

Pigmenti organici Parte 2/3

A cura del Dr. Francesco de Laurentiis.

20-03-3026

I pigmenti organici ed i coloranti condividono in larga parte la stessa struttura chimica di base, mentre l'inibizione della solubilità viene ottenuta escludendo alcuni gruppi funzionali solubilizzanti, formando sali insolubili di carbossilati o solfonati oppure introducendo gruppi funzionali che riducono la solubilità (gruppo ammidi).

In realtà si tratta di una solubilità in solventi e leganti minima, che può considerarsi quantitativamente in termini di frazioni dell'ammontare totale. Tali frazioni sono in grado, tuttavia, di influenzare importanti proprietà come la migrazione, la ricristallizzazione, la stabilità termica e la solidità alla luce.

La classificazione dei pigmenti organici può avvenire in base alla struttura chimica, alternativamente in base alle caratteristiche cromatiche.

Dal punto di vista chimico i pigmenti organici si suddividono nelle categorie pigmenti azo, che costituiscono la maggioranza, e pigmenti non-azo o policiclici.

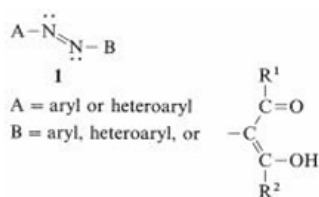
I pigmenti organici, oltre alle caratteristiche cromatiche, devono rispondere a requisiti inerenti alla resistenza ai solventi organici, alle solidità alla luce e ad agenti esterni, alla compatibilità con componenti coformulanti e al contenimento di fenomeni di affioramento e sanguinamento.

Alle proprietà di resistenza concorrono sia la costituzione chimica, che le proprietà fisiche. Infatti, se si prende in esame la dimensione delle particelle, ad una riduzione di questa corrispondono aumento della forza colorante, variazioni di tonalità cromatica, aumento della trasparenza, riduzione del potere coprente e aumento di brillantezza. Parallelamente si riscontra un aumento di viscosità, una riduzione di solidità alla luce, agli agenti esterni, alla migrazione ed una inferiore resistenza ai solventi. Un pigmento sviluppato per uno *specifico settore di applicazione* risulterà un compromesso tra proprietà tecniche e cromatiche e, di conseguenza, le proprietà tecniche e di solidità si riferiranno al sistema (formulato nel mezzo di applicazione) pigmentante, non al pigmento stesso. Un pigmento formulato in un certo mezzo potrà mostrare una solidità 8 (scala dei blu) e mostrare un valore 2 in un altro mezzo [1].

Per importanza la categoria dei pigmenti azoici copre una percentuale di utilizzo nel settore dei prodotti vernicianti di circa il 60%, mentre la seconda categoria è quella delle ftalocianine con una aliquota di circa il 30%. La quota restante di circa il 10 % riguarda pigmenti organici di natura diversa (chinacridonici, antrachinonici e isoindolinici).

- Azo pigmenti

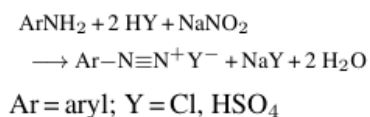
Essi contengono uno o più gruppi azo (-N=N-) come cromoforo (1)



I residui A e B non devono contenere gruppi solubilizzanti, come -SO₃H oppure lunghe catene alchiliche.

I pigmenti vengono denominati in base al contenuto di gruppi azo, ovvero monoazo, disazo (quelli di maggior importanza industriale) e trisazo. Sebbene tutte le tinte siano riproducibili, i toni dal giallo al bruno sono i più importanti mentre sono preferiti per i toni verdi e blu i derivati delle ftalocianine, più economici e dotati di elevate solidità.

La sintesi più utilizzata, salvo casi particolari, è quella di diazotazione di ammine aromatiche sostituite seguita da reazione di copulazione con opportuni reagenti.

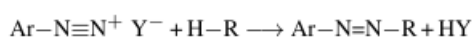


Diazotazione

I sostituenti delle ammine conferiscono tonalità cromatica e le solidità generali (luce, solventi, migrazione, agli agenti esterni). I sostituenti più utilizzati includono il cloro, i gruppi metile, metossile, etossile, nitro, trifluorometile, carbo-alcossido ed il carbossile.

Per la diazotazione vengono utilizzati derivati di aniline sostituite, amminobenzammidi, amminobenzensolfonammidi, diammine aromatiche e ammine policicliche.

Per la successiva reazione di copulazione

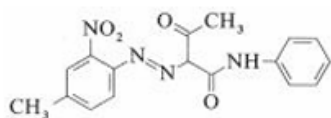


Copulazione

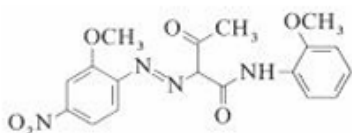
i reagenti H-R appartengono alle categorie di N-acetoacetil derivati di ammine aromatiche o eterocicliche, di derivati dell'idrossi-naftalene e di derivati eterociclici.

Pigmenti Monoazo

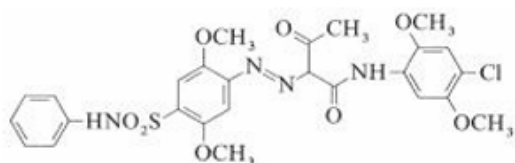
C.I. Pigment Yellow 1 [2512-29-0]



C.I. Pigment Yellow 74 [6358-31-2]



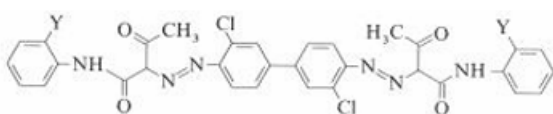
C.I. Pigment Yellow 97 [12225-18-2] (pigmento con solidità alla luce, agli agenti esterni e ai solventi molto elevate per la presenza del gruppo N-fenilsulfonammide)



Pigmenti Disazo

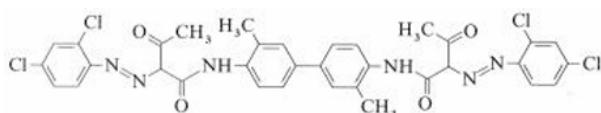
In questi pigmenti esistono 2 gruppi diazoici e possono essere ottenuti rispettivamente da un componente diazoico bifunzionale, ovvero da diazotazione di diammina seguita da reazione con due moli di agente copulante (*Diarylide pigments*) oppure tramite reazione di un'ammina diazotata con un agente di copulazione bifunzionale (*Bis(N-acetoacetarylide) pigments*).

C.I. Pigment Yellow 14 [5468-75-7] e C.I. Pigment Yellow 17 [4351-49-1] (esempi di *Diarylide pigment*)



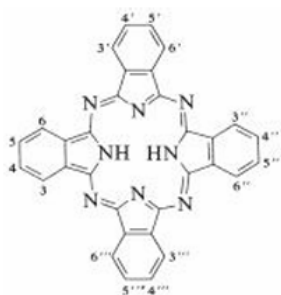
14: Y= CH₃- e 17: Y= -OCH₃

C.I. Pigment Yellow 16 [5979-28-2] (esempio di *Bis(N-acetoacetarylide) pigment*)

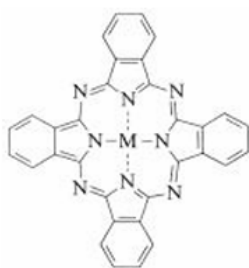


- Pigmenti non azo: Ftalocianine

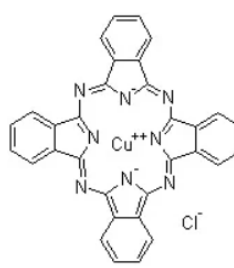
Nelle ftalocianine la struttura chimica di riferimento è la seguente (a sinistra) ed il gruppo cromoforo è quello azometinico (-CH=N-).



Ftalocianina



Complesso metallico



C.I. Pigment Blue 15:2 [12239-87-1],

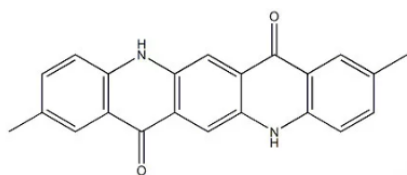
Le ftalocianine formano complessi con molti metalli e con vari numeri di coordinazione. Con numero di coordinazione 4 abbiamo complessi planari quadrati con rame, nichel e palladio.

La produzione industriale della ftalocianina di rame utilizza più comunemente i processi via anidride ftalica-urea e via ftalo-dinitrile. I catalizzatori sono molto importanti ai fini delle rese e sono ossido di molibdeno (IV) e ammonio molibdato, mentre la sorgente di rame è rame in polvere o suoi sali, come il cloruro rameoso. Dalle ftalocianine quasi insolubili vengono derivati dei coloranti per introduzione di gruppi solubilizzanti.

Come pigmenti, le ftalocianine esistono in varie forme (α , β , γ , ϵ) e si caratterizzano per avere toni verdi e blu con elevate solidità alla luce, all'invecchiamento e a vari solventi. Essi vengono usati in quasi tutti campi di utilizzo, dai prodotti vernicianti agli inchiostri da stampa roto-flessografica. Sono pigmenti di gestione un po' più complicata che possono avere tendenza a flocculare e cristallizzare in presenza di solventi. La tendenza a flocculare può essere limitata con sostituenti degli anelli benzenici (cloro, idrossimetile, sulfonimido) tuttavia, esistono anche forme più stabili come il *Pigment Blue 15:2* [12239-87-1] (α -CuPc) cristallino, non flocculante.

- Pigmenti non azo: Chinacridonici

Pigmenti a peso molecolare relativamente basso [2] e con elevate solidità generali, probabilmente a causa di forti legami ad idrogeno che si instaurano tra i gruppi carbonile e amminico. Possono essere non sostituiti o sostituiti, come nell'esempio seguente (2,9-Dimetilchinacridone)

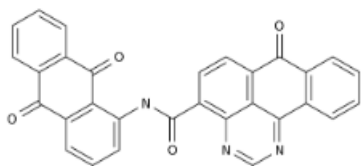


C.I. Pigment Red 122 [980-26-7]

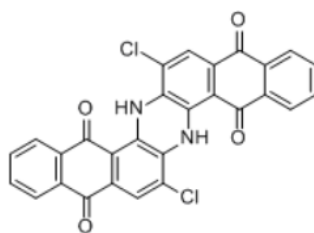
Nella gamma delle tonalità rosse e viola hanno caratteristiche di solidità analoghe a quelle delle ftalocianine nei campi del blu e del verde. Essi hanno elevata intensità di colore, non sono soggetti a sanguinamento e sono resistenti agli agenti chimici ed al calore.

- Pigmenti non azo: Antrachinonici

I pigmenti derivati dell'antrachinone mostrano ottima resa colore ed elevate solidità alla luce



C.I. Pigment Yellow 108 [4216-01-7]



C.I. Pigment Blue 64 [130-20-1]

- Pigmenti non azo: Isoindolinici

Sono pigmenti di sintesi complessa (condensazione di 2 molecole di 4,5,6,7 tetracloroisoindolino-1-one) ed in solvente, pertanto di costo elevato, con solidità alla luce molto buone

