

# Pigmente

## Eigenschaften und Herstellung

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick

PVT-Seminar, 20. Juni 2025

# 1. Einführung

# Historisches

## Höhlenmalerei



Lascaux/F (ca. 15.000 v.u.Z.)

**Ocker, Manganbraun, Holzkohle**



## Antike Kunst



Ischtar-Tor (Babylon, ca. 600 v.u.Z.)

**Cobaltoxid**

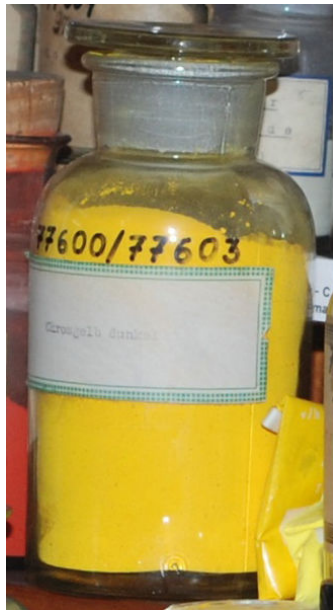


# Natürliche und synthetische Pigmente

- natürliche Pigmente
  - Erdfarben: Ocker, Siena, Umbra
  - Blaupigmente (Lapislazuli, Kobaltblau, Azurit)
  - Zinnober (Cinnabarit,  $\alpha$ -HgS)
  - Kreide (Calcit)
- alte synthetische Pigmente
  - Holzkohle
  - Neapelgelb (Bleiantimonoxid, 2500 v.u.Z. Babylonien)
  - Ägyptisch Blau und Ägyptisch Grün (Calcium-Kupfer-Silikate, 2500 v.u.Z.)
  - Zinnoberrot (aus Quecksilber & Schwefel, China)
  - Bleiweiß (Bleihydroxidkarbonat, 4. Jh. v.u.Z)
  - Chinesisch-Violett (Bariumkupfersilikat, 4. Jh. v.u.Z)
- neuzeitliche synthetische Pigmente
  - Preußisch Blau (anorganisch, um 1706), Kupferphthalocyanin (organisch, 1926)
  - Cadmiumgelb (anorganisch, 1818), *Pigment Yellow 1* (Monoazopigmente, 1909)
  - Industrieruße / *carbon black* (z.B. Ofenruß aus Teer- und Erdöl, 1889)

# Synthetische Pigmente

Chromgelb



1778, L.-N. Vauquelin

Indigo



1870, A. von Baeyer  
1897, Heumann-Synthese bei BASF

Historische Farbstoffsammlung der TU Dresden

# Pigmenttypen / Einteilung der Pigmente

## Pigmente

anorganisch



Weißpigmente (nichtselektive Lichtstreuung)



Buntpigmente (selekt. Lichtstreuung + abs.)



Schwarzpigmente (nichtselektive Lichtabs.)



Glanzpigmente (Reflexion an glatten Flächen)



Leuchtpigmente (Fluoreszenz, Phosphoreszenz)

organisch



# Wirtschaftliche Relevanz

- Industrieruße
  - globaler Umsatz: 27.6 Mrd. USD
  - größter Anteil: Kunststoffe
- Titandioxide
  - globaler Umsatz: 20.4 Mrd. USD
  - DE: 0.5 Mrd. EUR
  - 7.2 Mio. Jahrestonnen
  - 56% in Farbe & Beschichtung, 25% in Kunststoff, 13% in Papier
- Azopigmente
  - globaler Umsatz: 1.6 Mrd. USD
- Deutschland - Farbstoffe und Pigmente
  - 2011: 1.1 Mio. t, 3.9 Mrd. €

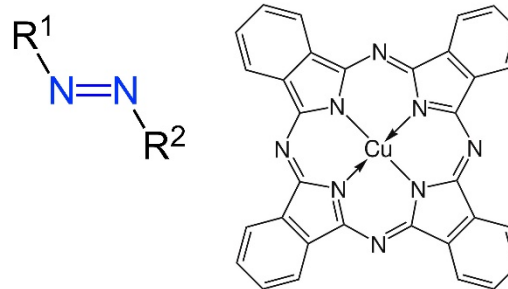
Global Carbon Black Market Share, By Application, 2024



## 2. Physiko-chemische Eigenschaften

# Chemische Zusammensetzung

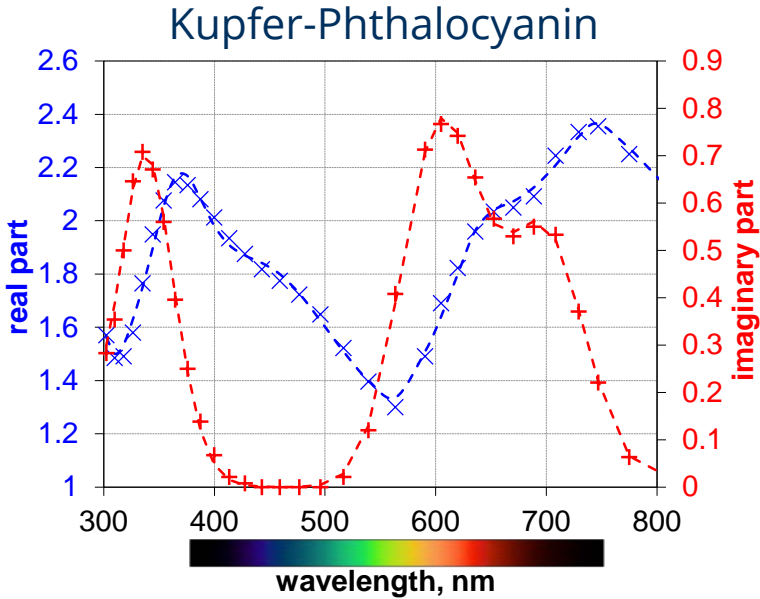
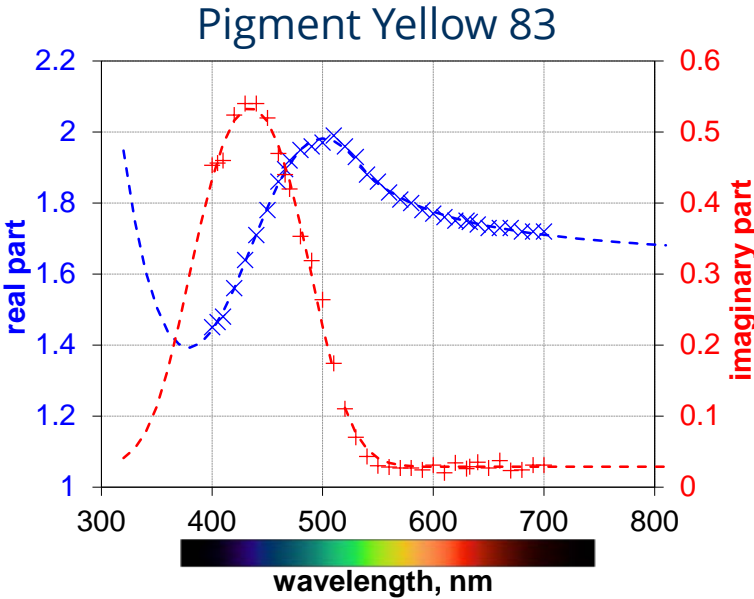
- anorganische Pigmente
  - Oxide ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ),
  - Sulfide ( $\text{CdS}$ ),
  - Oxid-Hydroxide,
  - Silikate,
  - Sulfate oder Carbonate
  - *meist nicht reaktiv und hitzebeständig; allerdings geringe Vielfalt und z. T. gesundheitsgefährdend (Bleiweiß)*
- organische Pigmente
  - Monoazo- und Diazopigmente,
  - polyzyklische Pigmente,
  - Phthalocyanine,
  - Azinfarbpigmente
  - *meist höhere Farbstärke, höhere Buntheit und toxikologisch inert ; jedoch geringeres Deckvermögen, geringere Wetterechtheit, häufig teurer*



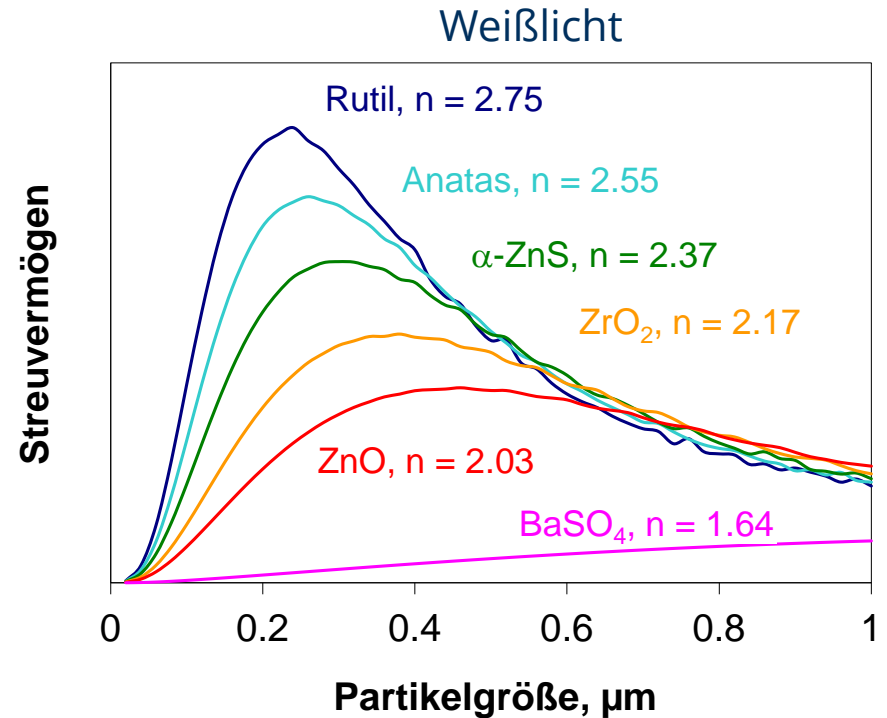
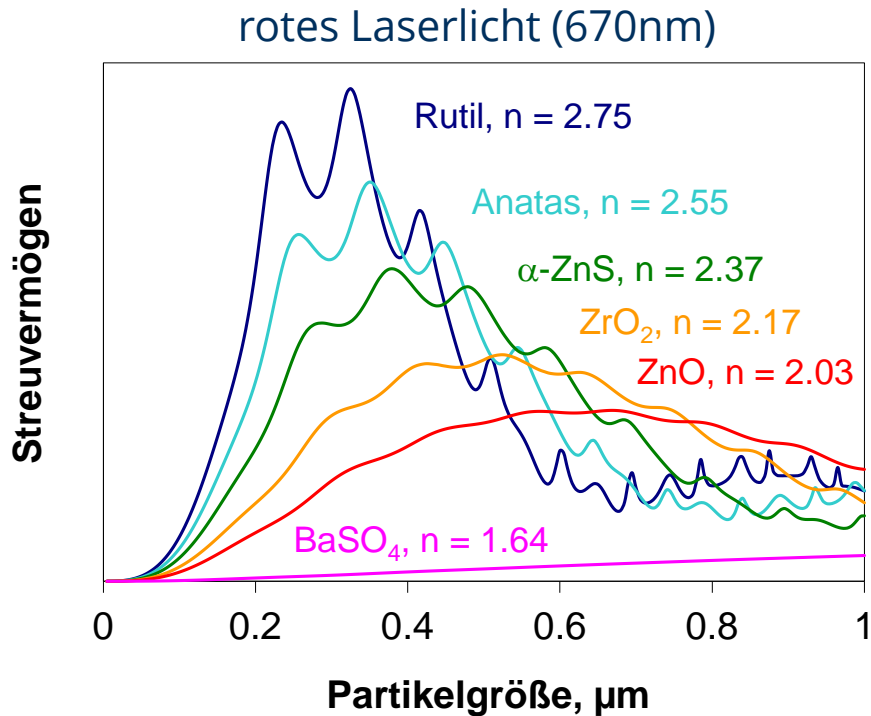
# Brechungsindex

- Brechungsindex bestimmt optische Wirkung
- geometrische Optik:  $n = c_0 / c_{\text{Stoff}}$  (Verhältnis der Lichtgeschwindigkeiten)
- Wellenoptik:
  - Wellenausbreitung:  $E = \hat{E} \cdot \exp(i \cdot \omega t - i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  (elektrisches Feld)
  - Wellenzahl:  $k^2 = \mu \varepsilon \omega^2 - i \mu \sigma \omega^2$   
(abh. von Permeabilität, Permittivität & Leitfähigkeit)
  - Permittivität:  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \varepsilon''(\omega) = (m' - i m'')^2 = m^2$
  - Brechungsindex:  $m = k/k_0 = m' - i m'' = n(1 - i \kappa)$   
( $n$  = Brechzahl,  $\kappa$  = Absorptionsindex)
  - für die alternative Notation  $E = E_0 \cdot \exp(i \cdot \omega t + i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  ändert sich das Vorzeichen vor  $i$
- Brechungsindex ist eine komplexe Funktion der (Vakuum-)Wellenlänge  $\lambda_0 = \frac{c_0}{\omega} = \frac{\mu_0 \varepsilon_0}{\omega}$

# Brechungsindexfunktion



# Einfluss der Materialeigenschaften



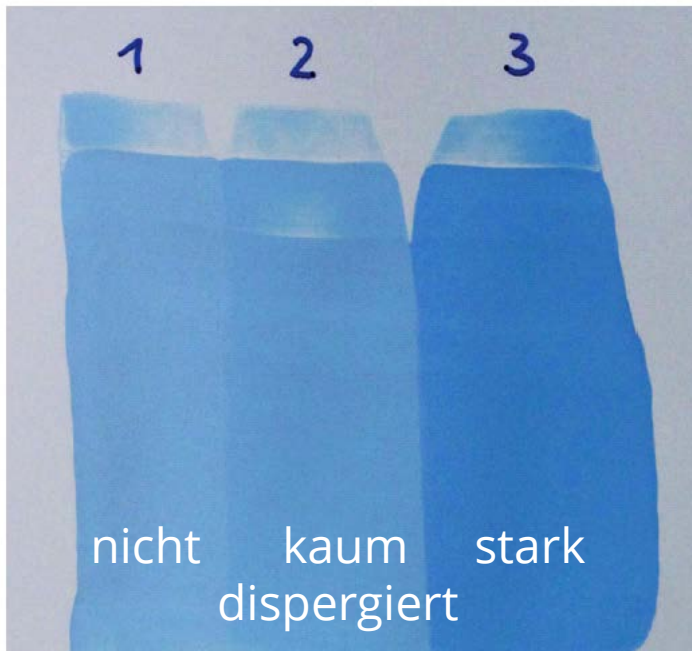
# Relevanz der Partikelgröße

- Reduktion der Partikelgröße →
  - Erhöhung der Farbstärke (homogene Partikel,  $x > 0,5 \mu\text{m}$ )
  - Erhöhung der Transparenz (nicht absorbierend,  $x < 0,1 \mu\text{m}$ )
  - Änderung von Farbton und -reinheit
  - Glanzverstärkung (Druckfarben und Anstriche)
  - Viskositätserhöhung, Zunahme visko-elastischer Effekte
  - Abnahme von Strahlungs- und Witterungsbeständigkeit
  - Beschleunigung von Diffusions und Rekristallisationsvorgängen
  - Erhöhung der Löslichkeit

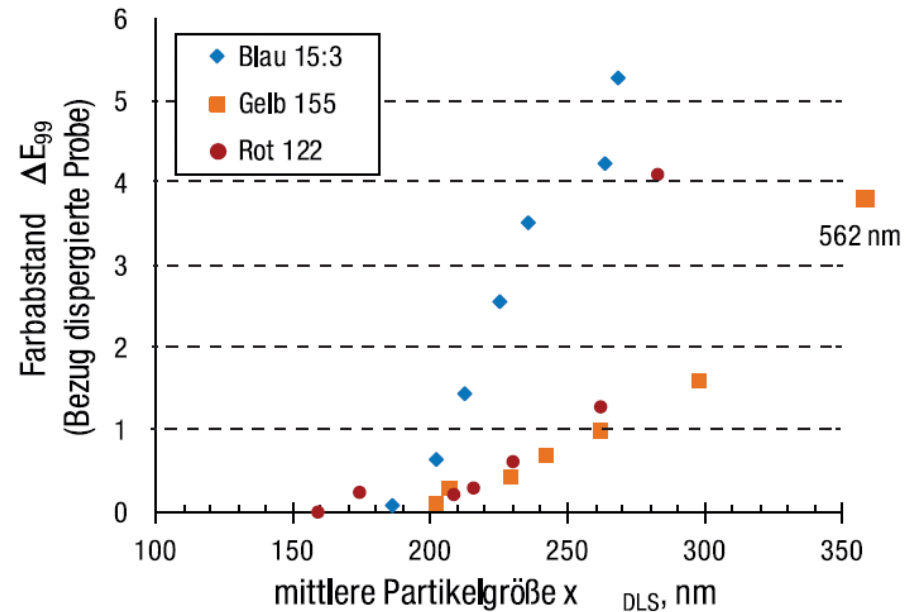
# Einfluss der Dispergierung auf die Farbe

(Nogowski et al., Farbe und Lack, 123(August):42-47, 2018)

Ausstrichtest für ein Blaupigment



Produktmodell: Farbton vs. Partikelgröße



Farbe des getrockneten Anstrichs im Vergleich mit einem Farbnormal

- Ausstrichtest: Dispergieren, Mischen, Ausstreichen, Trocknen, Messen
- Produktmodell: Rückführung auf Eigenschaften der flüssigen Paste

# Weitere Eigenschaften

- Dichte
  - Pulverdichte (Rieseldichte, Klopfdichte)
  - Pigmentdichte
- Härte
- Ölzahl
  - (Lein)Ölbedarf zu Herstellung einer kittähnlichen Paste (viskoelastisch, weder spröde, noch fließend)
  - Angabe bezogen auf 100 g Pigment
  - 10g/100g = gut, > 10g/100g = ungünstig
- flüchtige Bestandteile
- Wasserextrakt
  - pH, Salinität, Alkalität, Leitfähigkeit, freigesetzte HCl oder Cr

# 3. Weißpigmente



# Weißpigmente

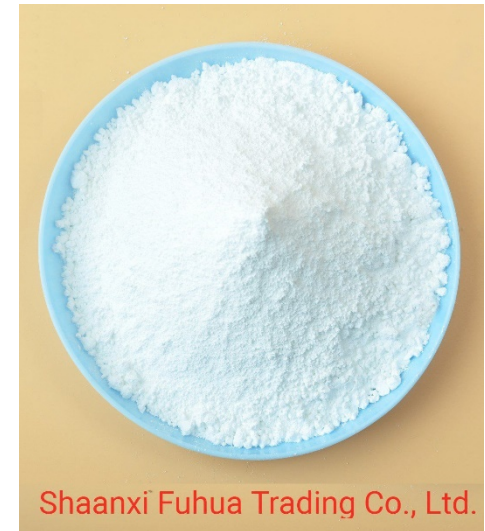
- Bleiweiß ( $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ )
  - lichtbeständig, sehr hohe Deckkraft, schöner Glanz; giftig, Nachschwärzen
- Barytweiß, *Blanc fixe* ( $\text{BaSO}_4$ )
  - lichteht, chem. stabil, geringe Deckkraft, UV+IR-transparent
- Lithopone ( $\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$ )
  - hoher Brechungsindex, geringe UV-Absorption, reines ZnS: IR-transparent
  - lichtbeständig, geringe Ölzahl, ungiftig
  - Malerfarben, Ölfarben, Pastellstifte
- Zinkweiß = Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ )
  - hoher Brechungsindex, UV-absorbierend; bakterizid
  - Malfarben / Künstlerfarben, Außenanstriche, antikorrosive & antifouling Wirkung
- Titanweiß = Titanoxid  $\text{TiO}_2$  (wichtigste Weißpigment)
  - hoher Brechungsindex (hohes Streuvermögen)
  - chemische beständig, ungiftig, photokatalytisch aktiv
  - für Außenbereich beschichtet (nm-dicke Al-Si-Verbindungen)

# Bariumsulfat

natürliches Baryt = Schwertspat



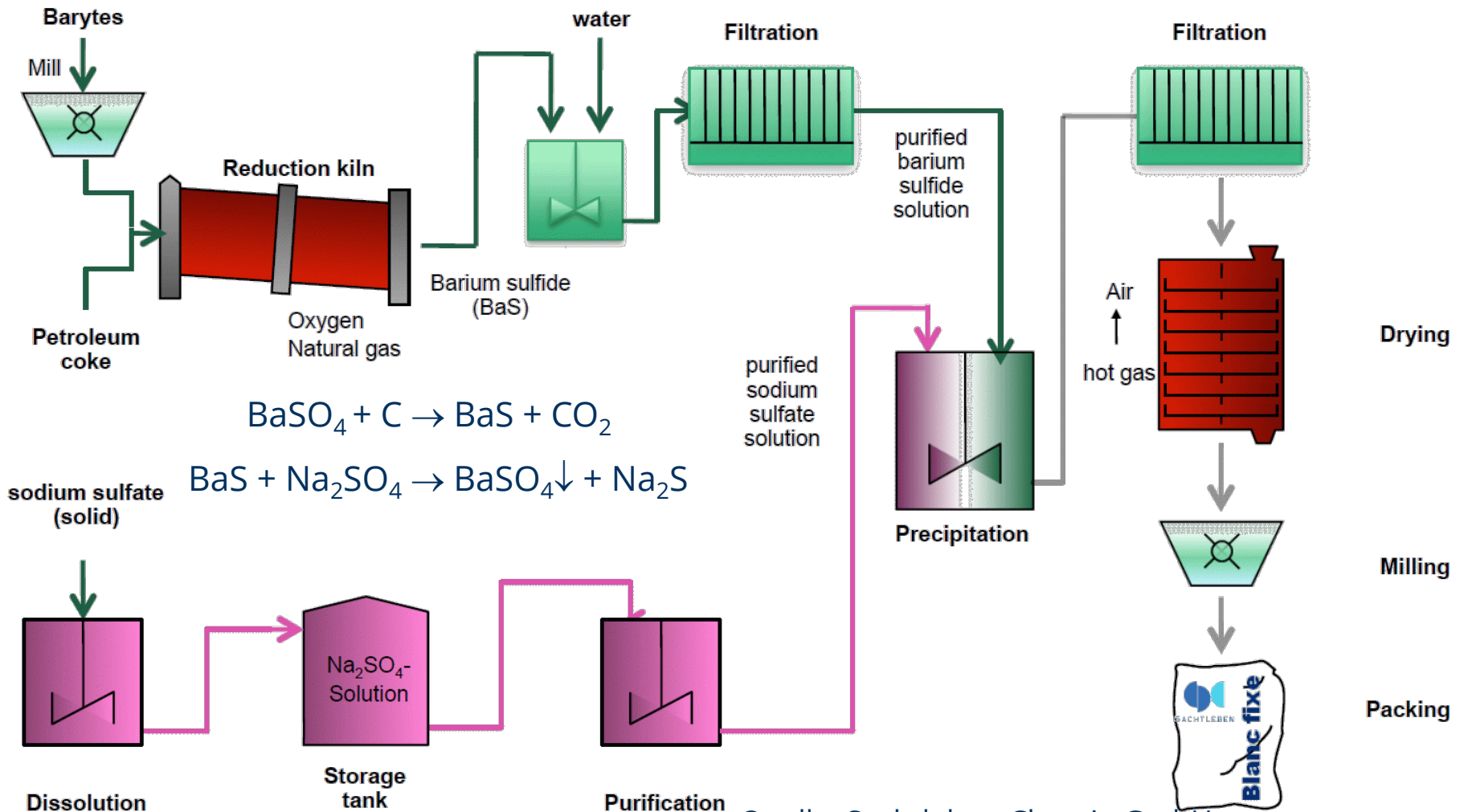
Blanc fixe  
synthetisches BaSO<sub>4</sub>



CC-BY-SA-3.0, via Wikimedia Commons

# Synthese von Blanc Fixe

über Fällung von BaS



Quelle: Sachtleben Chemie GmbH

# Natürliche Titaniumerze

Anatas ( $\text{TiO}_2$ )



$\text{TiO}_2$  auf Quarz

Rutil ( $\text{TiO}_2$ )



$\text{TiO}_2$  auf Quarz

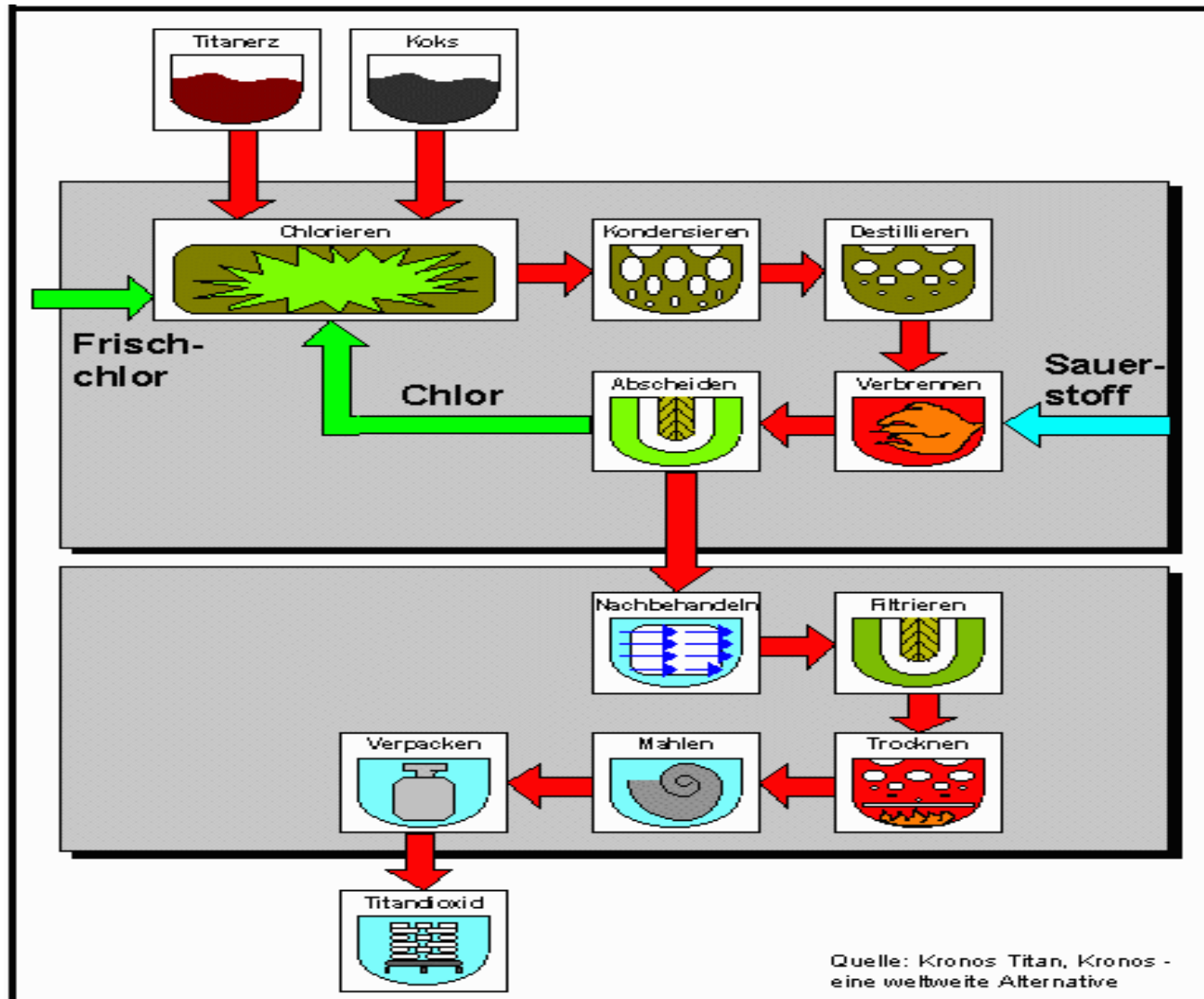
Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ )



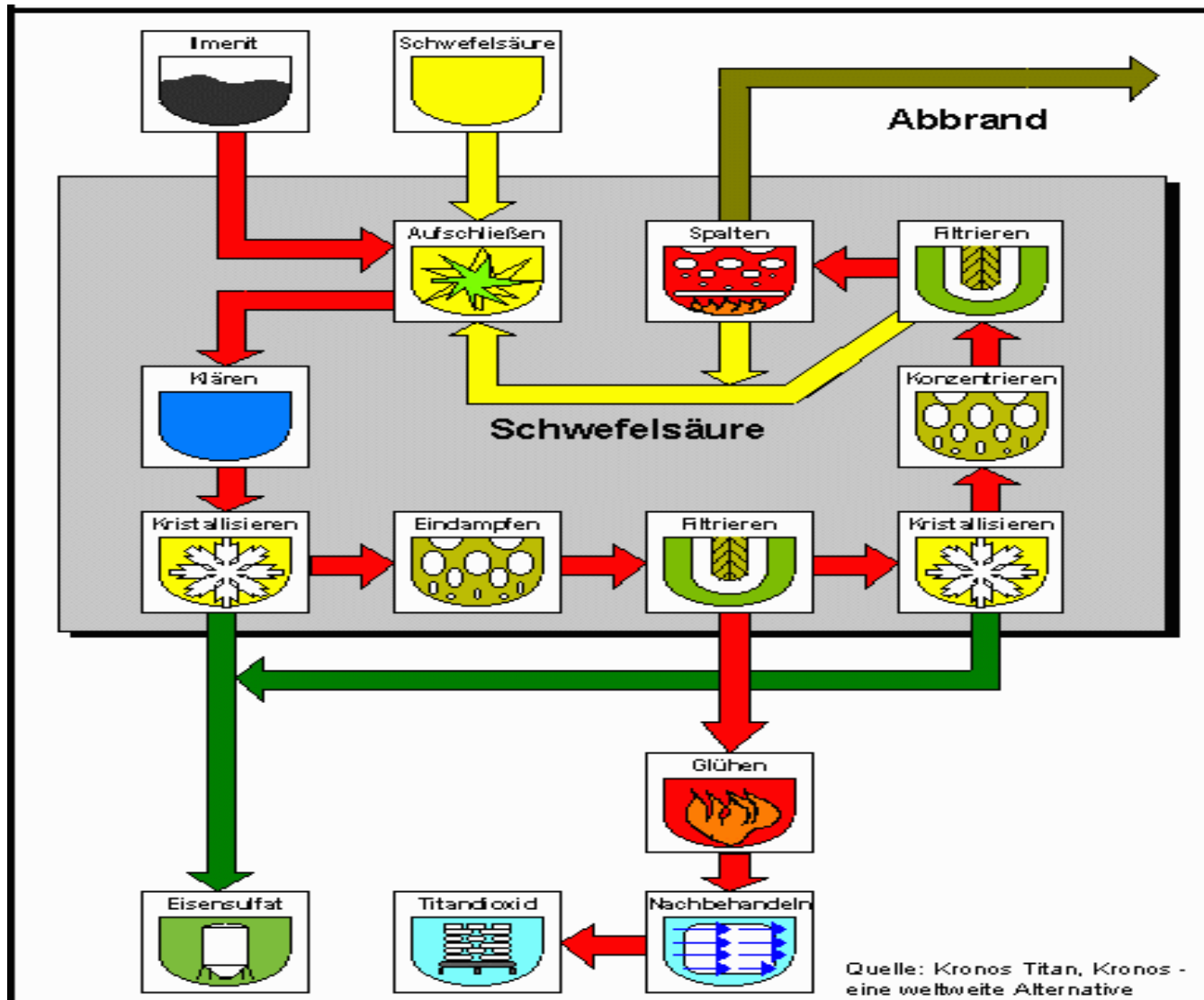
$\text{FeTiO}_3$

Rob Lavinsky, iRocks.com – CC-BY-SA-3.0, via Wikimedia Commons

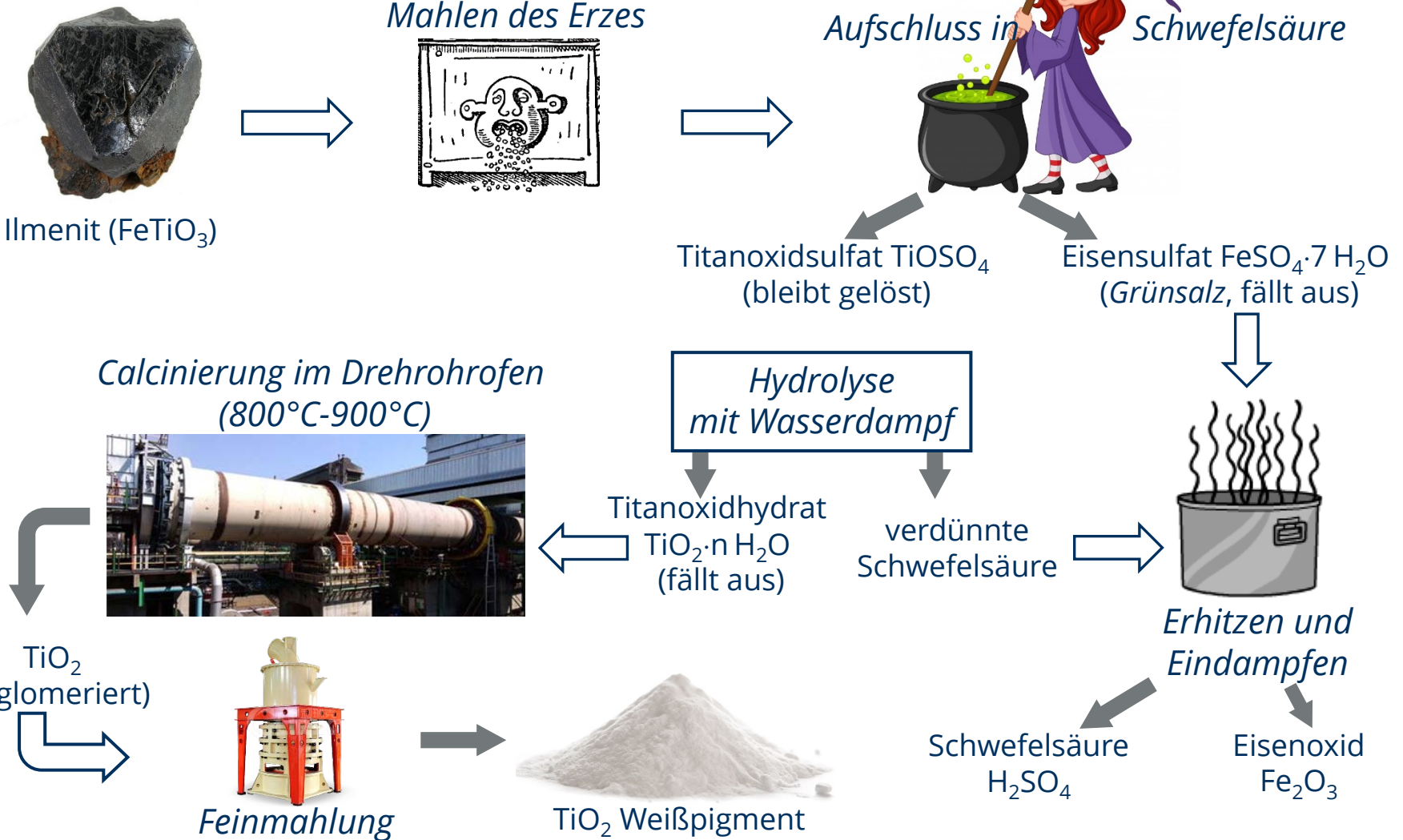
# Chloridverfahren zur $\text{TiO}_2$ -Synthese



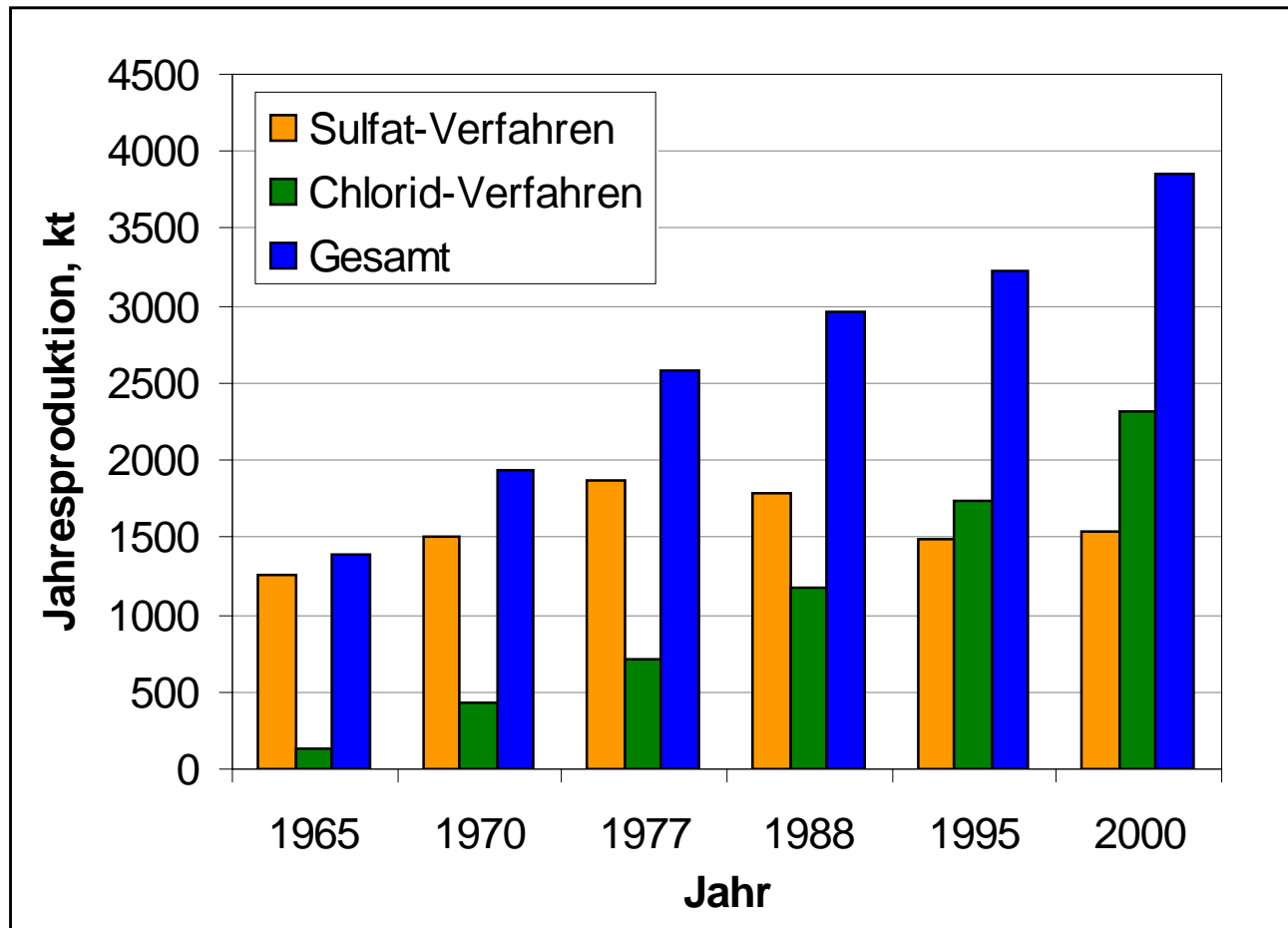
# Sulfatverfahren zur $\text{TiO}_2$ -Synthese



# Aus schwarzem Erz zu weißem Pigment

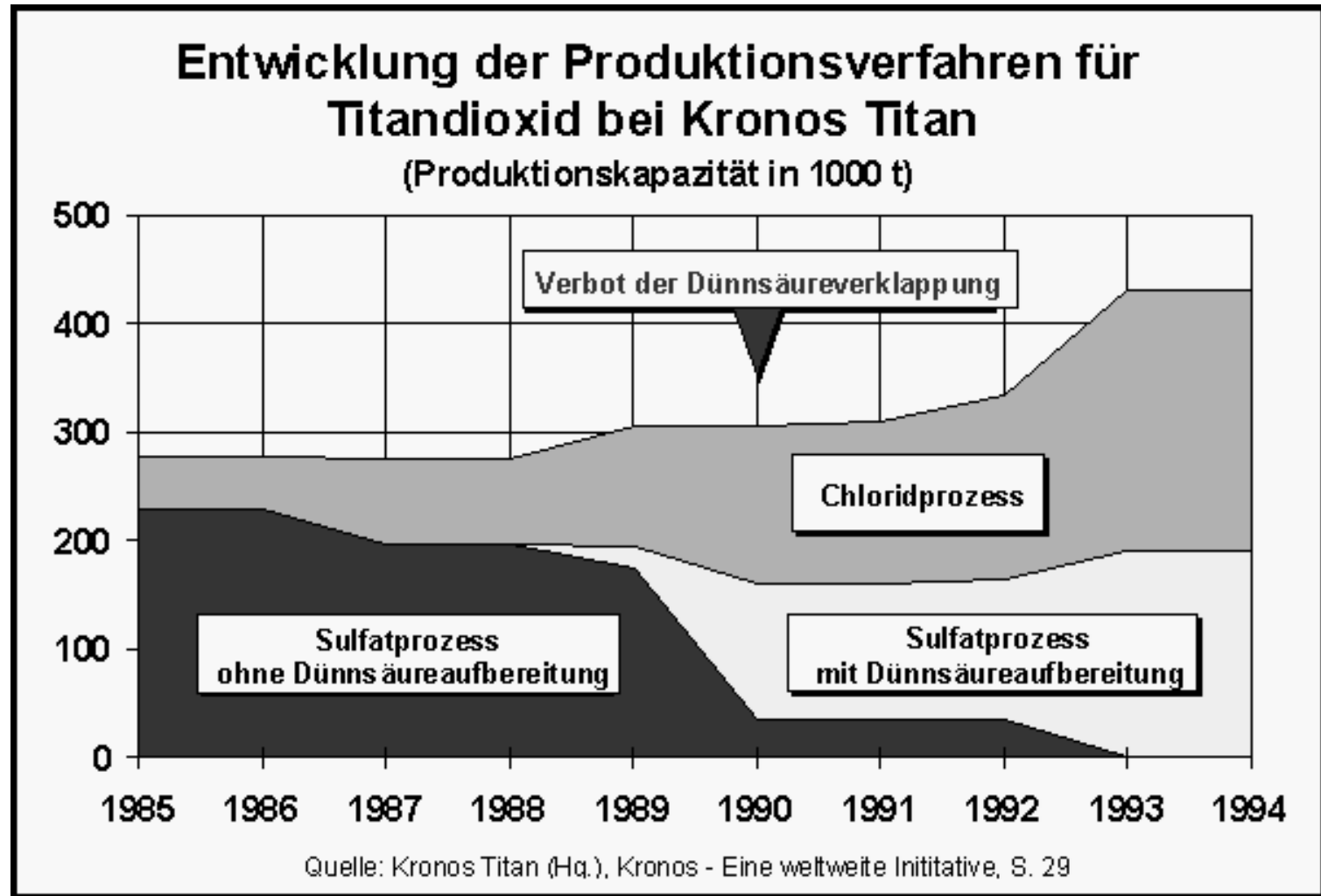


# Vergleich der Produktionsverfahren



J. Kischkewitz et al.: "White Pigments". In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th ed. Wiley-VCH, 2002

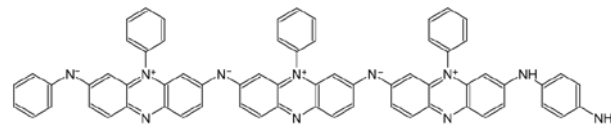
# Vergleich der Produktionsverfahren



# 4. Schwarzpigmente

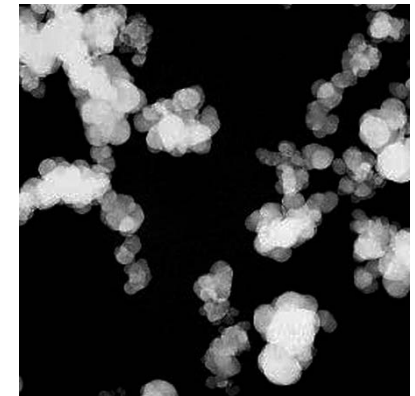
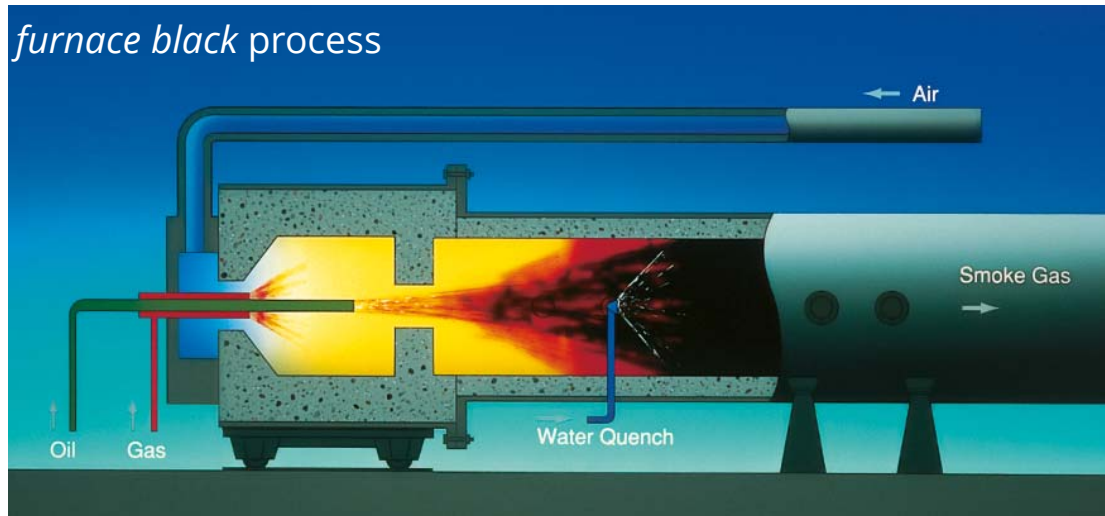
# Schwarzpigmente

- Ruß (= Kohlenstoff)
  - Carbon Black
  - Verbrennung von Öl, Erdgas u.ä. unter Sauerstoffmangel
- Eisenoxidschwarz ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )
  - Magnetit, natürliche Vorkommen und Synthese (relevant für Pigmente)
  - Nutzung u.a. als Magnetpigment und Schwarzpigment (Pigment Black 11)
- Spinellschwarz
  - Mischphasenoxide, meist auf Eisenoxidbasis ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) basierend
  - z.B. Pigment Black 28 =  $\text{FeO}_x + \text{CrO}_x$
- außerdem:
  - Holzkohle, Rebschwarz, Tierkohle
  - Graphit
  - Kupferdichromat
  - Schieferschwarz
  - Manganschwarz
  - Anilinschwarz

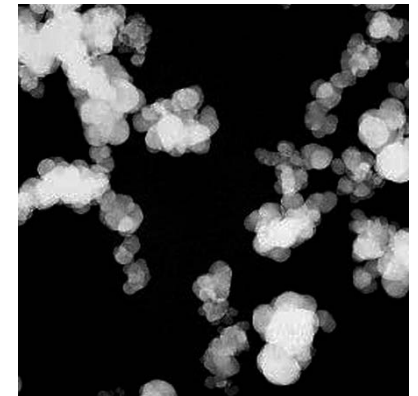
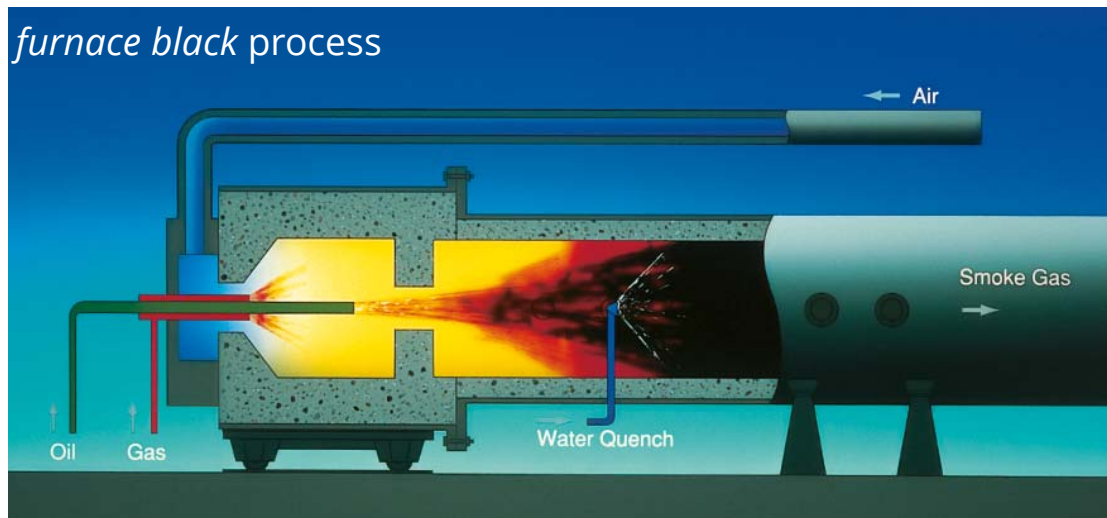
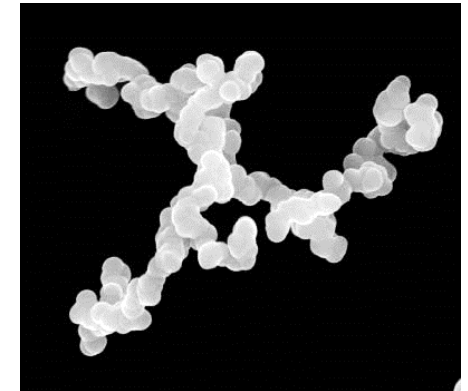
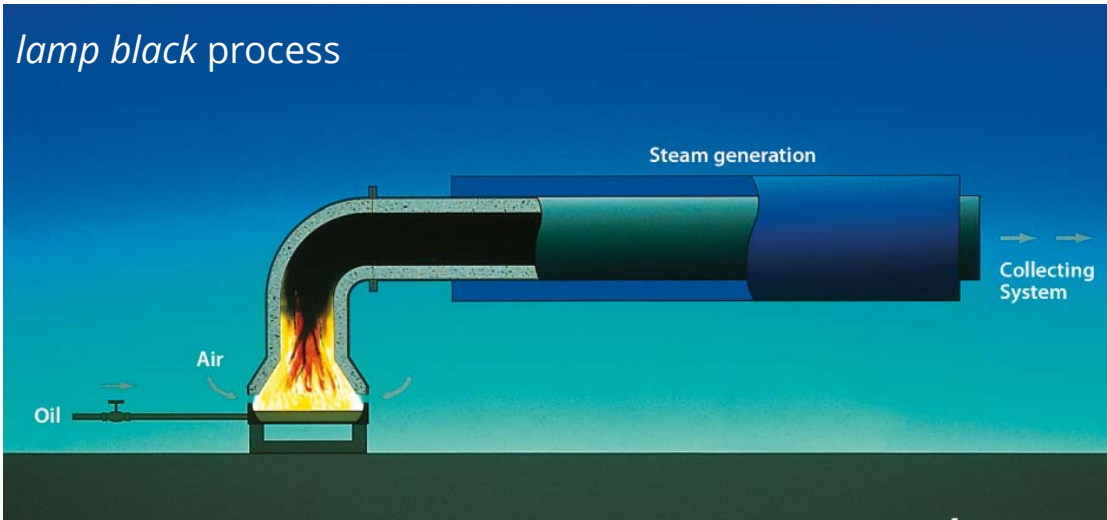


# Industrieruß (Carbon Black)

- Industrieruß (engl.: *carbon black*)
  - Herstellung meist als Ofenruß (engl.: *furnace black*) großtonnagig und kontinuierlich
  - Anwendungen als Füllstoff, Pigment, elektr. Leiter, ...
  - Variation von Primärpartikelgröße, Agglomerationsgrad und Agglomeratstruktur



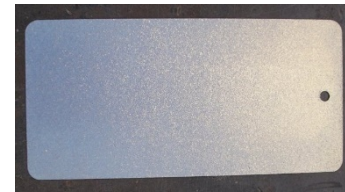
# Synthese von Industrieruen



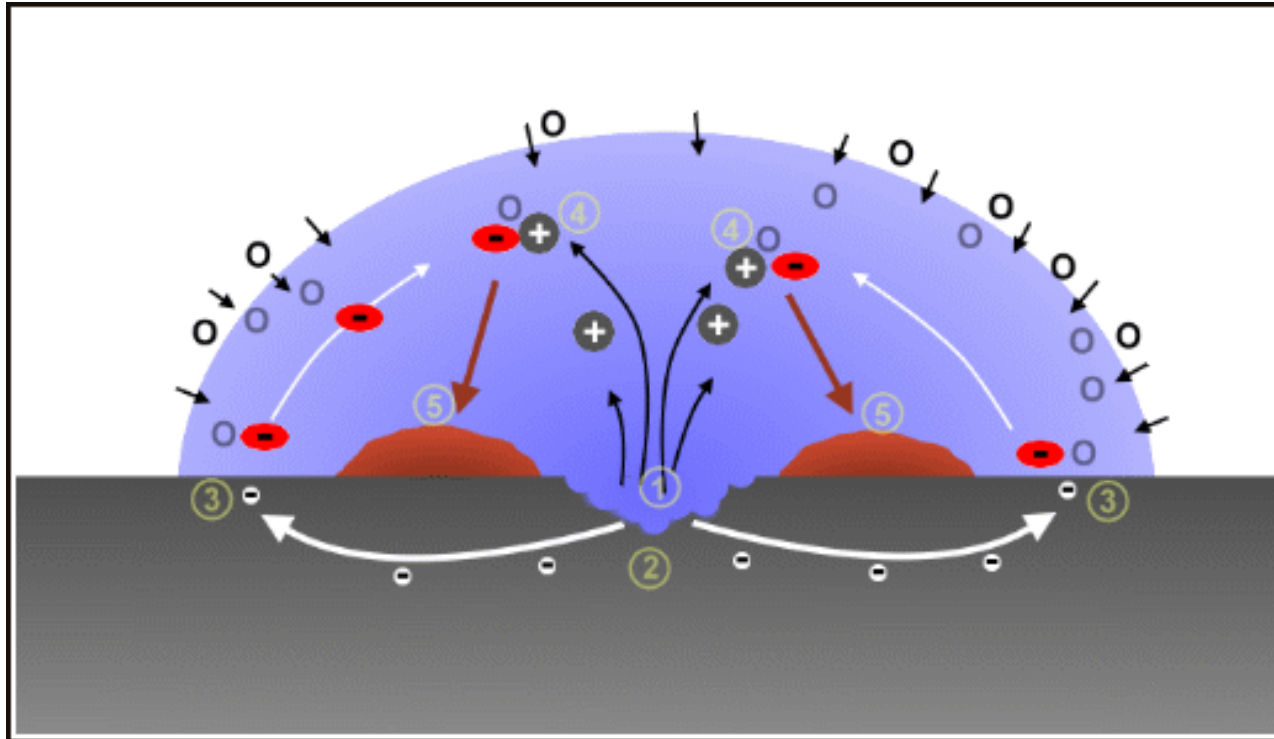
# 5. Spezialpigmente

# Spezialpigmente

- magnetische Pigmente
  - (früher) genutzt in Datenträgern
  - Ferrimagnetisches Eisenoxid ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Co-beschichtetes oder dotiertes  $\text{FeO}_x$
  - Bariumferrite (z.B.  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), metallische Fe-Pigmente
  - $\text{CrO}_2$
- antikorrosive Pigmente
  - Nutzung diverse Schutzmechanismen
- Effektpigmente
  - Metalleffekt  $\rightarrow$  ausgerichtete Metallplättchen
  - Glanz: schimmernd, funkelnd, changierend (farbwechselnd)  
 $\rightarrow$  gerichtete Reflektion an einer oder mehreren glatten Grenzflächen
  - Interferenzpigmente  
 $\rightarrow$  Farbeffekt basierend auf Interferenz
- Lumineszenzpigmente (Leuchtpigmente)
  - Fluoreszenz oder Phosphoreszenz
  - anorgan. Verbindungen (Sulfide, Erdalkalialuminate) dotiert mit Schwermetallen



# Korrosion



- Anode:



- Katode:



### **Vermeidungsstrategien:**

- kein O<sub>2</sub>
- keine Feuchtigkeit
- kein Potenzial (unedlere Metalle, Opferanode)

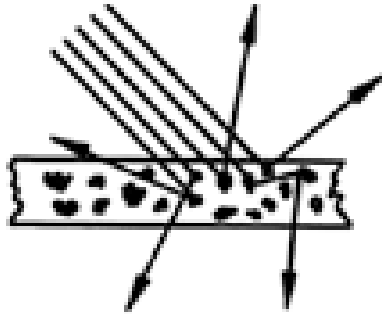
# Antikorrosive Pigmente

- *physikalische Schutz:*
  - lange Diffusionswege, bessere Adhäsion zwischen Substrat und Coating, UV-Absorption
  - chemisch inerte Pigmente mit Lamellen- oder Blättchenform,
  - z.B. Eisenglimmer
- *chemischer Schutz:*
  - Reaktion von gelöstem Pigmentbestandteilen mit Binder bzw. Zerfallsprodukten  
→ konstanter pH-Wert, Schutzschicht aus Reaktionsprodukt
  - Pigmente mit löslichen Bestandteilen,
  - z.B. Bleioxidrot  
( $Pb_2PbO_4$ ,  $Pb^{4+} \rightarrow Pb^{2+}$ ,  $PbO_x$  + Fettsäuren → Ester = Seife mit Lamellenstruktur)
- *elektrochemischer Schutz:*
  - Passivierung der Metalloberfläche, entweder als Schutzschicht (Phosphatpigmente) oder über hohes Oxidationspotenzial (Chromate)
  - $Zn_3(PO_4)_2 + 2 H_2O + OH^- \rightarrow 3 Zn(OH)_2 + 2 HPO_4^{2-}$  Komplexion → Schutzschicht
  - $CrO_4^{2-} + 3 e^- + 2 H_2O \rightarrow Cr(OH)_4^- + 4 OH^-$ ,  $Fe^{2+} + 2 Cr(OH)_4^- \rightarrow Fe(OH)_2 \cdot 2CrOOH$

# Glanzeffekte

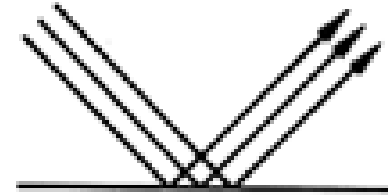
(A)

**diffuse Reflektion**  
infolge von Streuung  
und Absorption



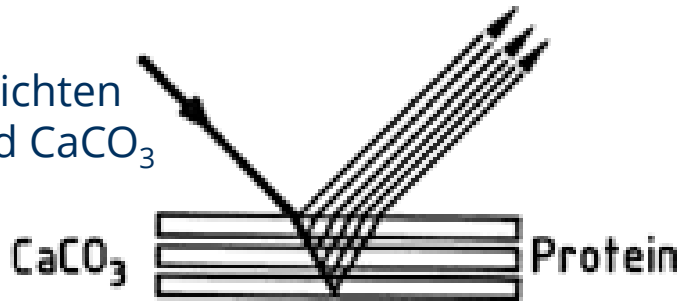
(B)

vollständige  
**gerichtete Reflektion**  
an Metalloberflächen  
→ plättchenförmige  
Metallpartikel



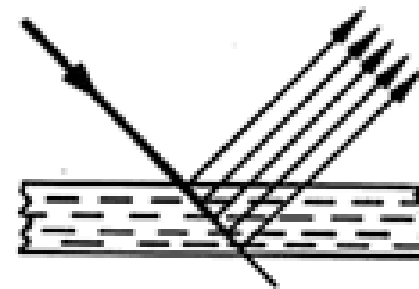
(C)

**natürliche Perlen**  
alternierende Schichten  
von Proteinen und  $\text{CaCO}_3$



(D)

**Perlmutterpigmente**  
parallele Ausrichtung  
plättchenförmiger Pigmente



H. G. Völz et al.: "White Pigments".

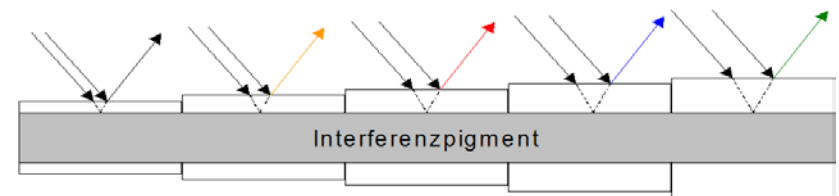
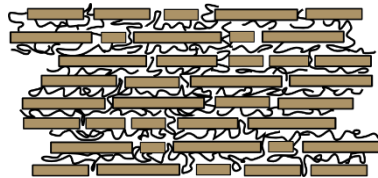
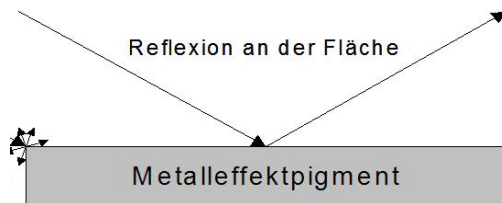
In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7<sup>th</sup> ed. Wiley-VCH, 2002



# Effektpigmente

- Wirkung:

- Reflexion und Interferenz anstatt Streuung und Absorption
- Metalleffekt: ausschließlich gerperlichtet Reflexion an glatter Oberfläche
- Perlglanz: Mehrfachreflexionen an geschichteten Strukturen
- Interferenz: Mehrfachreflexion an beschichteten Pigmenten → winkelabhängiger Farbeindruck (abh. von Schichtdicke und Absorption im Substrat)



- Pigmente

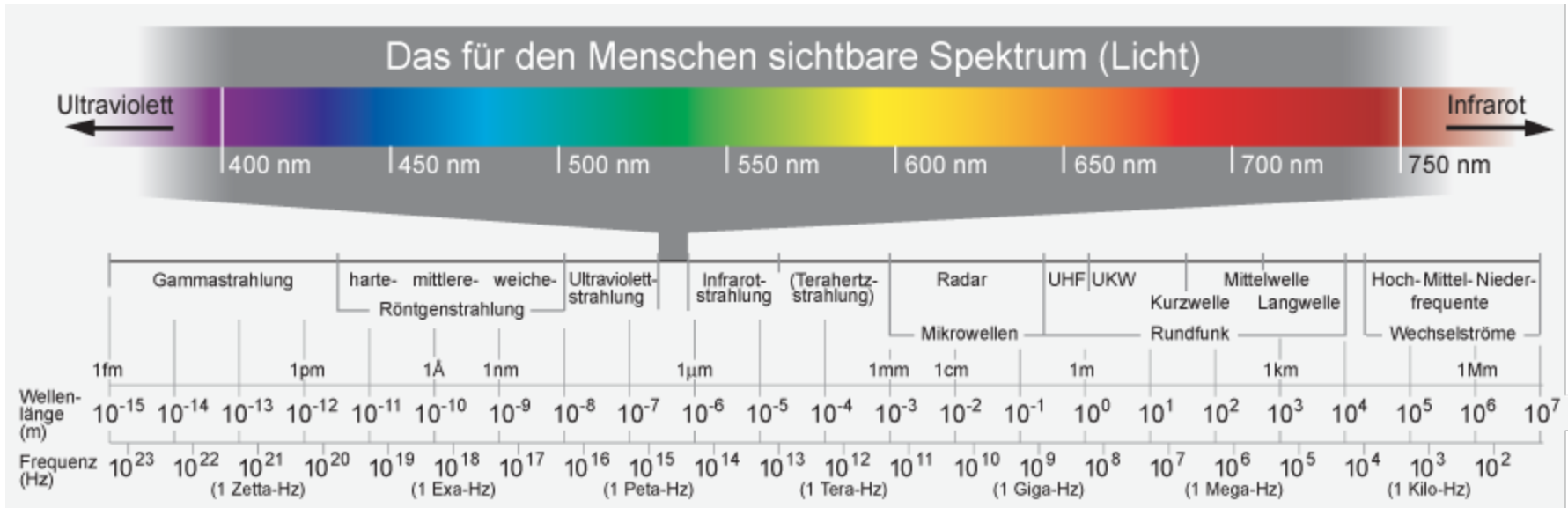
- (beschichtete) Plättchen mit  $\varnothing > 5 \mu\text{m}$  & Dicke  $< 1 \mu\text{m}$
- Metalle (Aluminium, Kupfer)
- kristalline Pigmente, z.B. Glimmer, Graphit
- amorphe Materialien, z.B. Glas,  $\text{SiO}_2$
- Beschichtung: CVD, PVD oder Sol-Gel-Verfahren – Schichtdicken ca.  $0,1 \mu\text{m}$



# 6. Licht und Farbe

# Licht

- Licht = elektromagnetisches Spektrum zwischen 400 nm und 750 nm



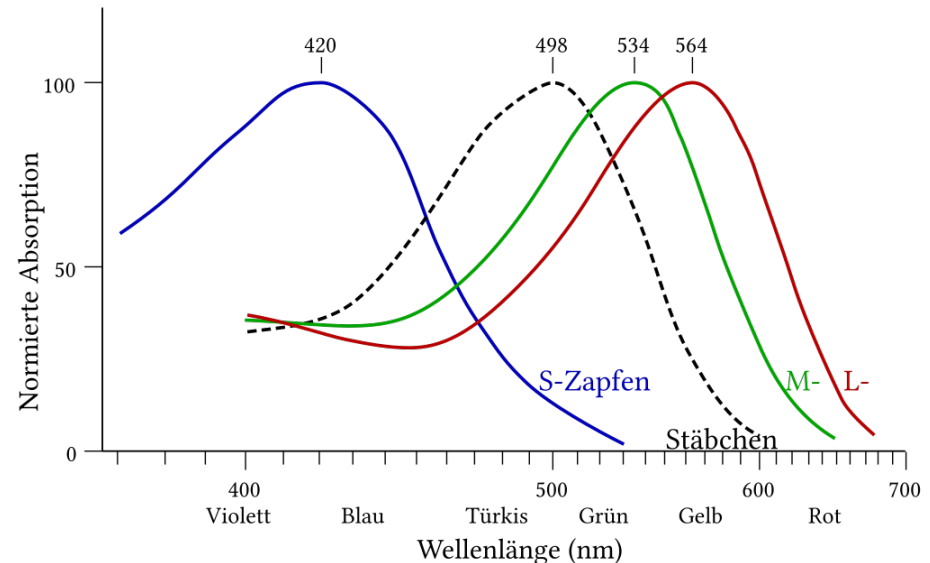
- Wechselwirkung mit Pigmenten
  - Absorption (keine, partiell oder vollständig) und Streuung
  - µm-Pigmente: Reflektion, Brechung, Beugung
  - Polarisierung

Bildquelle: Völz et al.: "White Pigments". In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th ed. Wiley-VCH, 2002



# Farbe

- Farbe = durch das Auge vermittelt und von Licht hervorgerufener Sinneseindruck
  - Wahrnehmung von reflektiertem, transmittiertem oder ausgestrahltem Licht
  - photochemische Aktivierung der Netzhautpigmente
  - Signalverstärkung und -transfer
  - Farbe entsteht im Gehirn
- Photorezeptoren für Farbwahrnehmung (Zapfen)
  - Blaurezeptor (430 nm),
  - Grünrezeptor (530 nm),
  - Gelb-Rot-Rezeptor (560 nm)
  - Verhältnis: 1:20:40
- Photorezeptor für Hell-Dunkel-Sehen (Stäbchen)
  - mittlere Empfindlichkeit: 500 nm



Kopiersperre – CC-BY-SA-3.0, via Wikimedia Commons



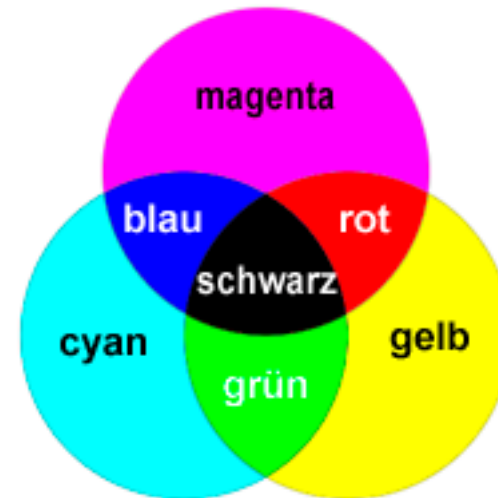
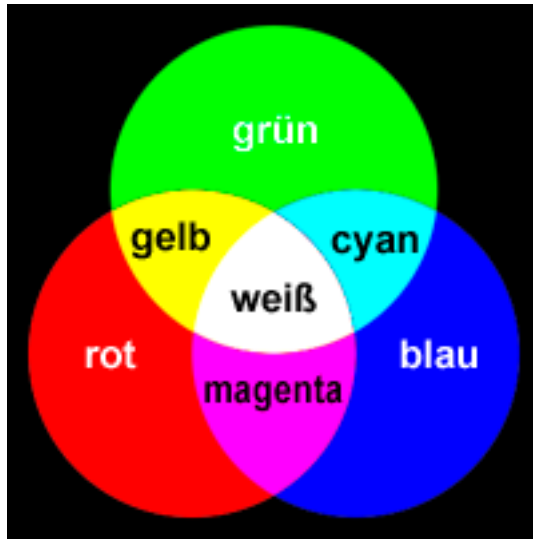
# Farbwahrnehmungen

- Farbwahrnehmungen
  - weiß**: ein Körper ist weiß, wenn er die sichtbare elektromagnetische Strahlung mit einer Energieverteilung der Sonne vollständig und diffus reflektiert
  - *grau*: teilweise Absorption der Strahlung, mit konstantem Anteil im sichtbarem Bereich
  - *schwarz*: vollständige Absorption im sichtbarem Bereich
  - *chromatische Farben*: Energieverteilung der elektromagnetischen Strahlung unterscheidet sich von der der Sonnenstrahlung
  - *achromatische Farben*: weiß – grau – schwarz
- Farbwahrnehmung bestimmt durch
  - Lage und Breite der Absorptionsbanden
  - Helligkeitsabhängige spektrale Empfindlichkeit des Auges
  - Beleuchtung (spektrale Verteilung, diffus oder direkt)
  - Konstanzphänomen



# Farbmischungen

- *Spektralfarbe*: monochromatisches Licht
- *Lichtfarbe*:
  - spektrale Zusammensetzung des von einer Lichtquelle emittierten Lichtes
  - additive Farbmischung (RGB)
- *Körperfarbe*:
  - spektrale Zusammensetzung des an einem Körper transmittierten oder reflektierten Lichtes (komplementär zum absorbierten Licht)
  - subtraktive Farbmischung (CMYK)

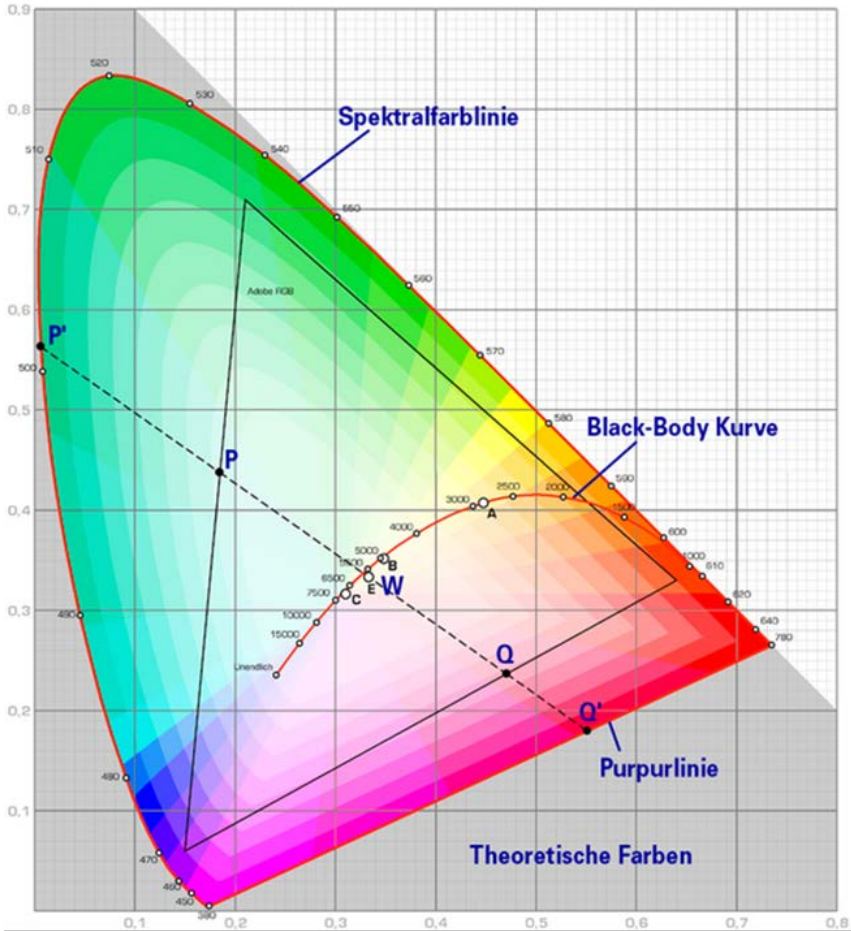
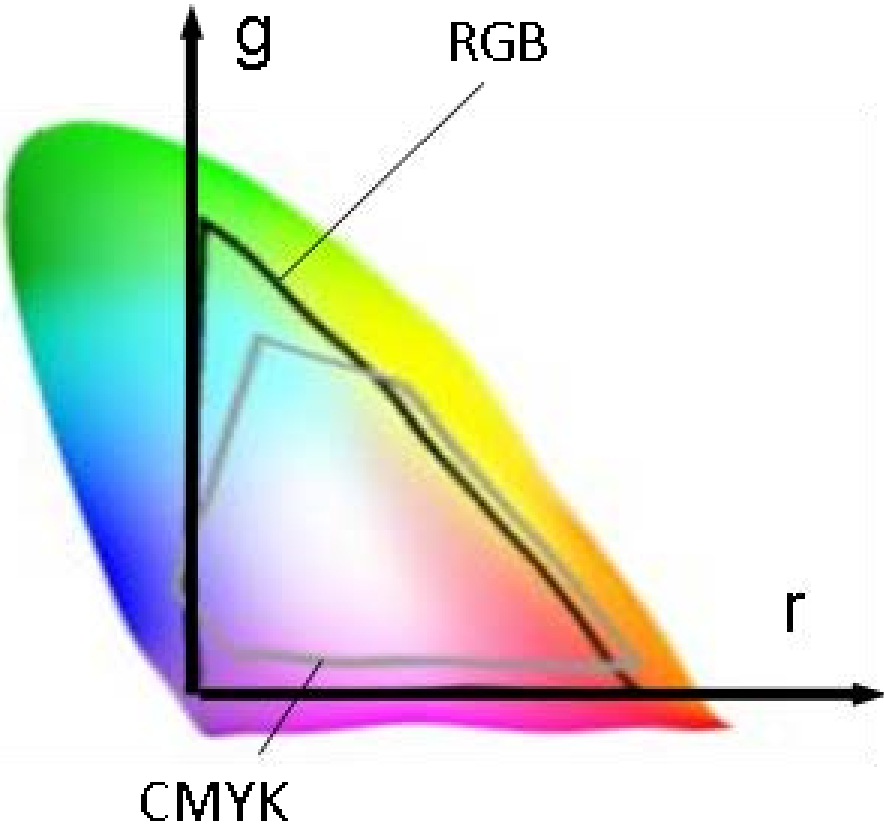




# Farbmodelle

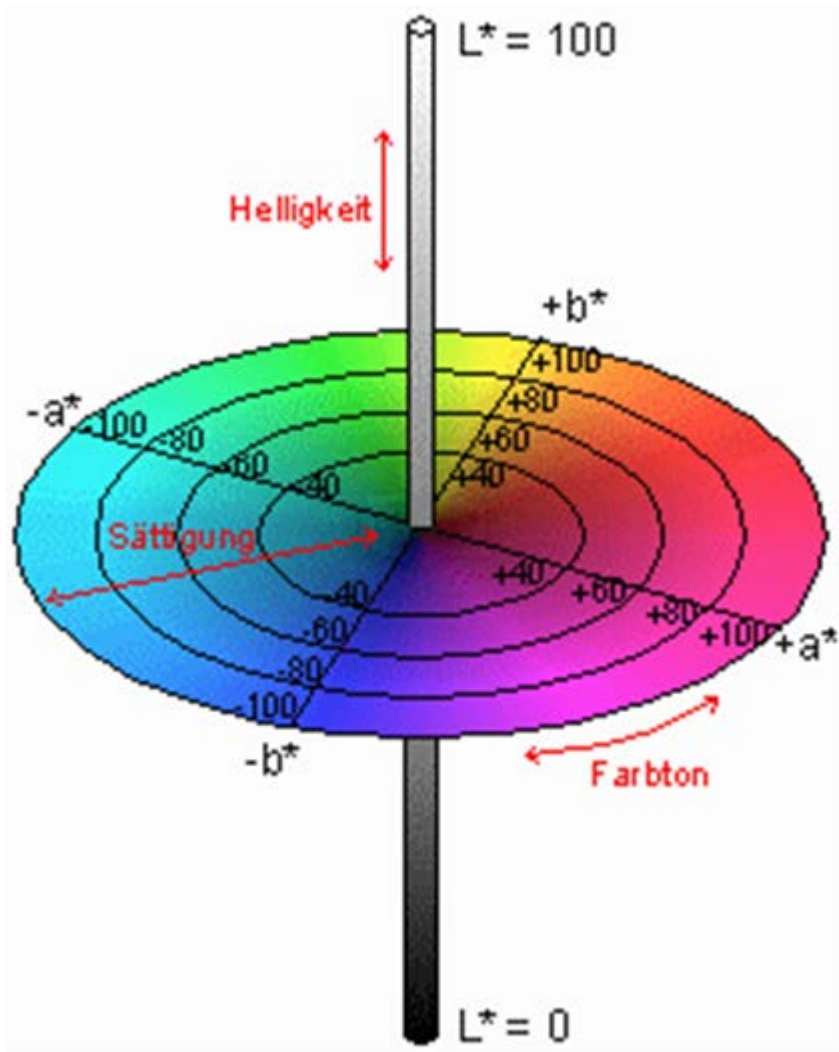
- Dreifarbentheorie: jede Farbe aus drei Grundfarben mischbar
- Verallgemeinerung: jede Farbe über 3 Grundgrößen vollständig beschreibbar
- RGB-Farbraum
  - Rot = 700 nm, Grün = 546.1 nm, Blau = 435.8 nm
  - Normierung: Weiß entspricht  $R = G = B = 1$
  - unvollständig – insbesondere Spektralfarben nicht mischbar
- CIEXYZ-Farbraum (*CIE = Commission Internationale de l'Eclairage*)
  - drei theoretische Grundfarben – X, Y, Z
  - Darstellung als CIE-Normfarbtafel (y-x-Ebene)
  - Koordinaten: Farbton, Sättigung, Helligkeit
  - gut messbar, nicht deckungsgleich zu Sinneswahrnehmung
- CIELAB-System
  - Transformation der XYZ-Koordinaten in L, a und b
  - L = Helligkeit, a = rot-grün, b = gelb-blau
  - *Farbton* als Winkel in a-b-Ebene, *Buntheit* als Betrag in a-b-Ebene

# RGB und CIEXYZ

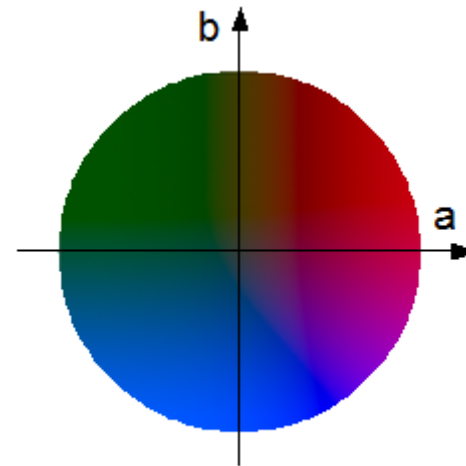


CIE-Normfarbtafel

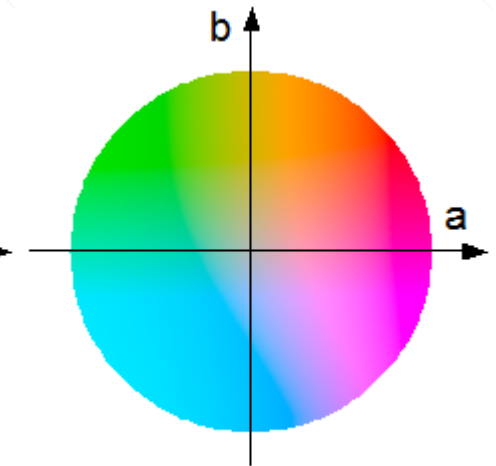
# CIELAB-System



25 % Helligkeit



75 % Helligkeit



# Farbmessung

- Spektralmessverfahren

- spektrale Reflektion von diffus oder direkt eingestrahlttem Licht
- sichtbares Spektrum, aber auch IR und UV
- Beleuchtung  $S(\lambda)$
- Remission  $R(\lambda)$

- Farbwerte 
$$X = k \int_{380nm}^{780nm} R(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) d\lambda$$

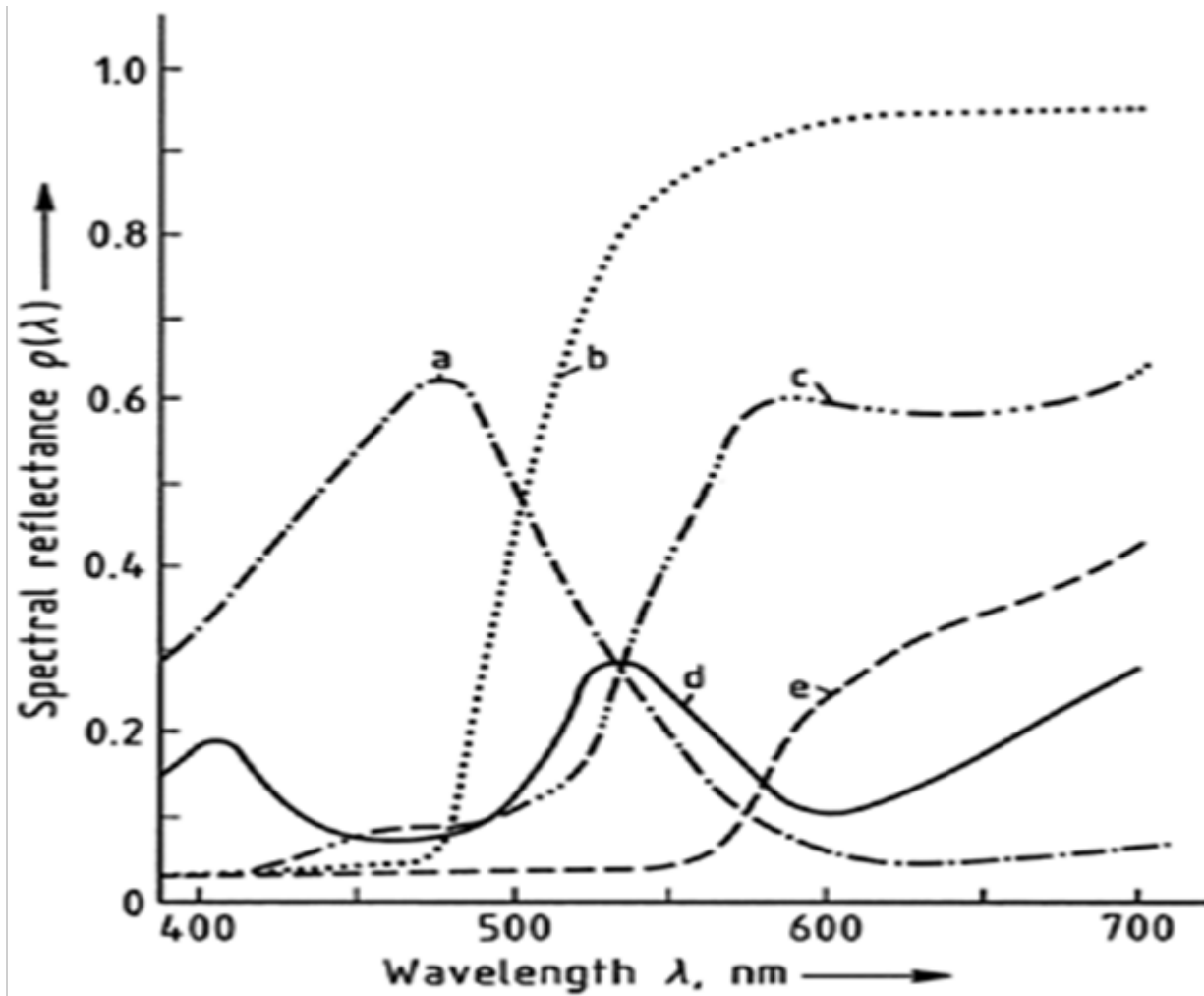
mit  $\bar{x}(\lambda)$  genormte Empfindlichkeitskurven des Farbrezeptors X (rot)

- analoge Auswertung für die Rezeptoren Y (grün) und Z (blau)

- Dreibereichsverfahren / Dreifarben-Kolorimeter

- Filterung der reflektierten Strahlung entsprechend  $\bar{x}(\lambda)$  etc. (nur approximativ)
- schnelle Messung, Ausgabe von Lab-Koordinaten

# Spektrale Reflektanz



a) Mangan Blau

b) CdS (leuchtend gelb)

c) FeOOH (ocker)

d) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dunkelgrün)

e) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tiefrot)

