dioxide. Vincentz Verlag, Hannover.

Wissling, Peter & Kiehl, Alfried (2006): Manufacture and properties of aluminium, gold bronze and zinc pigments. In: Wissling, P. (Hrsg.): *Metallic Effect Pigments*, Vincentz Verlag, Hannover: 12-38.

Adresse des Verfassers: pfaff.pigmente@gmx.de