



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 300 707 A7**

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2

Patentgesetz der DDR

vom 10. 1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 09 D 5/30

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD C 09 D / 241 416 8

(22) 05. 07. 82

(45) 09. 07. 92

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, O - 4400 Bitterfeld, DD

(72) Kleine, Fritz, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE; Daßler, Walter, DE; Groth, Klaus-Rüdiger, Dr. rer. nat.,
Dipl.-Chem., DE; Schurig, Eberhard, Dipl.-Ing., verstorben

(73) Kleine, Fritz, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., Ringstraße 67, O - 7060 Leipzig-West; Daßler, Walter; Groth,
Klaus-Rüdiger, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schurig, Gerda, DE

(54) **Grünes Pigmentgemisch für Tarnzwecke**

(57) Die Erfindung betrifft grüne Pigmentgemische für Tarnzwecke, mit deren Hilfe Tarnmittel, z.B. thermoplastische Kunststoff-Folien, Anstrichstoffe usw. so pigmentiert werden können, daß sie in ihrer Farbe und ihrem Remissionsverhalten bei 400 bis 1300 nm der des natürlichen Blattgrüns entsprechen. Die gefundenen grünen Pigmentgemische, bestehend aus einem Gemisch von organischen Grünpigmenten und an sich bekannten Basispigmenten besitzen o. a. Eigenschaften und reduzieren bzw. eliminieren die bekannten Nachteile der anorganischen Grünpigmente.

Erfindungsanspruch:

1. Grüne bzw. diese Farbe enthaltende Pigmentgemische für Tarnzwecke, die ein spektrales Remissionsverhalten im Bereich von 400 bis 1300 nm aufweisen, das dem des natürlichen Blattgrüns entspricht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Pigmentgemische aus einem organischen Grünpigment, hergestellt aus einem gelben Azofarbstoff durch Reaktion von Cu-Phthalocyaninmono- bzw. -disulfosäure mit Acetessigarylaminen oder 2,4-Dioxychinolin bzw. Mischungen mit Pyrazolon-Derivaten als Kupplungskomponente in Gegenwart eines Metallsalzes, vorzugsweise Calciumchlorid, und aus an sich bekannten Basispigmenten, beispielsweise Anthrachinonschwarz, α -Eisen-III-oxid, α -Eisenoxidhydrat, Titandioxid, Bleisulfochromat, Chromoxidgrün, Spinelle des Systems Co-, Al-, Ti-, Ni-, Zn-Oxide und gelboranges Cadmiumpigment, bestehen.
2. Grünes bzw. diese Farbe enthaltendes Pigmentgemisch nach Pkt. 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein dunkelgrünes Pigmentgemisch aus
 - 25 bis 40 Masseteilen eines organischen Grünpigments, hergestellt durch Umsetzung von 2-Nitroanilin-4-sulfosäure, 2,4-Dioxychinolin und Cu-Phthalocyanindisulfonsäure i. G. von Calciumchlorid
 - 15 bis 30 Masseteilen Bleisulfochromat
 - 15 bis 30 Masseteilen α -Eisenoxidhydrat
 - 2 bis 9 Masseteilen α -Eisen-III-oxid
 - 10 bis 20 Masseteilen Titandioxid
 - 4 bis 15 Masseteilen Anthrachinonschwarz
 besteht.
3. Grünes bzw. diese Farbe enthaltendes Pigmentgemisch nach Pkt. 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein hellgrünes Pigmentgemisch aus
 - 15 bis 28 Masseteilen eines organischen Grünpigments, hergestellt durch Umsetzung von 2-Nitroanilin-4-sulfosäure, Acetessiganilid und Cu-Phthalocyanindisulfonsäure i. G. von Calciumchlorid
 - 7 bis 20 Masseteilen Chromoxidgrün
 - 30 bis 50 Masseteilen Titandioxid
 - 20 bis 38 Masseteilen Cd-Gelborange
 - 1 bis 6 Masseteilen Anthrachinonschwarz
 besteht.
4. Grünes bzw. diese Farbe enthaltendes Pigmentgemisch nach Pkt. 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein hellgrünes Pigmentgemisch aus
 - 2 bis 8 Masseteilen eines organischen Grünpigments, hergestellt durch Umsetzung von 2-Nitroanilin-4-sulfosäure, 1-Phenylpyrazolon-3-carbonsäureamid und Cu-Phthalocyanindisulfonsäure i. G. von Calciumchlorid
 - 30 bis 50 Masseteilen Spinell-Grün
 - 20 bis 40 Masseteilen Titandioxid
 - 15 bis 30 Masseteilen Cd-Gelborange
 - 1 bis 6 Masseteilen Anthrachinonschwarz
 besteht.
5. Grünes bzw. diese Farbe enthaltendes Pigmentgemisch nach Pkt. 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein hellgrünes Pigmentgemisch aus
 - 20 bis 35 Masseteilen eines hellgrünen Pigmentgemisches nach Pkt. 3
 - 2 bis 5 Masseteilen eines hellgrünen Pigmentgemisches nach Pkt. 4
 - 30 bis 50 Masseteilen Titandioxid
 - 20 bis 40 Masseteilen Cd-Gelborange
 - 2 bis 8 Masseteilen Anthrachinonschwarz
 besteht.
6. Grünes bzw. diese Farbe enthaltendes Pigmentgemisch nach Pkt. 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein grünbraunes Pigmentgemisch aus
 - 10 bis 25 Masseteilen eines dunkelgrünen Pigmentgemisches nach Pkt. 2
 - 10 bis 30 Masseteilen Titandioxid
 - 20 bis 40 Masseteilen Bleisulfochromat

- 20 bis 40 Masseteilen α -Eisenoxidhydrat
2 bis 10 Masseteilen Anthrachinonschwarz
besteht.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft grüne Pigmentgemische für Tarnzwecke und eignet sich vorzugsweise für Pigmentrezepturen, mit deren Hilfe Tarnmittel, z. B. thermoplastische Kunststoff-Folien, Anstrichstoffe usw. so pigmentiert werden können, daß sie in ihrem spektralen Remissionsverhalten und ihrer Farbe dem des natürlichen Blattgrüns im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1300 nm entsprechen.

Derartig pigmentierte Tarnmittel dienen vorzugsweise dazu, militärische Einrichtungen, Anlagen, Fahrzeuge usw. ihrer unmittelbaren natürlichen Umgebung anzupassen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für Tarnzwecke sind Pigmentrezepturen bekannt, die eine Anpassung der Tarnmittel an Farbe und Remissionsverhalten von Vegetationsgrün ermöglichen. Hierzu sind die DE-PS 977.972 und die DE-AS 1.519.424 erschienen, die Chromoxydhydratgrün verwenden.

Diese Formulierungen basieren vorwiegend auf dem Einsatz anorganischer Grünpigmente, die gegenüber organischen Grünpigmenten eine wesentlich geringere Farbstärke und damit einen höheren Pigmentbedarf aufweisen.

Ein weiterer Nachteil resultiert aus dem erhöhten Dispergieraufwand, d. h. der Dispergierwiderstand der anorganischen Pigmente ist deutlich größer und erfordert einen höheren Energiebedarf.

In der DE-PS 977.921 werden grüne Triphenylmethanfarbstoffe in den Rezepturen verwandt, was jedoch die erforderlichen Lichtechtheiten nicht erreichen läßt.

In der DE-AS 1.191.064, den DE-PS 977.735, 977.737, 977.550 und der FR-PS 1.311.756 werden anorganische Mischphasenpigmente in den Rezepturen vorgeschlagen, die die gleichen schon genannten Nachteile aufweisen.

In der US-PS 3.577.379 werden Rezepturen ohne Grünpigment durch Mischen gelber, roter und violettblauer Pigmente, in der GE-PS 936.080 durch gemeinsame Fällung entsprechender Pigmente angegeben. Diese Rezepte erzielen nicht den geforderten steilen Remissionsanstieg zwischen 670 und 800 nm.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, grüne Pigmentgemische für Tarnzwecke zu finden, die in Kombination mit anderen Pigmenten einen optimalen militärischen Tarneffekt durch Imitation des Reflexionsvermögens und der Farbe des Blattgrüns im sichtbaren und IR-Gebiet ermöglichen, eine Aufklärung mit visuellen oder fotografischen Verfahren im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1300 nm verhindern und die bekannten Nachteile der anorganischen Grünpigmente reduzieren bzw. eliminieren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, spezielle Rezepturen für grüne Pigmentgemische für Tarnzwecke herauszufinden, die in Kombination von organischen Pigmenten mit anderen Pigmenten ein spektrales Remissionsverhalten aufweisen, das im Bereich von 400 nm bis 1300 nm dem des natürlichen Blattgrüns angepaßt ist.

Merkmale der Erfindung

Es wurde gefunden, daß bei Einsatz organischer Grünpigmente, hergestellt aus einem gelben Azofarbstoff durch Reaktion von Cu-Phthalocyaninsulfosäuren mit Acetessigarylaminen oder 2,4-Dioxychinolin bzw. Mischungen mit Pyrazolonderivaten als Kupplungskomponente in Gegenwart von Metallsalzen, vorzugsweise Calciumchlorid, in Kombination mit an sich bekannten Basispigmenten, grüne Pigmentgemische herstellbar sind, mit denen in einem bestimmten Bereich der Konzentrationsverhältnisse der Pigmente zueinander ein farbiges Aussehen und ein spektrales Remissionsverhalten der damit pigmentierten Tarnmittel erzielt wird, das dem des natürlichen chlorophyllhaltigen Blattgrüns entspricht. Als Basispigmente sind beispielsweise

- Anthrachinonschwarz (Color-Index Teil I - Pigmentschwarz 20);
- α -Eisen-III-oxid (Color-Index Teil I - Pigmentrot 101);
- α -Eisenoxidhydrat (Color-Index Teil I - Pigmentgelb 42; Teil II - Nr. 77492);
- Titandioxid (Color-Index Teil I - Pigmentweiß 6);
- Bleisulfochromat (Color-Index Teil I - Pigmentgelb 34; Teil II - Nr. 7603);
- Chromoxidgrün (Color-Index Teil I - Pigmentgrün 17; Teil II - Nr. 77288);

- Spinelle des Systems Co-, Al-, Ti-, Ni-, Zn-Oxide (Color-Index Teil I - Pigmentgrün 19; Teil II - Nr. 77335);
- gelboranges Cadmium-Pigment (Color-Index Teil I - Pigmentorange 20; Teil II - Nr. 77199) geeignet.

Die Kombination der organischen Grünpigmente mit geeigneten Basispigmenten erfolgt erfindungsgemäß in nachstehender Form, wobei die Summe der Pigmente jeweils 100 Teile (Massetelle) beträgt.

Formulierung 1 - Dunkelgrün

- 25 bis 40 Teile eines einheitlichen grünen Pigments, hergestellt durch Umsetzung von 2-Nitranilin-4-sulfosäure, 2,4-Dioxychinolin, Cu-Phthalocyanindisulfosäure, Calciumchlorid
- 15 bis 30 Teile Bleisulfochromat
- 15 bis 30 Teile α -Eisenoxidhydrat
- 2 bis 9 Teile α -Eisen-III-oxid
- 10 bis 20 Teile Titandioxid
- 4 bis 15 Teile Anthrachinonschwarz

Formulierung 2 - Hellgrün 1

- 15 bis 28 Teile eines einheitlichen grünen Pigments, hergestellt durch Umsetzung von 2-Nitranilin-4-sulfonsäure, Acetessiganilid, Cu-Phthalocyanindisulfosäure, Calciumchlorid
- 7 bis 20 Teile Chromoxidgrün
- 30 bis 50 Teile Titandioxid
- 20 bis 38 Teile Cd-Gelborange
- 1 bis 6 Teile Anthrachinonschwarz

Formulierung 3 - Hellgrün 2

- 2 bis 8 Teile eines einheitlichen grünen Pigments, hergestellt durch Umsetzung von 2-Nitranilin-4-sulfosäure, 1-Phenylpyrazolon-3-carbonamid, Cu-Phthalocyanin, Calciumchlorid
- 30 bis 50 Teile Spinell-Grün
- 20 bis 40 Teile Titandioxid
- 15 bis 30 Teile Cd-Gelborange
- 1 bis 6 Teile Anthrachinonschwarz

Formulierung 4 - Hellgrün 3

- 20 bis 35 Teile des grünen Pigments von Formulierung 1
- 2 bis 5 Teile des grünen Pigments von Formulierung 2
- 30 bis 50 Teile Titandioxid
- 20 bis 40 Teile Cd-Gelborange
- 2 bis 8 Teile Anthrachinonschwarz

Formulierung 5 - Grünbraun

- 10 bis 25 Teile des grünen Pigments von Formulierung 1
- 10 bis 30 Teile Titandioxid
- 20 bis 40 Teile Bleisulfochromat
- 20 bis 40 Teile α -Eisenoxidhydrat
- 2 bis 10 Teile Anthrachinonschwarz

Ausführungsbeispiele

Dunkelgrün

- | | |
|--|------------------------|
| 31,39 Teile des grünen Pigments von Formulierung 1 | VEB CKB |
| 21,90 Teile Chromgelb 50 LSG | VEB Kali-Chemie |
| 21,90 Teile Eisenoxidgelb 214501 | VEB Kali-Chemie |
| 3,65 Teile Eisenoxidrot N 201 | VEB Kali-Chemie |
| 14,60 Teile Titandioxid RN 57 P | Kronos-Titan-GmbH, BRD |
| 6,56 Teile Helioechtschwarz IRK | Bayer AG, BRD |
- (Hierzu Remissionskurve in Figur 1)

Hellgrün 1

- | | |
|--|-------------------------------------|
| 18,42 Teile des grünen Pigments von Formulierung 2 | VEB CKB |
| 10,53 Teile Chromoxidgrün | Sojuschimexport |
| 39,47 Teile Titandioxid RN 57 P | Kronos-Titan-GmbH, BRD |
| 28,95 Teile Cd-Pigment Gelborange | VEB Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein |
| 2,63 Teile Helioechtschwarz IRK | Bayer AG, BRD |
- (Hierzu Remissionskurve 1 in Figur 2)

Hellgrün 2

4,00 Teile des grünen Pigments von
Formulierung 3
42,00 Teile Lichtgrün 5G
30,00 Teile Titandioxid RN 57 P
22,00 Teile Cd-Pigment Gelborange
2,00 Teile Helioechtschwarz IRK
(Hierzu Remissionskurve 2 in Figur 2)

VEB CKB
Bayer AG, BRD
Kronos-Titan-GmbH, BRD
VEB Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein
Bayer AG, BRD

Hellgrün 3

24,33 Teile des grünen Pigments von
Formulierung 2
2,70 Teile des grünen Pigments von
Formulierung 3
40,54 Teile Titandioxid RN 57 P
29,73 Teile Cd-Pigment Gelborange
2,70 Teile Helioechtschwarz IRK
(Hierzu Remissionskurve 3 in Figur 2)

VEB CKB
VEB CKB
Kronos-Titan-GmbH, BRD
VEB Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein
Bayer AG, BRD

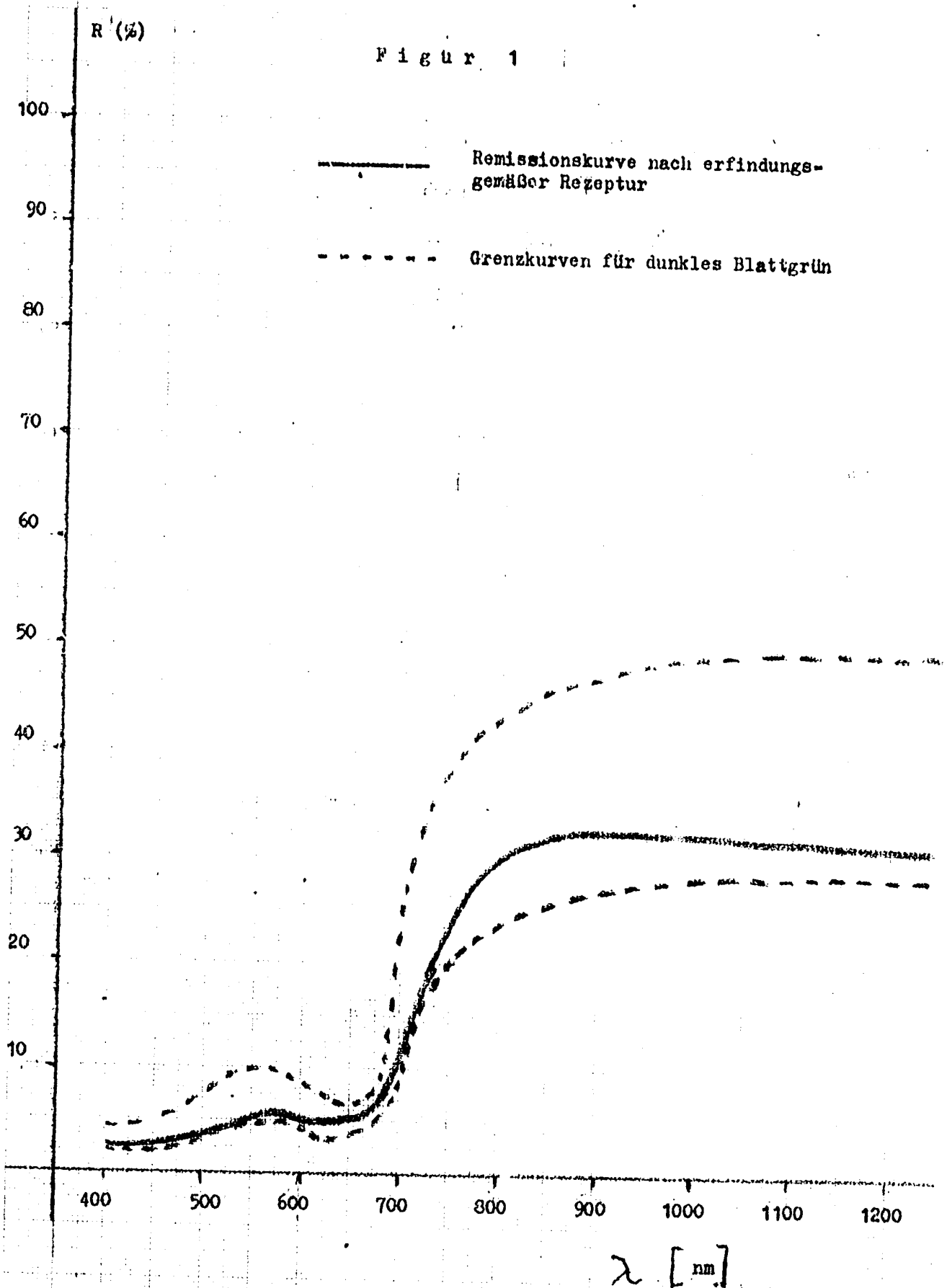
Grünbraun

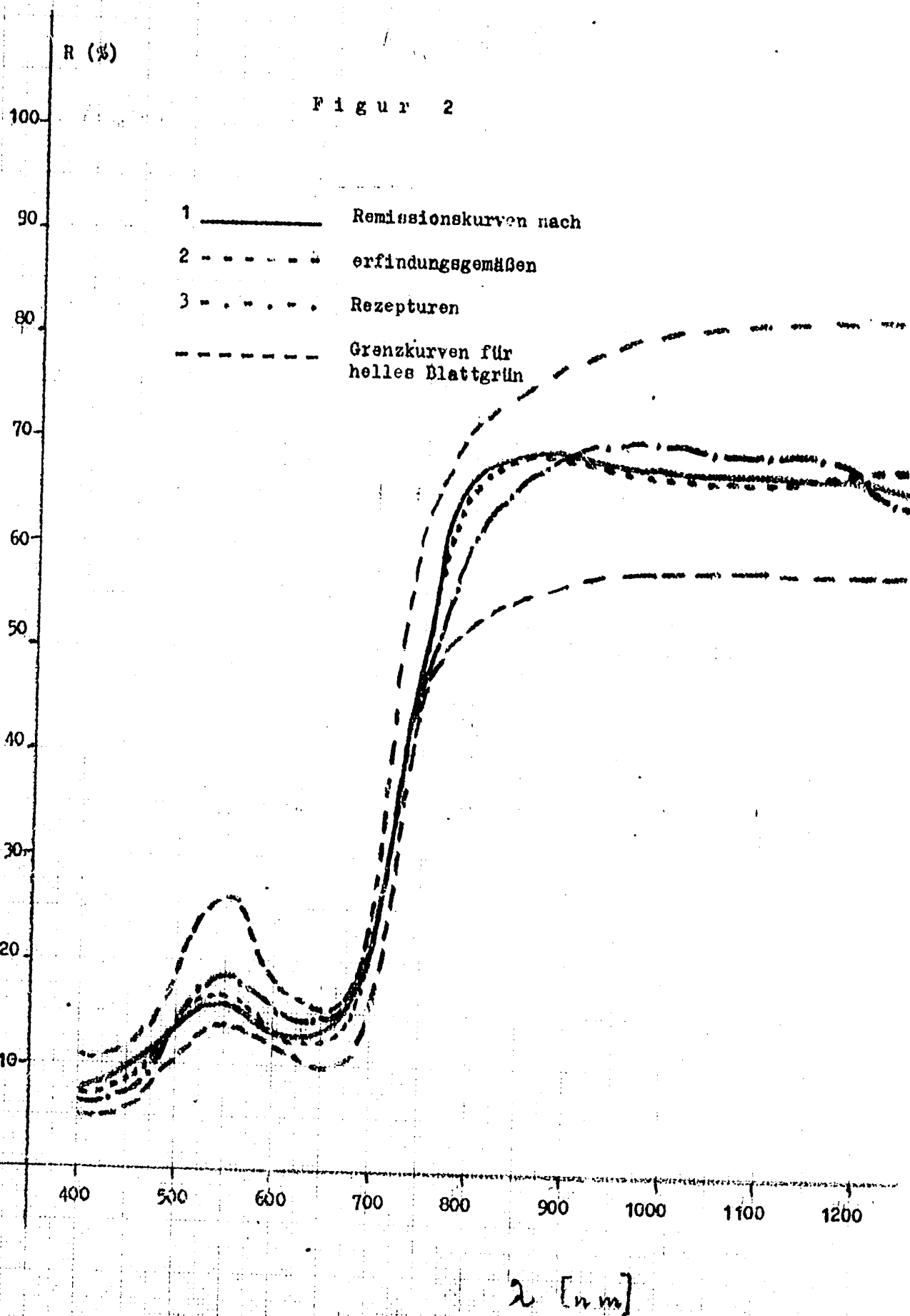
16,84 Teile des grünen Pigments von
Formulierung 3
20,50 Teile Titandioxid RN 57 P
29,28 Teile Chromgelb 50 LSG
29,28 Teile Eisenoxidgelb 214501
4,10 Teile Helioechtschwarz IRK
(Hierzu Remissionskurve in Figur 3)

VEB CKB
Kronos-Titan-GmbH, BRD
VEB Kali-Chemie
VEB Kali-Chemie
Bayer AG, BRD

- 10 -

F i g u r 1





300707

