

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 283 639 A



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz
der DDR vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) ~~C 09 C 1/20~~
C 09 C 3/06
C 09 D 7/12
C 08 J 3/20

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 09 C / 325 999 1	(22)	24.02.89	(44)	17.10.90
(31)	P3806214.3	(32)	26.02.88	(33)	DE

(71)	siehe (73)
(72)	Ressler, Ingrid, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Adrian, Gerhard, Dipl.-Chem.; Horn, Walter, DE
(73)	Dr. Hans Heubach GmbH u. Co.KG, Heubachstraße, 3394 Langelsheim, DE
(74)	Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, Berlin, 1130, DD

(54) **Verbesserte Chromgelb- und Molybdatrot-Pigmente, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(55) Pigmentierung; Kunststoffe; Beschichtungsstoffe; Formmassen; Chromgelb-/Molybdat-Pigmente; Echtheitseigenschaften; Farbbrillanz; amorphe Kieselsäurehülle; Antimonoxid/Kieselsäureschicht; Aluminiumoxid/Erdalkalipolyphosphat-Auffüllung

(57) Die Erfindung betrifft verbesserte Chromgelb- und Molybdatrot-Pigmente, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihrer Verwendung mit sehr hohen Echtheitseigenschaften bei Einwirkung von Temperatur, Licht, Wetter, Alkalien und Säuren, hoher SO₂-Beständigkeit sowie stark erniedrigte säurelösliche Bleianteile, zu deren Herstellung auf ein in üblicher Weise mit Metalloxiden und/oder Kieselsäure vorstabilisiertes Chromgelb- bzw. Molybdatrot-Pigment eine Kieselsäureschicht in Form einer dichten amorphen Kieselsäurehülle aufgebracht wird, gefolgt von einer oder mehreren Antimonoxid/Kieselsäureschichten und abschließender Auffüllung von Aluminiumoxid und/oder Erdalkalipolyphosphat. Diese Pigmente eignen sich hervorragend zur Pigmentierung von Kunststoffen, insbesondere Beschichtungsstoffen und Formmassen.

Verbesserte Chromgelb- und Molybdatrot-Pigmente -
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft verbesserte Chromgelb- und Molybdatrotpigmente und davon insbesondere die Bleichromat-Pigmente auf der Basis der nach dem Colour Index, 3. Auflage 1971, deklarierten Produkte

Bleichromat,	C.I. Pigment Yellow 34, CONST. NO. 77600,
Bleisulfochromat,	C.I. Pigment Yellow 34, CONST. NO. 77603
und Bleichromat-Bleimolybdat,	
teils mit Bleisulfat	C.I. Pigment Red 104, CONST. NO. 77605,

Verfahren zur Herstellung der verbesserten Chromgelb- bzw. Molybdatrot-Pigmente sowie deren Verwendung in Beschichtungsstoffen und Kunststoffen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In der Patentliteratur sind eine Vielzahl von Verfahren beschrieben, um die Echtheitseigenschaften dieser Chromgelb- und Molybdatrot-Pigmente zu verbessern.

So können durch die Auffällung von Kieselsäure bzw. Silikat und/oder den verschiedensten unlöslichen Metallhydroxiden Wetter- und Lichtechtheiten verbessert werden. Eine besonders deutliche Verbesserung der Licht- und Wetterechtheit von Chromgelb- und Molybdatrot-Pigmenten erreicht man durch die Auffällung von 3-wertigem Antimonoxid wie sie in der DE-PS 12 24 858 beschrieben ist. Durch die Verwendung der 3-wertigen Antimonverbindung erfolgt an der Oberfläche der Pigmentteilchen eine partielle Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III), was offensichtlich zu einer Stabilisierung der Pigmentoberfläche und Verbesserung der Licht- und Wetterechtheit solcher Pigmente führt. Nachteilig ist, daß durch das Entstehen der 3-wertigen grünen Chromverbindung die Farbbrillanz vermindert wird.

In der DE-PS 12 53 384 werden als Stabilisierungskomponenten Antimon-3-Verbindungen und lösliche Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure oder wasserlösliche Salze, die Antimon-III-Ionen, Fluorionen und Silikationen enthalten, vorgeschlagen, um die Beständigkeit von Molybdatrot- bzw. Molybdatorange-Pigmenten gegen schweflige Säure zu verbessern.

Die DE-PS 27 06 545 und 27 35 867 befassen sich mit der Verbesserung der SO₂-Beständigkeit von Bleichromat-Pigmenten durch Auffällen von Zinkmetaphosphat bzw. Cermetaphosphat, wobei eine SO₂-Beständigkeit nach DIN 50 018 (Kesternich) von max. 5 Cyclen erreicht wird.

Durch diese Maßnahmen war es jedoch nicht möglich, auch die Hitzestabilität, beispielsweise bei der Verarbeitung dieser Pigmente in Kunststoffsystemen, so zu verbessern, daß kein wesentliches Nachdunkeln der Pigmente erfolgt.

Methoden zur Verbesserung der Chromatpigmente im Hinblick auf die Temperaturbeständigkeit gehen zurück auf die US- PS 33 70 971 entsprechend DE-PS 15 92 943. Es wird dort vorgeschlagen, eine homogene, amorphe Silikatschicht von 2 - 40 %, ausgehend von einer wäßrigen Natriumsilikatlösung, Neutralisieren bzw. Ausfällen des SiO₂ mit einer verdünnten Schwefelsäure, aufzubringen, wobei nachfolgend noch eine Schicht von bis zu 2 Gew.% Aluminiumoxid aufgebracht wird.

Dieses Verfahren wurde mehrfach modifiziert, wobei, wie in der DE-PS 18 07 891 und in der US-PS 36 39 133 beschrieben, die Verwendung eines Hochdruckhomogenisators empfohlen wird, der durch große Scherkräfte für eine Dispergierung des Pigmentes in Primärteilchen vor der Auffällung des Schutzüberzugs sorgt, und auf diese Weise eine sehr gleichmäßige Verteilung des Schutzüberzugs auf den einzelnen Pigmentteilchen erreicht wird.

In den DE-OS 19 52 537 und 19 52 538 sind Verfahren beschrieben zur Behandlung von Bleichromat-Pigmenten, die bis zu 175 °C temperaturstabil sind.

Nach der US-PS 37 98 045 werden mit Antimon-, Zinn- oder Manganverbindungen anreduzierte Pigmente für die Beschichtung mit dichter amorpher Kieselsäure und Aluminiumoxid vorgeschlagen, wobei Endprodukte erhalten werden mit sehr guter Lichtechtheit und Temperaturbeständigkeit. Der Nachteil dieser Pigmente ist, daß sie durch die Anreduzierung, d.h. partielle Umwandlung von Cr(VI) zu Cr(III), deutlich an Farbbrillanz eingebüßt haben.

Die US-PS 40 17 328 sieht die Zugabe von geringen Mengen SiO_2 und Metallhydroxid vor der eigentlichen Fällung und Überziehen dieser Grundpigmente nach bekannten Verfahren (US-PS 33 70 971) mit einem Überzug aus dichter amorpher Kieselsäure und Aluminiumoxid vor. Die auf diese Weise erhaltenen Pigmente sollen eine gute Lichtechtheit, Chemikalienbeständigkeit und Temperaturbeständigkeit aufweisen. Zur Stabilisierung des Grundpigments nach US-PS 40 17 328 wird neben den Hydroxiden anderer Metalle auch das von Antimon empfohlen.

Wie bereits erwähnt, werden zur Herstellung der sogenannten anreduzierten (pre-darkened) Chromatpigmente Antimon(III)-Verbindungen verwendet. Durch die Anreduzierung erhält man jedoch von vornherein schmutzige und nicht farbklaare Chromatpigmente, was zu einer Beeinträchtigung der Farbbrillanz dieser Pigmente führt.

Außerdem zeigte sich, daß nach den bekannten Verfahren keine Pigmente erhalten werden konnten, die neben guten Echtheitseigenschaften und hoher Farbbrillanz auch die Forderung nach extrem niedrigen säurelöslichen Bleianteilen nach DIN/ISO 6713 von $\leq 0,5 \%$ erfüllen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, auf kostengünstige Weise die Echtheitseigenschaften und die Farbbrillanz von Chromgelb- und Molybdatrot-Pigmenten bei niedrigen säurelöslichen Bleianteilen weiter zu erhöhen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist daher die Herstellung von temperaturstabilen und farbbrillanten Chromgelb- und Molybdatrotpigmenten, vor allem Bleichromat- und Bleimolybdat-Pigmenten mit sehr hohen Echtheitseigenschaften bei der Einwirkung von Temperatur, Licht, Säuren und Alkalien sowie auch mit extrem niedrigen säurelöslichen Bleianteilen nach DIN/ISO 6713 von $\leq 0,5 \%$.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Chromgelb- oder Molybdatrotpigmente, insbesondere die eingangs durch die C.I. bzw. CONST. No. definierten Pigmente,

1 nach Anstabilisierung mit geringen Alkalisilikat- und/oder
Metallhydroxidmengen auf der Basis der Metalle Aluminium,
Titan, Mangan, Cer oder anderer hierfür geeigneter Metalle
5 zunächst nach bekannten Verfahren, wie sie in den US-PSen
3370791, 4017328 und 4059459 beschrieben sind, mit einem
Überzug aus dichter amorpher Kieselsäure mit 2 - 40 Gew.-%
SiO₂ unter Anwendung von Schwefelsäure versehen und
erfindungsgemäß mit 0,1 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 2-5 Gew.-%
10 Antimonoxid und zusätzlich 0,1 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 1-3
Gew.-% Kieselsäure umhüllt werden. Die Auffällung der
Sb₂O₃/SiO₂-Schichten kann auch in mehreren Stufen
erfolgen. Daran anschließend werden noch 0,1 - 10 Gew.-%,
vorzugsweise 0,1 - 3 Gew.-% Aluminiumoxid und/oder 0,1 - 10
15 Gew.-%, vorzugsweise 2 - 4 Gew.-% Erdalkalipolyphosphate auf
der Basis kettenförmig kondensierter Polyphosphate durch
Zugaben entsprechender gelöster Erdalkalisalze sowie
löslicher Polyphosphate aufgefällt. Durch die Zugabe dieser
Metallsalzlösungen bzw. der darauf folgenden Auffällung wird
20 eine Flockulation und Stabilisierung der
Silikat/Metall/Silikatschichten bewirkt, was sich
vorteilhaft auf die Widerstandsfähigkeit der
Umhüllungskomponenten gegen Fremdeinflüsse auswirkt. Auch
die Filtrationseigenschaften der Pigmente werden durch diese
25 Nachbehandlung verbessert.

1 Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich
temperaturstabile und farbbrillante Chromgelb- und
Molybdatrotpigmente, insbesondere Bleichromat-,
5 Bleisulfochromat- und Molybdatrot-Pigmente herstellen,
die sich durch sehr hohe Echtheiten und Beständigkeiten bei der Einwirkung
von Hitze, Wetter, Licht, Säuren und Alkalien auszeichnen. So konnte insbeson-
dere die Temperaturbeständigkeit gegenüber den nach den US-PS 36 39 133,
37 98 045 und 40 17 328 bzw. 40 59 459 erhaltenen Produkten noch erheblich
10 verbessert werden. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß diese Pig-
mente mit der verbesserten Temperaturbeständigkeit sich durch hohe Farbbril-
lanz auszeichnen, wie sie sonst bei mit Antimonoxiden stabilisierten Blei-
chromat-Pigmenten nicht vorhanden ist. Wie schon erwähnt, konnte die Säure-
löslichkeit nach DIN/ISO 6713 durch das erfindungsgemäße Verfahren bis auf
15 < 0,5 % Pb vermindert werden. Im Kesternich-Test zur Überprüfung der SO₂-
Beständigkeit wurden mit den erfindungsgemäß hergestellten Pigmenten bis über
10 Zyklen erreicht, ohne daß sich der Farbton einer Alkyd-Melaminbeschichtung
merklich veränderte. Bei den nach den US-PS 36 39 133, 39 29 500, 37 98 045
und 40 17 328 bzw. 40 59 459 hergestellten Pigmenten konnten dagegen nur
20 3 - 4 Zyklen ohne Farbtonveränderung (DE < 3, s. Tab. 1) erreicht werden.

Die deutliche Verbesserung der Echtheitseigenschaften und Verminderung der
säurelöslichen Bleianteile nach DIN/ISO 6713 wird mit zurückgeführt auf eine
durch das erfindungsgemäße Verfahren erreichte Verdichtung der Metall/Kiesel-
25 säureschichten auf den Pigmentteilchen, was man an
elektronenmikroskopischen Aufnahmen deutlich feststellen
kann. Elektronenmikroskopische Aufnahmen mit 225 000-fachen
Vergrößerungen (Elektronenmikroskop JOEL 200 KV) zeigen
deutlich die dichtere, kompaktere Umhüllung der
30 erfindungsgemäßen Pigmentteilchen gegenüber den bekannten
Pigmentteilchen mit üblicher SiO₂-Beschichtung. Offenbar
erfolgt eine synergistische Wirkung durch die
erfindungsgemäße Behandlung.

Ausführungsbeispiele

35 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

1

Beispiel 1

5

10

15

200 g eines Bleisulfochromat-Pigmentes, entsprechend C.I. Pigment Yellow 34, CONST. NO. 77 603, welches in üblicher bekannter Weise, z.B. gemäß US-PS 33 70 971 mit geringen Mengen Alkalisilikat und/oder Metalloxiden anstabilisiert wurde, werden in 3 l Wasser aufgeschlämmt und unter Zusatz von 20 g Natronwasserglas mit 21 % SiO_2 (1 : 10 in Wasser) in einem Hochdruckhomogenisator zur Zerteilung der Agglomerate dispergiert. Die erhaltene Suspension wird auf 80°C aufgeheizt und 80 g Natronwasserglas mit 21 % SiO_2 (1 : 10 in Wasser) während 5 Stunden zulaufen gelassen. Während dieser Zeit wird der pH-Wert mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 50) auf 9,5 gehalten.

20

Danach wird der pH-Wert auf 8,0 abgesenkt und 24 g einer 25 Gew.-%igen Antimonchloridlösung zugegeben, wobei der pH-Wert mit Natriumcarbonatlösung (1 : 10) auf 6,0 gehalten wird. Nach 30 Minuten Nachrühren wird eine Lösung von 4 g Natronwasserglas mit 21 % SiO_2 (1 : 10 in Wasser) zulaufen gelassen, wobei sich ein pH-Wert von 7,5 einstellt.

25

Die Nachbehandlung erfolgt mittels einer Lösung von 17 g Bariumchlorid (1 : 20 in Wasser) und nachfolgendem Zusatz von 8 g eines kettenförmig kondensierten löslichen Polyphosphats (1 : 10 in Wasser). Der End-pH-Wert soll 7,5 betragen.

30

Die Aufarbeitung des beschichteten Pigmentes erfolgt durch Filtration, Salzfriewaschen, Trocknen bei 100°C und Vermahlen mit den üblichen Mahlaggregaten.

35

1

Beispiel 2

5

10

15

20

Das gleiche Bleisulfochromat-Pigment wie in Beispiel 1 in einer Menge von ebenfalls 200 g wurde in der gleichen Weise behandelt wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei die Stabilisierung mit Antimonoxid in folgender Weise modifiziert wurde. Zu der auf pH 8 eingestellten Suspension wurden 12 g einer 25 Gew.-%igen Antimonchloridlösung gegeben, wobei ein pH-Wert von 6 durch Zugabe von Natriumcarbonatlösung gehalten wurde. Nach 30-minütiger Nachrührzeit erfolgte die Zugabe von 2 g Natronwasserglas in 20 ml Wasser bis pH 7,3 (also die halbe Menge wie in Beispiel 1). Der Vorgang wurde dann in einer zweiten Stufe mit gleichen Mengen Antimonchloridlösung und Natronwasserglaslösung wiederholt und nach 30-minütiger Nachrührzeit mit einer Lösung von 7 g Aluminiumsulfat in 70 ml Wasser nachbehandelt. Der End-pH-Wert wurde mit 10%iger Natriumcarbonatlösung auf 7,5 eingestellt.

Die Aufarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

25

Es wurden temperaturstabile Chromgelb-Pigmente erhalten mit hoher Farbbrillanz, sehr niedrigen säurelöslichen Bleianteilen nach DIN/ISO 6713 und sehr hohen anderen Echtheitseigenschaften.

30

Nachfolgend sind die wichtigsten anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Pigmente (1) und (2) beschrieben. Zum Vergleich dienten

35

(0) handelsübliches Bleisulfochromat, mittelstabilisiert

- 1 (1) Produkt des Beispiels 1 der vorliegenden Erfindung
(2) Produkt des Beispiels 2 der vorliegenden Erfindung (mit
Aluminiumsulfat-Nachbehandlung)
(3) Bleisulfochromat mit 4 Gew.-% Al_2O_3 , 20 Gew.-%
5 SiO_2 , 2 Gew.-% Al_2O_3 , hergestellt gemäß US-PS
40 59 459
(4) Bleisulfochromat, stabilisiert mit 4 Gew.-% SiO_2 / 4
Gew.-% Sb_2O_3 , hergestellt gemäß DE-PS 12 24 858.

10

15

20

25

30

35

Tabelle 1

	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)
<u>Säurelösliches Pb</u> nach DIN/ISO 6713	8,5 %	0,15 %	0,2 %	3,8 %	3,0 %
<u>Kesternich-Test</u> nach DIN 50 018, 2 l SO ₂ , bis zur Farbdifferenz DE < 3 Zeiss RFC 3, Norm- lichtart D 65 Alkyd-Melamin- Einbrennlack, 30%ig pigmentiert Prüfzyklen	2	12 - 14	11 - 13	3 - 4	8 - 10
<u>Farbton</u> Vergleichsstandard (0)-Probe Alkyd-Melamin- Einbrennlack, 30%ig pigmentiert Farbdifferenz DE Zeiss RFC 3, Norm- lichtart D 65	-	1,2	0,9	0,7	5,7
<u>Lichteinheit</u> Vergleich jeweils zum unbelasteten Anstrichfilm Alkyd-Melamin- Einbrennlack, 30%ig pigmentiert Xenotest-Bewitterung 500 Std., Farbdifferenz DE Zeiss RFC 3, Norm- lichtart D 65	4,1	2,6	2,3	3,6	2,8
<u>Temperaturbeständigkeit</u> Vergleich jeweils zur Ausgangsprüfung nach Be- lastung 250 °C, 30 sek. Hochdruckpolyäthylen, 2%ige Pigmentierung, Einarbeitung mittels Spritzguß-Plastifizier- schnecken, Verweilzeit 5 min, Temperatur 320 °C Farbdifferenz DE Zeiss RFC 3, Norm- lichtart D 65	15,2	2,1	1,9	4,2	9,0

1

Beispiel 3

5

10

15

200 g eines Molybdatrot-Pigmentes entsprechend C.I. Pigment Red 104 (CONST. NO. 77 605) wird zunächst in üblicher bekannter Weise (US-PS 40 59 459 oder DE-PS 12 24 858) mit Alkalisilicat und/oder Metalloxid anstabilisiert. Danach wurde filtriert und salzfrei gewaschen. Der salzfreie Pigmentschlamm wird in 3 l Wasser aufgeschlämmt und unter Zusatz von 20 g Natronwasserglas mit 21 % SiO_2 (1 : 10 in Wasser) in einem Hochdruckhomogenisator zur Zerteilung der Agglomerate dispergiert. Die erhaltene Suspension wird auf 85 °C aufgeheizt und 70 g Wasserglas mit 21 % SiO_2 (1 : 10 in Wasser) während 5 Stunden zulaufen gelassen.

Der pH-Wert wird mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 50) auf 8,0 eingestellt und 24 g einer 25 Gew.-%igen Antimonchloridlösung zugegeben, wobei der pH-Wert mit Natriumcarbonatlösung (1 : 10) auf 6,0 gehalten wird. Nach 30 Minuten Nachrühren wird der pH-Wert mit einer Lösung von 4 g Natronwasserglas (1 : 10) auf pH 7,5 eingestellt und 7 g Aluminiumsulfat (1 : 10) zugegeben.

Es erfolgte die übliche Aufarbeitung durch Filtration, Salzfreiwaschen, Trocknen bei 100 °C und Vermahlen mit den üblichen Mahlaggregaten.

Das erhaltene Molybdatrot-Pigment zeichnete sich durch Temperaturbeständigkeit bis 320 °C, hohe Farbbrillanz, sehr niedrige säurelösliche Bleianteile nach DIN/ISO 6713 und sehr hohe andere Echtheitseigenschaften aus.

Das erfindungsgemäß hergestellte Molybdatrot-Pigment (01) wurde unter Verwendung der nach Beispiel 1 und 2 aufgeführten Prüfparameter mit folgenden Pigmenten verglichen:

- (00) handelsübliches Molybdatrot-Pigment, mittelstabilisiert
- (01) Produkt des vorliegenden Beispiels 3
- (03) Molybdatrot-Pigment mit 20 Gew.% SiO_2 u. 2 Gew.% Al_2O_3 ,
hergestellt gemäß US-PS 40 59 459
- (04) Molybdatrot-Pigment, stabilisiert mit 4 Gew.% SiO_2 u.
4 Gew.% Sb_2O_3 , hergestellt gemäß DE-PS 12 53 384.

24 FEB 1989 * 578702

Tabelle 2

	(00)	(01)	(03)	(04)
<u>Säurelösliches Pb</u> nach DIN/ISO 6713	7,9 %	0,25 %	5,6 %	4,2 %
<u>Kesternich-Test</u> nach DIN 50 018, 2 l SO ₂ , bis zur Farbdifferenz DE < 3 Zeiss RFC 3, Norm- lichtart D 65 Alkyd-Melamin- Einbrennlack, 20%ig pigmentiert Prüfzyklen	2	11 - 13	3 - 4	7 - 10
<u>Farbton</u> Vergleichsstandard (0)-Probe Alkyd-Melamin- Einbrennlack, 20%ig pigmentiert Farbdifferenz DE Zeiss RFC 3, Norm- lichtart D 65	-	0,9	0,6	3,2
<u>Lichtehtheit</u> Vergleich jeweils zum unbelasteten Anstrichfilm Alkyd-Melamin- Einbrennlack, 20%ig pigmentiert Xenotest-Bewitterung 500 Std., Farbdifferenz DE Zeiss RFC 3, Norm- lichtart D 65	6,2	2,4	3,9	3,2
<u>Temperaturbeständigkeit</u> Vergleich jeweils zur Ausgangsprobe nach Be- lastung 250 °C, 30 sek. Hochdruckpolyäthylen, 2%ige Pigmentierung, Einarbeitung mittels Spritzgußplästifizier- schnecken, Verweilzeit 5 min, Temperatur 320 °C Farbdifferenz DE Zeiss RFC 3, Norm- lichtart D 65	13,8	2,7	4,4	10,1

1

5

Patentansprüche

10

15

20

25

30

35

1. Verfahren zur Herstellung von temperatur- und lichtstabilen Chromgelb- und Molybdatrot-Pigmenten, bei dem auf ein Chromgelb- bzw. Molybdatrot-Pigment mindestens einmal eine Kieselsäure gefolgt von einer Antimonoxidschicht aufgebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Farbbrillanz, der SO_2 -Beständigkeit sowie der Echtheitseigenschaften bei Einwirkung von Temperatur, Licht, Wetter, Alkalien und Säuren, und zur Erniedrigung der säurelöslichen Bleianteile auf ein in üblicher Weise mit Metalloxiden und/oder Kieselsäure vorstabilisiertes Chromgelb- bzw. Molybdatrot-Pigment die Kieselsäureschicht in Form einer dichten amorphen Kieselsäurehülle mit einem, jeweils auf Trockengewicht des Endproduktes bezogenen Gehalt an 2 bis 40 Gew.-% SiO_2 aufgebracht wird, danach eine oder mehrere Antimonoxid/Kieselsäureschichten mit einem Gehalt an 0,1 bis 10 Gew.-% Sb_2O_3 und 0,1 bis 10 Gew.-% SiO_2 aufgebracht werden und abschließend 0,1 bis 10 Gew.-% Aluminiumoxid und/oder 0,1 bis 10 Gew.-% Erdalkalipolyphosphat aufgefällt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterial ein in üblicher bekannter Weise mit Metalloxiden und Kieselsäure vorstabilisiertes Chromgelb- bzw. Molybdatrot-Pigment verwendet und dieses salzfrei gewaschen wird und dann der feuchte Pigmentschlamm für die Aufbringung der dichten amorphen Silikathülle verwendet wird, worauf die Antimonoxid-/Kieselsäurehülle

- 1 aufgebracht und abschließend Oxide mehrwertiger Metalle und/oder Erdalkalipolyphosphat aufgebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
5 das salzfrei gewaschene, in üblicher Weise mit Metalloxiden und Kieselsäure vorstabilisierte Chromgelb- oder Molybdatrot-Pigment filtriert, salzfrei gewaschen und getrocknet und danach das Trockenpigment nach
10 erneuter Aufschlämmung und Dispergierung mit einer dichten amorphen Kieselsäurehülle versehen wird und danach Antimonoxid und Kieselsäure in einer oder mehreren Stufen aufgefüllt wird mit abschließender Auffällung von Metalloxiden und/oder Erdalkalipolyphosphaten.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß für die Aufbringung der dichten amorphen Silikathülle 5-25 Gew.-% SiO_2 , für die in einer oder mehreren Stufen aufzubringende Antimonoxid-/Kieselsäureschicht 2-5 Gew.-% Sb_2O_3 und 1-3 Gew.-% SiO_2 sowie für die
20 abschließende Aufbringung von Aluminiumoxid 0,1-3 Gew.-% Al_2O_3 und/oder 2-4 Gew.-% Erdalkalipolyphosphat zur Anwendung kommen.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß für die Aufbringung der dichten amorphen Silikathülle ca. 20 Gew.-% SiO_2 , für die in einer oder mehreren Stufen aufzubringende Antimon-/Kieselsäureschicht ca. 4 Gew.-% Sb_2O_3 und ca. 2 Gew.-% SiO_2 sowie für die
30 abschließende Auffällung ca. 2 Gew.-% Al_2O_3 und/oder 3 Gew.-% Erdalkalipolyphosphat angewendet werden.
- 35 6. Verfahren nach Anspruch 1-3 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß für die abschließende Behandlung mit Erdalkalipolyphosphaten Calcium- und/oder Bariumpolyphosphate auf der Basis kettenförmig

- 1 kondensierter Polyphosphate verwendet werden, die durch
Zugabe wässriger Lösungen von Erdalkalisalzen und
Phosphaten ausgefällt werden.
- 5 7. Temperaturstabile und farbbrillante Chromgelb- und
Molybdatrotpigmente mit sehr hohen Echtheitseigenschaften
bei Einwirkung von Licht, Wetter, Alkalien und Säuren,
hoher SO_2 -Beständigkeit sowie stark erniedrigten
säurelöslichen Bleianteilen, dadurch gekennzeichnet, daß
10 sie außer den üblichen Stabilisierungskomponenten aus
Metalloxiden und/oder Kieselsäure eine dichte amorphe
Silikathülle in einer Menge von 2-40 Gew.-%, eine oder
mehrere Antimonoxid/Kieselsäureschichten in einer Menge
von jeweils 0,1-10 Gew.-%, vorzugsweise 2-5 Gew.-%
15 Sb_2O_3 und 0,1-10 Gew.-%, vorzugsweise 1-3 Gew.-%
 SiO_2 sowie eine abschließende Hülle aus Aluminiumoxid
in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von
0,1-3 Gew.-% Al_2O_3 und/oder eine
Erdkalipolyphosphatschicht in einer Menge von 0,1-10,
20 vorzugsweise 2-4 Gew.-% Erdkaliphosphat aufweisen.

25

30

35

8. Verwendung von temperaturstabilen und farbbrillanten Chromgelb- und Molybdatrot-Pigmenten mit sehr hohen Echtheitseigenschaften bei Einwirkung von Licht, Wetter, Alkalien und Säuren, hoher SO_2 -Beständigkeit sowie stark erniedrigten säurelöslichen Bleianteilen, die außer den üblichen Stabilisierungskomponenten aus Metalloxiden und/oder Kieselsäure eine dichte amorphe Silikathülle in einer Menge von 2-40 Gew.-%, eine oder mehrere Antimonoxid/Kieselsäureschichten in einer Menge von jeweils 0,1 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 2-5 Gew.-% Sb_2O_3 und 0,1 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 1-3 Gew.-% SiO_2 sowie eine abschließende Hülle aus Aluminiumoxid in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1-3 Gew.-% Al_2O_3 und/oder eine Erdalkalipolyphosphatschicht in einer Menge von 0,1-10, vorzugsweise 2-4 Gew.-% Erdalkaliphosphat aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß man sie zur Pigmentierung von Kunststoffen, insbesondere Beschichtungsstoffen und Formmassen, verwendet.