



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 08 778 T2 2004.04.29**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 098 938 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 08 778.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP99/04945**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 934 688.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/04101**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.07.1999**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **27.01.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.05.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **11.06.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.04.2004**

(51) Int Cl.7: **C09C 3/06**  
**C09C 1/00**

(30) Unionspriorität:

**VI980135 15.07.1998 IT**

(73) Patentinhaber:

**Inco Industria Colori S.R.L., Montebonello  
Pavullo, IT**

(74) Vertreter:

**Kador und Kollegen, 80469 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**CAMARA, Boubacar, D-71549 Auenwald, DE;  
LAMI, Angelo, I-41020 Pavullo, IT; SPACCINI,  
Colombo, I-41100 Modena, IT; SPACCINI, Fabrizio,  
I-41100 Modena, IT**

(54) Bezeichnung: **ANORGANISCHE SCHWARZE MOLYBDÄN ENTHALTENDE PIGMENTE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Beschreibung

[0001] Anorganische, schwarze Pigmente werden verwendet, um eine große Vielfalt verschiedener Erfordernisse zu befrieden. Eine bestimmte Verwendung von anorganischen, schwarzen Pigmenten bezieht sich auf die Herstellung von verschiedenen keramischen Produkten, wie zum Beispiel Porzellankacheln (Englisch: china tiles), sanitäre Produkte und emailliertes Geschirr.

[0002] Das gut bekannte Handbuch „Classification and chemical description of complex inorganic color pigments“ dritte Auflage 1991, S. 30–33, herausgegeben von der Dry Color Manufacturers Association, 300 North Washington Street, Suite 102, nennt die folgende Gruppe anorganischer, schwarzer Pigmente:

(Cu)[Cr]<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (C. I. Pigment Schwarz 28)

(Fe, Co)[Fe]<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (C. I. Pigment Schwarz 29)

(Fe, Co)[Fe, Cr]<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (C. I. Pigment Schwarz 27)

(Fe, Mn)[Fe, Mn]<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (C. I. Pigment Schwarz 26)

(Fe, Ni)[Fe, Cr]<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (C. I. Pigment Schwarz 30).

[0003] Diese Verbindungen sind gemischte Oxide, die zusätzlich zu Sauerstoff zwei oder mehrere Metalle enthalten. Sie haben keine bestimmte Benennung, werden aber im Allgemeinen als Spinelle bezeichnet.

[0004] Das (Fe, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System kann noch zu dieser Liste hinzugefügt werden, da es weithin verwendet wird, um Keramiken zu färben.

[0005] Die anorganischen, schwarzen Pigmente, die den obigen Systemen angehören, können andere Metalloxide enthalten, die als Farbmodifikatoren wirken.

[0006] Die Wahl des Modifikators hängt von dem jeweiligen Pigmentsystem ab.

[0007] Das früher erwähnte DCMA-Handbuch zum Beispiel listet die Modifikatoren neben den verschiedenen Pigmentsystemen unten:

- Für das Pigment Schwarz 28: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO;
- Für das Pigment Schwarz 29: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, NiO, SiO<sub>2</sub>;
- Für das Pigment Schwarz 27: CuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, NiO, SiO<sub>2</sub>;
- Für das Pigment Schwarz 26: TiO<sub>2</sub>, CoO, CuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, SiO<sub>2</sub>;
- Für das Pigment Schwarz 30: Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, CuO.

[0008] Der Einfluss dieser Modifikatoren auf die farbgebenden Eigenschaften der schwarzen Pigmente ist im Allgemeinen nicht sehr stark, und auch wenn er stark ist, ist er nicht spezifisch genug.

[0009] Dieses ist besonders offensichtlich, wenn die Modifikatoren in niedrigen Konzentrationen vorhanden sind.

[0010] Mit anderen Worten, die Zugabe der oben erwähnten Modifikatoren kann keine signifikanten Variationen in der gewünschten Richtung der Parameter L, a und b des Hunter-Diagramms erreichen.

[0011] Die US-A-2309173 legt ein Verfahren zur Herstellung von verbesserten schwarzen Keramikpigmenten offen, die im Wesentlichen von dem Kupfer-Chrom-Typ sind und die durch Calcinierung einer trockenen Mischung aus Kupferoxid und Chromoxid hergestellt werden oder aus Verbindungen hergestellt werden, die diese Oxide ergeben, wenn sie erhitzt werden.

[0012] Die chemische Wirkung der besagten Pigmente, die dem Cu-Cr-System angehören, hängt vor allem von der Cu-Reaktion ab, die von der Oxidationsstufe abhängt. Als eine Konsequenz davon ist der einzige Effekt, der von der Zugabe des Modifikators MoO<sub>3</sub> zu den besagten, schwarzen Pigmenten herrührt, eine Zunahme des Effekts des Farbstoffs, aber keine Veränderung in der braunen Tonalität der anorganischen, schwarzen Pigmente.

[0013] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde gezeigt, dass durch die Calcinierung der anorganischen, schwarzen Pigmente mit Molybdän oder mit Molybdänverbindungen, wobei Oxide (Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bevorzugt werden, das Calcinierungsverfahren eine drastische Veränderung in den L, a und b Farbwerten auf dem Hunter-Diagramm verursacht, auf dem, wie in **Fig. 1** dargestellt, L die Koordinate ist, die die Farbintensität von weiß nach schwarz misst, a die Koordinate ist, die die Farbintensität von rot nach grün misst und b die Koordinate ist, die die Farbintensität von gelb nach blau misst.

[0014] Es wurde auch gezeigt, dass relativ kleine Zugaben von Molybdän einen größeren Einfluss auf die a- und b-Werte haben als auf den L-Wert.

[0015] Die a- und b-Werte verringern sich im Allgemeinen, der a-Wert aber verringert sich viel mehr als der b-Wert.

[0016] Es wurde auch gezeigt, dass bei einer Erhöhung der Molybdänzugabe die Variationen in a und b im Verhältnis geringer sind.

[0017] Das Verfahren gemäß der Erfindung bietet die Möglichkeit die Farben, die die anorganischen, schwarzen Pigmente einer gegebenen Zusammensetzung kennzeichnen, in exakt der gewünschten Richtung zu variiere-

ren, um die Pigmente in der Hinsicht zu verbessern, dass ein Pigmentschwarz erhalten wird, das im Wesentlichen durch keine anderen Grundfarben beeinflusst wird.

[0018] Insbesondere macht diese Erfindung es möglich, den a-Wert viel effizienter zu verändern als den b-Wert. Auf diese Weise wird das Problem der verschiedenen Braunfarbtöne, die bei der Mehrheit der anorganischen, schwarzen Pigmente gefunden werden, gelöst. Dieser Braunfarbton ist gewöhnlich durch einen hohen, positiven a-Wert ( $a > 1,00$ ) gekennzeichnet.

[0019] Die Menge an Molybdän, die zugesetzt werden muss, hängt von dem Pigmentsystem ab und von dem Effekt, der erzielt werden soll.

[0020] Um den Effekt zu demonstrieren, den Molybdän auf schwarze Pigmente hat, wurden aus den folgenden Systemen drei Pigmente ausgewählt:

Pigmente, basierend auf dem  $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ -System, werden im Allgemeinen als Farben für Tone verwendet.

Pigmente, basierend auf dem  $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}) [\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}]_2\text{O}_4$ -System, werden im Allgemeinen als Glasuren oder Emailen verwendet.

[0021] Diese Pigmente enthalten kein Kobalt und sind deshalb weniger teuer als Pigmente, die Kobalt enthalten, das heißt als Pigmente, die auf dem  $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}) [\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}]_2\text{O}_4$ -System basieren.

Experiment:

[0022] Um die Pigmente, die Molybdänverbindungen enthalten, welche in dieser Erfindung beschrieben werden, herzustellen, wurden 100 Gewichtsanteile von einer Menge normalen Rohpigments, das korrigiert werden soll, hergenommen und die benötigte Menge X an Molybdänverbindungen zugegeben, wobei diese Menge zwischen 0,05 und 5 Gewichtsanteilen lag ( $0,05 < X < 5$  bezogen auf das Gewicht).

[0023] Das Mischen, die Calcinierung, die Nachbearbeitung und das Testen des Pigments muss mit den normalen Verfahren durchgeführt werden, die verwendet werden, um Pigmente herzustellen, die modifiziert werden sollen.

[0024] Um deutlich den Effekt der Molybdänzugabe zu zeigen, wurden auch Kontrollproben, die kein Molybdän enthielten, unter denselben Bedingungen vorbereitet. Die Farben für Tone, die Molybdän enthielten, und die Kontrollproben wurden während der normalen Kachelherstellung getestet.

[0025] Die  $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}) [\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}]_2\text{O}_4$ -basierenden Glasuren oder Emailen und die Kontrollfarben wurden in konventionellen, transparenten (T) und opaken (O) Emailen getestet.

[0026] Um die L-, a- und b-Werte der getesteten Proben zu bestimmen, wurde ein Minolta CR-331 Kolorimeter verwendet.

[0027] Die Ergebnisse sind unten angegeben.

[0028] Beispiel 1: Pigmente, basierend auf dem  $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ -System (Gruppe anorganischer, schwarzer Pigmente, verwendet als Farben für Tone)

– Zusammensetzung des Kontrollpigments (A1):

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	38,70%
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	61,30%

– Zusammensetzung des Pigments, das Molybdänoxid  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  enthält, (A2): 100 Anteile A1 + 0,5 Anteile A2 ( $\text{Mo}_2\text{O}_3$ )

[0029] Absolute Farbwerte L, a und b von den zwei Pigmenten in der Kachelglasur (5 Gew.% Pigment)

	A1	A2
L	41,00	39,36
a	0,49	0,18
b	-0,47	-1,10

[0030] Man kann erkennen, dass die Zugabe von 0,5 Gew.%  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  zu dem Pigment alle drei Werte a, b und L erheblich verringert, was zu einem intensiveren Pigment ohne den unerwünschten roten Farbton führt.

[0031] Beispiel 2: Pigmente, basierend auf dem  $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}) [\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}]_2\text{O}_3$ -Spinellsystem (Gruppe kobaltfreier Pigmente, verwendet als Farben für Tone)

– Zusammensetzung des Kontrollpigments (B1):

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,70%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,70%
MnO <sub>2</sub>	17,70%
NiO	14,90%

- Zusammensetzung des Pigments, das Molybdänoxid Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält (B2): 100 Anteile B1 + 2 Anteile Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Absolute Farbwerte L, a und b von den Pigmenten in transparenten (T) und opaken (O) Emailen (5 Gew.% Pigment)

	<b>B1(T)</b>	<b>B2(T)</b>	<b>B1(O)</b>	<b>B2(O)</b>
<b>L</b>	11,00	10,57	52,61	51,50
<b>a</b>	4,70	0,98	1,80	-0,45
<b>b</b>	5,31	2,82	-0,66	-2,67

[0032] Der hohe a-Wert von 4,70 in der transparenten Emaille verleiht ihr einen braunen Farbton. Durch Zugabe von 2 Gew.% Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu dem Pigment verringert sich der Wert drastisch auf 0,98 und der braune Farbton verschwindet.

[0033] Beispiel 3: Pigmente, basierend auf dem (Co, Ni, Fe, Mn) [Fe, Cr, Mn]<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Spinellsystem (Gruppe schwarzer Pigmente für Emaille, die Kobalt enthalten)

- Zusammensetzung des Kontrollpigments (C1):

CoO	24,10%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,75%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,85%
NiO	8,85%
MnO <sub>2</sub>	12,45%

- Zusammensetzung des Pigments, das Molybdän enthält (C2): 100 Anteile C1 + 2 Anteile Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Absolute Farbwerte L, a und b von den Pigmenten in transparenten (T) und opaken (O), porösen Glasuren:

	<b>C1(T)</b>	<b>C2(T)</b>	<b>C1(O)</b>	<b>C2(O)</b>
<b>L</b>	4,67	6,84	42,40	50,17
<b>a</b>	1,88	0,98	0,79	-0,14
<b>b</b>	1,24	0,14	-4,51	-5,45

[0034] Sogar in diesem Fall sind durch die Zugabe von 2 Gew.% Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu dem Pigment die a- und b-Farbwerte kleiner und das Pigment erhält ein neutrales schwarz.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung anorganischer, schwarzer Pigmente mittels eines Calciniervorgangs, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

- Herstellung anorganischer, schwarzer Pigmente, ausgewählt aus wenigstens einem der nachstehenden Stoffe:

- (Fe, Co) [Fe]<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- (Fe, Co) [Fe, Cr]<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- (Fe, Mn) [Fe, Mn]<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- (Fe, Ni) [Fe, Cr]<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- (Fe, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

f) (Ni, Fe, Mn) [Fe, Cr, Mn]<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;

– Zugabe von 0,05 bis 5 Gew.% Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu wenigstens einem der besagten anorganischen, schwarzen Pigmente;

– Calcinieren der Mischung,

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung anorganischer, schwarzer Pigmente mit etwa 0,5 Gew.% Molybdänoxid (Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) versetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung anorganischer, schwarzer Pigmente mit etwa 2 Gew.% Molybdänoxid (Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) versetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendeten anorganischen, schwarzen Pigmente eine Mischung sind aus:

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

und dass 0,5 Gew.% Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendeten anorganischen, schwarzen Pigmente eine Mischung sind aus:

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

MnO<sub>2</sub>

NiO

und dass 2 Gew.% Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendeten anorganischen, schwarzen Pigmente eine Mischung sind aus:

CoO

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

NiO

MnO<sub>2</sub>

und dass 2 Gew.% Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugesetzt werden.

7. Verwendung der anorganischen, schwarzen Pigmente, die durch das Herstellungsverfahren nach einem der vorausgegangenen Ansprüche erhalten werden, als Farbstoffe für Keramikwaren oder Ähnliches.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

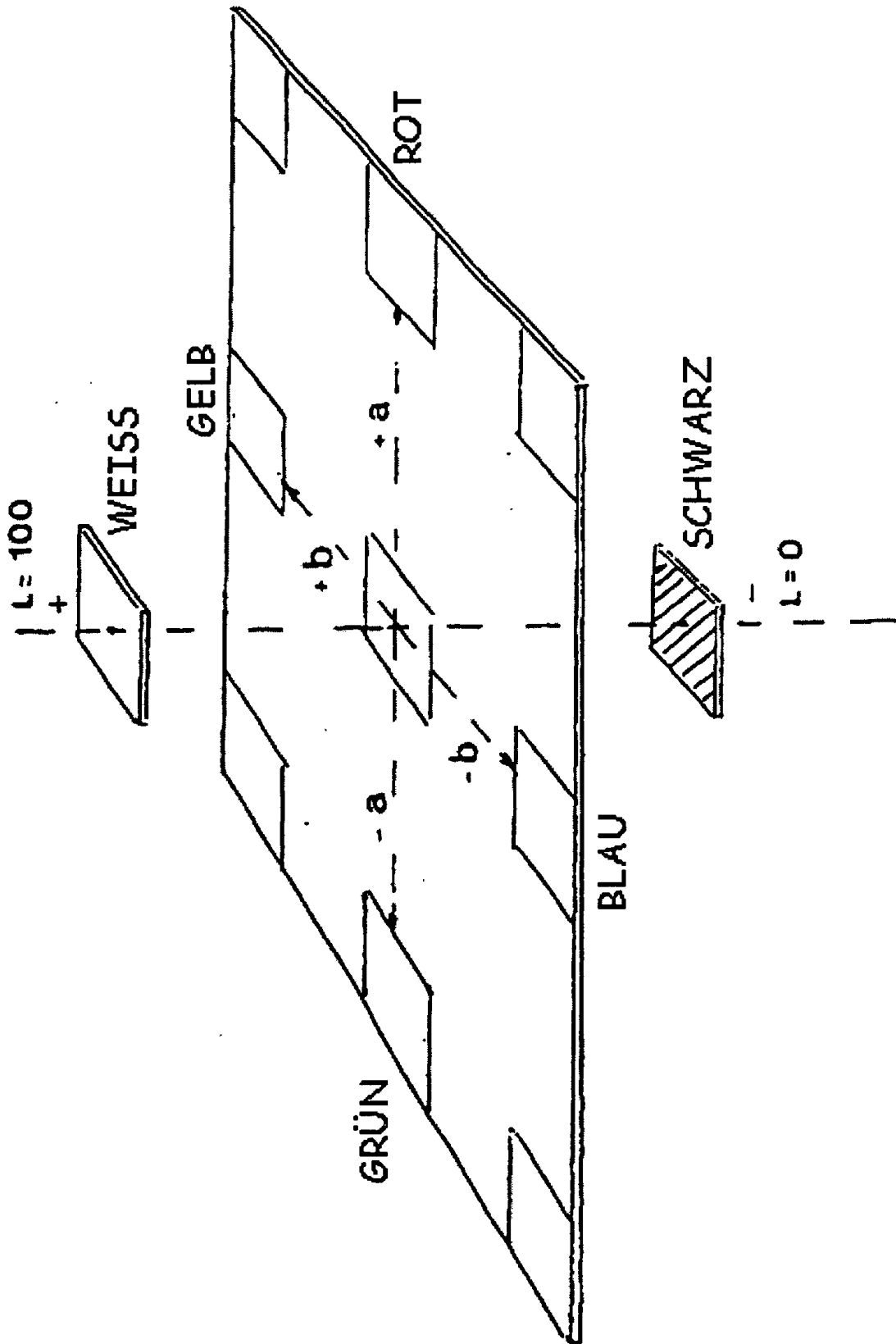


FIG.1