

Willy Herbst, Klaus Hunger

Industrielle Organische Pigmente

Herstellung, Eigenschaften, Anwendung

Zweite, vollständig überarbeitete Auflage



Weinheim · New York
Basel · Cambridge · Tokyo

This Page Intentionally Left Blank

W. Herbst, K. Hunger

Industrielle Organische Pigmente



©VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland), 1995

Vertrieb:

VCH, Postfach 101161, D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland)

Schweiz: VCH, Postfach, CH-4020 Basel (Schweiz)

United Kingdom und Irland: VCH (UK) Ltd., 8 Wellington Court, Cambridge CB1 1HZ (England)

USA und Canada: VCH, 220 East 23rd Street, New York, NY 10010-4606 (USA)

Japan: VCH, Eikow Building, 10-9 Hongo 1-chome, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)

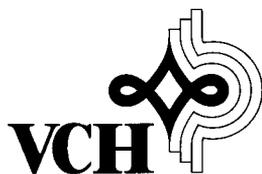
ISBN 3-527-28744-2

Willy Herbst, Klaus Hunger

Industrielle Organische Pigmente

Herstellung, Eigenschaften, Anwendung

Zweite, vollständig überarbeitete Auflage



Weinheim · New York
Basel · Cambridge · Tokyo

Dr. Willy Herbst
Frankfurter Straße 10
D-65719 Hofheim

Dr. Klaus Hunger
Johann-Strauß-Straße 35
D-65779 Kelkheim

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

1. Auflage 1987
2. vollständig überarbeitete Auflage 1995

Lektorat: Karin Sora
Herstellerische Betreuung: Claudia Grössl

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Herbst, Willy:

Industrielle organische Pigmente : Herstellung, Eigenschaften,

Anwendung / Willy Herbst ; Klaus Hunger. –

2., vollst. überarb. Aufl. –

Weinheim ; New York ; Basel ; Cambridge ; Tokyo : VCH, 1995

ISBN 3-527-28744-2

NE: Hunger, Klaus:

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland), 1995

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Satz und Druck: Zechnersche Buchdruckerei, D-67346 Speyer

Bindung: Großbuchbinderei J. Schäffer, D-67269 Grünstadt

Printed in the Federal Republic of Germany

Vorwort zur zweiten Auflage

Herstellung und Verbrauch organischer Pigmente sind in einem stetigen Aufwärtstrend begriffen. Der gegenwärtige Verbrauch wird weltweit auf ca. 160 000 t mit einem Wert von etwa 3 Milliarden Dollar geschätzt.

Aufgrund der freundlichen Aufnahme der ersten Auflage dieses Buches haben wir Gliederung und Anlage weitgehend beibehalten. Dabei haben wir uns bemüht, auch in der Neuauflage die auf dem Markt befindlichen organischen Pigmente möglichst vollständig zu erfassen.

Das Buch wurde für die zweite Auflage gründlich überarbeitet und bezüglich Herstellung, Eigenschaften, Prüfmethode, Formeln und der Tabelle der beschriebenen Pigmente auf den neusten Stand gebracht. So sind die uns zugänglichen Informationen zu neu auf dem Markt erschienenen, ebenso wie die Ergänzungen zu bereits beschriebenen organischen Pigmenten berücksichtigt worden. Die genannte Tabelle konnte besonders um zahlreiche, inzwischen veröffentlichte, C.I.-Formelnummern und CAS-Nummern erweitert werden.

In den letzten Jahren wurden Sortimente gestrafft und dadurch oder aus anderen Gründen eine Anzahl von Pigmenten vom Markt genommen. Da solche Marken trotzdem oft noch mehrere Jahre, z. B. für Autoreparaturlacke, eingesetzt werden, haben wir ihre anwendungstechnischen Eigenschaften auch in der neuen Auflage weiter beschrieben. Die Gründe für die Produktionseinstellung wurden, soweit bekannt, genannt.

Die Markteinführung von insbesondere hochechten Pigmenten kann eine erhebliche Zeitdauer beanspruchen. Die notwendigen umfangreichen Prüfungen können beispielsweise bei sehr licht- und wetterbeständigen Pigmenten für Autolacke oder bestimmte Kunststoffanwendungen wegen der Freibewitterungen zwei Jahre oder länger dauern. Da aber z. B. Licht- und Wetterechtheit vom gesamten Anwendungsmedium abhängen, müssen entsprechende umfangreiche Eignungsprüfungen auch beim Pigmentanwender, also der Lackfabrik oder dem Kunststoffverarbeiter, durchgeführt werden. Aus diesen Gründen kann sich die Markteinführung hochechter Pigmente oft über mehrere Jahre erstrecken.

Bei der Beschreibung der anwendungstechnischen Eigenschaften wurden in der ersten Auflage auch die Prüfmethode beschrieben, und sofern diese Methoden Gegenstand einer DIN-Norm waren, wurden sie angegeben. Inzwischen sind viele dieser Normen international überprüft worden und stehen nun als ISO-Normen

VI *Vorwort*

(International Standard Organization) zur Verfügung. Sie sind neben den DIN-Normen in der Literatur zu den einzelnen Kapiteln genannt.

Für einige der angeführten Prüfmethode n liegen auch Europäische Normen (EN) vor. Sie bilden oft die Grundlage für Gesetze der Europäischen Union.

Wir möchten wiederum der Leitung des Geschäftsbereichs Feinchemikalien und Farben der Hoechst AG für die fachliche und technische Unterstützung danken. Fachkollegen aus dem eigenen Haus, aber auch aus anderen Firmen, schulden wir für wertvolle Hinweise und Anregungen Dank und verbinden den mit der Bitte uns auch weiterhin mit Ratschlägen zu unterstützen.

Die VCH-Verlagsgesellschaft hat uns durch gute Zusammenarbeit bei der neuen Auflage motiviert, wofür wir ebenfalls danken.

Frankfurt-Höchst,
im Mai 1995

W. Herbst
K. Hunger

Vorwort zur ersten Auflage

Organische Pigmente – die weltweit zunehmend wichtigste Gruppe organischer Farbstoffe – sind bisher nicht umfassend nach den Gesichtspunkten ihrer industriellen Bedeutung beschrieben und anwendungstechnisch bewertet worden. Mit dem vorliegenden Buch wird der Versuch unternommen, Chemie, Eigenschaften und Anwendungen aller industriell hergestellten organischen Pigmente zu beschreiben.

Das Buch ist für alle an organischen Pigmenten Interessierte gedacht, vorrangig für auf diesem Gebiet tätige Chemiker, Ingenieure, Anwendungstechniker, Coloristen und Laboranten in der pigmentverarbeitenden Industrie und in Hoch- und Fachhochschulen. Auf die Erörterung ausführlicher wissenschaftlicher und theoretischer Erkenntnisse wurde verzichtet, entsprechende Literaturhinweise sind aber angegeben.

Einem allgemeinen Teil, der sich vor allem mit der Charakterisierung aus chemischer und physikalischer Sicht und der Klärung wichtiger anwendungstechnischer Begriffe befaßt, schließen sich, aufgeteilt in drei Kapitel, die Beschreibung der Chemie und Herstellung, der Eigenschaften und Anwendung der einzelnen Pigmente an. Die Kapitel sind dabei nach den chemischen Strukturen gegliedert. Die Pigmente werden mit den Colour-Index-Namen bezeichnet, von Handelsnamen wurde Abstand genommen. Der von der Society of Dyers and Colourists herausgegebene Colour Index enthält alle von den Farbstoffherstellern bekanntgemachten Pigmente und Farbstoffe, gelistet nach dem Colour Index (C.I.) Generic Name, gefolgt – bei Bekanntgabe der chemischen Struktur – von der Constitution Number, z. B. C.I. Pigment Yellow 1, 11680. Das letzte Kapitel befaßt sich mit Fragen der Ökologie und Toxikologie. Literaturangaben, die sich jedem zweistelligen Teil-Kapitel anschließen, sind bewußt auf eine möglichst charakteristische Auswahl beschränkt worden. Im Anhang befindet sich zu den einzelnen Pigmentgruppen ein jeweils zusammengefaßtes Formelschema der Synthesen und eine Liste aller im Buch aufgeführten Pigmente, die auch die CAS (Chemical Abstracts Service)-Registry-Nummern enthält.

Bei der Bewertung von Eigenschaften und Echtheiten der verschiedenen Pigmente wurde von einheitlichen, meist genormten Prüfmethode ausgegangen. Im Falle der Lichtechtheit mußte die Bewertung – trotz erheblicher Bedenken, die im Text ausführlich erklärt sind – gegen den Blaumaßstab erfolgen. Nur so war es

VIII *Vorwort*

möglich, vergleichbare Meßwerte für alle im Buch beschriebenen Pigmente angeben zu können.

Von der Erwähnung von Wirtschaftsdaten haben wir nach gründlicher Prüfung schweren Herzens Abstand genommen. Nur für wenige Länder sind zuverlässige Statistiken über organische Pigmente veröffentlicht, viele andere Daten erwiesen sich zudem als widersprüchlich oder so unvollständig, daß verlässliche Informationen nicht möglich gewesen wären.

Unser Dank gilt der Leitung des Bereichs Feinchemikalien und Farben der Hoechst AG für die Förderung und die Möglichkeit, fachliche und technische Hilfen des Unternehmens in Anspruch nehmen zu können, aber auch den zahlreichen Fachkollegen, sowohl aus anderen Firmen - insbesondere der BASF AG und der Ciba-Geigy AG - als auch aus dem eigenen Haus, die uns durch Anregungen, Kritiken und Ratschläge eine entscheidende Hilfe waren. Besonders erwähnt sei hier Dr. F. Gläser, dem wir das Kapitel 1.6.1 verdanken.

Bei unseren Familien und Freunden möchten wir uns für Rücksichtnahme und Geduld bedanken, ohne die das Entstehen dieses in unserer Freizeit geschriebenen Buches nicht möglich gewesen wäre.

Der VCH-Verlagsgesellschaft sind wir für Anregungen und die Erfüllung vieler unserer Wünsche zu Dank verpflichtet.

Frankfurt-Höchst,
im September 1986

W. Herbst
K. Hunger

Inhalt

1	Allgemeiner Teil	1
1.1	Definition: Pigmente – Farbstoffe	1
1.1.1	Organische – anorganische Pigmente	2
1.2	Historisches	3
1.3	Einteilung der organischen Pigmente	4
1.3.1	Azopigmente	5
1.3.1.1	Monoazogelb- und -orangepigmente	5
1.3.1.2	Disazopigmente	5
1.3.1.3	β -Naphthol-Pigmente	5
1.3.1.4	Naphthol AS-Pigmente	6
1.3.1.5	Verlackte Azopigmente	6
1.3.1.6	Benzimidazolone-Pigmente	6
1.3.1.7	Disazokondensations-Pigmente	7
1.3.1.8	Metallkomplex-Pigmente	7
1.3.1.9	Isoindolinon- und Isoindolin-Pigmente	7
1.3.2	Polycyclische Pigmente	8
1.3.2.1	Phthalocyanin-Pigmente	8
1.3.2.2	Chinacridon-Pigmente	8
1.3.2.3	Perylen- und Perinon-Pigmente	9
1.3.2.4	Thioindigo-Pigmente	9
1.3.2.5	Anthrapyrimidin-Pigmente	9
1.3.2.6	Flavanthron-Pigmente	9
1.3.2.7	Pyranthron-Pigmente	10
1.3.2.8	Anthanthron-Pigmente	10
1.3.2.9	Dioxazin-Pigmente	10
1.3.2.10	Triarylcarbonium-Pigmente	10
1.3.2.11	Chinophthalon-Pigmente	11
1.3.2.12	Diketo-pyrrolo-pyrrol-Pigmente	11
1.4	Chemische Charakterisierung der Pigmente	11
1.4.1	Farbton	12
1.4.1.1	Modifikation und Kristallstruktur	16

X *Inhalt*

1.4.2	Farbstärke	18
1.4.3	Licht- und Wetterechtheit	20
1.4.4	Lösemittel- und Migrationsechtheiten	21
1.5	Physikalische Charakterisierung der Pigmente	24
1.5.1	Spezifische Oberfläche	27
1.5.2	Teilchengrößenverteilung	32
1.5.2.1	Bestimmung durch Ultrasedimentation	32
1.5.2.2	Bestimmung durch Elektronenmikroskopie	34
1.5.2.3	Darstellungsformen	40
1.5.3	Polymorphie	43
1.5.4	Kristallinität	46
1.6	Wichtige anwendungstechnische Eigenschaften und Begriffe	49
1.6.1	Coloristische Eigenschaften (von F. Gläser)	49
1.6.1.1	Farbe	50
1.6.1.2	Farbtiefe	52
1.6.1.3	Farbdifferenzen	53
1.6.1.4	Optisches Verhalten pigmentierter Schichten	53
1.6.1.5	Farbstärke	56
1.6.1.6	Deckvermögen	57
1.6.1.7	Transparenz	58
1.6.2	Lösemittel- und spezielle Gebrauchsechtheiten	58
1.6.2.1	Organische Lösemittel	58
1.6.2.2	Wasser, Seife, Alkali und Säuren	59
1.6.2.3	Spezielle Gebrauchsechtheiten	62
1.6.2.4	Textile Echtheiten	63
1.6.3	Migration	64
1.6.3.1	Ausblühen	66
1.6.3.2	Ausbluten/Überlackierechtheit	70
1.6.4	Störungen bei der Verarbeitung pigmentierter Systeme	73
1.6.4.1	Plate-out	74
1.6.4.2	Überpigmentierung/Kreiden	74
1.6.4.3	Verzugserscheinungen (Nukleierung) bei Kunststoffen	75
1.6.5	Dispergierverhalten	76
1.6.5.1	Allgemeine Betrachtung	76
1.6.5.2	Zerteilen von Pigmentagglomeraten	78
1.6.5.3	Benetzung von Pigmentoberflächen	78
1.6.5.4	Verteilen von dispergiertem Pigment im Medium	83
1.6.5.5	Stabilisieren	84
1.6.5.6	Dispergierung und kritische Pigmentvolumenkonzentration	84
1.6.5.7	Prüfmethoden	86
1.6.5.8	Flushpasten	91
1.6.5.9	Pigmentpräparationen	92
1.6.6	Licht- und Wetterechtheit	92
1.6.6.1	Definition und allgemeine Angaben	92

1.6.6.2	Prüfmethoden und -geräte	93
1.6.6.3	Einflüsse auf die Lichtechtheit	96
1.6.7	Hitzebeständigkeit	103
1.6.8	Fließverhalten pigmentierter Medien	109
1.6.8.1	Rheologische Eigenschaften	109
1.6.8.2	Viskoelastische Eigenschaften	113
1.6.8.3	Einflüsse auf das Fließverhalten	113
1.6.8.4	Zusammenhang zwischen Fließverhalten und rheologischen Größen	114
1.6.8.5	Meßverfahren	115
1.7	Korngrößenverteilung und anwendungstechnische Eigenschaften im pigmentierten Medium	124
1.7.1	Farbstärke	124
1.7.2	Farbton	128
1.7.3	Deckvermögen, Transparenz	131
1.7.4	Licht- und Wetterechtheit	136
1.7.5	Dispergierbarkeit	139
1.7.6	Glanz	141
1.7.7	Lösemittel- und Migrationsechtheit	143
1.7.8	Fließverhalten	147
1.8	Anwendungsgebiete organischer Pigmente	149
1.8.1	Druckfarbengebiet	150
1.8.1.1	Offsetdruck/Buchdruck	150
1.8.1.2	Tiefdruck	155
1.8.1.3	Flexodruck, Siebdruck und andere Druckverfahren	159
1.8.2	Lackgebiet	159
1.8.2.1	Oxidativ trocknende Lacke und Farben	160
1.8.2.2	Ofentrocknende Systeme	160
1.8.2.3	Dispersionsfarben	165
1.8.3	Kunststoffgebiet	166
1.8.3.1	Polyvinylchlorid	172
1.8.3.2	Polyolefine	178
1.8.3.3	Polystyrol, Styrol-Copolymerisate, Polymethylmethacrylat	181
1.8.3.4	Polyurethan	183
1.8.3.5	Polyamid, Polycarbonat, Polyester, Polyoximethylen, Cellulosederivate	184
1.8.3.6	Elastomere	184
1.8.3.7	Duroplaste	185
1.8.3.8	Spinnfärbung	187
1.8.4	Andere Anwendungsgebiete	190

2	Azopigmente	193
2.1	Ausgangsprodukte, Herstellung	195
2.1.1	Diazokomponenten	195
2.1.2	Kupplungskomponenten	198
2.1.3	Wichtige Vorprodukte	202
2.2	Herstellung von Azopigmenten	203
2.2.1	Diazotierung	204
2.2.1.1	Mechanismus der Diazotierung	205
2.2.1.2	Diazotierverfahren	205
2.2.2	Kupplung	207
2.2.2.1	Kupplungsverfahren	208
2.2.3	Nachbehandlung	210
2.2.4	Filtration, Trocknung und Mahlung	212
2.2.5	Kontinuierliche Synthese von Azopigmenten	213
2.2.6	Technische Apparatur zur diskontinuierlichen Herstellung von Azopigmenten	217
2.3	Monoazogelb- und -orangepigmente	219
2.3.1	Chemie, Herstellung	221
2.3.1.1	Unverlackte Monoazogelb- und orangepigmente	221
2.3.1.2	Verlackte Monoazogelbpigmente	223
2.3.2	Eigenschaften	224
2.3.2.1	Unverlackte Monoazogelb- und -orangepigmente	224
2.3.2.2	Verlackte Monoazogelbpigmente	225
2.3.3	Anwendung	225
2.3.4	Im Handel befindliche Monoazogelb- und -orangepigmente	227
2.4	Disazopigmente	244
2.4.1	Diarylgelbpigmente	245
2.4.1.1	Chemie, Herstellung	245
2.4.1.2	Eigenschaften	247
2.4.1.3	Anwendung	249
2.4.1.4	Im Handel befindliche Diarylgelb- und -orangepigmente	251
2.4.2	Bisacetessigsäurearylid-Pigmente	269
2.4.2.1	Im Handel befindliche Bisacetessigsäurearylid-Pigmente und ihre Eigenschaften	271
2.4.3	Disazopyrazolon-Pigmente	273
2.4.3.1	Chemie, Herstellung	273
2.4.3.2	Eigenschaften	274
2.4.3.3	Anwendung	274
2.4.3.4	Im Handel befindliche Pigmente	274

2.5	β-Naphthol-Pigmente	280
2.5.1	Chemie, Herstellung	281
2.5.2	Eigenschaften	283
2.5.3	Anwendung	283
2.5.4	Im Handel befindliche β-Naphthol-Pigmente	284
2.6	Naphthol AS-Pigmente	290
2.6.1	Chemie, Herstellung	291
2.6.2	Eigenschaften	293
2.6.3	Anwendung	295
2.6.4	Im Handel befindliche Naphthol AS-Pigmente	296
2.7	Verlackte rote Azopigmente	324
2.7.1	Verlackte β-Naphthol-Pigmente	325
2.7.1.1	Chemie, Herstellung	325
2.7.1.2	Eigenschaften	326
2.7.1.3	Anwendung	326
2.7.1.4	Im Handel befindliche Pigmente	326
2.7.2	Verlackte BONS-Pigmente	334
2.7.2.1	Chemie, Herstellung	335
2.7.2.2	Eigenschaften	335
2.7.2.3	Anwendung	336
2.7.2.4	Im Handel befindliche BONS-Pigmente	336
2.7.3	Verlackte Naphthol AS-Pigmente	347
2.7.3.1	Chemie, Herstellung und Eigenschaften	347
2.7.3.2	Im Handel befindliche verlackte Naphthol AS-Pigmente	348
2.7.4	Verlackte Naphthalinsulfonsäure-Pigmente	351
2.7.4.1	Chemie, Herstellung und Eigenschaften	351
2.7.4.2	Im Handel befindliche Pigmente	352
2.8	Benzimidazolon-Pigmente	355
2.8.1	Chemie, Herstellung	356
2.8.1.1	Gelbe und orange Benzimidazolon-Pigmente – Kupplungskomponente	357
2.8.1.2	Rote Benzimidazolon-Pigmente – Kupplungskomponente	357
2.8.1.3	Pigmentsynthese und Nachbehandlung	358
2.8.1.4	Ergebnisse von Kristallstrukturanalysen	358
2.8.2	Eigenschaften	360
2.8.3	Anwendung	361
2.8.4	Im Handel befindliche Benzimidazolon-Pigmente	363
2.9	Disazokondensations-Pigmente	380
2.9.1	Chemie, Herstellung	381
2.9.2	Eigenschaften	384
2.9.3	Anwendung	384
2.9.4	Im Handel befindliche Pigmente	386

XIV *Inhalt*

2.10	Metallkomplex-Pigmente	399
2.10.1	Chemie, Herstellung	400
2.10.1.1	Azo-Metallkomplexe	401
2.10.1.2	Azomethin-Metallkomplexe	402
2.10.2	Eigenschaften	403
2.10.3	Anwendung	404
2.10.4	Im Handel befindliche Pigmente	404
2.11	Isoindolinon- und Isoindolin-Pigmente	413
2.11.1	Chemie, Synthese, Ausgangsprodukte	415
2.11.1.1	Azomethin-Typ: Tetrachlorisoindolinon-Pigmente	415
2.11.1.2	Methin-Typ: Isoindolin-Pigmente	418
2.11.2	Eigenschaften	420
2.11.3	Anwendung	421
2.11.4	Im Handel befindliche Isoindolinon- und Isoindolin-Pigmente	421
3	Polycyclische Pigmente	431
3.1	Phthalocyanin-Pigmente	432
3.1.1	Ausgangsprodukte	433
3.1.2	Herstellung	434
3.1.2.1	Phthalodinitril-Prozeß	435
3.1.2.2	Phthalsäureanhydrid-Harnstoff-Prozeß	437
3.1.2.3	Herstellung der Modifikationen	441
3.1.2.4	Phasen- und flockungsstabile Kupferphthalocyaninblau-Pigmente	443
3.1.2.5	Herstellung der Grüntypen	444
3.1.2.6	Metallfreies Phthalocyaninblau	446
3.1.3	Eigenschaften	446
3.1.4	Anwendung	448
3.1.5	Im Handel befindliche Pigmente	449
3.2	Chinacridon-Pigmente	462
3.2.1	Herstellung, Ausgangsprodukte	463
3.2.1.1	Thermischer Ringschluß	463
3.2.1.2	Saurer Ringschluß	464
3.2.1.3	Dihalogenterephthalsäure-Verfahren	465
3.2.1.4	Hydrochinon-Verfahren	466
3.2.1.5	Substituierte Chinacridone	467
3.2.1.6	Chinacridonchinon	467
3.2.1.7	Polymorphie	468
3.2.2	Eigenschaften	470
3.2.3	Anwendung	471
3.2.4	Im Handel befindliche Chinacridon-Pigmente	471
3.3	Küpenfarbstoffe als Pigmente	481

3.4	Perylen- und Perinon-Pigmente	482
3.4.1	Perylen-Pigmente	483
3.4.1.1	Herstellung der Ausgangsprodukte	483
3.4.1.2	Chemie, Herstellung der Pigmente	484
3.4.1.3	Eigenschaften	485
3.4.1.4	Anwendung	485
3.4.1.5	Im Handel befindliche Perylen-Pigmente	486
3.4.2	Perinon-Pigmente	492
3.4.2.1	Herstellung der Ausgangsprodukte	492
3.4.2.2	Chemie, Herstellung der Pigmente	493
3.4.2.3	Eigenschaften	493
3.4.2.4	Im Handel befindliche Perinon-Pigmente und ihre Anwendung	494
3.5	Thioindigo-Pigmente	497
3.5.1	Chemie, Herstellung	497
3.5.2	Eigenschaften	499
3.5.3	Im Handel befindliche Typen und ihre Anwendung	500
3.6	Verschiedene polycyclische Pigmente	503
3.6.1	Aminoanthrachinon-Pigmente	503
3.6.1.1	Anthrachinon-Azopigmente	504
3.6.1.2	Andere Aminoanthrachinon-Pigmente	506
3.6.1.3	Eigenschaften und Anwendung	509
3.6.2	Hydroxyanthrachinon-Pigmente	511
3.6.3	Heterocyclische Anthrachinon-Pigmente	513
3.6.3.1	Anthrapyrimidin-Pigmente	513
3.6.3.2	Indanthron- und Flavanthron-Pigmente	515
3.6.4	Polycarbocyclische Antrachinon-Pigmente	521
3.6.4.1	Pyranthron-Pigmente	522
3.6.4.2	Anthanthron-Pigmente	526
3.6.4.3	Isoviolanthron-Pigmente	528
3.7	Dioxazin-Pigmente	531
3.7.1	Herstellung der Ausgangsprodukte	532
3.7.2	Chemie, Herstellung der Pigmente	532
3.7.3	Eigenschaften	534
3.7.4	Im Handel befindliche Dioxazin-Pigmente und ihre Anwendung	535
3.8	Triarylcarbonium-Pigmente	539
3.8.1	Innere Salze von Sulfonsäuren (Alkaliblau-Typen)	540
3.8.1.1	Chemie, Herstellung	541
3.8.1.2	Eigenschaften	544
3.8.1.3	Im Handel befindliche Marken und ihre Anwendung	545
3.8.2	Farbstoff-Salze mit komplexen Anionen	548
3.8.2.1	Chemie, Herstellung	548
3.8.2.2	Eigenschaften	555
3.8.2.3	Anwendung	556
3.8.2.4	Wichtige Vertreter	556

4	Verschiedene Pigmente	567
4.1	Chinophthalon-Pigmente	567
4.1.1	Chemie und Herstellung	567
4.1.2	Eigenschaften, Anwendung	569
4.2	Diketo-pyrrolo-pyrrol-(DPP)-Pigmente	570
4.2.1	Chemie und Herstellung	570
4.2.2	Eigenschaften, Anwendung	572
4.3	Aluminiumverlackte Pigmente	574
4.4	Pigmente mit bekannter chemischer Struktur, nicht einzuordnen in andere Kapitel	576
4.5	Pigmente mit bisher nicht bekannter Struktur	584
5	Ökologie, Toxikologie, Gesetzgebung	587
5.1	Allgemeines	587
5.2	Ökologie	588
5.3	Toxikologie	589
5.3.1	Akute orale Toxizität	589
5.3.2	Haut- und Schleimhautreizung	590
5.3.3	Subakute/-chronische Toxizität	590
5.3.4	Mutagenität	591
5.3.5	Chronische Toxizität – Cancerogenität	592
5.3.6	Verunreinigungen in Pigmenten	593
5.4	Gesetzgebung	594
 Anhang		
	Formelübersichten	599
	Tabelle der beschriebenen Pigmente	633
	Sachregister	641

1 Allgemeiner Teil

1.1 Definition: Pigmente – Farbstoffe

Pigmente sind definitionsgemäß im Anwendungsmedium praktisch unlösliche, anorganische oder organische, bunte oder unbunte Farbmittel. Im Gegensatz hierzu sind Farbstoffe im Applikationsmedium lösliche organische Farbmittel.

Gelegentlich findet man im deutschen Sprachraum noch Ausdrücke wie „Pigmentfarbstoffe“, „Körperfarben“, „Lackfarbstoffe“ und dergleichen für unlösliche Farbmittel, die aber verwirrend sind. Es sollte daher auch im Deutschen entsprechend der genauen Trennung im Angelsächsischen und gemäß der deutschen Norm [1] nur noch der Begriff „Pigment“ für im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Farbmittel verwendet werden.

Die chemische Grundstruktur ist in vielen Fällen für Farbstoffe und Pigmente gleich. Die für Pigmente benötigte Unlöslichkeit läßt sich durch den Ausschluß löslichmachender Gruppen, durch die Bildung unlöslicher Salze („Verlackung“) von Carbon- und insbesondere Sulfonsäuren, durch Metallkomplexbildung bei Verbindungen ohne löslichmachende Gruppen und besonders häufig durch die Einführung von die Löslichkeit herabsetzenden Gruppierungen (z. B. Carbonamidgruppen) erreichen.

Pigmente vieler Klassen können in einem Medium praktisch unlöslich sein, während sie sich in einem anderen Medium mehr oder weniger gut lösen. Die Zusammensetzung des einzufärbenden Systems und die Verarbeitungsbedingungen, vor allem die Verarbeitungstemperatur, sind hierauf von Einfluß. Wichtige anwendungstechnische Eigenschaften der Pigmente bzw. der pigmentierten Systeme, wie Farbstärke, Migration, Rekristallisation, Thermostabilität, Licht- und Wetterechtheit, werden durch in Lösung gehende Pigmentanteile häufig entscheidend beeinflußt.

Als Beispiel hierfür seien Monoazogelbpigmente des Typs Hansa-Gelb (z. B. P.Y.1, P.Y.3; s. 2.3.4) genannt. Sie sind in lufttrocknenden Alkydharzlacken in nur geringem, für die Anwendung unwesentlichem Maße löslich, also praktisch unlöslich, und werden dort auch in breitem Umfange verwendet. In ofentrocknenden Lacksystemen der verschiedensten Art oder in vielen Kunststoffen dagegen zeigen sie aufgrund ihrer Löslichkeit bei höheren Temperaturen vor allem starke Migration, das ist Ausbluten und Ausblühen (s. 1.6.3). Die Migration bedingt, daß diese Pigmente in solchen Systemen nicht verwendet werden können. Vielfach entscheiden bereits geringe Temperaturdifferenzen bei der Verarbeitung darüber, ob ein

Pigment eingesetzt werden kann oder nicht. Manchmal werden die mit einer gewissen Löslichkeit der Pigmente im Anwendungsmedium verbundenen Probleme, z. B. die Rekristallisationsneigung, in Kauf genommen, um dadurch wirtschaftlichere Möglichkeiten für das Anfärben des Mediums auszunutzen.

In bestimmten Fällen aber wird eine deutliche Löslichkeit des Pigmentes im Bindemittel sogar gewünscht, um die Verbesserung gewisser anwendungstechnischer Eigenschaften – wie Farbstärke und rheologisches Verhalten – zu erreichen. Ein Beispiel dafür sind aminpräparierte Diarylgelbpigmente in Illustrationstiefdruckfarben auf Toluol-Basis (s. 1.8.1.2), in denen bis zu 5% einer in Toluol gelösten bzw. molekulardispersen Form vorliegen kann. Dadurch werden die Farbstärke erhöht und die Viskosität erniedrigt und damit das Fließverhalten verbessert. Die Betrachtung der Pigmenteigenschaften eines Farbmittels muß sich deshalb stets auf das jeweilige Anwendungsmedium unter den entsprechenden Verarbeitungsbedingungen beziehen.

1.1.1 Organische – anorganische Pigmente

In vielen Anwendungsgebieten werden auch anorganische Pigmente eingesetzt, oft in Kombination mit organischen Pigmenten. Ein Vergleich der anwendungstechnischen und coloristischen Eigenschaften soll deshalb einige praktisch wichtige Unterschiede anorganischer und organischer Pigmente aufzeigen.

Die meisten anorganischen Pigmente zeigen hervorragende Wetterechtheit (s. 1.6.6), viele hohes Deckvermögen (s. 1.6.1.3). Auch das rheologische Verhalten (s. 1.6.8) ist im allgemeinen sehr gut und besser als das organischer Pigmente unter vergleichbaren Bedingungen. Viele anorganische zeigen jedoch im Vergleich mit organischen Pigmenten in Aufhellungen wesentlich geringere Farbstärke, sowie, abgesehen von Molybdärot-, Chromgelb- und Cadmium-Pigmenten, einen trüben Farbton. Aufgrund der geringen Anzahl sind die allein mit Mischungen anorganischer Pigmente erreichbaren Farbtonbereiche eng begrenzt. Viele Farbtöne lassen sich auf diese Weise nicht erreichen.

Oft weisen anorganische Pigmente neben coloristischen Nachteilen auch anwendungstechnische Mängel auf. So ist Ultramarinblau nicht säurebeständig, Berlinerblau nicht alkalibeständig, ein Mangel, der bei letzterem einen Einsatz vor allem in Anstrichfarben auf basischem Untergrund, z. B. auf Hausverputz, ausschließt. Im Rotbereich geben die Eisenoxidrot-Pigmente vergleichsweise trübe Farbtöne und sind sehr farbschwach. Die in vielen Bereichen eingesetzten Molybdärot- und Chromgelb-Pigmente zeigen vor allem mangelnde Säurebeständigkeit und geringe Lichtechtheit. Stabilisierte Typen dieser Pigmente weisen zwar verbesserte Lichtechtheit, bessere Säurebeständigkeit und verbesserte Beständigkeit gegen Schwefelwasserstoff auf, der wegen Sulfidbildung zum Abtrüben des Farbtönen der Lackierungen führt, doch wird die Oberfläche solcher stabilisierten Marken beim Dispergierprozeß beschädigt, treten die genannten Mängel dann an der beschädigten Oberfläche erneut auf.

Anorganische Pigmente finden wegen ihrer geringen Farbstärke und teilweise geringen Brillanz im Druckfarbenbereich nur geringere Anwendung. In anderen Anwendungsbereichen aber, vor allem wenn sehr hohe Temperaturbeständigkeit verlangt wird, wie in der Keramikindustrie, sind anorganische Pigmente durch organische kaum oder überhaupt nicht zu ersetzen. Meistens stellen beide Pigmentklassen sinnvolle gegenseitige Ergänzungen dar – sie stehen nur selten in Konkurrenz zueinander.

Literatur zu 1.1

- [1] DIN 55943-11-1993: Farbmittel, Begriffe. ISO 4618-1-1984 (TC 35): Paints and varnishes – Vocabulary. Part 1: General terms.

1.2 Historisches

Ocker, Hämatit, Brauneisenstein und einige andere mineralische Pigmente werden bereits in prähistorischen über 30000 Jahre alten Höhlenmalereien angetroffen. Zinnober, Azurit, Malachit und Lapislazuli waren schon im 3. Jahrtausend vor Christi in China bzw. in Ägypten als Pigmente bekannt. 1704 wurde mit Berlinerblau das erste synthetische anorganische Pigment hergestellt. Ihm folgte etwa 100 Jahre später Kobaltblau durch Thénard. Später kamen Chromgelb, Cadmiungelb, synthetische Eisenoxide im gelben, roten und schwarzen Farbtonbereich, Chromoxidgrün, sowie Ultramarin als weitere künstlich hergestellte anorganische Pigmente hinzu. Mit Molybdatorange (1936) und Titangelb (1960) sind zwei wichtige Entwicklungen unseres Jahrhunderts zu nennen. Als Neuentwicklungen sind auf den Markt gekommen oder werden dort gerade eingeführt:

- Wismut-Molybdän-Vanadiumoxid-Pigmente für bleichromatfreie Formulierungen und
- Cersulfid-Pigmente, die als möglicher Ersatz von Cadmiumsulfid-Pigmenten in Betracht kommen.

Demgegenüber erweist es sich als schwierig nachzuweisen, wann organische Pigmente erstmals verwendet wurden. Es gilt heute als sicher, daß Künstler schon vor Jahrtausenden pflanzliche und tierische „Pigmente“ herangezogen haben, um ihre auf anorganischen Pigmenten basierende Farbtonpalette mit brillanten Tönen zu ergänzen und auszuweiten. Die meisten dieser organischen Farbmittel sind wegen ihrer Löseeigenschaften gemäß der Definition heute aber nicht mehr als Pigmente, sondern als Farbstoffe zu bezeichnen. Sie wurden außer auf Textilien schon im Altertum auch auf mineralische Substrate – vor allem auf Kreide und China Clay – durch Adsorption aufgebracht und in dieser schwer abzulösenden Form für dekorative Zwecke verwendet. Später bezeichnete man diese Art Farbmittel als Lacke. Jahrtausendlang stammten die wesentlichen natürlichen Farbstoffe für solche Lacke aus der Flavon- und Anthrachinon-Reihe.

Bereits zu Beginn des Chemiezeitalters wurden Farbstoffe für textile Zwecke in großer Zahl synthetisiert, von denen einige ebenfalls adsorptiv auf anorganische Substrate aufgebracht und in dieser Form angewendet wurden. Bald überführte man säuregruppenhaltige Farbstoffe, damals vielfach als leichtlösliche Natriumsalze im Handel, mit wasserlöslichen Salzen von Calcium, Barium oder Blei, des weiteren basische Farbstoffe (vielfach als Chloride oder als andere wasserlösliche Salze im Handel) mit Tannin oder Brechweinstein in schwerlösliche Verbindungen, d. h. in Pigmente. Mit Lackrot C (1902/Pigment Red 53:1) und Lithol-Rubin (1903/Pigment Red 57:1) spielen einige der verlackten Pigmente aus der Anfangszeit der eigentlichen Pigmentchemie auch noch heute eine wichtige Rolle (s. 2.7).

Die ersten wasserunlöslichen Pigmente, die weder Säure- noch basische Gruppen enthielten, waren rote β -Naphthol-Pigmente, erstmals hergestellt im letzten Viertel des 19. Jahrhunderts (Pararot, P.R.1, 1885). Toluidinrot (P.R.3, 1905) und Dinitranilinorange (P.O.5, 1907) sind zwei Vertreter dieser Pigmentklasse mit noch immer großer wirtschaftlicher Bedeutung in der Gegenwart. 1909 kam mit Hansa-Gelb G (P.Y.1) das erste Monoazogelbpigment auf den Markt, 1912 die ersten roten Naphthol AS-Pigmente, 1935 die ersten der bereits 1911 patentierten Diarylgelbpigmente, im gleichen Jahr Phthalocyaninblau- und wenige Jahre später Phthalocyaningrün-Pigmente [1]. An wichtigen Pigmentklassen folgten 1954 die Disazokondensations-Pigmente, 1955 die Chinacridone, 1960 die Azopigmente der Benzimidazolone-Reihe, 1964 die Isoindolinone [2] und 1986 die Diketo-pyrrolo-pyrrol-Pigmente.

Literatur zu 1.2

- [1] G. Geissler, DEFAZET Dtsch. Farben Z. 31 (1977) 152–156.
 [2] H. Mac Donald Smith, Am. Ink Maker 55 (1977) 6.

1.3 Einteilung der organischen Pigmente

Im Laufe der Zeit hat man in der Literatur verschiedene Gesichtspunkte für eine Klassifizierung der organischen Pigmente herangezogen. Grundsätzlich liegt die Einteilung entweder nach chemischen oder nach coloristischen Merkmalen nahe. Eine strenge Gliederung nach einem der beiden Zuordnungsprinzipien ist wegen gegenseitiger Überschneidungen nicht sinnvoll. Am zweckmäßigsten erscheint uns eine Einteilung nach der chemischen Konstitution. Ihr soll deshalb die Erörterung der einzelnen Pigmente in diesem Buch folgen.

Eine erste grobe Gliederung wird erreicht durch die Einteilung in Azopigmente und Nichtazo- oder polycyclische Pigmente. Die große und wirtschaftlich bedeutende Gruppe der Azopigmente wird ihrerseits anhand weiterer chemischer Gemeinsamkeiten, wie durch die Zahl der Azogruppierungen oder den Typ der Diazo- oder Kupplungskomponente, unterteilt. Bei polycyclischen Pigmenten sind

z. B. Anzahl und Art der aromatischen Ringe des Grundkörpers weitere Unterteilungsmerkmale.

1.3.1 Azopigmente

Allen Azopigmenten ist die Azogruppe —N=N— gemeinsam. Für Pigmente haben Mono- und Disazoverbindungen technische Bedeutung. Die Herstellung der Azopigmente ist wirtschaftlich günstig, da mit einer Vielzahl von Komponenten bei generell gleichen Reaktionen (Diazotierung und Kupplung) eine große Variationsmöglichkeit gegeben ist.

1.3.1.1 Monoazogelb- und -orangepigmente

Monoazogelbpigmente mit Acetessigsäurearyliden als Kupplungskomponenten überdecken den Farbtonbereich vom grünstichigen bis zum mittleren Gelb. Rotstichig gelbe bis orange Pigmente dieser Gruppe enthalten 1-Arylpyrazolone-5 als Kupplungskomponenten.

Charakteristische Gruppeneigenschaften dieser Pigmente sind gute Lichtechtheit sowie schlechte Lösemittel- und Migrationsechtheiten, die ihren Einsatz in der Praxis dementsprechend bestimmen bzw. einschränken. Haupteinsatzgebiete sind lufttrocknende Alkydharzlacke, Dispersionsanstrichfarben, bestimmte Druckfarbensysteme, wie Flexo- und Siebdruckfarben, z. T. auch Buchdruck- und Offsetfarben sowie der Büroartikelsektor.

1.3.1.2 Disazopigmente

Man unterscheidet hier Disazopigmente mit di- und tetrasubstituiertem Diaminodiphenyl als Diazokomponente und Acetessigsäurearyliden (Diarylgebpigmente) oder Pyrazolonen (Disazopyrazolon-Pigmente) als Kupplungskomponenten, sowie solche mit aromatischen Aminen als Diazokomponenten und Bisacetessigsäurearyliden als Kupplungskomponenten (Bisacetessigsäurearylid-Pigmente).

Die Pigmentklasse überdeckt den Farbtonbereich vom sehr grünstichigen Gelb über rotstichiges Gelb bis zum Orange und Rot. Die meisten Vertreter dieser Klasse zeigen geringere Licht- und Wetterechtheit, jedoch bessere Lösemittel- und Migrationsechtheiten als die Monoazogelb- und -orangepigmente. Disazopigmente werden vorzugsweise im Druckfarben- und Kunststoffbereich eingesetzt, in geringerem Maße im Lackbereich.

1.3.1.3 β -Naphthol-Pigmente

Gemeinsam ist diesen Pigmenten β -Naphthol als Kupplungskomponente. Ihr Farbtonbereich liegt zwischen Orange und mittlerem Rot. Zu dieser Gruppe gehö-

ren so bekannte Pigmente wie Toluidinrot und Dinitranilinorange. Sie sind bezüglich Licht-, Lösemittel- und Migrationsechtheiten den Monoazogelbpigmenten vergleichbar und werden hauptsächlich im Lackbereich verwendet.

1.3.1.4 Naphthol AS-Pigmente

Diese Klasse umfaßt Pigmente mit 2-Hydroxy-3-naphthoesäurearyliden als Kupplungskomponente (2-Hydroxy-3-naphthoesäureanilid = Naphthol AS). Die Pigmente überdecken einen breiten Farbtonbereich, der vom gelbstichigen und mittleren Rot bis zu Bordo, Carmin, Braun und Violett reicht. Sie zeigen im allgemeinen mäßige Lösemittel- und Migrationsechtheiten. Eingesetzt werden sie hauptsächlich in Druckfarben und Lacken.

1.3.1.5 Verlackte Azopigmente

Hierbei handelt es sich um Metallsalze von sulfon- und/oder carbonsäurehaltigen Monoazopigmenten. Verlackte β -Naphthol-Pigmente enthalten 2-Naphthol, verlackte BONS-Pigmente 2-Hydroxy-3-naphthoesäure (**Beta-Oxynaphthoesäure**) und verlackte Naphthol AS-Pigmente 2-Hydroxy-3-naphthoesäurearylide als Kupplungskomponente. Daneben gibt es auch verlackte Naphthalinsulfonsäure-Pigmente.

Wichtige verlackte β -Naphthol-Pigmente sind z. B. die Lackrot C-Typen; sie haben eine deutlich geringere Lichtechtheit als β -Naphthol-Pigmente. Wegen ihrer ebenso mäßigen Migrationsechtheiten ist ihr Haupteinsatzgebiet der Druckfarbensektor.

Nahezu alle Vertreter der verlackten BONS-Pigmente haben neben anderen Substituenten zusätzlich noch eine Sulfonsäuregruppe in der Diazokomponente, enthalten also zwei zu verlackende Säuregruppen. Die im Handel befindlichen Marken sind Metallsalze dieser Säuren, und zwar solche mit Calcium, Strontium, Barium, Magnesium oder Mangan im mittleren und blautichigen Rotbereich. Sie werden hauptsächlich in Druckfarben eingesetzt, in geringerem Umfange auch in Kunststoffen und Lacken.

Verlackte Naphthol AS-Pigmente tragen die zu verlackende Säuregruppe in der Diazokomponente, einige eine weitere in der Kupplungskomponente. Sie werden bevorzugt für die Kunststoffeinfärbung verwendet.

Verlackte Naphthalinsulfonsäure-Pigmente enthalten Naphthalinsulfonsäure als Kupplungskomponente, können aber in der Diazokomponente noch eine weitere SO_3H -Gruppe enthalten.

1.3.1.6 Benzimidazoln-Pigmente

Den Pigmenten dieser Klasse gemeinsam ist die Benzimidazoln-Gruppierung in der Kupplungskomponente. Pigmente mit 5-Acetoacetylaminobenzimidazoln als

Kupplungskomponente liegen im Farbtonbereich vom grünstichigen Gelb bis zum Orange, solche mit 5-(2'-Hydroxy-3'-naphthoylamino)-benzimidazolone im Bereich vom mittleren Rot bis zu Carmin, Marron und Bordo, aber auch braune Pigmente werden hiermit erhalten. Die Echtheitseigenschaften, auch die Licht- und Wetterechtheit, dieser Pigmente sind überwiegend sehr gut. Einige von ihnen genügen selbst den hohen Anforderungen, die an Pigmente für Autolacke gestellt werden. Sie werden dort in breitem Maße eingesetzt. Viele Benzimidazolone-Pigmente werden vor allem zum Anfärben von Kunststoffen und in hochwertigen Druckfarben verwendet.

1.3.1.7 Disazokondensations-Pigmente

Es handelt sich dabei um Pigmente mit großen Molekülen, bei denen formal je zwei carboxylgruppenhaltige Monoazoverbindungen mit einem aromatischen Diamin kondensiert sind. Entsprechend ihrer Molekülgrößen zeigen die im Handel befindlichen Pigmente gute Lösemittel- und Migrationsechtheiten sowie meist gute Temperaturbeständigkeit und gute Lichtechtheit. Ihre Haupteinsatzgebiete sind die Kunststoffeinfärbung sowie die Spinnfärbung. Der Farbtonbereich dieser Pigmente reicht vom grünstichigen Gelb über Orange bis zum blaustichigen Rot und Braun.

1.3.1.8 Metallkomplex-Pigmente

Aus der Reihe der Azometallkomplexe sind nur wenige chemische Individuen als Pigmente im Handel. Diese zeigen meist gute Licht- und Wetterechtheit. Sie enthalten als komplexgebundenes Metall Nickel, seltener Kobalt oder Eisen(II).

Bei den Azomethinmetallkomplex-Pigmenten ist die Azogruppe —N=N— durch die Gruppierung —CH=N— ersetzt. Komplexgebundenes Metall ist bei Azomethinen meist Kupfer. Auch diese Klasse umfaßt nur wenige Handelsmarken, meist im gelben Farbtonbereich. Bei guter Licht- und Wetterechtheit finden sie Einsatz in Industrielacken, z. T. im Autolackbereich.

1.3.1.9 Isoindolinon- und Isoindolin-Pigmente

Diese Pigmentklasse kann man chemisch den heterocyclischen Azomethinverbindungen zuordnen. Bei vergleichsweise guter Licht- und Wetterechtheit, Lösemittel- und Migrationsechtheit sind Isoindolinon- und Isoindolin-Pigmente mit nur wenigen Individuen auf dem Markt vertreten. Es handelt sich um grün- bis rotstichige Gelbpigmente. Isoindolinon-Pigmente werden vor allem für die Pigmentierung von Kunststoffen und hochwertigen Lacken verwendet.

1.3.2 Polycyclische Pigmente

Unter den polycyclischen Pigmenten sind alle Verbindungen mit kondensierten aromatischen oder heterocyclischen Ringsystemen zusammengefaßt, die Pigmentcharakter aufweisen. Hierzu zählen mehrere Pigmentklassen, von denen jeweils nur wenige Vertreter eine praktische Bedeutung haben. Viele von ihnen zeichnen sich vor allem durch gute Licht- und Wetterechtheit sowie gute Lösemittel- und Migrationsechtheiten aus, weisen aber auch mit Ausnahme der Phthalocyanin-Pigmente allgemein ein höheres Preisniveau als die Azopigmente auf.

1.3.2.1 Phthalocyanin-Pigmente

Die Vertreter dieser Klasse leiten sich von dem Grundkörper Phthalocyanin, einem Tetraazatetrabenzoporphin ab. Er bildet mit vielen Metallen des periodischen Systems Komplexe. Als Pigmente haben aber heute nur die Kupfer(II)-phthalocyanine praktische Bedeutung. Aufgrund ihrer in nahezu allen Anwendungsgebieten vorzüglichen Echtheiten, verbunden mit guter Wirtschaftlichkeit, stellen sie mengenmäßig die größte Gruppe organischer Pigmente dar. Von Kupferphthalocyaninblau sind verschiedene Kristallmodifikationen bekannt. Auf dem Markt befinden sich die rotstichig-blaue α -Modifikation in stabilisierter und nichtstabilisierter Form, die grünstichig-blaue β -Modifikation sowie in bisher geringem Maße die stark rotstichig-blaue ε -Modifikation. Die Einführung von Chlor- und/oder Bromatomen in dieses Molekül führt zu blau- bis gelbstichigen Grünpigmenten.

1.3.2.2 Chinacridon-Pigmente

Chinacridone bestehen aus einem System von fünf linear anellierten Ringen. Sie sind in ihren anwendungstechnischen Eigenschaften in verschiedener Hinsicht mit den Phthalocyanin-Pigmenten vergleichbar. Vor allem ihre meist hohe Licht- und Wetterechtheit, sowie ihre sehr guten Lösemittel- und vorzüglichen Migrationsechtheiten sind die Gründe für ihren trotz hohen Preises weitverbreiteten Einsatz zum Pigmentieren von hochwertigen Industrielacken, wie Autolacken, Kunststoffen und Spezialdruckfarben. Von dem unsubstituierten linearen trans-Chinacridon sind die rotviolette β - und die rote γ -Modifikation im Handel. Von den substituierten Chinacridonen ist wegen seines reinen, blaustichig-roten Farbtons und seiner sehr guten Echtheitseigenschaften das 2,9-Dimethylchinacridon wichtig. Auch Mischphasenpigmente von unsubstituierten und unterschiedlich substituierten Chinacridonen sowie die rot- bis gelbstichig-orangen Mischphasenpigmente mit Chinacridonchinon, haben Marktbedeutung. Von bisher geringerer Praxisbedeutung ist 3,10-Dichlorchinacridon.

1.3.2.3 Perylen- und Perinon-Pigmente

Bei dieser Gruppe handelt es sich chemisch um Perylentetracarbonsäuredianhydrid, Perylentetracarbonsäurediimid und dessen Derivate, sowie um Perinon-Pigmente, die Naphthalintetracarbonsäure als Basisverbindung enthalten.

Die im Handel befindlichen Vertreter dieser Klasse zählen zu den Pigmenten mit guter bis sehr guter Licht- und Wetterechtheit, wobei allerdings einige beim Bewettern dunkeln. Verschiedene dieser Pigmente sind sehr temperaturbeständig, eine Voraussetzung für ihre Verwendung bei der Schmelzspinnfärbung und zum Färben von Polyolefinen, die bei hoher Temperatur verarbeitet werden. Wesentliche Einsatzgebiete sind auch hochwertige Industrielacke, wie Automobillacke, sowie in geringem Maße Spezialdruckfarben, wie Blech- und Plakatdruckfarben.

1.3.2.4 Thioindigo-Pigmente

Die Pigmente dieser Klasse leiten sich chemisch vom Grundgerüst des Indigo-Moleküls ab. Heute hat noch 4,4',7,7'-Tetrachlorthioindigo größere wirtschaftliche Bedeutung. Bei guter Licht- und Wetterechtheit in tiefen Farbtönen wird es in Industrielacken, vor allem für Marrontöne bei Autoreparaturlacken, sowie in Kunststoffen verwendet.

Anthrachinon-Pigmente

Die folgenden vier Gruppen von polycyclischen Pigmenten können neben einer Reihe von Einzelpigmenten, wie Indanthronblau (Pigment Blue 60), aufgrund ihrer Struktur oder Herstellung von Anthrachinon als Basismolekül abgeleitet werden.

1.3.2.5 Anthrapyrimidin-Pigmente

Wesentlichster Vertreter dieser Gruppe ist das sogenannte Anthrapyrimidingelb. Sein Farbton kann in starken Aufhellungen als grünstichiges bis mittleres Gelb bezeichnet werden. Das Pigment wird aufgrund seiner sehr guten Wetterechtheit in Industrielacken, in erster Linie für Metalllackierungen und zum Nuancieren im Autolackbereich eingesetzt.

1.3.2.6 Flavanthron-Pigmente

Einziger Vertreter dieser Klasse mit wirtschaftlicher Bedeutung ist das Flavanthrongelb. Es hat einen rotstichig-gelben Farbton mit geringer Brillanz und wird

wegen seiner sehr guten Licht- und Wetterechtheit bei gleichzeitig guten Lösemittel- und Migrationsechtheiten vorzugsweise, ähnlich wie Anthrapyrimidingelb, im Autolackbereich verwendet.

1.3.2.7 Pyranthron-Pigmente

Bei den auf dem Markt befindlichen Typen dieser Gruppe handelt es sich um unterschiedlich stark halogenierte Pyranthrone. Die meisten sind orange, andere zeigen ein trübes mittleres bis bläustichiges Rot. Ihr Einsatzgebiet ist entsprechend ihrer guten Wetterechtheit hauptsächlich das der hochwertigen Industrielacke.

1.3.2.8 Anthanthron-Pigmente

Aus dieser Klasse ist vor allem ein Pigment, das Dibromanthanthron, mit ausgezeichneter Licht- und Wetterechtheit von Bedeutung. Wegen seines hohen Preises findet es vorzugsweise in hochwertigen Industrielacken, in erster Linie in Autolacken, Verwendung. Aufgrund seiner guten Transparenz lassen sich damit auch Metalltöne im Scharlachbereich einstellen.

1.3.2.9 Dioxazin-Pigmente

Dioxazin-Pigmente enthalten Triphendioxazin, ein System von fünf linear anelierten Ringen, als chemisches Grundgerüst. Auch von dieser Pigmentklasse ist nur noch ein Pigment von größerer wirtschaftlicher Bedeutung, nämlich Pigment Violet 23. Bei hoher Licht- und Wetterechtheit sowie guten bis sehr guten Lösemittel- und Migrationsechtheiten findet es vielfältigen Einsatz auf dem Lack-, Kunststoff-, Druckfarben- und Spinnfärbegebiet. Dabei wird es nicht nur für violette Farbtöne, sondern auch zum Nuancieren von Phthalocyaninblau-Färbungen bzw. -Lackierungen, wegen des schwachen Gelbstiches vieler Titandioxidmarken zum Schönen von Weiß und wegen des Braunstiches vieler Rußsorten zum Schönen von Schwarz verwendet.

1.3.2.10 Triarylcarbonium-Pigmente

Die Vertreter dieser Pigmentklasse sind in zwei Gruppen zu unterteilen, und zwar in innere Salze von Triphenylmethansulfonsäuren und in entsprechende Komplexsalze mit Heteropolysäuren, die Phosphor, Wolfram, Molybdän, Silicium und Eisen enthalten.

Die erste Gruppe weist nur geringe Lichtechtheit und schlechte Lösemittlechtheiten auf. Von erheblicher wirtschaftlicher Bedeutung ist hier allein das sogenannte Alkaliblau, das im wesentlichen zum Schönen schwarzer Druckfarben

dient. In Kombination mit Ruß wird seine an sich schlechte Lichtechtheit infolge der hohen Absorption von Ruß wesentlich verbessert.

Bei der zweiten Gruppe handelt es sich um Komplexsalze von in der Farbstoffchemie so bekannten basischen Farbstoffen wie Malachitgrün, Methylviolett, Kristallviolett oder Victoriablau mit gewissen Heteropolysäuren. Viele dieser Pigmente weisen bei vergleichsweise geringen Lösemittlechtheiten und geringer Lichtechtheit eine ungewöhnliche Brillanz und Reinheit des Farbtones auf, die sich mit anderen Pigmenten organischer oder anorganischer Art nicht erzielen läßt. Sofern die Lichtechtheit ausreicht, werden die Pigmente deshalb im Druckfarbenbereich, vor allem für den Verpackungssektor, eingesetzt.

1.3.2.11 Chinophthalon-Pigmente

Chinophthalon-Pigmente haben als Grundgerüst einen Polycyclus, der aus Chinaldin und Phthalsäureanhydrid hergestellt wird.

Auch diese Pigmentklasse zählt nur wenige Vertreter mit Praxisanwendung. Sie sind gelb, meist grünstichig-gelb, und sehr gut temperaturbeständig. Hauptsächlich werden sie zum Einfärben von Kunststoffen und für Lacke verwendet.

1.3.2.12 Diketo-pyrrolo-pyrrol-Pigmente

Das Grundgerüst dieser neuen Pigmentklasse besteht aus zwei anellierten Fünfringen, die jeweils eine Carbonamidgruppe enthalten.

Diese erst vor einigen Jahren auf den Markt gekommene Pigmentklasse zählte bisher nur einen Vertreter mit Praxisanwendung; sie wird z. Zt. durch weitere Pigmente ergänzt. Pigmente dieser Klasse ergeben Rottöne mit sehr guter Licht- und Wetterechtheit, sowie guter Hitzebeständigkeit. Sie werden besonders im hochwertigen Industrielackbereich, in Autolacken und in Kunststoffen eingesetzt.

1.4 Chemische Charakterisierung der Pigmente

Die wichtigsten Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und anwendungstechnischen Eigenschaften von Pigmenten werden anhand empirischer Regeln gezeigt. Die Zusammenhänge gelten im wesentlichen unabhängig vom Anwendungsmedium für alle Einsatzgebiete der Pigmente.

Während bei den (löslichen) Farbstoffen praktisch ausschließlich die chemische Konstitution für die Eigenschaften verantwortlich ist, sind die Eigenschaften von Pigmenten, die ja im Anwendungsmedium unlöslich sind (s. 1.1), außerdem noch wesentlich von ihrer kristallinen Beschaffenheit, d.h. ihrem physikalischen Zustand, abhängig. Dieser Zusammenhang wird im folgenden Kapitel erörtert.

In erster Linie ist die chemische Konstitution für die grundlegenden Pigmenteigenschaften verantwortlich. Immer bestehen aber hier noch zusätzliche Wechsel-

wirkungen mit den kristallphysikalischen Eigenschaften. So bestimmt die chemische Konstitution auch den Kristallbau mit. Allerdings kann ein und dieselbe chemische Konstitution auch zu unterschiedlichen Kristallstrukturen (Modifikationen, s. 1.5.3) führen. Neben der chemischen Zusammensetzung erlaubt daher erst eine möglichst umfangreiche Kenntnis festkörperphysikalischer Daten eine gewisse Voraussage für anwendungstechnische Eigenschaften.

Im folgenden soll der Einfluß der chemischen Konstitution auf Farbton, Farbstärke, Licht- und Wetterechtheit, Lösemittel- und Migrationsechtheit der Pigmente erörtert werden. Da der entscheidende Einfluß der Anordnung der Pigmentmoleküle und deren einzelner Bestandteile im Kristallgitter auf die Pigmenteigenschaften bisher nur in wenigen Fällen untersucht wurde und die Ergebnisse daraus nicht verallgemeinert werden können, ist eine gezielte Entwicklung von Pigmenten mit gewünschten Eigenschaften bisher kaum möglich.

1.4.1 Farbton

Die Farbe eines Moleküls kommt durch Elektronenanregung zustande, wobei durch Absorption elektromagnetischer Schwingungen im ultravioletten und sichtbaren Bereich des Spektrums angeregte Zustände entstehen [1, 2, 3, 4, 5]. Durch Übergang der Elektronen aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand wird Energie im Bereich des sichtbaren Lichtes absorbiert, die resultierende Komplementärfarbe erscheint als Farbe des Moleküls. Da jede Elektronenanregung von einer ganzen Reihe verschiedener Rotations- und Schwingungsübergänge begleitet ist, treten mehr oder weniger breite Absorptionsbanden auf. Beim Vergleich von Spektren bezeichnet man dabei Verschiebungen einer Absorptionsbande nach dem länger- bzw. kürzerwelligen Bereich als bathochrom bzw. hypsochrom.

Der Farbton wird in erster Linie vom chromophoren System bestimmt. Unter dem chromophoren System versteht man ein System konjugierter Doppelbindungen (π -Elektronensystem), in dem die Absorption erfolgt. So lassen sich beispielsweise Azoverbindungen – auch Azopigmente – als Systeme betrachten, in denen Elektronendonoren und -acceptoren über den Chromophor, d.h. die Azogruppe $-\text{N}=\text{N}-$, in einem konjugierten System miteinander verbunden sind.

Elektronendonoren als Substituenten, wie Alkoxy-, Hydroxy- oder Alkyl- bzw. Arylaminogruppen enthalten einsame Elektronenpaare. Zu den schwachen Donoren kann man auch die CH_3 -Gruppe rechnen. Elektronenacceptoren, wie NO_2 -, COOH -, COOR -, SO_2 - und SO_2Ar -Gruppen, enthalten π -Elektronensysteme.

In Azopigmenten sind Elektronendonoren und -acceptoren insbesondere in der Diazokomponente, d.h. im konjugierten Teil des Systems, von Einfluß. Sowohl Donoren als auch Acceptoren verschieben die längstwellige Bande des konjugierten Systems in der Regel bathochrom. Für ein bestimmtes konjugiertes System lassen sich empirisch zunehmende bathochrome Wirkungen in Abhängigkeit vom Substituenten einordnen. So ergeben z. B. Donor-Substituenten in Azobenzol-Systemen stärkere bathochrome Verschiebungen als Acceptor-Substituenten. Allerdings hängt das vom Verhältnis der Elektronenverteilung zwischen Donor, Accep-