



(10) **DE 10 2010 001 051 B3** 2011.06.16

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 001 051.0**

(22) Anmeldetag: **20.01.2010**

(43) Offenlegungstag: –

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **16.06.2011**

(51) Int Cl.: **C09C 1/36** (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01)

C01G 23/047 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

C08K 3/20 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Sachtleben Chemie GmbH, 47198 Duisburg, DE

(74) Vertreter:
**Demski, Frank & Nobbe Patentanwälte, 45470
Mülheim**

(72) Erfinder:
**Griebler, Wolf-Dieter, 47441 Moers, DE;
Gesenhues, Ulrich, 47441 Moers, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	10 2007 027361	A1
US	61 13 873	A
JP	11-3 49 329	A
JP	2005-0 89 213	A
JP	2004-1 96 641	A

(54) Bezeichnung: **Anatasweißpigment mit hoher Licht- und Wetterbeständigkeit**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft TiO₂-Pigmente in der Anatasmodifikation mit einer erhöhten Licht- und Wetterbeständigkeit, wobei die TiO₂-Pigmente Vorteile hinsichtlich Blaustich, geringer Härte und Abrasivität aufweisen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein TiO_2 -Weißpigment in der Anatasform mit einer hohen Licht- und Wetterbeständigkeit. Diese Licht- und Wetterbeständigkeit ist mit denen von Rutilweißpigmenten vergleichbar, aber das TiO_2 -Pigment in der Anatasform hat gegenüber der Rutil-Form die Vorteile hinsichtlich Blaustich, geringerer Härte und geringerer Abrasivität.

[0002] TiO_2 -Weißpigmente werden weltweit universell zum Mattieren, weiß Einfärben und Farbabtönen von Chemiefasern, Kunststoffen, Verbundwerkstoffen wie GFK und Papierlaminaten sowie Farben und Lacken benutzt. Je nach Anwendung wird dabei TiO_2 in der Anatas- oder Rutilmodifikation bevorzugt.

[0003] Anatasweißpigmente haben ein geringeres Lichtstreuvermögen, aber einen leicht höheren Blaustich als Rutilweißpigmente sowie eine geringere Lichtstabilität und Wetterbeständigkeit, aber eine geringere Härte und geringere Abrasivität. Weiter sind Anaspigmente katalytisch aktiver, so dass sie auch schon z. B. bei der Herstellung von TiO_2 -gefüllten Polyesterfasern Farbverschiebungen zu Gelb verursachen können.

[0004] Im Folgenden wird unter dem Begriff TiO_2 -Weißpigment abgekürzt nur ein TiO_2 -Pigment verstanden.

[0005] Von den zwei etablierten TiO_2 -Herstellverfahren lässt sich mit dem Chloridverfahren nur Rutil herstellen, während mit dem Sulfatverfahren Anatas und unter höheren Kosten auch Rutil hergestellt werden können. Rutilpigmente mit höherem Blaustich und geringer Abrasivität wie z. B. für Druckfarben sind aber bei beiden Verfahren bisher nur mit erhöhtem wirtschaftlichen Aufwand herstellbar, während Anaspigmente mit einer katalytischen Inaktivität wie bei einfachen Rutilpigmenten nur durch eine Grundkörperdotierung mit Sb, weiterhin mit einer Lichtstabilität wie bei einfachen Rutilpigmenten nur durch eine zusätzliche spezielle anorganische Oberflächenmodifizierung unter Verwendung von Mn-Salzen hergestellt werden können.

[0006] Jedoch vergraut ein Anaspigment mit dieser Grundkörperdotierung in Papierlaminaten bei Belichtung zu stark, während die Mn-Stabilisierung z. B. den sauren Färbeprozess bei Nylon nicht übersteht und aus Farb- und Lackanstrichen sowie Kunststoffteilen durch Regen herausgewaschen wird, also nicht wetterbeständig ist.

[0007] Zur Erhöhung von Licht- und Wetterbeständigkeit ist es bei Rutilpigmenten Stand der Technik, den Grundkörper mit Al_2O_3 zu dotieren, d. h. Al_2O_3 im Gitter des Rutilkristalls zu lösen. Dabei kann im Chloridverfahren aufgrund der höheren Herstelltemperaturen mehr gelöst werden als im Sulfatverfahren. Bei beiden Verfahren ist aber die Dotierkomponente aufgrund des Verteilungsgleichgewichts mit der Kristalloberfläche bei Submikrokristallen stets an der Oberfläche angereichert ist. So lässt sich die Wetterbeständigkeit um den Faktor 6 bis 12 und mehr verbessern.

[0008] Zur weiteren Verbesserung der Lichtstabilität und Wetterbeständigkeit, aber auch um die Dispergierbarkeit und Flockungsstabilität des Pigments im Anwendungssystem zu verbessern, kann ein Grundkörper in beiden Verfahren der Pigmentherstellung mit $\text{Al}(\text{OH})_3$, Kieselsäure, Alumosilikaten u. ä. oberflächenmodifiziert werden, d. h., in der Regel ganz oder teilweise mit einer solchen Schicht bedeckt sein. Dabei kann die Komponente entsprechend dem geplanten Anwendungsgebiet des Pigments ausgewählt werden. So kann die Wetterbeständigkeit – bei guter Anpassung an das jeweilige Anwendungssystem – noch einmal bis zu der gleichen Größenordnung wie durch Grundkörperdotierung verbessert werden.

[0009] Während sich die Rutilmodifikation mit vielen Metalloxiden dotieren lässt und man nur darauf achten muss, dass der Rutilkristall dadurch nicht gefärbt wird, lässt sich der Anataskristall noch nicht einmal mit Al_2O_3 dotieren. Bisher wurde für Anaspigmente nur die Möglichkeit der Dotierung mit Sb_2O_3 gefunden. Dabei wird die Wetterbeständigkeit allerdings nur geringfügig um den Faktor in einer Größenordnung verbessert, die dem Faktor entspricht, um den undotierter Rutil wetterbeständiger als undotierter Anatas ist.

[0010] Im Stand der Technik sind Anaspigmente mit einer gewissen Lichtbeständigkeit bekannt.

[0011] Die JP2004196641 A beschreibt eine feste Lösung von Nb-Oxid in TiO_2 mit 1,5–50 Mol% Nb/(Ti + Nb), wobei das Anataskristallgitter, wenn auch unter Aufweitung der Elementarzelle und des Abstands der Energiebänder, gegenüber reinem Anatas beibehalten wird, und wobei optional ein Oxid eines dreiwertigen Metalls, wie Fe, Cr, Al, Ga, Sc, Co, Mn, Ni und In, im Kristallgitter gelöst werden kann. Diese Anatasstruktur ist hierbei gemäß den Angaben in der JP2004196641 nur bei einer Kristallitgröße unter 100 nm, bevorzugt zwischen 10–40 nm stabil. Das Produkt aus solchen Nanoteilchen ist gemäß der JP2004196641 wirksamer als reiner Nanoanatas in der Katalyse und Fotokatalyse.

[0012] Ferner beschreibt die Die JP11349329 ein TiO_2 -Weißpigment, vorzugsweise in der Anatasmodifikation, aus einem kristallinen Kern und einer 0,01–50 nm (beansprucht, experimentell belegt 3 nm) dicken amorphen Schicht darauf aus Nb-Oxiden oder Nb-Ti-Mischoxiden. Der Kern kann mit 0,02–0,4% Al oder 0,05–1,0% Zn gleichmäßig über das Volumen verteilt dotiert sein.

[0013] Ferner offenbart die DE 10 2007 027 361 einen dotierten Anatas. Danach wird vor allem die katalytische Aktivität des Anataspigments durch eine Grundkörperdotierung mit 0,05 bis 1 Gew.-% Antimonionen, bezogen auf TiO_2 , reduziert, wobei > 60% des Sb in der Oxidationsstufe + 5 vorliegen. Die Lichtbeständigkeit des Anataspigments wird vor allem durch eine anorganische Oberflächenbeschichtung des Grundkörpers, die 0,05 bis 0,8% Mn enthält, erreicht, wobei das Mn bevorzugt zu mehr als 5% in der Oxidationsstufe +2 vorliegt.

[0014] Gemäß der US 6113873 soll im üblichen Sulfatverfahren Anatas bei der Kalzination auch mit wasserlöslichen Al- und/oder Zn-Salzen dotiert werden können. Die erhaltenen Anatasweißpigmente sollen verbesserte Helligkeit sowie Thermostabilität in PE-Folie und Lichtbeständigkeit in einem wässrigen Melaminharzlack besitzen. Weiter wurde durch einmalige Extraktion mit verdünnter HCl ein Teil der zugegebenen Al- und Zn-Mengen herausgelöst und daraus wurde geschlossen, dass dies der Anteil auf der Oberfläche des Anatas-kristalls ist und der Rest im Kristallinneren gelöst sein muss. Versuche der Erfinder haben belegt, dass zur vollständigen Extraktion des Oberflächenanteils allerdings eine 4- bis 5-malige Extraktion erforderlich ist (U. Gesenhues, Solid State Ionics 101–103 (1997) 1171) und Anatas, anders als Rutil, bei Glühung von m-Titan-säure nicht mit Al dotiert werden konnte. Die in US 6113873 A beschriebenen Produkte sind darüber hinaus nach den Ergebnissen der Erfinder nicht in allen Anwendungssystemen lichtbeständig und in keinem Fall wetterbeständig.

[0015] Gemäß JP2005089213 A wird Rutil mit Al-, Ga- oder In-Verbindungen versetzt und zuerst in NH_3 -Atmosphäre, dann an Luft getempert. Dadurch soll Rutil sich zum großen Teil in Anatas umwandeln. Eine vollständige Umwandlung gelingt aber auch bei hohen Zugaben nicht. Die erzeugte Anatas-Rutil-Mischung soll eine fotokatalytische Aktivität schon bei schwachem UV-Licht zeigen.

[0016] Obiges zusammenfassend ist somit im Stand der Technik bekannt, dass eine Dotierung von Anatas, wenn je nach Element überhaupt möglich, die fotokatalytische Aktivität von TiO_2 erniedrigen, erhöhen oder auch nicht beeinflussen kann.

[0017] Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Stands der Technik bei den Eigenschaften dotierter Anatasweißpigmente zu überwinden und eine wirksamere Grundkörperdotierung für Anatas zur Erhöhung der Licht- und Wetterbeständigkeit bereitzustellen.

[0018] Seitens der Erfinder wurde überraschend gefunden, dass ein Anataspigment mit solchen verbesserten Eigenschaften dadurch bereitgestellt werden kann, dass das Anatasweisspigment durch Einbau eines dreiwertigen Kations, ausgewählt aus Al, Ga, In und Ce, und eines weiteren Kations, das aus einem fünfwertigen Kation, ausgewählt aus Sb und Nb, und einem einwertigen Kation, ausgewählt aus Li, Na und K, ausgewählt ist, in den Kristall kompensatorisch dotiert ist. Das weitere Kation ist dabei in einer Menge von weniger als 1,5 Mol.-%, bezogen auf Ti im Grundkörper, vorhanden.

[0019] In einer Ausführung liegt das Anatasweisspigment darin zu mindestens 98,5% in der Anatasmodifikation und der Rest als Rutil vor, und das Molverhältnis des dreiwertigen Kations zum zweiten Kation liegt zwischen 0,3 und 6,0.

[0020] In einer weiteren Ausführung ist das Anatasweisspigment nur mit einem dreiwertigen Kation, ausgewählt aus Ga und In, in einer Menge von 0,05–0,5 Mol%, bezogen auf Ti im Grundkörper, dotiert, wobei für zwei eingebaute dreiwertige Kationen jeweils eine Fehlstelle im Anionengitter zur Ladungskompensation vorhanden ist.

[0021] Erfindungsgemäß wird unter Weisspigment ein solches Pigment verstanden, das eine Kristallitgröße von mehr als 100 nm besitzt. Für ein optimales Lichtstreuvermögen ohne hohen Farbstich besitzen die erfindungsgemäßen TiO_2 -Weisspigmente einer Kristallitgröße zwischen 150 und 300 nm.

[0022] An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass erfindungsgemäß – in Abgrenzung zur Herstellung fester Lösungen – mit Dotierung die Zugabe so geringer Mengen zu TiO_2 gemeint ist, dass sich die Abmessungen der Elementarzelle des Kristalls und der Abstand der Energiebänder allenfalls nur unwesentlich verändern. Weiter ist mit Dotierung die gleichmäßige Verteilung eines erheblichen Anteils des bei der Herstellung

benutzten Dotierelements über den gesamten TiO_2 -Kristall gemeint. Dabei beträgt die Kristallgröße des TiO_2 -Kristalls erfindungsgemäß wie oben angegeben mind. 100 nm, was einer BET von max. 20 m^2/g entspricht, und die Verteilung der Dotierung ist entsprechend den Anforderungen bei der Pigmentverarbeitung thermisch bis mind. 350°C stabil.

[0023] Ein kleinerer Kristall (Nanokristall) lässt sich oft auch noch mit Elementen dotieren, die beim größeren Kristall nicht eingebaut werden können. So werden bei dem für die Herstellung von Nanokristallen bisweilen benutzten Hydrothermalverfahren oft Verteilungen innerhalb des Kristalls erzeugt, die bei den zur Herstellung größerer Kristalle erforderlichen höheren Temperaturen nicht mehr stabil sind. Weiter kann das Dotierelement im Inneren des Nanokristalls mit anderer Defektstruktur als im großen Kristall eingebaut sein. Die 2–10 nm dicke Oberflächenzone hat generell eine andere Defektstruktur als das Kristallinnere und spielt bei Nanoteilchen aufgrund ihres größeren Anteils am Volumen eines Kristalls eine viel größere Rolle. Das gleiche Material, das formal gleich dotiert ist, hat daher in der Form von Nanoteilchen oder in der Form von größeren Teilchen oft unterschiedlichen Aufbau und unterschiedliche Eigenschaften und ist in seiner Kristallstruktur nicht gleichzusetzen.

[0024] Bei der erfindungsgemäßen Dotierung sind die Erfinder von der Überlegung ausgegangen, dass sich eine Dotierung nach dem Prinzip einer kompensatorischen Dotierung gleichzeitig mit Oxiden niedriger- und höherwertiger Metalle als Ti durchführen lässt. Für die erfindungsgemäße Dotierung werden die Ausgangsverbindungen in Form Ihrer Salze mit den angegebenen Wertigkeiten eingesetzt.

[0025] Diese Dotierung wurde von den Erfindern angewendet, da der Ursprung der fotokatalytischen Aktivität von TiO_2 die Absorption von UV-Licht unter Erzeugung von Elektronen und Defektelektronen ist, die beide aus dem Inneren der TiO_2 -Teilchen an die Oberfläche diffundieren können und dort mit der Matrix Redoxreaktionen eingehen. Bei der erfindungsgemäß angewandten kompensatorischen Dotierung werden für beide Ladungsträgerarten Fallen und Rekombinationszentren im Inneren erzeugt, so dass beide Ladungen langsamer oder gar nicht an die Oberfläche kommen. Weil das niedrigerwertige und das höherwertige Metallion auf Ti-Plätzen im Gitter, d. h. substitutionell, ohne Störung des Anionengitters und zum lokalen Ausgleich der Kationenladungen auch noch benachbart eingebaut werden können, kann die fotokatalytische Aktivität besonders effektiv gesenkt werden.

[0026] Für die von den Erfindern vorgeschlagene kompensatorische Dotierung für Anatas bieten sich erfindungsgemäß die Kombinationen von $\text{Al}(+3) + \text{Sb}(+5)$, $\text{Al}(+3) + \text{Nb}(+5)$, $\text{Ga}(+3) + \text{Sb}(+5)$, $\text{Ga}(+3) + \text{Nb}(+5)$, $\text{In}(+3) + \text{Sb}(+5)$, $\text{In}(+3) + \text{Nb}(+5)$, $\text{Ce}(+3) + \text{Sb}(+5)$ und $\text{Ce}(+3) + \text{Nb}(+5)$ an. In kann auch in der Oxidationsstufe + 1, Ce und Nb auch +4 und Sb +3 vorliegen, jedoch sollten diese Oxidationsstufen durch die Kombination mit dem jeweiligen passenden zweiten Dotierelement unterdrückt werden.

[0027] Die Erfinder haben weiter herausgefunden, dass in besonderen Fällen, wenn das dreiwertige Kation gemäß Ionenradientabelle nach Goldschmidt (z. B. in F. A. Cotton und G. Wilkinson: Anorganische Chemie; Verlag Chemie, Weinheim 1970 – S. 41) genauso groß oder größer als $\text{Ti}(+4)$ ist und das Element keine höhere Oxidationsstufe einnehmen kann, so wie bei Ga und In, das zweite, fünfwertige Kation durch ein einwertiges Ion wie $\text{Li}(+)$ ersetzt werden kann oder auf das zweite Kation ganz verzichtet werden kann. Das einwertige Kation kann dabei auf interstitiellen Kationenplätzen eingebaut werden und so die Elektroneutralität wiederherstellen. Die Fotostabilisierung des TiO_2 -Pigments kommt dann durch die Wirkung des dreiwertigen Kations als schwacher Haftstelle für Defektelektronen zustande.

[0028] Bei Verzicht auf das zweite Kation wird stattdessen für zwei eingebaute dreiwertige Kationen jeweils eine Fehlstelle im Anionengitter erzeugt, d. h. der Kristall schafft sich die Ladungskompensation selbst. Diese Reaktion läuft bei der Al_2O_3 -Dotierung von Rutilpigmenten ab, sie destabilisiert den Kristall jedoch und geht daher nur in begrenztem Ausmaß, bei Anatas außerdem nur mit Kationen, die wie oben definiert genau so groß oder größer als $\text{Ti}(+4)$ sind. Auch solche Dotierungen stellen Fallen und Rekombinationszentren für fotoinduzierte Ladungen im Kristallgitter zur Verfügung und machen daher Anatas fotostabiler.

[0029] Erfindungsgemäß kann das Anataspigment somit hergestellt werden, dass die zur Dotierung verwendeten Kationen in Form ihrer wasserlöslichen Salze oder ihrer festen Hydroxide, Oxyhydroxide oder Oxide, vorzugsweise mit einer mittleren Teilchengröße unter 2 μm , zu m-Titansäure bei der Herstellung nach dem Sulfatverfahren zugegeben werden.

[0030] Wie von den Erfindern bisher herausgefunden wurde, kann das Dotierelement prinzipiell auf alle Reaktionen während der TiO_2 -Weißpigmentkalzination Einfluss nehmen. Um aber das TiO_2 -Kristallwachstum in

der ersten Wachstumsphase nicht zu stören, kann alternativ so vorgegangen werden, das Dotierelement in Form einer weniger reaktiven oder thermisch stabilen Verbindung zuzugeben. Das können schon die Oxide des Dotierelements, aber auch besondere Salze und Mineralverbindungen der Dotierelemente sein. Die anzuwendende Verfahrensweise kann in der Praxis einfach überprüft werden, indem die nach dem Sulfatverfahren gewonnene, gebleichte und zur Kalzination vorbereitete m-Titansäure erst unvollständig geglüht, dann durch Imprägnieren dotiert und zum Anataspigment zu Ende geglüht wird.

[0031] Insbesondere können Anatasweißpigmente, die so licht- und wetterbeständig wie Rutilweißpigmente sind, in Druckfarben für Papier, Pappe, Kunststoff und Metall mit besonderen Anforderungen an Licht- und Wetterbeständigkeit, die bisher ausschließlich eingesetzten Rutilpigmente mit dem Vorteil niedrigerer Abrasion ersetzen. Gemäß dem Stand der Technik haben kommerzielle Anataspigmente ca. 10 bis max. ca. 20 mg Abrieb, Rutilpigmente nach dem Sulfatverfahren ca. 20 bis 30 mg und Rutilpigmente nach dem Chloridverfahren ca. 30 bis 40 mg Abrieb, wobei der Abrieb mit der Cu-Barrenabriebmethode (beschrieben bei B. Vielhaber-Kirsch u. E. W. Lube, Farbe + Lack 1995, Heft 8. S. 679 sowie Kronos-Information 6.30) gemessen wurde.

[0032] Erfindungsgemäß haben die Anataspigmente eine Abrasivität von maximal 20 mg, bestimmt nach dem vorgenannten Verfahren.

[0033] Weiter eröffnen solche erfindungsgemäßen Anatasweißpigmente auch die Verwendung von TiO_2 -Pigmenten in UV-härtenden Lacken, da die UV-Absorption der Anatasmodifikation des TiO_2 erst bei 381 nm beginnt, verglichen mit 407 nm bei Rutil.

[0034] Aus wirtschaftlichen Gründen kann die Zugabemenge einiger erfindungsgemäß eingesetzter Dotierelemente, wie Ce, Nb und Ga, bei wirtschaftlicher Herstellung der neuen Anatasweißpigmente und ihrer Verdrängung schon bestehender technischer Lösungen auf dem Markt begrenzt werden.

[0035] Es kann von Vorteil sein, wenn das erfindungsgemäße Anataspigment weiter anorganisch und/oder organisch oberflächenmodifiziert ist. Dabei kann das Anataspigment dadurch anorganisch oberflächenmodifiziert sein, dass es einer Behandlung mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - und/oder NaAlO_2 -Lösung, Wasserglas, Phosphatsalzlösungen unterzogen worden ist. Ebenso kann Anataspigment z. B. dadurch organisch oberflächenmodifiziert sein, dass es einer Behandlung mit Trimethylolpropan oder Silikonölen unterzogen worden ist.

[0036] Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiel 1: Dotierung mit Ce

[0037] Gebleichte m-Titansäure, hergestellt nach dem Sulfatverfahren und fertig mit Glühsalzen versetzt für die Kalzination zu Anatasweißpigmenten, wurde getrocknet, dann mit unterschiedlichen Mengen einer wässrigen Lösung von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ in einer IKA-Schlagmühle imprägniert. Die zugegebenen Mengen Ce pro Ti in der m-Titansäure (in Mol%) gehen aus Tab. 1 hervor. Die Flüssigkeitsvolumina waren stets so gewählt, dass am m-Titansäurepulver keine fühlbare Feuchte entstand. Das Pulver wurde erneut getrocknet, dann im Muffelofen 90 min bei unterschiedlichen Temperaturen geglüht, so dass Glühprodukte sowohl mit CBU 17–18 (CBU s. u.) als auch darunter und darüber entstanden.

Beispiel 2: Dotierung mit Nb

[0038] Es wurde wie in Herstellungsbeispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde statt $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ eine kommerziell erhältliche Zubereitung von Nb- NH_4 -Oxalat (weißes Pulver, wasserlöslich) mit einem Nb-Gehalt von 19,7% eingesetzt. Die Dotiermengen sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 3: Dotierung mit Ce und Nb gemeinsam

[0039] Es wurde wie bei den Herstellungsbeispielen 1 und 2 gearbeitet, die 2 Dotierungen wurden nacheinander aufgebracht, um keine fühlbare Feuchte entstehen zu lassen. Die Dotiermengen sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 4: Weitere erfindungsgemäße kompensatorische Dotierungen

[0040] Al + Nb: Es wurde wie in Herstellungsbeispiel 3 gearbeitet, wobei anstelle der Cer-III-nitratlösung eine wässrige $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung benutzt wurde.

[0041] Ce + Sb: Eine wässrige Suspension gebleichter m-Titansäure, nach dem Sulfatverfahren hergestellt und die gleichen Salze zur Anatasweißpigmentkalkination wie das Ausgangsmaterial für die Glühungen der Beispiele 1 bis 3 enthaltend, wurde mit verschiedenen Mengen Cer-III-nitratlösung und wässriger 60%-iger Sb_2O_3 -Paste von Aquaspersions Ltd., Halifax, West Yorkshire, England gemischt, getrocknet und wie vorher gegläht.

[0042] Al + Sb: Es wurde wie zuvor für Ce + Sb gearbeitet, aber mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung anstelle der Cer-III-nitratlösung.

[0043] Die Dotiermengen für alle 3 Systeme sind in Tabelle 3 angegeben.

Beispiel 5: Dotierung von ankalzinierter m-Titansäure mit Ce + Nb

[0044] Gebleichte m-Titansäure wie in Herstellungsbeispiel 1 wurde 7 h bei bis auf 825°C ansteigender Temperatur gegläht, dann wie in Herstellungsbeispiel 3 mit Ce und Nb gemeinsam imprägniert und im Muffelofen auf die gleichen CBU-Werte gegläht. Die Dotiermengen sind in Tabelle 4 angegeben.

Beispiel 6: Dotierungen mit Ga, Ga + Nb, Ga + (und) Li, In, In + Nb

[0045] Gebleichte m-Titansäure wie in Herstellungsbeispiel 1 wurde getrocknet, jeweils mit verd. wässrigen salzsauren Lösungen von GaOOH und In_2O_3 , der wässrigen Lösung der Nb- NH_4 -Oxalat-Zubereitung aus Beispiel 2 bzw. einer wässrigen Lösung von LiCl wie in Herstellungsbeispiel 1 nacheinander imprägniert und (erneut) getrocknet und am Schluß muffelofengegläht. Die Dotiermengen sind in Tabelle 5 angegeben.

Vergleichsbeispiele (Stand der Technik): Dotierung mit Sb_2O_3

[0046] Es wurden Untersuchungen mit den im Handel erhältlichen Pigmenten wie folgt durchgeführt:

- Hombitan LW-S (unbeschichtetes und undotiertes TiO_2 -Anatas)
- Hombitan LW-S-U (unbeschichtetes TiO_2 -Anatas mit Sb-Dotierung 0,28–0,30% Sb, gerechnet als Sb_2O_3 , das entspricht 0,16 Mol% Sb/Ti)
- Hombitan R 320 (unbehandeltes und mikronisiertes Rutil-Pigment, dotiert mit 0,20% Al_2O_3 , das entspricht 0,31 Mol% Al/Ti)
- Hombitan LO-CR-S-M (Anatas dotiert mit 0,28–0,30% Sb, gerechnet als Sb_2O_3 , sowie speziell anorganisch oberflächenmodifiziert).

[0047] Die Dotiermengen und Ergebnisse sind in Tabelle 1 ebenfalls angegeben.

Untersuchung der Produkte aus den Beispielen und Ergebnisse:

[0048] Die Produkte der Herstellungsbeispiele wurden 30 min kugelmahlen und dann zusammen mit den Vergleichsprodukten untersucht. Es wurden die folgenden Untersuchungen durchgeführt:

- Röntgendiffraktometrie auf das Verhältnis von Anatas und Rutil darin (wie bei TiO_2 -Weißpigmentherstellern zur Produktionskontrolle und Fertigproduktfreigabe üblich)
- Bestimmung des HCl-löslichen Anteils der Dotierelemente nach DIN 53770:
Wird für ein Dotierelement ein hoher Wert gefunden, weist dies darauf hin, dass die zugegebene Verbindung noch nicht reagiert hat (Ausnahme hier: Sb_2O_3 ist nicht HCl-löslich) oder in die Oberflächenzone des TiO_2 -Kristalls eingebaut ist (Beispiel: Ce hier bei niedrigen Glühtemperaturen, Al als einziges Dotierelement). Ein niedriger Wert zeigt an, dass das Dotierelement entweder wunschgemäß in den TiO_2 -Kristall eingebaut wurde (Beispiel: Ce hier bei hohen Glühtemperaturen, Nb hier bei allen Glühtemperaturen für TiO_2 -Weißpigmente mit geeignetem CBU) oder die Dotierverbindung sich durch Glühung in eine weniger lösliche umgewandelt hat (allgemein selten bei geringen Dotiermengen).
- Bestimmung der spez. Oberfläche nach BET:
Bei TiO_2 -Weißpigmenten ist die TiO_2 -Kristallitgröße nur aufwendig direkt bestimmbar. Sie lässt sich aber aus der spez. Oberfläche recht genau abschätzen (U. Gesenhues, J. Nanoparticle Res. 1 (1999) 223) und erlaubt damit eine Abgrenzung der erfindungsgemäßen Produkte von Nanomaterialien.
- Bestimmung des CBU und des relativen Streuvermögens in Graupaste nach DIN 53165, ISO 787-24.
Der CBU (carbon black undertone) ist der Blaustich (hoher Wert, > 13) bzw. Gelbstich (niedrigerer Wert), den ein Weißpigment in einer Ausreibung mit Rußpaste zu einer grauen Paste erzeugt, Meß- und Rechenmethode sind in US 2488439 beschrieben. Der CBU charakterisiert den Farbstich, den TiO_2 -Weißpigmente in Anwendungssystemen in Mischung mit anderen Pigmenten erzeugen.

- Bestimmung der Farbwerte und der fotokatalytischen Aktivität:

Mischen im Mörser mit 0,35% Trimethylolpropan aus einer wässrigen Lösung, dann Einarbeitung zu 0,5% in Polyamid 6 (Handelsprodukt Ultramid B2715), Herstellung von 3 mm dicken Spritzgußtäfelchen und Kurzbewitterung im Weather-o-meter CI65 der Firma Atlas Electric Devices Co., USA. Von den Polyamid-täfelchen wurden vor der Kurzbewitterung und dann alle 24 h die Farbwerte L^* , a^* und b^* nach ISO 7724 sowie der 20°- und 60°-Glanz nach ISO 2813 aufgenommen. Der b^* -Wert charakterisiert den Farbstich, den in Anwendungssystemen TiO_2 -Weißpigmente in Abwesenheit anderer Pigmente erzeugen (negativer Wert: Blaustich, positiver Wert: Gelbstich). Der Glanz zeigte bei allen Proben den gleichen Zeitverlauf: Zuerst ein unterschiedlich langes Plateau auf dem Anfangswert von 92–95%, dann ein s-förmiger Abfall auf wenige % mit parallelen Kurven für alle Proben. Aus dem Abfall des 60°-Glanzes kann, wie bei U. Gesenhues, Polym. Degrad. Stab. 68 (2000), S. 185 erläutert, die mittlere Lebensdauer der glänzenden Oberfläche für die Täfelchen mit den unterschiedlichen Pigmenten bestimmt werden. Gemäß dem Weibull-Modell der kumulativen Schadensstatistik entspricht die mittlere Lebensdauer der Bewitterungsdauer, bis der Glanz auf $1/e = 37\%$ des Ausgangswerts abgesunken ist, und der Reziprokwert der Lebensdauer ist proportional zur fotokatalytischen Aktivität des TiO_2 -Pigments im Polymer. Das Verhältnis der Lebensdauern bei einem dotierten Pigment zu einem undotierten Pigment entspricht dem Faktor, um den die Dotierung die Lebensdauer verlängert (Lichtbeständigkeit oder Fotostabilität bzw. Wetterbeständigkeit).

[0049] Die Ergebnisse zu den Produkten mit diesen Untersuchungsmethoden sind in Tabellen 1–5 angegeben, wozu noch Folgendes anzumerken ist:

Die spezifische Oberfläche aller Proben in Tab. 1 lag zwischen 6 und 17 m^2/g , die der Proben in Tab. 2 zwischen 7 und 10 m^2/g , in Tab. 3 zwischen 9 und 12 m^2/g , in Tab. 5 zwischen 10 und 19 m^2/g .

- Bestimmung des Gesamtgehaltes der Pigmente an Dotierelementen und weitere Untersuchungen

Weiter wurden noch der Gesamtgehalt an Dotierelementen durch Ammoniumsulfat-Schwefelsäure-Aufschluss und ICP, sowie die Teilchengrößenverteilung u. a. bestimmt. Bei den chemischen Analysen wurden stets die zugegebenen Mengen der Dotierelemente wiedergefunden.

- Bestimmung der kristallinen Komponenten der Pigmente

Mit der Röntgendiffraktometrie wurde auch auf die Anwesenheit anderer kristalliner Komponenten als TiO_2 , insbesondere der Oxide der Dotiermetalle einzeln oder ihrer Mischverbindungen mit TiO_2 oder untereinander geprüft. Bei allen Beispielen wurden jedoch keine oder nur sehr schwache und breite, nicht identifizierbare Reflexe neben den intensiven scharfen TiO_2 -Reflexen beobachtet.

- Bestimmung der Verteilung und der Oxidationsstufen von Ce und Nb in Anatas, dotiert mit je 1 Mol% Ce und Nb und gegläht bei 850 und 890°C, mit TEM und XPS

Mit EDX-Nanobeam und Linescan auf Ce, Nb und Ti im TEM wurde die Verteilung von Ce und Nb über die Teilchen untersucht. Es wurden keine Teilchen ohne Ti, d. h. mit Ce oder Nb jeweils allein oder Ce und Nb zusammen beobachtet, und im Rahmen der Messgenauigkeit war die Verteilung von Ce und Nb über das Volumen der Teilchen, ohne lokale Anreicherungen – auch nicht an der Oberfläche – gleichmäßig. Mit XPS wurden die äußeren Schichten der Kristalle von 5–10 nm untersucht. Für das Glühprodukt von 850°C wurde eine Zusammensetzung der Schicht von 5,0 Mol% Ce/Ti und 2,3 Mol% Nb/Ti gemessen, beim Produkt von 890°C waren es 1,2 Mol% Ce/Ti und 5,8 Mol% Nb/Ti. Dies bedeutet, dass die Dotierelemente im Rahmen der Meßgenauigkeit nur geringfügig in der Oberflächzone angereichert sind und somit fast gleichmäßig über das Volumen der Teilchen verteilt sind. Von Ce ist die Hälfte in der Oxidationsstufe +3, der Rest in +4; bei Nb ist die Hälfte in +5 und der Rest in +4. Dies bedeutet, dass die Hälfte der zugegebenen Dotiermengen entsprechend einer kompensatorischen Dotierung in TiO_2 eingebaut wird, womit die gemessene fotostabilisierende Wirkung der erfindungsgemäßen Dotierung erklärt werden kann.

- Messung der katalytischen Aktivität der Pigmente

Von folgenden Pigmenten aus Herstellungsbeispiel 3 wurden größere Mengen mit CBU > 14 hergestellt und nach Dampfstrahlmahlung auf die katalytische Aktivität wie folgt geprüft:

1. Anatas undotiert;
2. Anatas dotiert mit
 - a. 0,25 Mol% Ce + 0,50 Mol% Nb,
 - b. 0,5 Mol% Ce + 0,5 Mol% Nb,
 - c. 0,5 Mol% Ce + 1,0 Mol% Nb,
 - d. 1,0 Mol% Ce + 1,0 Mol% Nb.

Dazu wurde p-Terephthalsäure in einer Ethylenglykollurly in Anwesenheit der im Stand der Technik üblicherweise verwendeten Katalysatoren sowie des zu prüfenden TiO_2 -Pigments polykondensiert. Von den erhaltenen PET-Chips wurden die Farbwerte L^* , a^* und b^* bestimmt. Je höher der Gelbstich, desto aktiver das Pigment. Die 4 dotierten Pigmente führten im Vergleich zu dem undotierten Pigment alle zu einem niedrigeren Gelbstich der PET-Chips.

- Messung der abrasiven Eigenschaften der Pigmente

Von den gleichen 5 Pigmenten (1, 2a bis 2d wie zuvor in Herstellungsbeispiel 3) wurde außerdem die Abrasivität mit der Cu-Barrenabriebmethode (beschrieben bei B. Vielhaber-Kirsch u. E. W. Lube, Farbe + Lack 1995, Heft 8. S. 679 sowie Kronos-Information 6.30) bestimmt und mit der von Hombitan LW-S und Hombitan R320 verglichen. Für Hombitan LW-S wurden 16 mg und für Hombitan R320 27 mg gefunden, während die Werte für die 5 Pigmente (1, 2a bis 2d) nach Herstellungsbeispiel 3 zwischen 8 und 14 mg lagen.

[0050] Wie anhand der Ergebnisse seitens der Erfinder festgestellt wurde, enthalten die erfindungsgemäßen Produkte TiO_2 -Kristalle in Weißpigmentgröße und keine Nanoteilchen. Weiter wird Ce allein erst bei hohen Glühtemperaturen, wo der Blaustich von Anatas schon aufgrund seiner Primärteilchengröße zu sinken beginnt, in den Kristall eingebaut und erhöht dabei die Wetterbeständigkeit, jedoch den Gelbstich nur geringfügig. Demgegenüber wird Nb allein schon bei tieferen Temperaturen vollständig eingebaut und verbessert die Wetterbeständigkeit geringfügig, ohne den Gelbstich zu erhöhen.

[0051] Bei gemeinsamer Dotierung mit Ce und Nb wird Ce schon bei niedrigeren Temperaturen allein eingebaut, besonders bei einem Nb-Überschuss. Allerdings sinkt bei gemeinsamer Dotierung die Helligkeit, und der Gelbstich steigt, was sich bei äquimolarer Dotierung verstärkt. Dies erreicht jedoch nicht das Niveau von Rutil. In jedem Fall steigt bei gemeinsamer Dotierung die Wetterbeständigkeit über die Werte, die mit den Elementen einzeln oder mit ihren Mischungen ohne synergistische Wirkung bei gleicher Gesamtdotiermenge erreichbar wäre. Ohne synergistische Wirkung entspräche der Lichtbeständigkeitsfaktor bei gemeinsamer Dotierung dem Produkt der Faktoren der zwei Einzeldotierungen.

[0052] Seitens der Erfinder wurde somit herausgefunden, dass sich durch äquimolare, d. h. echt kompensatorische Dotierung mit Ce und Nb ein Anatasweißpigment-Grundkörper licht- und wetterbeständiger als ein undotierter Rutilpigment-Grundkörper und genauso beständig wie ein leicht Al-dotierter Rutilpigment-Grundkörper herstellen lässt. Diese Verbesserung wird schon mit wirtschaftlich niedrigen Dotiermengen erreicht.

[0053] Das erfindungsgemäße dotierte Anataspigment hat den Vorteil geringerer Abrasion. Seine Licht- und Wetterbeständigkeit kann durch anorganische Oberflächenmodifizierung nach dem Stand der Technik weiter gesteigert werden. Wählt man eine säurestabile Oberflächenmodifizierung, erreicht man zwar nicht die Verbesserung um den Faktor wie mit der speziellen anorganischen Modifizierung, u. a. mit Mn-salzen, für Hombitan LO-CR-S-M (s. o.), bekommt aber aufgrund der höheren Stabilität des Weißpigmentgrundkörpers trotzdem ein mind. gleich licht- und wetterbeständiges Produkt wie LO-CR-S-M, mit dem Vorteil, dass die Beständigkeit säurestabil ist.

[0054] Dotiert man m-Titansäure erst nach Ankalzination, bekommt man bei gemeinsamer Dotierung mit Ce und Nb Anataspigmente mit gegenüber der vorher dotierten m-Titansäure nicht so hohen, jedoch immer noch gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Licht- und Wetterbeständigkeiten.

[0055] Eine alternative gemeinsame Dotierung mit Al und Nb führt zwar zu einem Anataspigment mit immobilisiertem Al, jedoch ohne Veränderung von Helligkeit und Gelbstich und mit einer marginalen Verbesserung der Wetterbeständigkeit. Eine gemeinsame Dotierung mit Ce und Sb verringert die Helligkeit und erhöht den Gelbstich mäßig stark. Weiter verbessert sie Licht- und Wetterbeständigkeit, aber nur wenig mehr als mit Sb allein bzw. nicht synergistisch mit Ce.

[0056] Eine gemeinsame Dotierung mit Al und Sb senkt die Helligkeit geringfügig, verändert den Gelbstich nicht und erhöht die Licht- und Wetterbeständigkeit nicht so stark wie Sb allein. Die Dotierung mit Al und Sb und die 2 vorhergehenden Dotierungen mit Ce und Sb bzw. mit Al und Nb haben aber den Vorteil, dass mit ihnen die Entwicklung der Pigmenteigenschaften bei der Kalzination des Pigmentgrundkörpers leichter zu steuern ist.

[0057] Eine Dotierung mit Ga allein verbessert die Licht- und Wetterbeständigkeit leicht stärker als mit Sb. Der Effekt fällt bei gemeinsamer Dotierung mit Nb noch größer aus, allerdings sinkt dabei die Helligkeit, und der Gelbstich wächst leicht. Bei einer gemeinsamen Dotierung mit Li kann zwar mehr Ga im TiO_2 gebunden werden als ohne, jedoch führt dies zu einer nicht ganz so starken Steigerung der Licht- und Wetterbeständigkeit wie ohne, außerdem fördert Li die Umwandlung des TiO_2 in Rutil. Insgesamt ist eine Dotierung mit Ga und evtl. Nb oder Li als Ersatz für Sb geeignet.

[0058] Eine Dotierung mit In allein oder zusammen mit Nb kann zwar die Licht- und Wetterbeständigkeit so stark wie Sb verbessern, jedoch unter leichter Beeinträchtigung von Helligkeit und Blaustich in PA 6.

[0059] So weist ein erfindungsgemäßes Anataspigment einen CBU von mindestens 13 auf. Der b*-Wert in Polyamid 6 liegt bevorzugt zwischen -2,5 und +3,5.

[0060] Aufgrund der verbesserten Eigenschaften der Licht- und Wetterbeständigkeit kann das erfindungsgemäße Anataspigment als Additiv in Polymeren und Kunststoffen, einschließlich Synthefasern, Filmen, Folien, Formteilen und Polymere enthaltenden Verbundwerkstoffen, sowie Farben und Lacken einschließlich UV-härtenden Lacken verwendet werden. Dabei ist die Verwendung in Polyvinylchlorid, Polyolefinen, Polystyrol, Polyacrylnitril, Polymethylmethacrylat, Polyester, Polylactid, Polyamiden, Celluloseacetat, Viskose, Epoxy- und Melaminharzen, Druckfarben für Papier, Pappe, Plastik, Metall eingeschlossen.

Tabelle 1 Herstellung und Eigenschaften der Produkte aus den Beispielen 1 – 3
Dotierungen von m-Titansäure mit Ce und Nb

Dotierung	Glüh- temp. [°C]	% Rutil, (Rest Anatas)	HCl-lösl. Anteile [ppm]	CBU	In PA 6			Lichtbeständigkeitsfaktor des Pigments, normiert (a)
					L* [%]	b*	60°-Glanz: Lebensdauer [h]	
Hombitan LW-S				15,8; 16,6	91,5; 90,7	-0,7; -1,3	66; 58	
Hombitan LW-S-U				16,4	91,0	-1,1	125	bez. auf LW-S : 1,89
Hombitan R320				10,4; 11,2	90,7; 91,0	+3,3; +2,8	245; 214	bez. auf LW-S : 3,71; 3,69
Anatas: undot.	890	0		18,6	91,3	-1,1	68	= 1,00
	940	0,2		11,8	90,0	-0,5	116	
Anatas: undot.	900	0		18,1	90,9	-1,3	54	= 1,00
	910	0		15,9	91,5	-0,9	62	
+ 0,25 Mol% Ce	860	0	Ce: 320	17,6	89,1	+1,2	88	1,37
	890	0	Ce: 40	15,8	90,4	+0,9	71	

Dotierung	Glüh-temp. [°C]	% Rutil, (Rest Anatas)	HCl-lösl. Anteile [ppm]	CBU	In PA 6			Lichtbeständigkeitsfaktor des Pigments, normiert (a)
					L* [%]	b*	60°-Glanz: Lebensdauer [h]	
+ 0,50 Mol% Ce	860	0	Ce: 550	17,6	89,1	+1,6	86	1,45
	890	0	Ce: 50	12,8	90,3	+1,4	82	
+ 0,75 Mol% Nb	910	0	Nb: < 5	18,2	89,9	-2,0	79	1,47
	950	0	Nb: < 5	16,3	90,6	-1,5	92	
+ 1,50 Mol% Nb	910	0	Nb: < 5	17,5	89,7	-2,4	101	1,93
	940	0,3	Nb: < 5	12,8	90,2	-1,1	123	
+ 0,50 Mol% Ce + 0,50 Mol% Nb	850	0	Ce: 390; Nb: < 50	15,9	87,2	+0,8	232	3,41
	890	0,2	Ce: 40; Nb: < 50	12,0	88,0	+0,9	201	
+ 1,0 Mol% Ce + 1,0 Mol% Nb	850	0	Ce: 940; Nb: < 50	17,4	83,4	+0,8	269	3,96
	890	0,5	Ce: 70; Nb: < 50	11,2	86,7	+1,0	246	

Dotierung	Glüh- temp. [°C]	% Rutil, (Rest Anatas)	HCl-lösl. Anteile [ppm]	CBU	In PA 6			Lichtbeständigkeitsfaktor des Pigments, normiert (a)
					L* [%]	b*	60°-Glanz: Lebensdauer [h]	
+ 0,25 Mol% Ce + 0,50 Mol% Nb	870	0	Ce: 150; Nb: < 5	17,1	87,9	+0,4	123	2,24
	890	0	Ce: 60; Nb: < 5	16,1	88,9	+0,7	136	
+ 0,5 Mol% Ce + 1,0 Mol% Nb	850	0	Ce: 330; Nb: < 5	16,8	86,8	+0,6	136	2,34
	890	0	Ce: 20; Nb: < 5	14,3	88,4	+0,9	136	

a) R320 / LW-S = 3,71 festgesetzt

Tabelle 2 Herstellung und Eigenschaften der Produkte aus Beispiel 4
Dotierung von m-Titansäure mit Al und Nb

Dotierung	Glüh-temp. [°C]	% Rutil, (Rest Anatas)	HCl-lösl. Anteile [ppm]	CBU	In PA 6			Lichtbeständigkeitsfaktor des Pigments
					L* [%]	b*	60°-Glanz: Lebensdauer [h]	
Hombitan LW-S					91,1	-1,2	47	
Hombitan R320					90,6	+3,9	200	bez. auf Hombitan LW-S : 4,26
Anatas: undot.	930	0		18,0	91,5	-1,1	47	=1,00
+ 0,08 Mol% Al	950	0		14,3	91,4	-0,8	63	
+ 0,08 Mol% Nb	930	0	Al: 14; Nb: < 5	18,1	91,1	-1,6	60	1,15
+ 0,08 Mol% Al	950	0,34	Al: 11; Nb: < 5	17,1	91,5	-1,3	66	
+ 0,08 Mol% Al	950	0	Al: 15; Nb: < 5	17,5	91,1	-1,5	70	1,28
+ 0,16 Mol% Nb	970	0	Al: 17; Nb: < 5	16,3	91,2	-1,2	71	
+ 0,16 Mol% Al	950	0	Al: 51; Nb: < 5	16,7	91,2	-1,1	66	1,27
+ 0,16 Mol% Nb	970	0,1	Al: 55; Nb: < 5	15,1	91,3	-0,9	74	
+ 0,16 Mol% Al	950	0	Al: 23; Nb: < 5	17,5	91,1	-1,5	70	1,28
+ 0,32 Mol% Nb	970	0	Al: 20; Nb: < 5	16,9	91,2	-1,2	71	

Tabelle 3 Herstellung und Eigenschaften der Produkte aus Beispiel 4
Dotierung von m-Titansäure mit Ce und Sb sowie Al und Sb

Dotierung	Glüh-temp. [°C]	% Rutil, (Rest Anatas)	HCl-lösl. Anteile [ppm]	CBU	In PA 6			Lichtbeständigkeitsfaktor des Pigments
					L* [%]	b*	60°-Glanz: Lebensdauer [h]	
Hombitan LW-S					91,1	-1,2	47	
Hombitan R320					90,6	+3,9	200	bez. auf LW-S : 4,26
Anatas: undot.	900	0		18,2	91,6	-1,2	52	=1,00
	930	0		15,9	91,7	-0,8	61	
+ 0,15 Mol% Ce	900	0	Ce: 40; Sb: < 5	17,5	90,1	+0,3	97	1,82
+ 0,15 Mol% Sb	930	0,41	Ce: 90; Sb: < 5	15,9	90,8	-0,1	107	
+ 0,15 Mol% Ce	900	0	Ce: 20; Sb: < 5	17,8	89,8	+0,1	107	2,00
+ 0,30 Mol% Sb	930	0	Ce: 30; Sb: < 5	16,3	90,4	+0,3	117	

Dotierung	Glüh-temp. [°C]	% Rutil, (Rest Anatas)	HCl-Iösl. Anteile [ppm]	CBU	In PA 6			Lichtbeständigkeitsfaktor des Pigments
					L* [%]	b*	60°-Glanz: Lebensdauer [h]	
+ 0,30 Mol% Ce	900	0	Ce: 20; Sb: < 5	16,8	89,7	+1,1	124	2,18
+ 0,30 Mol% Sb	930	0	Ce: 60; Sb: < 5	15,6	90,2	+0,8	121	
+ 0,30 Mol% Ce	900	0	Ce: 60; Sb: < 5	18,0	89,5	+1,5	128	2,25
+ 0,60 Mol% Sb	930	0	Ce: 30; Sb: < 5	16,5	89,5	+1,5	124	
+ 0,075 Mol% Al	900	0	Al: 16; Sb: < 5	17,6	90,6	-1,2	71	1,39
+ 0,075 Mol% Sb	930	0	Al: 11; Sb: < 5	16,1	91,1	-1,1	84	
+ 0,075 Mol% Al	900	0	Al: 14; Sb: < 5	17,6	90,6	-1,4	75	1,38
+ 0,15 Mol% Sb								

Dotierung	Glüh- temp. [°C]	% Rutil, (Rest Anatas)	HCl-lösl. Anteile [ppm]	CBU	In PA 6			Lichtbeständigkeitsfaktor des Pigments
					L* [%]	b*	60°-Glanz: Lebensdauer [h]	
	930	0,34	Al: 12; Sb: < 5	15,1	90,8	-0,9	79	
+ 0,15 Mol% Al + 0,15 Mol% Sb	900	0	Al: 30; Sb: < 5	17,0	90,8	-1,2	75	1,41
	930	0,30	Al: 25; Sb: < 5	15,9	91,1	-1,1	83	
+ 0,15 Mol% Al + 0,30 Mol% Sb	900	0	Al: 20; Sb: < 5	17,6	90,1	-1,0	84	1,54
	930	0	Al: 20; Sb: < 5	15,9	90,8	-0,5	88	

Tabelle 4 Herstellung und Eigenschaften der Produkte aus Beispiel 5
Dotierung von ankalzinierter m-Titansäure mit Ce und Nb

Dotierung	Glüh-temp. [°C]	% Rutil, (Rest Anatas)	HCl-lösl. Anteile [ppm]	CBU In PA 6	60°-Glanz: Lebensdauer [h]		Lichtbeständigkeitsfaktor des Pigments	
					L* [%]	b*		
LW-S				15,8	91,5	-0,7	66	
R320				10,4	90,7	+3,3	253	bez. auf LW-S : 3,83
LO-CR-S-M				17,3	90,8	+1,0	322	bez. auf LW-S : 4,88
Anatas: undot.	880	0		19,3	90,8	-0,8	66	=1,00
	940	0,1		10,2	88,8	-0,4	134	
+ 0,5 Mol% Ce	880	0	Ce : < 50 ; Nb : < 50	16,6	89,3	+1,1	134	2,03
+ 0,5 Mol% Nb	960	0	Ce : < 50 ; Nb : < 50	13,2	90,1	+1,3	171	2,59
+ 1,0 Mol% Ce	850	0	Ce : < 50 ; Nb : < 50	17,3	87,9	+1,9	143	2,17
+ 1,0 Mol% Nb	960	0	Ce : < 50 ; Nb : < 50	12,5	89,0	+1,9	183	2,77

Tabelle 5 Herstellung und Eigenschaften der Produkte aus Beispiel 6
Dotierung von m-Titansäure mit Ga, Ga und Nb, Ga und Li, In, In und Nb

Dotierung	Glüh-temp. [°C]	% Rutil, (Rest Anatas)	HCl-lösl. Anteile [ppm]	CBU	In PA 6			Lichtbeständigkeitsfaktor des Pigments
					L* [%]	b*	60°-Glanz: Lebensdauer [h]	
Anatas: undot.	930	0		17,8	91,7	-1,0	50	= 1,00
	950	0		14,5	91,3	-0,9	65	
+ 0,08 Mol% Ga	930	0	Ga: 80	17,6	91,2	-0,6	95	1,75
	950	0	Ga: 70	16,2	91,3	-0,3	107	
+ 0,16 Mol% Ga	950	0	Ga: 120	17,1	91,1	-0,2	119	2,13
	970	0,1	Ga: 95	15,4	91,0	+0,4	126	
+ 0,08 Mol% Ga + 0,08 Mol% Nb	930	0	Ga: 20; Nb: < 5	17,9	90,9	-0,5	112	2,02
	950	0	Ga: 40; Nb: < 5	15,4	90,3	+0,2	121	
+ 0,16 Mol% Ga + 0,16 Mol% Nb	930	0	Ga: 35; Nb: < 5	18,2	89,7	-0,1	150	2,67

Dotierung	Glüh-temp. [°C]	% Rutil, (Rest Anatas)	HCl-lösl. Anteile [ppm]	CBU	In PA 6			Lichtbeständigkeitsfaktor des Pigments
					L* [%]	b*	60°-Glanz: Lebensdauer [h]	
	950	0	Ga: 60; Nb: < 5	15,9	89,1	+0,6	157	
+ 0,08 Mol% Ga + 0,08 Mol% Li	930	0	Ga: 60 ; Li : 45	17,6	91,5	-0,4	85	1,52
	950	0,5	Ga: 55; Li: 50	15,8	91,5	+0,1	89	
+ 0,16 Mol% Ga + 0,16 Mol% Li	930	0	Ga: 85; Li: 85	16,9	91,2	-0,1	103	1,84
	950	1,1	Ga: 70; Li: 80	13,8	91,6	+0,9	108	
+ 0,08 Mol% In	930	0	In: 450	17,3	90,3	-0,2	88	1,47
	950	0,2	In: 150	15,8	89,6	+0,4	80	
+ 0,16 Mol% In	900	0	In: 1100	16,8	89,3	-0,1	106	1,79
	930	0,7	In: 400	14,1	88,2	+0,9	100	

Dotierung	Glüh- temp. [°C]	% Rutil, (Rest Anatas)	HCl-lösl. Anteile [ppm]	CBU	In PA 6			Lichtbeständigkeitsfaktor des Pigments
					L* [%]	b*	60°-Glanz: Lebensdauer [h]	
+ 0,08 Mol% In + 0,08 Mol% Nb	930	0	In: 320; Nb: < 5	17,5	89,8	-0,4	101	1,81
	950	0	In: 210; Nb: < 5	16,1	88,4	+0,2	108	
+ 0,16 Mol% In + 0,16 Mol% Nb	950	0	In: 730; Nb: < 5	18,2	88,6	+0,3	120	2,13
	970	0,1	In: 270; Nb: < 5	15,6	87,1	+0,4	125	

Patentansprüche

1. Anatasweißpigment, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Anataspigment mit einem dreiwertigen Kation, ausgewählt aus Al, Ga, In und Ce, und einem weiteren Kation, ausgewählt aus der Gruppe, die aus einem einwertigen Kation, ausgewählt aus Li, Na und K, und einem fünfwertigen Kation, ausgewählt aus Sb und

Nb, besteht, kompensatorisch dotiert ist, wobei das weitere Kation in einer Menge von weniger als 1,5 Mol%, bezogen auf Ti im Grundkörper, vorhanden ist.

2. Anatasweißpigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das TiO_2 darin zu mindestens 98,5% in der Anatasmodifikation und der Rest als Rutil vorliegt und das Molverhältnis des dreiwertigen Kations zum weiteren Kation zwischen 0,3 und 6,0 beträgt.

3. Anatasweißpigment, dadurch gekennzeichnet, dass das Anataspigment mit einem dreiwertigen Kation, ausgewählt aus Ga und In, in einer Menge von 0,05–0,5 Mol%, bezogen auf Ti im Grundkörper, dotiert ist und für zwei eingebaute dreiwertige Kationen jeweils eine Fehlstelle im Anionengitter zur Ladungskompensation vorhanden ist.

4. Anatasweißpigment nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Anataspigment anorganisch und/oder organisch oberflächenmodifiziert ist.

5. Anatasweißpigment nach Anspruch 4, wobei das Anatasweißpigment dadurch anorganisch oberflächenmodifiziert ist, dass es einer Behandlung mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung, NaAlO_2 -Lösung, Wasserglas und Phosphatsalzlösungen oder Gemischen davon unterzogen worden ist.

6. Anatasweißpigment nach Anspruch 4, wobei das Anataspigment dadurch organisch oberflächenmodifiziert ist, dass es einer Behandlung mit Trialkylolalkanen oder Silikonölen unterzogen worden ist.

7. Anatasweißpigment nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sein CBU mindestens 13 beträgt.

8. Anatasweißpigment nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sein b^* -Wert in Polyamid 6 zwischen $-2,5$ und $+3,5$ liegt.

9. Anatasweißpigment nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es Polyamid 6 bei der Kurzbewitterung eine Lebensdauer von mindestens 80 h, bestimmt aus dem Abfall des 60° -Glanzes, verleiht.

10. Anatasweißpigment nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einer Abrasivität von maximal 20 mg, bestimmt nach der Cu-Barrenabriebmethode.

11. Verfahren zur Herstellung des Anatasweißpigmentes nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Dotierung verwendeten Kationen in Form ihrer wasserlöslichen Salze oder ihrer festen Hydroxide, Oxyhydroxide oder Oxide, vorzugsweise mit einer mittleren Teilchengröße unter $2 \mu\text{m}$, zu m-Titansäure bei der Herstellung nach dem Sulfatverfahren zugegeben werden.

12. Verwendung des Anatasweißpigmentes nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Additiv in Polymeren und Kunststoffen, einschließlich Synthesefasern, Filmen, Folien, Formteile und Polymere enthaltenden Verbundwerkstoffen, sowie in Farben und Lacken einschließlich UV-härtender Lacke.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen