

(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
04. Oktober 2018 (04.10.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/177789 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09C 1/24 (2006.01) C09D 1/00 (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01) C08K 3/18 (2006.01)
C01G 49/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/056863

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. März 2018 (19.03.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

17164231.7	31. März 2017 (31.03.2017)	EP
17179589.1	04. Juli 2017 (04.07.2017)	EP
18155087.2	05. Februar 2018 (05.02.2018)	EP

(71) Anmelder: LANXESS DEUTSCHLAND GMBH
[DE/DE]; Kennedyplatz 1, 50569 Köln (DE).

(72) Erfinder: BÜTJE, Kai; Reichsstr. 6, 47229 Duisburg (DE). KATHREIN, Christine; Friedrich-Lau-Str. 18,

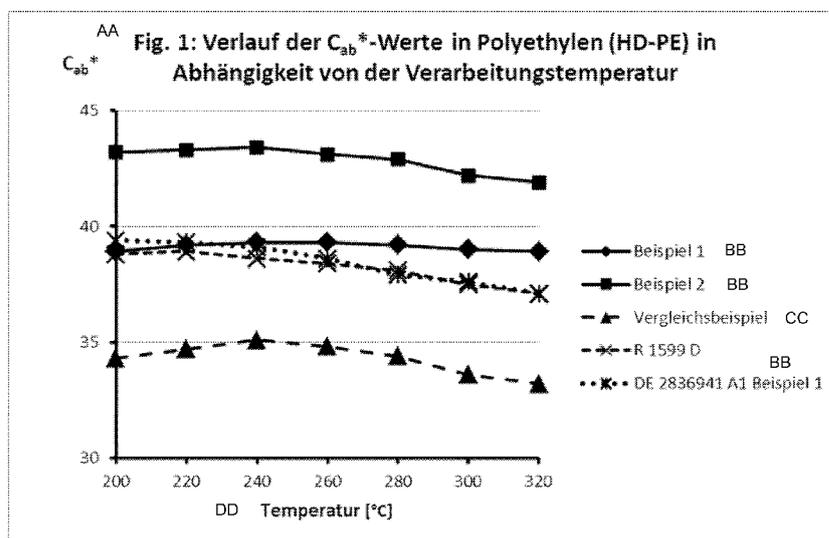
40474 Düsseldorf (DE). ROSENHAHN, Carsten; Lärchenweg 10, 47906 Kempen (DE). KISCHKEWITZ, Jürgen; An der Deckersweide 22, 40883 Ratingen (DE). MEISEN, Ulrich; Schevenerstr. 18a, 53925 Kall (DE). KÖHLER, Peter; Johansenaue 120, 47809 Krefeld (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,

(54) Title: IRON OXIDE PIGMENTS CONTAINING AL

(54) Bezeichnung: AL-HALTIGE EISENOXIDPIGMENTE



AA Fig. 1: Curve representing the C_{ab}* values in polyethylene (HD-PE) as a function of the processing temperature
BB Example
CC Comparative example
DD Temperature [°C]

(57) Abstract: Aluminum-containing iron oxide pigments of formula Fe_{2-x}Al_xO₃, where x has values ranging from 0.01 to 0.25, characterized in that said pigments have an a* value of 30.5 to 32.5 CIELAB units, a b* value of 25.5 to 30.5 CIELAB units, measured as Purton in alkyde resin according to DIN EN ISO 787-25 : 2007.

(57) Zusammenfassung: Aluminium-haltige Eisenoxidpigmente der Formel Fe_{2-x}Al_xO₃ mit x-Werten von 0,01 bis 0,25, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen a*-Wert von 30,5 bis 32,5 CIELAB-Einheiten, einen b*-Wert von 25,5 bis 30,5 CIELAB-Einheiten jeweils als Purton gemessen im Alkydharz nach DIN EN ISO 787-25 : 2007, besitzen.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2018/177789 A1

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

5 Al-haltige Eisenoxidpigmente

Die Erfindung betrifft neue Al-haltige Eisenoxidpigmente, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zum Einfärben von Pasten, Lacken, Kunststoffen, Papier und Baumaterialien.

Stand der Technik

10 Hochwertige Eisenoxidrot-Pigmente, die den Stand der Technik repräsentieren, sind üblicherweise phasenreine Hämatite mit Fe_2O_3 -Gehalten von 96,5 Gew. % bis zu 99,5 Gew. %.

15 Im Falle der Eisenoxid Direktrot-Pigmente sind bis zu 2,5 Gew. % Wasser enthalten, das weitestgehend im Hämatit-Gitter gebunden ist, während die durch Kalzination zugänglichen Rotpigmente frei von Kristallwasser sind und somit höhere Fe_2O_3 - Gehalte aufweisen.

20 Zur Herstellung dieser Rotpigmente existieren zahlreiche Verfahren, die dem Stand der Technik entsprechen, wobei in den vergangenen Jahren durch verschiedene Maßnahmen Verbesserungen bei den Pigmenteigenschaften erreicht werden konnten.

25 Besondere industrielle Bedeutung haben die Copperas-, Fäll- und Penniman-Verfahren sowie die Kalzination von Eisenoxid-Vorstufen auf Basis von Goethit und Magnetit.

30 Wichtige Einsatzgebiete dieser Rotpigmente sind Farben und Lacke (lösemittelhaltig, wässrig bzw. Pulverlacke), Kunststoffe sowie Papier und Lamine mit Pigmentierungshöhen bis zu ca. 35 Gew.-%.

35 Für die Messung der Farbeigenschaften von Eisenoxid-Rot-Pigmenten gibt es seit langem bestehende Testmethoden, bei denen die Farbigkeit von mit Eisenoxid-Rot-Pigmenten eingefärbten Medien wie Kunststoff-Prüfkörpern oder Lacksystemen gemessen werden.

-2-

5 Als Standard-Parameter zur Messung der Farbigkeit von Eisenoxid-Rot-Pigmenten haben sich die Parameter des sogenannten CIELAB-Farbraums etabliert. Dabei ist jede wahrnehmbare Farbe in diesem dreidimensionalen Farbraum durch den Farbort mit den Koordinaten L^* (Helligkeit), a^* (Rot-Grün-Wert) und b^* (Gelb-Blau-Wert) definiert. Je positiver ein a^* -Wert ist, desto stärker ist die Farbe Rot
10 ausgeprägt, und je positiver ein b^* -Wert ist, desto stärker ist die Farbe Gelb ausgeprägt. Die Farbe Blau ist dagegen umso stärker ausgeprägt, je negativer der b^* -Wert ist. Neben diesen Parametern wird auch oft die Farbsättigung C_{ab}^* (auch Chroma, Chromatizität oder Buntheit) angegeben. Dieser Wert ergibt sich direkt aus den Werten a^* und b^* und stellt die Quadratwurzel der Summe der Quadrate von a^*
15 und b^* dar. Die Werte a^* , b^* , L^* , und C_{ab}^* sind dimensionslose Werte, die üblicherweise als „CIELAB-Einheiten“ bezeichnet werden.

Bei der Farbmessung von Eisenoxid-Rot-Pigmenten hat sich für Lacksysteme die Prüfung in einem langöligen Alkydharz (nach DIN EN ISO 11664-4:2011-07 und DIN EN ISO 787-25:2007) etabliert. Als mögliches Alkydharz wurde früher das Alkydal L
20 64 der Firma Bayer verwendet. Mittlerweile werden andere, ähnliche Alkydharze wie das WorléeKyd P 151 der Firma Worlée Chemie GmbH eingesetzt.

Die entsprechende Farbmessung im Kunststoff erfolgt beispielsweise in Polyethylen (High Density Polyethylene, HDPE) bei einer Pigmentierungshöhe von 1 Gew.%.

Weiterhin wird für die Einfärbung von Kunststoffen oft gefordert, dass sich die
25 Farbeigenschaften bei der Einwirkung von Temperaturen, wie sie typischerweise bei der Verarbeitung benötigt werden, möglichst wenig ändern. Ein wichtiges Beurteilungskriterium ist dabei die Veränderung der Farbsättigung C_{ab}^* gegenüber dem Ausgangswert.

Ein bereits lange im Markt etabliertes Rotpigment stellt das Copperas Red® R 1599D
30 der Firma Huntsman dar. Insbesondere der b^* -Wert dieses Produktes ist allerdings noch verbesserungswürdig. Gleiches gilt auch beispielsweise für andere im Stand der Technik beschriebene Hämatit-Rotpigmente wie die aus der WO2016/038152 (siehe Tabelle 1).

5 Tabelle 1: Farbwerte in WorléeKyd P 151 (Purton, Lichtart D65/10°)

Rotpigmente gemäß Stand der Technik	a*	b*	Cab*	Al-Gehalte [%]
R1599 D (Huntsman)	31,4	24,5	39,9	—
Beispiel 1 WO 2016/038152	31,1	24,7	39,6	—
Beispiel 3 DE 102004/024013A1	31,3	23,0	38,8	1,0
Beispiel 1 DE2826941A1	30,2	23,0	38,0	0,95
Beispiel Fe:Al= 95:5 kalziniert bei opt. T=700°C aus EP1380542	28,1	22,9	36,3	1,7
EP187331, Beispiel 7 analoge Herstellung	27,7	19,9	34,1	1,3

Zur weiteren Verbesserung dieser Rotpigmente oder deren besserer Bereitstellung wurden bereits zahlreiche Versuche unternommen.

- 10 In der DE3500470 (EP187331) wurde beispielsweise unter Verwendung des Fällmittels MgO und einer speziellen Fällungsmethodik versucht, einen Al-dotierten Hämatit mit einem verbesserten Farbton bereitzustellen (siehe Beispiele 7 und 8). Zwar wird dort durch den Einsatz von MgO gegenüber NaOH im Al-freien Hämatit eine leichte Erhöhung des b*-Wertes (siehe Vergleichsbeispiel B vs A) festgestellt,
- 15 jedoch wurden in der DE'470 selbst für die Al-dotierten Hämatite noch immer verbesserungswürdige absolute Farbwerte, insbesondere b*-Werte gefunden. Im Übrigen führt die Präsenz von Magnesium zur Bildung von Mg-Ferriten mit keiner guten Coloristik. Ein Vergleich von MgO und der in EP'331 beschriebenen Zugabevariante gegenüber der erfindungsgemäßen Vorgehensweise kann dem
- 20 Vergleichsbeispiel III der vorliegenden Erfindung entnommen werden (Ergebnisse siehe Tabelle 1).

5

Auch in der EP 1380542A1 hat man versucht, einen Weg zu beschreiten, um verbesserte Rotpigmente bereitzustellen. So wird ausgehend von einer Eisen-nitrat/Aluminiumnitrat-Lösung unter Verwendung organischer Verbindungen ein Gel hergestellt, das nach der Kalzinierung ein Al-dotiertes Eisenoxid ergibt, welches bei
10 seiner optimalen Glühtemperatur von 800 °C (siehe Fig. 4B) noch immer mit einem a^* -Wert von nur 27,6 CIELAB Einheiten nicht sehr farbrein ist. Außerdem hat sich dieses Al-dotierte Pigment auch gegenüber dem reinen Hämatit, welcher bei seiner optimalen Glühtemperatur von 650 °C (siehe Fig. 4A) einen höheren a^* -Wert von immerhin 29 CIELAB Einheiten hat, koloristisch nicht verbessert. Insofern führt auch
15 der Weg in EP'542 nicht zu dem gewünschten Ziel. In einer Nachstellung des Pigments aus EP'542 mit einem Fe:Al-Verhältnis von 95:5, konnten bei der optimalen Glühtemperatur von 700 °C, die Werte in der Tabelle 1 erhalten werden (siehe Vergleichsversuch II, der vorliegenden Erfindung).

20 In der DE2826941 werden ebenfalls Al-haltige Rotpigmente beschrieben, die nach dem Nitrobenzolreduktionsverfahren erhalten werden, wobei jedoch ebenfalls Rotpigmente mit einer noch verbesserungsfähigen Koloristik erhalten werden (vergl. Tabelle 1 unten). Die Herstellung erfolgt durch Auffällen eines Al-Salzes auf eine Magnetitvorstufe.

25

Nach DE 102004/024013 A1 werden Al-haltige Eisenoxid-Rotpigmente durch Beschichtung von feinteiligen Goethit (α -FeOOH)-Vorstufen mit Aluminiumverbindungen und nachfolgende Kalzination hergestellt. Die Nacharbeitung beispielsweise von Beispiel 3 dieser Schrift lieferte Al-haltige Eisenoxid-Rotpigmente,
30 deren Farbeigenschaften aber noch verbesserungswürdig sind (Tab.1).

Aufgabenstellung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Rotpigmente zur Verfügung zu stellen, die den Farbraum gegenüber dem Stand der Technik vorhandenen Eisen-oxidrotpigmente erweitern. Vorzugsweise sollen sie auch eine höhere Farbsättigung
35 C_{ab}^* besitzen und insbesondere eine verbesserte Hitzestabilität, beispielsweise in

- 5 Kunststoffen, aufweisen. Es wurde gefunden, dass spezielle Al-haltige Eisenoxidpigmente diese Aufgabe lösen.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft daher Al-haltige Eisenoxidpigmente der Formel $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ mit x-
Werten von 0,01 bis 0,25, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen a^* -Wert von 30,5
10 bis 32,5 CIELAB-Einheiten und einen b^* -Wert von 25,5 bis 30,5 CIELAB-Einheiten,
jeweils gemessen im Alkydharz nach DIN EN ISO 787-25:2007 als Purton besitzen.

Die Farbmessung der erfindungsgemäßen Al-haltigen Eisenoxide erfolgt dabei in
einem langöligen Alkydharz nach DIN EN ISO 787-25:2007, vorzugsweise mit
Lichtart D65/10°, beispielsweise in WorléeKyd P 151 der Firma Worlée Chemie
15 GmbH.

Bevorzugt liegt das erfindungsgemäße Al-haltige Eisenoxid in einer Hämatitstruktur
vor. Dabei befindet sich das Aluminium vorzugsweise auf den oktaedrischen
Gitterplätzen und substituiert dadurch Fe^{3+} Ionen.

Bevorzugte Al-haltige Eisenoxide weisen eine Farbsättigung C_{ab}^* von 39,8 bis 44,6
20 CIELAB-Einheiten auf. Dabei stellt C_{ab}^* die Quadratwurzel der Summe der Quadrate
von a^* und b^* , gemessen in dem obigen Lacksystem, dar.

Die erfindungsgemäßen Pigmente besitzen vorzugsweise eine hohe Hitzestabilität
gemessen in HDPE Polyethylen mit bei einer 1 %igen Pigmentierung, bestimmt
gemäß DIN EN 12877 – 2 durch eine Veränderung (ΔC_{ab}^*) der Farbsättigung (C_{ab}^*)
25 von weniger als 3 CIELAB-Einheiten, vorzugsweise weniger als 1,5 CIELAB-
Einheiten bei einer Temperaturerhöhung von 200 auf 320°C.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Pigmente steht in der
Formel der Al-Index x für eine Zahl von 0,01 bis 0,10, insbesondere von 0,025 bis
0,075.

- 5 Ebenfalls bevorzugt sind erfindungsgemäße Pigmente, in der in der Formel der Al-Index x für eine Zahl von 0,11 bis 0,25, insbesondere von 0,12 bis 0,15 steht.

Ebenfalls bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Pigmente einen Wassergehalt von weniger als 0,8 Gew.%, bevorzugt von weniger als 0,5 Gew.% auf.

- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäßen Pigmente einen Chloridgehalt von kleiner als 0,1 Gew.-%, vorzugsweise kleiner als 0,01 Gew.%, bezogen auf das Pigment auf.

Auch die Menge an Mangan und Chrom ist bevorzugt sehr gering. Vorzugsweise beträgt die Summe an Mangan und Chrom kleiner als 500 ppm, besonders bevorzugt kleiner als 100 ppm, bezogen auf das Pigment.

- 15 Auch für Magnesium gilt, dass dessen Anteil bevorzugt sehr gering ist. Vorzugsweise beträgt die Menge an Magnesium kleiner als 500 ppm, besonders bevorzugt kleiner als 100 ppm, bezogen auf das Pigment.

Die erfindungsgemäßen Pigmente weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche nach der BET-Methode von 6,5 bis 12,5 m²/g auf.

- 20 Die erfindungsgemäßen Pigmente können auch beschichtet sein. Dabei können sie eine oder mehrere Beschichtungen ausgewählt aus anorganischen und/oder organischen Verbindungen aufweisen.

- 25 Organische Beschichtungsmittel umfassen beispielsweise mehrwertige Alkohole, Polyethylen-, Polypropylenglykole, deren Veretherungsprodukte mit einwertigen Alkoholen und Veresterungsprodukte mit Carbonsäuren sowie Silikonöle.

Als anorganische Beschichtungsmittel kommen vorzugsweise farblose Oxide oder Hydroxide von Al, Si, Zr und Mg, insbesondere Al₂O₃ in Frage.

-7-

- 5 Sofern die erfindungsgemäßen Pigmente beschichtet sind, werden die Beschichtungsmittel vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Pigment, angewendet.

Verfahren

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen
10 Pigmente, enthaltend wenigstens die Schritte a) Fällung, b) Oxidation und c) Kalzination, dadurch gekennzeichnet, dass man

- a1) eine wässrige Lösung enthaltend Eisen-, Sulfat- und Aluminium-Ionen, wobei
das molare Verhältnis von Eisen- zu Al-Ionen 199 : 1 bis 7 : 1 beträgt, mit
einem Alkalimetallhydroxid, wie NaOH, LiOH oder KOH, insbesondere NaOH
15 als alkalischer Verbindung umsetzt, wobei die wässrige Lösung, enthaltend
Eisen-, Sulfat- und Aluminium-Ionen zu der vorgelegten alkalischen
Verbindung, vorzugsweise in Form ihrer wässrigen Lösung, zudosiert wird
oder
a2) eine wässrige Lösung enthaltend Eisen- und Sulfat-Ionen mit einem
20 Alkalimetallhydroxid, wie NaOH, LiOH oder KOH, insbesondere NaOH als
alkalischer Verbindung, und wenigstens einer Aluminiumverbindung,
vorzugsweise Alkali-Aluminat, insbesondere Natrium-aluminat umsetzt,
wobei das molare Verhältnis von Eisen der Lösung zu Aluminium der
Aluminiumverbindung 199 : 1 bis 7 : 1 beträgt und wobei die alkalische
25 Verbindung mit wenigstens einer Aluminiumverbindung, vorzugsweise einer
Alkali-Aluminatlösung, insbesondere als wässrige Lösung vorgelegt wird und
die wässrige Lösung enthaltend Eisen- und Sulfat-Ionen zudosiert wird,
b) die nach Schritt a) erhaltene wässrige Suspension in Gegenwart eines
Oxidationsmittels oxidiert und
30 c) das nach b) erhaltenen Oxidationsprodukt bei einer Temperatur von 500 bis
1100 °C in oxidierender Atmosphäre kalziniert.

Das Fe:Al Verhältnis von 199:1 bis 7:1 entspricht dabei in der angestrebten
Zusammensetzung $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ einem x-Wert von 0,01 bis 0,25.

Fällung a1)

5 Die wässrige Lösung enthaltend Eisen-, Sulfat- und Aluminium-Ionen kann durch Mischen von entsprechenden Sulfat-haltigen Eisensalzlösungen mit Aluminium-Ionen enthaltenden Lösungen erhalten werden, die wiederum einzeln aus entsprechenden Eisenvorläufern bzw. Aluminiumverbindungen erhalten werden können.

Beispielsweise können Eisen(II)-sulfate für entsprechende Eisensulfatlösungen aus
10 Stahlbeizereien bzw. aus der TiO₂-Produktion nach dem Sulfatverfahren oder durch Auflösen von metallischem Eisen, Eisencarbonaten, Eisenhydroxiden oder Eisenoxiden in Schwefelsäure erhalten werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente ist es bevorzugt, sehr reine Eisenrohstoffe in Form von Eisen(II)-sulfat-Lösungen mit einem Eisengesamtgehalt
15 von 80 bis 95 g/l und einem Gehalt von Mangan und Chrom in Summe von kleiner 250 mg/l einzusetzen.

Die verwendete Lösung enthält vorzugsweise auch einen Magnesiumgehalt von kleiner als 500, vorzugsweise kleiner als 100 ppm, bezogen auf die Lösung.

Bevorzugt ist eine wässrige Lösung, enthaltend Eisen-, Sulfat- und Aluminium-Ionen
20 für die Fällung nach Schritt a), in der die Eisen-Ionen in Form einer Mischung von Eisen (II) und Eisen (III) Ionen vorliegen, vorzugsweise mit einem Anteil von Fe(III) von 5 bis 30 Mol%, insbesondere 10 bis 20 Mol% Fe(III), bezogen auf die Gesamteisenmenge in der Lösung.

Die Einstellung der entsprechend bevorzugten Fe(III)-Anteile im jeweiligen
25 Eisen(II)/(III)-Sulfatgemisch kann entweder durch Zusatz entsprechender Mengen an Eisensalzen, vorzugsweise von Eisen(III)-sulfat oder durch partielle Oxidation der Eisensalz-, vorzugsweise Eisen(II)-sulfat-Lösung beispielsweise mit Luftsauerstoff, vorzugsweise bei Temperaturen von 80 °C oder darüber, insbesondere bei 80 bis 100 °C, oder mit H₂O₂ bei Temperaturen vorzugsweise von 20 bis 70°C erfolgen.

30 Als Al-Komponenten in der wässrigen Lösung, enthaltend Eisen-, Sulfat- und Aluminium-Ionen können Aluminiumsalze wie z. B. Chloride, Sulfate oder auch Nitrate Verwendung finden, wobei Al(III)- Sulfate besonders bevorzugt sind.

5 Die wässrige Lösung, enthaltend Eisen-, Sulfat- und Aluminium-Ionen für den Schritt a1) enthält vorzugsweise ein molares Verhältnis von Eisen in Form von Fe(II) und/oder Fe (III) zu Al-Ionen von 79:1 bis 26:1, vorzugsweise von 17,2:1 bis 7:1, insbesondere von 15,7:1 bis 12,3:1. Ein Fe:Al Verhältnis von 79:1 bis 26:1, entspricht dabei in der angestrebten Zusammensetzung $Fe_{2-x}Al_xO_3$ einem x-Wert von 0,025 bis
10 0,075, ein Fe:Al Verhältnis von 17,2:1 bis 7:1 entspricht dabei einem x-Wert von 0,11 bis 0,25 und ein Fe:Al Verhältnis von 15,7:1 bis 12,3:1 entspricht dabei einem x-Wert von 0,12 bis 0,15.

Die erfindungsgemäß eingesetzte wässrige Lösung, enthaltend Eisen-, Sulfat- und Aluminium-Ionen werden vorzugsweise durch Mischen der Fe(III)- und/oder Fe(II)-
15 haltigen Sulfat-Lösung und entsprechender Al-haltiger Lösungen bereitgestellt.

Die Umsetzung in Schritt a1) erfolgt vorzugsweise so, dass die alkalische Verbindung als Fällmittel in einem geeigneten Reaktionsbehälter mit Rührer, Begasungsbehälter sowie elektrischer Heizung auf die Reaktionstemperatur erwärmt wird.

20 Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise bei 20 bis 100 °C, insbesondere bei 80 bis 100 °C, besonders bevorzugt bei 85 bis 100 °C.

Die wässrige Lösung, enthaltend Eisen-, Sulfat- und Aluminium-Ionen wird zu der vorgelegten alkalischen Verbindung, vorzugsweise in Form ihrer wässrigen Lösung, zudosiert. Die Zugabe erfolgt dabei vorzugsweise bei der Reaktionstemperatur.

25 Die Fällung erfolgt dabei vorzugsweise bei einem pH-Wert von größer 10, insbesondere bei einem pH von 10,5 bis 14.

Die Zugabe erfolgt vorzugsweise unter Rühren. Sofern ein bestimmtes Verhältnis von Fe(II) und Fe(III) bereits in der wässrigen Lösung, enthaltend die Eisen-, Sulfat- und Aluminium-Ionen, eingestellt wurde, ist es bevorzugt, die Fällungsreaktion unter
30 Inertgas ablaufen zu lassen. Ggf. kann das Fe(II)/(III) Verhältnis aber auch erst während der Fällung durch die oben beschriebene Oxidation eingestellt werden.

- 5 Die einzusetzende Menge an alkalischer Verbindung für die Fällung ergibt sich aus den Mengen der Eisen- und Aluminiumionen, wobei ein Mol-Verhältnis von $\text{Fe}_{\text{gesamt}}$ zu OH^- von 0,45 bis 0,55 sowie von Al(III) zu OH^- von 0,33 bevorzugt ist, sowie ggf. vorhandener freier, zu neutralisierender Säure, beispielsweise Schwefelsäure.

Fällung a2)

- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Vorgehensweise und die Mengenverhältnisse der Eisen- zu Aluminium-Ionen grundsätzlich dieselben wie bei der Fällung a1), mit dem Unterschied, dass die Aluminium-Verbindung nicht in dem Eisen(II)/(III)-Sulfatgemisch enthalten ist, sondern zusammen mit der alkalischen, als Fällmittel dienenden Verbindung
15 vorgelegt wird.

Bevorzugt ist die Aluminiumverbindung beispielsweise eine wässrige Na-Aluminat-Lösung, die mit dem alkalischen Fällmittel vermischt wird, um dann die löslichen Al-Ionen zu liefern.

- 20 Als alkalische Verbindung, die als Fällmittel dient, eignen sich die unter a1) genannten.

Vorzugsweise wird das alkalische Fällmittel mit einer Alkali-Aluminatlösung vermischt vorgelegt und dazu das Eisen(II)/(III)-Sulfatgemisch zudosiert.

Oxidation b)

- 25 Im Anschluss an die Fällung erfolgt die Oxidation mit einem Oxidationsmittel. Vorzugsweise wird als Oxidationsmittel ein sauerstoffhaltigen Gas, wie beispielsweise Luft eingesetzt. Die Oxidation erfolgt dabei vorzugsweise in dem nach Schritt a1) oder a2) erhaltenen wässrigen Medium, insbesondere in der durch die Fällung erhaltenen Suspension. Bevorzugt wird das Oxidationsmittel, insbesondere das sauerstoffhaltige Gas in das nach Schritt a1) oder a2) erhaltene wässrige Medium
30 eingeleitet.

- 5 Die Oxidation nach Schritt b) erfolgt dabei insbesondere bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C, insbesondere bei 80 bis 100 °C, besonders bevorzugt bei 85 bis 100 °C.

Der Verlauf der Oxidation sowie das Ende des Oxidationsschrittes können beispielsweise durch eine EMK-Messung mit einer handelsüblichen Redoxelektrode im Reaktionsgefäß kontrolliert werden. Die Verarmung der Reaktionsmischung an
10 gelösten Eisen(II)-Ionen wird durch einen Potenzi sprung angezeigt.

Nach erfolgter Oxidation wird die Pigmentvorstufe, vorzugsweise der gebildete Magnetit, abfiltriert und vorzugsweise gewaschen, insbesondere so lange, bis die Filtratleitfähigkeit unterhalb 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, bevorzugt unterhalb 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$, besonders bevorzugt unterhalb 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ liegt. Danach schließt sich bevorzugt eine Trocknung
15 des Filterkuchens an, insbesondere bei einer Temperatur von 30 bis 250, bevorzugt von 30 bis 120°C .

5 Kalzinierung c)

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Al-haltigen Eisenoxid-Pigmente mit der Zusammensetzung $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ erfolgt durch Kalzination des nach Schritt b) erhaltenen Oxidationsproduktes, vorzugsweise in Form des isolierten, gewaschenen und getrockneten Filterkuchens, auch als Al-haltiger Magnetit bezeichnet, bei einer
10 Temperatur von 500 bis 1100 °C, vorzugsweise von 600 bis 975 °C, vorzugsweise in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gases, insbesondere von Luft.

Bei der Kalzination gemäß Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist zu berücksichtigen, dass die Höhe der optimalen Kalzinierungstemperatur vom Al-Gehalt des nach Schritt b) erhaltenen Oxidationsproduktes abhängt. Die optimale
15 Kalzinierungstemperatur ist dabei die Temperatur, bei der der maximale a^* -Wert (Rotanteil) erhalten wurde. Diese kann in einer Reihe verschiedener Glühtemperaturen ermittelt werden.

Zur weiteren Verbesserung der koloristischen Eigenschaften sowie der besseren Verarbeitbarkeit in Bindemitteln und Kunststoffen können die nach Schritt c)
20 erhaltenen erfindungsgemäßen Pigmente noch einer Mahlung und/oder einer Beschichtung unterzogen werden.

Im Falle einer anorganischen Beschichtung ist es bevorzugt, diese an den Schritt c) anzuschließen. Als bevorzugte anorganische Beschichtungsmittel kommen vorzugsweise farblose Oxide oder Hydroxide von Al, Si, Zr und Mg, insbesondere
25 Al_2O_3 in Frage.

Ebenfalls bevorzugt ist es, die erfindungsgemäßen Al-haltigen Eisenoxide mit oder ohne anorganische Beschichtung noch einer Mahlung zu unterziehen. Geeignete Mahlmethode sind beispielsweise Strahlmahlungen, Pendelmahlungen oder auch Nassmahlungen.

30 Bei der Mahlung können vorzugsweise organische Beschichtungsmittel zugesetzt werden, beispielsweise mehrwertige Alkohole, Polyethylen-, Polypropylenglykole, deren Veretherungsprodukte mit einwertigen Alkoholen und Veresterungsprodukte

5 mit Carbonsäuren sowie Silikonöle. Diese Beschichtungsmittel können zugleich als Mahlhilfsmittel wirken.

Die vorzugsweise zuzudosierenden Mengen an Beschichtungsmitteln können bei anorganischen Beschichtungsstoffen von 0,01 bis 3, bei organischen Beschichtungsstoffen von 0,01 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Pigment, liegen. Die
10 Summe von anorganischen und organischen Beschichtungsmitteln ist dabei bei 0,01 bis 3 Gew.%.

Verwendung

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente zum Einfärben von Pasten, Lacken, Kunststoffen, Papier und Baumaterialien.

5 Messmethoden

Prüfung der Farbwerte im Purton

Die Ermittlung der Farbwerte im Purton erfolgte nach DIN EN ISO 787-25:2007) unter Verwendung der unten beschriebenen Prüfpaste.

Es wurden 5 g eines thixotropierten langölgigen Alkydharzes (WorléeKyd P 151), auf
 10 den unteren Teil einer Tellerfarbenausreibemaschine (TFAM) mit 240 mm Plattendurchmesser aufgebracht und das jeweilige Eisenoxid-Rotpigment mit der Prüfpaste zu einer farbigen Paste mit 10% PVK (Pigment-Volumen-Konzentration) verarbeitet.

Die Prüfpaste enthält 95Gew% Alkydharz (WorléeKyd P151 der Firma Worlée-
 15 Chemie GmbH, DE) und als Thixotropierungsmittel 5 Gew% Luvotix HAT (Lehmann & Voss & Co KG, DE). Dabei wird das Luvotix in das auf 70 bis 75 °C vorgewärmte Alkydharz eingerührt und bei 95 °C bis zur Auflösung eingearbeitet. Die abgekühlte Paste wird anschließend auf einem Dreiwalzwerk Bläschenfrei gewalzt.

Die Einwaage der Rotpigmente erfolgte gemäß

$$20 \quad m_P = \frac{PVK * m_b * \rho_p}{(100 - PVK) * \rho_b}$$

m_P = Masse des Eisenoxid-Rotpigments

PVK = Pigment-Volumen-Konzentration

25 m_b = Masse Bindemittel

ρ_p = Dichte Pigment

ρ_b = Dichte Bindemittel

-15-

- 5 Die fertige Paste wurde in einen Pastenteller überführt und auf einem Farbmessgerät Datacolor 600 unter der Messgeometrie d / 8° und der Lichtart D65 / 10° mit Glanz farbmessungsmäßig vermessen (CIELAB-Farbraum nach DIN 5033 Teil 7).

Bestimmung der Hitzestabilität von Eisenoxid-Rotpigmenten in Polyethylen (High Density Polyethylene, HD-PE)

- 10 Die Prüfung der Hitzestabilität in Polyethylen (HD-PE) erfolgte an DIN EN 12 877 - 2 nach Verfahren B im Purton.

HD-PE-Qualität: DOW KT 10000 UE (Granulat)

Verarbeitungsgeräte:

- Einwellen-Extruder Schwabenthan Polytest 30 P
- 15 - Spritzgussmaschine Arburg 221 K- 350 – 100

Farbmessgerät und Farbmessung

- Datacolor 600

Messgeometrie d / 8°

Lichtart D 65 / 10° mit Glanz

- 20 Durchführung

- 14 g Eisenoxid-Rotpigment wurden mit 1400 g HD-PE-Granulat (1%ige Pigmentierung) in einem Polybeutel in einer PE-Trommel 20 Minuten verkollert. Danach erfolgte die Extrusion im Einwellen-Extruder bei 180°C und 60 UpM. Dieses vordispersierte Granulat (3 mm Korngröße) wurde in der oben benannten Spritzguss-
- 25 Maschine in PE-Plättchen der Abmessung 6*4 cm sowie 3 mm Dicke überführt. Die

- 5 Starttemperatur betrug 200°C (gleich Bezug für die Hitzestabilität ΔC_{ab}^*), und die Temperaturerhöhung erfolgte in 20°C-Schritten bis auf 320°C.

Beispiele

Beispiel 1

- 10 Durch Auflösen von auf elektrolytischem Weg erhaltenem metallischem Eisen (Handelsprodukt der Fa. Allied Metals Corp.) mit einem Gehalt von je < 1 ppm Mn und Cr in Schwefelsäure (96 Gew.%, reinst, mit Wasser verdünnt; Handelsprodukt der Fa. Bernd Kraft) wurde in bekannter Weise eine Eisen(II)-Sulfatlösung mit einem Gehalt von 92,15 g/l Fe^{2+} , 0,08 g/l Fe^{3+} , 1,22 Gew.% freier Schwefelsäure und einem pH-Wert von 0,9 hergestellt (Lösung 1).
- 15 Durch Auflösen von auf elektrolytischem Weg erhaltenem metallischem Eisen (Handelsprodukt der Fa. Allied Metals Corp.) mit einem Gehalt von je < 1 ppm Mn und Cr in Schwefelsäure reinst (Handelsprodukt der Fa. Bernd Kraft) wurde in gleicher Weise eine zweite Partie Eisen (II)-Sulfatlösung erzeugt. 12 Mol $FeSO_4$ in Form dieser Lösung wurden mit 12 Mol Wasserstoffperoxid in Form von 946 ml einer
- 20 35 gew.%igen Lösung (Handelsprodukt der Fa. Merck) und 5 Mol H_2SO_4 in Form der genannten 96gew.%igen Säure umgesetzt, wobei die Temperatur von ca. 20 auf bis auf ca. 70° anstieg. Es wurde eine vorwiegend Eisen(III) enthaltende Sulfatlösung mit 64,6 g/l Fe^{3+} , 11,15 g/l Fe^{2+} sowie 3,02 Gew.% freier Schwefelsäure erhalten (Lösung 2).
- 25 Durch Mischen von 12,45 l (15,4 kg) Lösung 1, 3,12 l (3,82 kg) Lösung 2 und 396 ml (523 g) $Al_2(SO_4)_3$ -Lösung einem Gehalt von 4,3 Gew.% Al (Handelsprodukt der Fa. Feralco) wurde ein Fe(II)/Fe(III)/Al(III)-sulfat-Gemisch mit der molaren Zusammensetzung 20,542 Mol Fe(II), 3,625 Mol Fe(III) und 0,833 Mol Al(III) und einem Gesamtvolumen von 16,0 l erzeugt.
- 30 In einem 30-l-Rührbehälter, der mit Begasungseinrichtung, Beheizung, Rührer und Flüssigkeitsdosiereinrichtungen ausgestattet ist, wurden 7,17 l Natronlauge (Gehalt

5 316 g/l NaOH) vorgelegt sowie unter N₂-Begasung (80 l/h) auf 90 °C aufgeheizt. Zu dieser Lauge wurde das genannte Fe(II)/Fe(III)/Al(III)-sulfat-Gemisch innerhalb von 45 min bei 90 °C unter N₂-Begasung und Rühren gleichmäßig zudosiert.

Nach Beendigung der Fällungsreaktion erfolgte bei einer Temperatur von 90 °C innerhalb von 9,5 h Reaktionszeit die Oxidation zum Magnetit (Oxidationsprodukt)
10 durch Einleiten von Luft (ca. 40 l/h).

Eine Zusammenstellung der Ansatzmengen für die Herstellung des Oxidationsproduktes ist in Tabelle 2 gegeben.

Die wässrigen Suspensionen der Oxidationsprodukte wurden in bekannter Weise filtriert, auf eine Filtratleitfähigkeit < 200 µS/cm gewaschen und nach Trocknung des
15 Filterkuchens bei einer Temperatur von 40°C wie folgt charakterisiert:

spezifische Oberfläche nach der BET-Methode:	32,6	m ² /g
Fe-Gehalt:	67,9	Gew.-%
Al-Gehalt:	1,0	Gew.-%

Das so isolierte Oxidationsprodukt wurde bei der optimalen Glühtemperatur von
20 775 °C (Genauigkeit ± 5 °C) und einer Verweilzeit von 30 min in oxidierender Atmosphäre (in Gegenwart von Luft) in einem Kammerofen kalziniert. Zur Ermittlung der optimalen Glühtemperatur wurden verschiedene Temperaturen ausprobiert (siehe Tabelle 3). Das erhaltene erfindungsgemäße Pigment wurde - wie in Tabelle 4 angegeben - charakterisiert und koloristisch in WorléeKyd P 151 (Purton) geprüft
25 (Farbwerte siehe Tabelle 5).

Das gleiche Rotpigment wurde in HD-PE verarbeitet und die Hitzestabilität durch Messung der Farbsättigung C_{ab}* in Abhängigkeit von der Verarbeitungstemperatur zwischen 200 und 320 °C ermittelt (siehe Tabelle 6 und Fig. 1).

Beispiel 2

30 In diesem Beispiel wurde entsprechend Beispiel 1 verfahren, wobei das Sulfat-

- 5 gemisch eine molare Zusammensetzung von 19,833 Mol Fe(II), 3,5 Mol Fe(III) sowie 1,667 Mol Al(III) und ein Gesamtvolumen von 15,0 l aufwies. Es wurde durch Mischen von 10,84 l (13,5 kg) einer Eisen(II)-Sulfatlösung mit einem Gehalt von 99,21 g/l Fe²⁺, 0,12 g/l Fe³⁺ und 0,095 Gew.% H₂SO₄; 3,03 l (3,705 kg) der in Beispiel 1 genannten Lösung 2; sowie 1,1 l (1,36 kg) einer Al₂(SO₄)₃-Lösung mit einem Al-
- 10 Gehalt von 3,3 Gew. % (Handelsprodukt der Fa. Feralco) gewonnen. Vorgelegt wurden 7,39 l Natronlauge mit einem Gehalt von 316 g/l NaOH.

Die Oxidationszeit betrug ca. 10,5 Stunden bei 85°C.

Eine Zusammenstellung der Ansatzmengen für die Herstellung des Oxidationsproduktes ist in Tabelle 2 gegeben.

- 15 Die Charakterisierung dieses Oxidationsproduktes nach Trocknung lieferte folgende Daten:

spezifische Oberfläche nach der BET-Methode:	35,8	m ² /g
Fe-Gehalt:	65,2	Gew.-%
Al-Gehalt:	3,1	Gew.-%

- 20 Das Oxidationsprodukt wurde bei der optimalen Glühtemperatur von 900 °C (Genauigkeit ± 5 °C) und 30 min Verweilzeit in oxidierender Atmosphäre in einem Kammerofen kalziniert. Zur Ermittlung der optimalen Glühtemperatur wurden verschiedene Temperaturen ausprobiert (siehe Tabelle 3). Das erhaltene erfindungsgemäße Pigment wurde – wie in Tabelle 4 angegeben - charakterisiert
- 25 und koloristisch in WorléeKyd P 151, (Purton) geprüft (Farbwerte siehe Tabelle 5).

Das gleiche Rotpigment wurde in HD-PE verarbeitet und, wie in Beispiel 1 beschrieben, die Hitzestabilität durch Messung der Farbsättigung C_{ab}* ermittelt (siehe Tabelle 6 und Fig. 1).

5 Vergleichsbeispiel I

In diesem Vergleichsbeispiel wurde ein Oxidationsprodukt ohne Al-Zusatz entsprechend der Verfahrensweise von Beispiel 1 hergestellt. Das Sulfatgemisch hatte dabei eine molare Zusammensetzung von 21,25 Mol Fe(II) sowie 3,75 Mol Fe(III) bei einem Gesamtvolumen von 16,3 l (siehe Tabelle 2). Es wurde durch

10 Mischen von 13,79 l (16,93 kg) einer Eisen(II)-Sulfatlösung mit einem Gehalt von 86,07 g/l Fe²⁺, 0,57 g/l Fe³⁺ und 0,86 Gew.% H₂SO₄ sowie 2,49 l (3,12 kg) einer Eisen(III)-Sulfatlösung mit einem Gehalt von 84,12 g/l Fe³⁺, 0,19 g/l Fe²⁺ und 3,56 Gew.% freier Schwefelsäure gewonnen. Vorgelegt wurden 7,53 l Natronlauge mit einem Gehalt von 320 g/l NaOH.

15 Nach einer Oxidationszeit von ca. 7 Stunden bei 85°C sowie Aufarbeitung der wässrigen Suspension wurde ein Oxidationsprodukt mit folgenden Daten erhalten:

spezifische Oberfläche nach der BET-Methode:	19,0	m ² /g
Fe-Gehalt:	70,4	Gew.-%
Al-Gehalt:	0,01	Gew.-%

20 Die Glühung dieses Oxidationsproduktes erfolgte bei der optimalen Glühtemperatur von 700 °C (Genauigkeit ± 5 °C) und 30 min Verweilzeit in oxidierender Atmosphäre in einem Kammerofen. Zur Ermittlung der optimalen Glühtemperatur wurden verschiedene Temperaturen ausprobiert (siehe Tabelle 3).

25 Der erhaltene nicht-erfindungsgemäße Pigment ohne Al-Zusatz wurde – wie in Tabelle 4 angegeben - charakterisiert und koloristisch in WorléeKyd P 151, (Purton) geprüft (Farbwerte siehe Tabelle 5).

Das gleiche Rotpigment wurde in HD-PE verarbeitet und, wie in Beispiel 1 beschrieben, die Hitzestabilität durch Messung der Farbsättigung C_{ab}* ermittelt (siehe Tabelle 6 und Abb. 1).

30 Die erfindungsgemäßen Al-haltigen Pigmente aus Beispiel 1 (0,81 % Al) und Beispiel 2 (2,2 % Al) repräsentieren hochwertige Al-haltige Eisenoxidrotpigmente mit

5 spezifischen Oberflächen nach der BET-Methode im Bereich von 8,6 bis 9,6 m²/g und weisen eine sehr hohe chemische Reinheit auf, die durch Mn- und Cr-Gehalte in Summe unterhalb von 100 ppm, durch Cl-Gehalte unterhalb von 250 ppm sowie durch geringe H₂O-Gehalte von kleiner als 0,01 Gew.-% gekennzeichnet sind (siehe Tabelle 5).

10 Gegenüber den vier Hämatit-Rotpigmenten des Standes der Technik liegen die Farbwerte der erfindungsgemäßen Al-haltigen Pigmente in WorléeKyd P 151 (Purton) deutlich höher (siehe Tabelle 5) und erschließen somit für Eisenoxidrotpigmente neue Bereiche im CIELAB-Farbraum, und zwar mit:

$\Delta a^* = 0,7$ CIELAB-Einheiten

15 $\Delta b^* = 5,2$ CIELAB-Einheiten

$\Delta C^* = 4,0$ CIELAB-Einheiten

Gleichzeitig sind die erfindungsgemäßen Al-haltigen Rotpigmente im Vergleich zum Stand der Technik durch eine deutlich höhere Hitzestabilität in HD-PE (als ΔC_{ab}^* -Werte von 200 gegen 320 °C, siehe Tabelle 6) bei deutlich höherer Farbsättigung

20 C_{ab}^* gekennzeichnet, und zwar:

ΔC_{ab}^* (erfindungsgemäß) bis $-1,3$ CIELAB-Einheiten gegenüber ΔC_{ab}^* (Stand der Technik) von $-1,7$ bis $-2,3$ CIELAB-Einheiten

C_{ab}^* (erfindungsgemäß) bis zu $43,4$ CIELAB-Einheiten gegenüber C_{ab}^* (Stand der Technik) bis zu $39,4$ CIELAB-Einheiten

25 **Vergleichsbeispiel II:**

Das in EP-A-1380542 beschriebene Al-dotierte Pigment mit dem Fe:Al-Verhältnis von 95:5 wurde entsprechend den Angaben des dortigen Beispiels nachgestellt. Zwar finden sich in Fig. 4B der EP'542 die a^* - und b^* -Werte für verschiedene Temperaturen dieses Beispiels, nicht jedoch die genaue Methode, nach der diese

30 Farbdaten bestimmt wurden. Das nach dem Beispiel der EP'542 hergestellte Pigment wurde analog zu der Farbdaten-Bestimmung der obigen erfindungsgemäßen Beispiele vermessen.

- 5 Zur Ermittlung der optimalen Glühtemperatur wurden verschiedene Temperaturen ausprobiert (siehe Tabelle 3). Dabei wurde als weitere Temperatur gegenüber denen der Fig. 4B aus EP'542 auch noch 700 °C getestet, die sich dabei als optimale Glühtemperatur herausstellte.

Das erhaltene nicht-erfindungsgemäße Pigment wurde – wie in Tabelle 4
10 angegeben - charakterisiert und koloristisch in WorléeKyd P 151, (Purton) geprüft (Farbwerte siehe Tabelle 5).

Dabei finden sich die a* -und b*- Werte für das nach EP'542 hergestellte Fe:Al. = 95:5 System auch in dem Testsystem der vorliegenden Erfindung deutlich außerhalb der jeweils erfindungsgemäßen Bereiche.

15

Vergleichsbeispiel III:

Das Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde wie zur Herstellung von Al-dotiertem Eisenoxid in Bsp. 7 der EP-A-187331 MgO anstelle von NaOH als Fällmittel eingesetzt, entsprechend der Zweiwertigkeit von Mg in halber molarer Menge.
20 Außerdem wurde das Fe(II)/Fe(III)/Al(III)-sulfat-Gemisch anstelle der NaOH vorgelegt und das MgO-Fällmittel ebenfalls wie in EP'331 beschrieben dazu gegeben. Insofern wurden die Unterschiede eines anderen Fällmittels und einer anderen Zugabe-Reihenfolge aus der EP'331 auf das Bsp. 1 der Erfindung übertragen.

- 25 Das hergestellte Pigment wurde analog zu der Farbdaten-Bestimmung der obigen erfindungsgemäßen Beispiele vermessen.

Zur Ermittlung der optimalen Glühtemperatur wurden verschiedene Temperaturen ausprobiert (siehe Tabelle 3). Eine Gegenüberstellung mit dem Beispiel 2 findet sich in Fig. 2.

- 30 Das erhaltene nicht-erfindungsgemäße Pigment wurde – wie in Tabelle 4 angegeben - charakterisiert und koloristisch in WorléeKyd P 151, (Purton) geprüft (Farbwerte siehe Tabelle 5).

- 5 Dabei finden sich die a* -und b* -Werte für das analog nach EP'331 hergestellte Bsp. 7 in dem vorliegenden Testsystem der vorliegenden Erfindung die deutlich außerhalb der jeweils erfindungsgemäßen Bereiche liegen.

Tabelle 2: Ansatzmengen zur Herstellung der Oxidationsprodukte (Schritt b)

Beispiele Oxidationsprodukte	Ansatzmengen in Mol					FeSO ₄ /NaOH- Verhältnis
	Me _{ges}	Fe _{ges}	Fe(II)	Fe(III)	Al(III)	
Beispiel 1	25	24,167	20,542	3,625	0,833	0,541
Beispiel 2	25	23,333	19,833	3,5	1,667	0,484
Vergleichsbeispiel I	25	25	21,25	3,75	0	0,484

- 10 **Tabelle 3: Ermittlung der optimalen Glühtemperaturen** (Farbwerte in WorléeKyd P 151, Purton, Lichtart D65/10°)

Pigment	Glühtemperatur [°C]	Spez. Oberfläche (BET) [m ² /g]	Farbwerte, Purton	
			a*	b*
Beispiel 1	700	13,9	26,1	23,9
	750	11,8	27,5	24,0
	775	8,6	31,9	25,9
	800	7,5	31,8	25,1
	825	5,7	30,7	22,4
	850	4,7	30,2	21,2
	900	3,0	25,2	14,0
Beispiel 2	700	14,2	31,4	28,9
	750	13,4	31,2	29,1
	800	11,8	31,4	29,6
	850	11,6	31,7	29,8
	900	9,6	32,1	29,6
	950	8,5	31,5	29,2
Vergleichsbeispiel I	600	7,9	29,1	21,0
	650	7,1	29,8	21,1
	700	6,2	30,1	20,7

-23-

	750	5,7	30,0	20,0
	800	4,9	29,4	18,8
Vergleichsbeispiel II	300	26,7	24,3	19,8
	500	20,4	25,8	20,5
	650	17,1	27,8	22,6
	700	14,9	28,1	22,9
	800	10,3	27,7	23,2
	1000	3,1	23,8	14,8
Vergleichsbeispiel III	650	21,1	26,3	19,5
	700	12,9	26,8	19,7
	750	11,3	27,3	20,0
	800	8,0	27,7	19,9
	850	5,9	27,5	19,4
	900	4,3	25,7	17,7
	950	2,4	19,7	13,1

5

Die optimale Glühtemperatur ist durch fette Schrift hervorgehoben.

Tabelle 4: Charakterisierung der erfindungsgemäßen Pigmente nach Kalzinierung der Oxidationsprodukte

Pigment	optimale Glühtemperatur zum Rotpigment [°C]	spezifische Oberfläche (BET) [m ² /g]	Fe gesamt [Gew. %]	Analysewerte				
				[Gew. %]	Al x-Wert*	Mn [ppm]	Cr [ppm]	Cl [ppm]
Beispiel 1	775	8,6	69	0,81	0,047	<1	22	3
Beispiel 2	900	9,6	66	2,2	0,129	2,1	13	8
Vergleichsbeispiel I	700	6,2	70,4	<0,01	<0,001	n.b.**	n.b.**	n.b.**
Vergleichsbeispiel II	700	14,9	n.b.**	1,7***	0,1***	n.b.**	n.b.**	n.b.**
Vergleichsbeispiel III	800	8,0	58,9	1,3	0,08	29**	n.b.**	n.b.**

* bezüglich Fe_{2-x}Al_xO₃,

10 **nicht bestimmt

*** gemäß Angaben aus EP'542

5

Tabelle 5: Farbwerte in WorléeKyd P 151 (Purton, Lichtart D65/10°)

Pigmente gemäß Erfindung	a*	b*	C _{ab} *	Al-Gehalte	
				[Gew. %]	x-Wert
Beispiel 1	31,9	25,9	41,1	0,81	0,047
Beispiel 2	32,1	29,9	43,9	2,2	0,129
Vergleichsbeispiel I	30,0	20,7	36,5	< 0,01	<0,001
Vergleichsbeispiel II	28,1	22,9	36,3	1,7***	0,1***
Vergleichsbeispiel III	27,7	19,9	34,1	1,3	0,8
Rotpigmente gemäß Stand der Technik	a*	b*	C _{ab} *	Al-Gehalte	
				[Gew. %]	x-Wert
R1599 D	31,4	24,5	39,9	—	
Beispiel 1 WO 2016/038152	31,1	24,7	39,6	—	
Beispiel 3 DE 102004/024013A1	31,3	23	38,8	1,0	0,059
Beispiel 1 DE2836941A1	30,2	23	38	0,95	0,056

*** gemäß Angaben aus EP'542

5

Tabelle 6: Daten für Fig. 1

Verarbeitungs- temperatur [°C]	Beispiel 1 C_{ab}^*	Beispiel 2 C_{ab}^*	Vergleichsbeispiel C_{ab}^*	R 1599D (Huntsman) C_{ab}^*	Beispiel 1 DE2836941A1 C_{ab}^*
200	38,9	43,2	34,3	38,8	39,4
220	39,2	43,3	34,7	38,9	39,3
240	39,3	43,4	35,1	38,6	39,1
260	39,3	43,1	34,8	38,4	38,6
280	39,2	42,9	34,4	38,1	37,9
300	39	42,2	33,6	37,5	37,6
320	38,9	41,9	33,2	37,1	37,1
ΔC_{ab}^* (für ΔT 200 zu 320 °C)	± 0	-1,3	-1,1	-1,7	-2,3

5 Patentansprüche

1. Aluminium-haltige Eisenoxidpigmente der Formel $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ mit x-Werten von 0,01 bis 0,25, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen a^* -Wert von 30,5 bis 32,5 CIELAB-Einheiten, einen b^* -Wert von 25,5 bis 30,5 CIELAB-Einheiten jeweils als Purton gemessen im Alkydharz nach DIN EN ISO 787-25 : 2007, besitzen.
10
2. Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Farbsättigung Cab^* von 39,8 bis 44,6 CIELAB-Einheiten jeweils als Purton, vorzugsweise mit Lichtart D65/10°, gemessen im Alkydharz nach DIN EN ISO 787-25 : 2007, besitzen.
15
3. Pigmente nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine spezifische Oberfläche, nach der BET-Methode, zwischen 6,5 und 12,5 m^2/g aufweisen.
20
4. Pigmente nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminium-haltige Eisenoxidpigment in einer Hämatitstruktur vorliegt.
5. Pigmente nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Summe der Gehalt an Mangan und Chrom kleiner als 500 ppm, besonders bevorzugt kleiner als 100 ppm, bezogen auf das Pigment beträgt.
25
6. Pigmente nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Magnesium kleiner als 500 ppm, besonders bevorzugt kleiner als 100 ppm, bezogen auf das Pigment beträgt.
30
7. Pigmente nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmente einen Gehalt an Wasser von weniger als 0,8 Gew.%, bevorzugt von weniger als 0,5 Gew.% besitzen.
8. Pigmente nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmente eine organische und/oder anorganische
35

- 5 Beschichtung, insbesondere in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Pigment, aufweisen.
9. Pigmente nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Hitzestabilität gemessen in HDPE Polyethylen mit bei einer 1 %igen Pigmentierung, bestimmt gemäß DIN EN
10 12877 – 2 durch eine Veränderung (ΔC_{ab}^*) der Farbsättigung (C_{ab}^*) von weniger als 3 CIELAB-Einheiten, vorzugsweise weniger als 1,5 CIELAB-Einheiten bei Temperaturerhöhung von 200 auf 320°C aufweisen.
10. Pigmente gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel der Al-Index x von 0,01 bis 0,10,
15 insbesondere von 0,025 bis 0,075 beträgt.
11. Pigmente gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel der Al-Index x von 0,11 bis 0,25, insbesondere von 0,12 bis 0,15 beträgt.
12. Verfahren zur Herstellung der Aluminium-haltigen Hämatit-Pigmente nach
20 wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend wenigstens die Schritte a) Fällung, b) Oxidation und c) Kalzination, dadurch gekennzeichnet, dass man:
- a1) eine wässrige Lösung enthaltend Eisen-, Sulfat- und Aluminium-
25 Ionen, wobei das molare Verhältnis von Eisen- zu Al-Ionen 199 : 1 bis 7 : 1 beträgt, mit einem Alkalimetallhydroxid, insbesondere NaOH als alkalischer Verbindung umgesetzt, wobei die wässrige Lösung, enthaltend Eisen-, Sulfat- und Aluminium-Ionen zu der vorgelegten alkalischen Verbindung, vorzugsweise in Form ihrer wässrigen Lösung, zudosiert wird oder
- 30 a2) eine wässrige Lösung enthaltend Eisen- und Sulfat-Ionen mit einem Alkalimetallhydroxid, insbesondere NaOH als alkalischer Verbindung, und wenigstens einer Aluminiumverbindung, vorzugsweise Alkali-Aluminat, insbesondere Natrium-aluminat umgesetzt, wobei das molare Verhältnis von Eisen der Lösung zu Aluminium der
35 Aluminiumverbindung 199 : 1 bis 7 : 1 beträgt und wobei die alkalische Verbindung mit wenigstens einer Aluminiumverbindung, vorzugsweise einer Alkali-Aluminatlösung vorgelegt wird und die wässrige Lösung enthaltend Eisen- und Sulfat-Ionen zudosiert wird,

- 5 b) die nach Schritt a1) oder a2) erhaltene wässrige Suspension in Gegenwart eines Oxidationsmittels oxidiert und
- c) das nach b) erhaltenen Oxidationsprodukt bei einer Temperatur von 500 bis 1100 °C in oxidierender Atmosphäre kalziniert.
- 10 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung, enthaltend Eisen-, Sulfat- und Aluminium-Ionen im Schritt a1), einen Anteil von Fe(III) von 5 bis 30 Mol%, insbesondere 10 bis 20 Mol% Fe(III), bezogen auf die Gesamteisenmenge in der Lösung aufweist.
- 15 14. Verwendung der Pigmente nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Einfärbung von Pasten, Lacken, Kunststoffen, Papier und Baumaterialien.

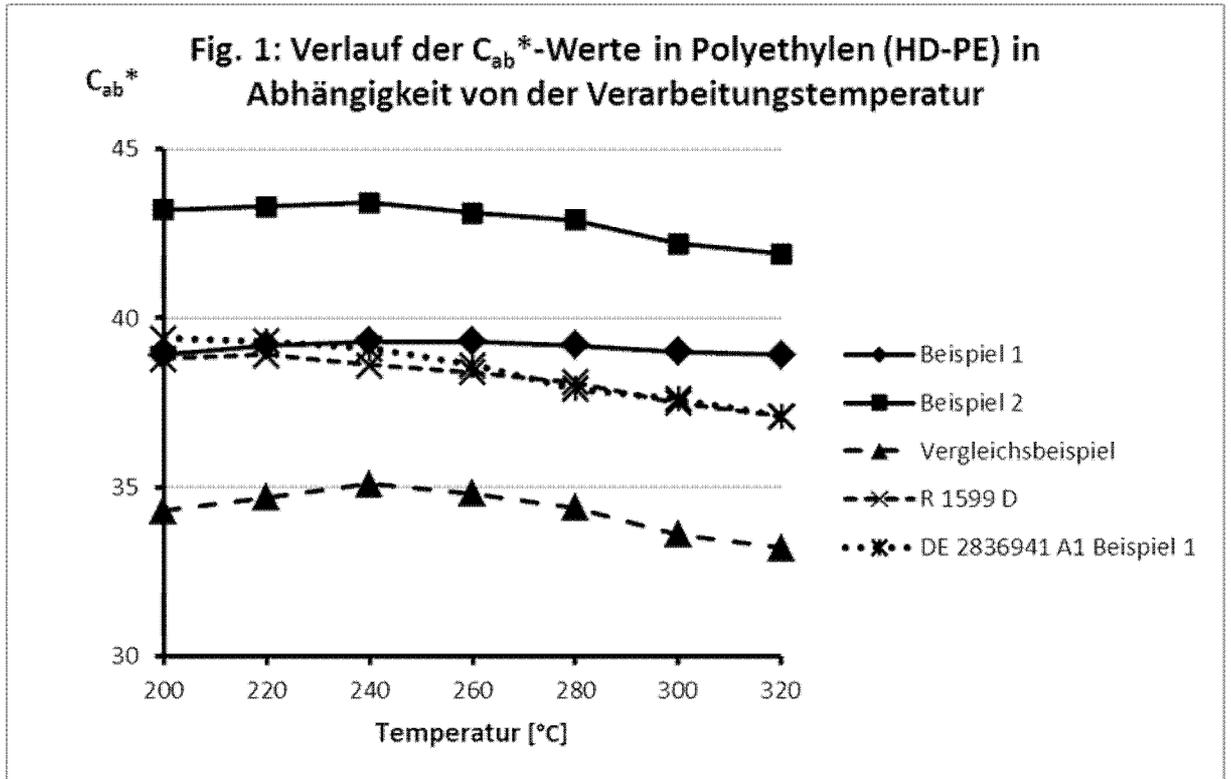
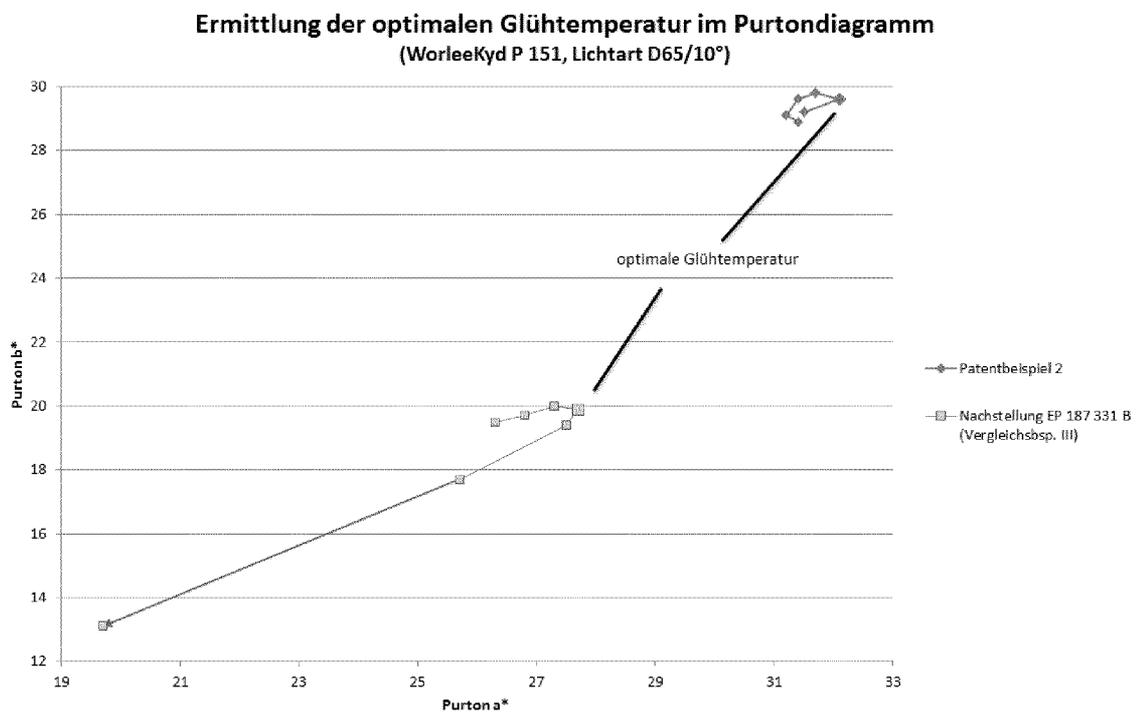


Fig. 2:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/056863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09C1/24 C01G49/00 C01G49/06 C09D1/00 C08K3/18
ADD.
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)
C09C C01G C09D 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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 380 542 A2 (PRESIDENT OF OKAYAMA UNIVERSIT [JP]) 14 January 2004 (2004-01-14)	1-11,14
A	claims 1,2 paragraphs [0010] - [0017] figure 4B	12,13
X	EP 0 187 331 A2 (BAYER AG [DE]) 16 July 1986 (1986-07-16)	12,13
A	claims 1-7,9,10 page 5, line 4 - page 7, line 26 example 7 table 1	1-11
A	DE 10 2004 024013 A1 (BAYER CHEMICALS AG [DE]) 1 December 2005 (2005-12-01) claims 1-8	1-14
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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 application or patent 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 16 April 2018	Date of mailing of the international search report 25/04/2018
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Gerwann, Jochen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/056863

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/038152 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 17 March 2016 (2016-03-17) cited in the application the whole document -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/056863

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1380542	A2	14-01-2004	CA 2434278 A1	09-01-2004
			EP 1380542 A2	14-01-2004
			JP 3728505 B2	21-12-2005
			JP 2004043208 A	12-02-2004
			KR 20040005662 A	16-01-2004
			TW 200402451 A	16-02-2004
			US 2004007160 A1	15-01-2004

EP 0187331	A2	16-07-1986	AU 569188 B2	21-01-1988
			BR 8600055 A	23-09-1986
			CA 1291317 C	29-10-1991
			DE 3500470 A1	10-07-1986
			EP 0187331 A2	16-07-1986
			JP H0627006 B2	13-04-1994
			JP S61163121 A	23-07-1986
			US 4753680 A	28-06-1988

DE 102004024013	A1	01-12-2005	AU 2005202048 A1	01-12-2005
			BR PI0506385 A	03-10-2006
			CA 2507331 A1	14-11-2005
			CN 1696208 A	16-11-2005
			DE 102004024013 A1	01-12-2005
			EP 1605023 A2	14-12-2005
			ES 2389728 T3	30-10-2012
			JP 5001525 B2	15-08-2012
			JP 2006008990 A	12-01-2006
			MX PA05005166 A	06-12-2005
			US 2005274284 A1	15-12-2005
ZA 200503859 B	27-09-2006			

WO 2016038152	A1	17-03-2016	AU 2015314215 A1	30-03-2017
			CA 2960836 A1	17-03-2016
			CN 106715336 A	24-05-2017
			EP 3191409 A1	19-07-2017
			JP 2017530080 A	12-10-2017
			KR 20170056532 A	23-05-2017
			US 2017253745 A1	07-09-2017
			WO 2016038152 A1	17-03-2016

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09C1/24 C01G49/00 C01G49/06 C09D1/00 C08K3/18 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09C C01G C09D 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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 380 542 A2 (PRESIDENT OF OKAYAMA UNIVERSIT [JP]) 14. Januar 2004 (2004-01-14)	1-11,14
A	Ansprüche 1,2 Absätze [0010] - [0017] Abbildung 4B	12,13
X	EP 0 187 331 A2 (BAYER AG [DE]) 16. Juli 1986 (1986-07-16)	12,13
A	Ansprüche 1-7,9,10 Seite 5, Zeile 4 - Seite 7, Zeile 26 Beispiel 7 Tabelle 1	1-11
A	DE 10 2004 024013 A1 (BAYER CHEMICALS AG [DE]) 1. Dezember 2005 (2005-12-01) Ansprüche 1-8	1-14
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
16. April 2018		25/04/2018
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Gerwann, Jochen

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2016/038152 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 17. März 2016 (2016-03-17) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/056863

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1380542	A2	14-01-2004	CA 2434278 A1 09-01-2004
			EP 1380542 A2 14-01-2004
			JP 3728505 B2 21-12-2005
			JP 2004043208 A 12-02-2004
			KR 20040005662 A 16-01-2004
			TW 200402451 A 16-02-2004
			US 2004007160 A1 15-01-2004

EP 0187331	A2	16-07-1986	AU 569188 B2 21-01-1988
			BR 8600055 A 23-09-1986
			CA 1291317 C 29-10-1991
			DE 3500470 A1 10-07-1986
			EP 0187331 A2 16-07-1986
			JP H0627006 B2 13-04-1994
			JP S61163121 A 23-07-1986
			US 4753680 A 28-06-1988

DE 102004024013	A1	01-12-2005	AU 2005202048 A1 01-12-2005
			BR PI0506385 A 03-10-2006
			CA 2507331 A1 14-11-2005
			CN 1696208 A 16-11-2005
			DE 102004024013 A1 01-12-2005
			EP 1605023 A2 14-12-2005
			ES 2389728 T3 30-10-2012
			JP 5001525 B2 15-08-2012
			JP 2006008990 A 12-01-2006
			MX PA05005166 A 06-12-2005
			US 2005274284 A1 15-12-2005
ZA 200503859 B 27-09-2006			

WO 2016038152	A1	17-03-2016	AU 2015314215 A1 30-03-2017
			CA 2960836 A1 17-03-2016
			CN 106715336 A 24-05-2017
			EP 3191409 A1 19-07-2017
			JP 2017530080 A 12-10-2017
			KR 20170056532 A 23-05-2017
			US 2017253745 A1 07-09-2017
			WO 2016038152 A1 17-03-2016
