(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 30 445 T2** 2006.03.16

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 874 025 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 30 445.4**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 810 323.0**
(96) Europäischer Anmeldetag: **15.04.1998**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.10.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **08.06.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.03.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C09B 67/52*** (2006.01)
C09B 48/00 (2006.01)
C09B 67/22 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
44812 P **25.04.1997** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH, DE, FR, GB, IT, LI

(73) Patentinhaber:
Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(72) Erfinder:
Bäbler, Fridolin, Hockessin, US

(74) Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(54) Bezeichnung: **Beta-Chinacridonpigment**

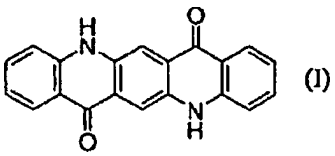
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Chinacridonpigmente, insbesondere eine neue Form von einem β-Chinacridonpigment mit einzigartigen Farbeigenschaften, ihre Herstellung und ihre Verwendung als ein Pigment in organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht.

[0002] Chinacridon, auch bezeichnet als 5,12-Dihydrochino[2,3-b]acridin-7,14-dion, ist ein gut bekanntes Pigment der Formel


(I)

[0003] Bekanntlich liegt Chinacridon in drei polymorphen Hauptmodifikationen vor. Die α-Form, die in US-Patent Nr. 2 844 484 offenbart wird, und die γ-Formen, die in den US-Patenten Nummern 2 844 581, 2 969 366, 3 074 950 bzw. 5 233 624 offenbart werden, sind rot, während die β-Form ein violettes Pigment ist.

[0004] Verschiedene Patente beschreiben verschiedene Formen von β-Chinacridonpigmenten. Beispielsweise beschreiben US-Patent-Nummern 4 857 646 (EP 305 328), 5 229 515 (EP 517 663) und 5 281 269 (EP 517 662) eine β-I-Form, die sich von der bislang bekannten β-II-Form, die in US-Patent Nr. 2 844 485 beschrieben wird, durch ihr Röntgen-Beugungsmuster und durch ihre Farbeigenschaften unterscheidet. Die β-I-Form zeichnet sich durch ihre opaque Magentafarbe gegenüber den transparenten violetten Chinacridonpigmenten der β-II-Form aus. Beide Formen sind kommerziell erhältlich.

[0005] FR 1 374 078 (NL 143 267) betrifft rot-violettes, flockenartiges β-Chinacridon mit kleiner Teilchengröße, das durch saure Wiederausfällung hergestellt wird.

[0006] US 3 534 044 betrifft die Gewinnung von β-Chinacridon durch Salzvermahlen in Gegenwart einer Monocarbonsäure. Die Zeitvariation ermöglicht die Steuerung der speziellen Schattierung, die jedoch nicht angezeigt ist. Gemäß US 3 547 926 war jedoch die einzige, zu dem Zeitpunkt bekannte β-Phase violett und kann auch durch Salzvermahlen bei hoher Temperatur erhalten werden. DE 20 34 499 betrifft auch die Herstellung von violettem β-Chinacridon kleiner Teilchengröße durch Salzvermahlen.

[0007] US 3 697 464 offenbart weiterhin hoch aggregiertes, violettes β-Chinacridon, das auch durch saure Wiederausfällung erhalten wird, gefolgt von Erhitzen. Cetylalkohol, der als Konditionierungshilfe zugesetzt wird, verbleibt in dem Produkt.

[0008] J. Soc. Dyers & Col. 93/1, 1115-1117 [1977] offenbart das Vorliegen von sieben Polymorphen von Chinacridon (α,α',β,γ,γ',δ,ε). Die Röntgendaten von dem β- und den zwei verschiedenen γ-Chinacridonen werden angegeben.

[0009] JP-A-02/41 368 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von hoch reinem, violettem β-Chinacridon durch Alkoholyse eines Chinacridonphosphatesters. EP 655 485 betrifft ein Mehrschrittverfahren zum Herstellen von β-Chinacridon mit violetter Volltonfarbe und einer Teilchengröße unter 0,2 μm.

[0010] US 4 857 646 offenbart einen β_1-Chinacridonpolytyp, der durch verschiedene Feuchtvermahlverfahren in auf Alkohol basierenden Systemen erhältlich ist, dessen Farbton eher Magenta als Violett ist. US 5 281 269 betrifft ein opaques, gelbliches β-Chinacridon mit einer hohen Reinheit der Schattierung, was durch Vermahlen und Digerieren in Gegenwart von Alkoholbase und einem Phasentransferkatalysator erhalten wird.

[0011] EP 654 506 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von synergistischen Pigmentgemischen, umfassend mindestens zwei verschiedene Pigmente, ausgewählt aus verschiedenen Klassen, einschließlich Chinacridonen, unter vielen anderen. Das einzige Beispiel, das ein Chinacridon umfasst, ist eine feste Lösung von 1,4-Diketo-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4c]pyrrol in α-Chinacridon.

[0012] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues β-Chinacridonpigment mit einzigartigen und überraschenden Farbeigenschaften. Insbesondere zeichnet sich das erfindungsgemäße Pigment durch seinen Vollton und seine Tönungsreflexionsspektren von 400 bis 700 nm, sein Röntgenbeugungsmuster, das eine β-Form darstellt, seine Plättchenform, seine spezifische Oberfläche, die typischerweise im Bereich von 17 ± 4 m^2/g liegt,

und seine primäre Pigmentteilchengröße, die im Allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 3 µm liegt, aus.

[0013] Das erfindungsgemäße Pigment zeigt in Abhängigkeit von seinen Anwendungsmedien, seiner Pigmentierungskonzentration und anderen gleichzeitig angewendeten Pigmenten eine einzigartige Farbe. Insbesondere werden interessierende Farbschattierungen durch Anwenden des Pigments, zusammen mit Effektpigmenten, wie Perlglanzglimmer oder Metallic-Pigmenten, erzeugt. Solche Schattierungen zeigen einen starken einzigartigen Farbflop von einem Violett bis zu einem Rot. Dies ist sehr überraschend, da der Vollton des Pigments selbst ein Bräunlich-Bronze-Aussehen aufweist. Aufgrund der außergewöhnlichen Echtheitseigenschaften, seinen ausgezeichneten rheologischen Eigenschaften und einzigartigen Farbeigenschaften ist es zur Verwendung in Kunststoffen und Beschichtungsanwendungen, insbesondere in Kraftfahrzeugbeschichtungssystemen, sehr geeignet.

[0014] Fig. 1 gibt das Reflexionsspektrum des erfindungsgemäßen Chinacridonpigments, gemessen auf einer gesprühten Volltonfärbung, erhalten gemäß Beispiel 3A, an.

[0015] Fig. 2 gibt das Reflexionsspektrum des erfindungsgemäßen Chinacridonpigments, gemessen auf einer gesprühten 10/90 Tönungsfärbung, erhalten gemäß Beispiel 3B, an.

[0016] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues β-Chinacridonpigment, das gekennzeichnet ist durch ein 10/90 Tönungsreflexionsspektrum bei vollständiger Deckung, das von 400 bis 700 nm gemessen wird, mit einem Peak bei 420 nm ± 10 nm, einem negativen Anstieg von 420 nm bis 580 nm, einem positiven Anstieg von 580 bis 660 nm, gefolgt von einer Schulter von 660 bis 700 nm und wobei die Reflexion bei 420 nm etwa 46 Prozent und bei 580 nm etwa 21 Prozent der Reflexion bei 660 nm ist. Dieser negative Anstieg von 420 nm bis 560 nm zeigt im Allgemeinen eine 5 bis 35% höhere Reflexion gegenüber bekannten kommerziellen violetten β-Chinacridon-Farben. Dies wird in Fig. 2 gezeigt.

[0017] Das erfindungsgemäße Pigment ist weiterhin gekennzeichnet durch ein Volltonreflexionsspektrum von 400 bis 700 nm, das ein Minimum bei 480 ± 10 nm mit nur einem leicht negativen Anstieg von 400 bis 480 nm und einem leicht positiven Anstieg von 480 bis 600 nm, einem sehr starken positiven Anstieg von 600 bis 660 nm, gefolgt von einer Schulter von 660 bis 700 nm, zeigt, und worin die Reflexion bei 480 nm rund 10% der Reflexion bei 660 nm ist. Dies wird in Fig. 1 gezeigt.

[0018] Um das Reflexionsspektrum zu messen, wird das erfindungsgemäße Pigment zuerst in ein Substrat, beispielsweise ein Grundschicht/Deckschicht-Anstrichstoffsystem, wie jenes, beschrieben in Beispielen 3A und 3B, eingearbeitet. Dann wird das Reflexionsspektrum des pigmentierten Substrats, wie der beschichteten Platte, oder einer pigmentierten Kunststoffplatte, gemessen. Die Reflexionsspektren werden bei „kompletter Deckung" gemessen, was bedeutet, dass das Substrat zu einem solchen Ausmaß pigmentiert ist, dass keine Hintergrundfarbe beobachtbar ist. Bei „vollständiger Deckung" ist es nicht möglich, die Hintergrundfarbe einer beschichteten Platte oder die Hintergrundfarbe durch eine pigmentierte Kunststoffplatte zu sehen.

[0019] Die Gesamtform der Reflexionsspektren ist charakteristisch für das erfindungsgemäße Pigment, ungeachtet des Substrats, in das das Pigment eingearbeitet ist. Jedoch variieren die Prozent Reflexionsvermögen bei beliebiger jeweiliger Wellenlänge in Abhängigkeit von dem Substrat.

[0020] Geeignete Substrate schließen Lacke, Druckfarben, Beschichtungszusammensetzungen und Kunststoffe ein. Insbesondere schließen geeignete Beschichtungszusammensetzungen Grundschicht/Deckschicht-Systeme, die herkömmlicherweise in der Kraftfahrzeugindustrie verwendet werden, ein. Speziell geeignete Kunststoffe schließen die Polyvinylhalogenide, insbesondere Polyvinylchlorid, und die Polyolefine, beispielsweise Hochdruckpolyethylen, Polyethylen niedriger Dichte mit linearer Struktur und Polypropylen, ein.

[0021] Der Ausdruck „10/90 Tönung" ist ein üblicherweise verwendeter Ausdruck in der Pigmentindustrie und es ist vorgesehen, dass er seine gewöhnliche Bedeutung aufweist: dass das Substrat durch das erfindungsgemäße Pigment, in Kombination mit Titandioxid, in einem Verhältnis von etwa 10:90 pigmentiert ist. Somit ist das 10/90 Tönungsreflexionsspektrum das Reflexionsspektrum des Substrats, das durch das erfindungsgemäße β-Chinacridonpigment, in Kombination mit Titandioxid, in einem Verhältnis von etwa 10:90 pigmentiert wird.

[0022] Ein Volltonreflexionsvermögenspektrum ist das beobachtete Reflexionsvermögenspektrum, wenn das erfindungsgemäße Pigment das einzige Pigment ist, das zum Färben des Substrats verwendet wird.

[0023] Grundschicht/Deckschicht-Beschichtungssysteme, wie jene, die in der Kraftfahrzeugindustrie verwendet werden, sind wichtige Substrate für das erfindungsgemäße Pigment. Eingearbeitet in ein Grundschicht/Deckschicht-Anstrichstoffsystem zur vollständigen Deckung, ergibt das erfindungsgemäße β-Chinacridonpigment eine Vollton-beschichtete Platte, die durch ein Reflexionsspektrum gekennzeichnet ist, mit einer Reflexion bei 400 nm von oberhalb 5 Prozent, einem Minimum unter 4,9 Prozent bei 480 ± 10 nm, einer Reflexion bei 560 nm ± 10 nm oberhalb 5 Prozent, und einer Reflexion bei 660 ± 10 nm und bei 700 nm jeweils oberhalb 40 Prozent, und einer 10/90 Tönungs-beschichteten Platte, gekennzeichnet durch ein Reflexionsspektrum mit einer Reflexion bei 400 nm oberhalb 25 Prozent, einem Peak oberhalb 35 Prozent bei 420 nm ± 10 nm, einer Reflexion bei 580 ± 10 nm von oberhalb 14 Prozent, und einer Reflexion bei 660 ± 10 nm von oberhalb 70 Prozent, gefolgt von einer Reflexion bei 700 nm von oberhalb 70 Prozent. Insbesondere zeigt das Volltonreflexionsspektrum eine Reflexion bei 400 nm von 5,0 bis 5,4 Prozent, eine Reflexion bei 480 nm von 4,4 bis 4,9 Prozent, eine Reflexion bei 560 nm von oberhalb 5,2 Prozent, insbesondere 5,2 bis 6,2 Prozent, eine Reflexion bei 660 nm von oberhalb 41 Prozent, insbesondere 41 bis 50 Prozent, und eine Reflexion bei 700 nm von 41 bis 50 Prozent, und das 10/90 Tönungsreflexionsspektrum zeigt eine Reflexion bei 400 nm von oberhalb 25 Prozent, insbesondere 25 bis 30 Prozent, ein Maximum bei 420 nm von oberhalb 35 Prozent, insbesondere oberhalb 36,5 Prozent, eine Reflexion bei 580 von oberhalb 14,5 Prozent, eine Reflexion bei 660 nm von oberhalb 70 Prozent, insbesondere 70 bis 82 Prozent, und eine Reflexion bei 700 nm von oberhalb 70 Prozent, insbesondere 70 bis 85 Prozent.

[0024] Die beschichtete Platte, die verwendet wird, um das vorstehend beschriebene Volltonreflexionsspektrum zu erhalten, wird gemäß vorliegendem Beispiel 3A hergestellt, und die verwendete 10/90 getönte Platte zum Erhalten des Tönungsreflexionsspektrums wird gemäß vorliegendem Beispiel 3B hergestellt.

[0025] Im Allgemeinen haben mindestens 50 Prozent der Teilchen des erfindungsgemäßen Pigments eine primäre Pigmentteilchengröße im Bereich von 0,1 μm bis 3 μm, wie durch eine Elektronenmikrographie gezeigt.

[0026] Das erfindungsgemäße Pigment zeigt eine spezifische Oberfläche von 17 ± 4 m^2/g, vorzugsweise 17 ± 3 m^2/g, wie durch das BET-Verfahren bestimmt, und das Röntgenbeugungsmuster eines β-Chinacridons, wie in Beispiel 1 beschrieben.

[0027] Das erfindungsgemäße Pigment kann im Prinzip durch jedes Verfahren hergestellt werden, das die β-Form eines Chinacridonpigments herstellen kann, vorausgesetzt, dass die vorstehend beschriebene Pigmenteigenschaften und Farbcharakteristiken erhalten werden. In einem bevorzugten Verfahren wird das erfindungsgemäße β-Chinacridonpigment durch ein direktes pigmentäres Verfahren hergestellt, worin 6,13-Dihydrochinacridon in einem alkoholischen, basischen wässrigen Reaktionsmedium mit einer aromatischen Nitroverbindung oder einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel, vorteilhafterweise in Gegenwart eines Pigmentderivats, wie einem Diketopyrrolopyrrolderivat oder vorzugsweise einem Chinacridonderivat, als Teilchenwachstums- und Kristallphasendirektor, oxidiert wird. Solche Verfahren werden beispielsweise in US-Patent Nr. 5 424 429 oder EP-Anmeldung Nr. 97810578.3 beschrieben.

[0028] Das Chinacridonderivat ist vorzugsweise Phthalimidomethylchinacridon, Chinacridonsulfonsäure und deren Salze, beispielsweise das Aluminiumsalz, und Imidazolyl- oder Pyrazolylmethylchinacridon. Das Chinacridonderivat wird vor, während oder nach der 6,13-Dihydrochinacridonsalzbildung zugesetzt. Vorzugsweise wird es vor der 6,13-Dihydrochinacridonsalzbildung in einer Menge von 0,05 bis 4 Prozent, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Prozent, bezogen auf das 6,13-Dihydrochinacridon, zugesetzt.

[0029] Zum Gewinnen des vorliegenden β-Chinacridonpigments ist es jedoch notwendig, sorgfältig bestimmte Kombinationen der Reagenzien auszuwählen, wobei die Konzentration nur innerhalb eines bestimmten, engen Bereichs variieren kann. Wenn ein oder mehrere andere Reagenzien verwendet werden, oder in anderen Mengen, dann werden entweder γ-Chinacridone oder bekannte β-Chinacridone gebildet, die nicht die augenblickliche Reflektivität aufweisen.

[0030] Folglich betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des vorliegenden β-Chinacridonpigments durch Oxidation von 6,13-Dihydrochinacridon mit einem m-Nitrobenzolsulfonat, in Gegenwart eines Teilchenwachstumsinhibitors und einer Base in einer flüssigen Phase, worin der Teilchenwachstumsinhibitor 1,1 bis 1,3 Gewichtsteile Chinacridonmonosulfonsäure oder eine äquivalente Menge eines Salzes davon, bezogen auf 100 Gewichtsteile 6,13-Dihydrochinacridon, ist.

[0031] Salze von Chinacridonmonosulfonsäure sind beispielsweise Metallsalze, insbesondere die Natrium-,

Kalium-, Calcium- und Aluminiumsalze, vorzugsweise das Aluminiumsalz.

[0032] Die geeignete Menge des m-Nitrobenzolsulfonats ist 39 bis 68 Gewichtsteile, vorzugsweise 50 bis 59 Gewichtsteile, m-Nitrobenzolsulfonsäure oder eine äquivalente Menge eines Salzes davon, basierend auf 100 Gewichtsteilen 6,13-Dihydrochinacridon.

[0033] Das m-Nitrobenzolsulfonat kann als m-Nitrobenzolsulfonsäure und neutralisiert mit einer Base, oder direkt als Salz, beispielsweise als ein Metallsalz, vorzugsweise als das Natriumsalz, zugegeben werden.

[0034] Die Base ist zweckmäßigerweise ein Alkalihydroxid, vorzugsweise Natrium- oder Kaliumhydroxid, besonders bevorzugt Natriumhydroxid. Die Menge der Base sollte mindestens ausreichend sein, um 6,13-Dihydrochinacridon und m-Nitrobenzolsulfonsäure (falls nicht als ein Salz zugegeben) zu deren Alkalimetallsalzen umzuwandeln.

[0035] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren für die Herstellung des vorliegenden β-Chinacridonpigments durch Oxidation von 6,13-Dihydrochinacridon mit Wasserstoffperoxid, in Gegenwart eines Katalysators, eines Teilchenwachstumsinhibitors und einer Base in einer flüssigen Phase, worin der Katalysator 0,9 bis 1,7 Gewichtsteile Anthrachinon-2-sulfonsäure oder eine äquivalente Menge eines Salzes davon, bezogen auf 100 Gewichtsteile 6,13-Dihydrochinacridon, ist, und der Teilchenwachstumsinhibitor 0,2 bis 1,2 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 0,9 Gewichtsteile, Pyrazolylmethylchinacridon, bezogen auf 100 Gewichtsteile 6,13-Dihydrochinacridon, ist.

[0036] Die Base ist herkömmlicherweise ein Alkalihydroxid, vorzugsweise Natrium- oder Kaliumhydroxid, besonders bevorzugt Natriumhydroxid. Die Basenmenge sollte mindestens ausreichend sein, um 6,13-Dihydrochinacridon und Anthrachinon-2-sulfonsäure zu Alkalimetallsalzen umzuwandeln.

[0037] Die geeignete Menge an Wasserstoffperoxid ist mindestens 1 Mol pro Mol 6,13-Dihydrochinacridon. Es gibt keine obere Grenze für die Wasserstoffperoxidmenge, da der Überschuss sich in dem Reaktionsgemisch zersetzt. Jedoch kann eine zu hohe Menge Wasserstoffperoxid zur Bildung von Verunreinigungen führen. Weiterhin ist es nicht wirtschaftlich und kann gefährlich sein, Wasserstoffperoxid in Mengen oberhalb etwa 10 Mol pro Mol 6,13-Dihydrochinacridon anzuwenden. Der bevorzugte Bereich ist 1,1 bis 5 Mol Wasserstoffperoxid pro Mol 6,13-Dihydrochinacridon, besonders bevorzugt 1,2 bis 3,5 Mol Wasserstoffperoxid pro Mol 6,13-Dihydrochinacridon. Das Wasserstoffperoxid wird vorzugsweise zu dem Reaktionsgemisch in Form einer 5- bis 30-gewichtsprozentigen wässrigen Lösung gegeben.

[0038] In beiden Fällen ist die flüssige Phase vorzugsweise ein Gemisch von 50 bis 750 Gewichtsteilen eines C_1-C_4-Alkylalkohols und 20 bis 750 Gewichtsteilen Wasser, bezogen auf 100 Gewichtsteile 6,13-Dihydrochinacridon. Besonders bevorzugt ist die flüssige Phase ein Gemisch von 100 bis 600 Gewichtsteilen eines C_1-C_4-Alkylalkohols und 40 bis 600 Gewichtsteilen Wasser, bezogen auf 100 Gewichtsteile 6,13-Dihydrochinacridon. Der C_1-C_4-Alkylalkohol ist vorzugsweise Methanol.

[0039] Das vorliegende β-Chinacridonpigment zeigt einzigartige Farbeigenschaften, insbesondere in Gegenwart eines Effektpigments, wie Titandioxid-beschichteter Glimmer oder Aluminium, wenn in ein Anstrichstoffsystem, insbesondere ein Grundschicht/Deckschicht-Anstrichstoffsystem, eingearbeitet.

[0040] Mit solchen Anstrichstoffsystemen sprühangestrichene Platten zeigen einzigartige Flopeffekte; d.h. sie verändern die Farbe von einem Violett zu einem Rot in Abhängigkeit von dem Blickwinkel. Somit betrifft die vorliegende Erfindung weiterhin ein β-Chinacridonpigment, das eine braune Volltonfarbe, eine violette Tönung und eine rötlich-violette Effektfarbe zeigt, wenn in Kombination mit Effektpigmenten, wie Perlglanzglimmer, aufgetragen; das heißt, sie zeigt einen Downflop von einem Violett zu einem Rot in einer Grundschicht/Deckschicht-Beschichtung.

[0041] Obwohl das erfindungsgemäße Pigment ausgezeichnetes Dispergiervermögen, außergewöhnliche rheologische Eigenschaften und eine bemerkenswert gute Flockulierungsbeständigkeit für ein β-Chinacridonpigment zeigt, werden, um die Pigmenteigenschaften des erfindungsgemäßen β-Chinacridonpigments weiter zu verbessern, gegebenenfalls vor, während oder nach dem entsprechenden Herstellungsverfahren Textur-verbessernde Mittel und/oder Antiflockulierungsmittel zugesetzt.

[0042] Das Textur-verbessernde Mittel und/oder Antiflockulierungsmittel wird vorzugsweise in das erfindungsgemäße β-Chinacridonpigment in einer Menge von 0,05 bis 20 Prozent, besonders bevorzugt 1 bis 10 Prozent,

auf das Gewicht, bezogen auf die vereinigten Gewichte des β-Chinacridonpigments, Textur-verbessernden Mittels und/oder Antiflockulierungsgemisches, eingearbeitet.

[0043] Textur-verbessernde Mittel sind insbesondere als eine zusätzliche Komponente verwendbar, die die Eigenschaften des erfindungsgemäßen β-Chinacridonpigments verbessert. Geeignete Textur-verbessernde Mittel schließen Fettsäuren mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen und Amide, Ester oder Salze von Fettsäuren ein. Typische, von Fettsäure abgeleitete Textur-verbessernde Mittel schließen Fettsäuren, wie Stearinsäure oder Behensäure, und Fettamine, wie Laurylamin und Stearylamin, ein. Zusätzlich sind Fettalkohole oder ethoxylierte Fettalkohole, Polyole, wie aliphatische 1,2-Diole oder Polyvinylalkohol, und epoxidiertes Sojabohnenöl, Wachse, Harzsäuren und Harzsäuresalze, geeignete Textur-verbessernde Mittel.

[0044] Antiflockulierungsmittel sind in der Pigmentindustrie bekannt und sind beispielsweise Pigmentderivate, wie Sulfonsäure- oder Sulfonamidderivate. Im Allgemeinen werden Antiflockulierungsmittel, die Derivate eines Pigments von Pigmentklassen, wie jenen, beschrieben in US-Patent Nr. 3 386 843, 4 310 359 und/oder 4 692 189, darstellen, vorzugsweise verwendet.

[0045] Darüber hinaus kann das Dispergiervermögen des erfindungsgemäßen β-Chinacridons durch Unterziehen des getrockneten Pigments einem Luftstrahl-Vermahlungsschritt weiter verbessert werden.

[0046] Luftstrahl-Vermahlen ist bekannt und wird beispielsweise in DE 2042626 und US-Patenten 3 856 215, 3 648 936, 3 595 486 und 3 550 868, die hierin durch Hinweis einbezogen sind, beschrieben. Luftstrahlmühlen, wie JET-O-MIZER® oder MICRO-JET®, sind von Fluid Energy Processing and Equipment Company, Plumsteadville, PA 18949, USA, kommerziell erhältlich.

[0047] Im Allgemeinen vermindert Luftstrahlvermahlen die Teilchengröße der Teilchen in einer Probe, die außerhalb des gewünschten Teilchengrößenbereichs liegen. Somit ändert die mittlere Teilchengröße einer mit Luftstrahl vermahlenen Pigmentprobe sich gewöhnlich nur leicht nach dem Vermahlungsschritt, jedoch ist die Teilchengrößenverteilung der Teilchen in der Pigmentprobe innerhalb eines viel engeren Bereichs.

[0048] Aufgrund der außergewöhnlichen chemischen Beständigkeit, Wärmebeständigkeit, Bewitterungs- und Lichtstabilität ist das erfindungsgemäße β-Chinacridonpigment sehr geeignet für die Färbung von verschiedenen Substraten, wie anorganischen Materialien und insbesondere organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht. Somit betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Färben eines organischen Materials mit hohem Molekulargewicht, das Einarbeiten einer effektiv pigmentierenden Menge des erfindungsgemäßen Pigments in das organische Material mit hohem Molekulargewicht umfasst und eine Zusammensetzung, umfassend ein organisches Material mit hohem Molekulargewicht, und eine effektiv pigmentierende Menge des erfindungsgemäßen β-Chinacridonpigments.

[0049] Eine effektiv pigmentierende Menge ist eine beliebige Menge, die zum Bereitstellen der gewünschten Farbe in dem organischen Material mit hohem Molekulargewicht geeignet ist.

[0050] Insbesondere wird das erfindungsgemäße β-Chinacridonpigment in einer Menge von 0,01 bis 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des zu pigmentierenden organischen Materials mit hohem Molekulargewicht, verwendet.

[0051] Die pigmentierten organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht, die mit dem erfindungsgemäßen Pigment gefärbt werden, sind für eine Vielzahl von Anwendungen verwendbar. Beispielsweise ist das erfindungsgemäße Pigment für die Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Emaillebeschichtungszusammensetzungen und thermoplastischen oder wärmehärtenden Polymeren verwendbar.

[0052] Die organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht, die mit dem erfindungsgemäßen Pigment gefärbt werden, sind beispielsweise Celluloseether, Celluloseester, Polyurethane, Polyester, Polycarbonate, Polyolefine, Polystyrol, Polysulfone, Polyamide, Polycycloamide, Polyimide, Polyether, Polyetherketone, Polyvinylhalogenide, Polytetrafluorethylen, Acryl- und Methacrylpolymere, Kautschuk, Silikonpolymere, Phenol/Formaldehydharze, Melamin, Formaldehydharze, Harnstoff/Formaldehydharze, Epoxidharze und Dienkautschuke oder Copolymere davon.

[0053] Die organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht, die auch für wärmehärtbare Beschichtungen oder vernetzte, chemisch reaktive Beschichtungen verwendbar sind, sind mit dem erfindungsgemäßen Pigment gefärbt. Die pigmentierten, organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht, die erfindungsge-

mäß hergestellt wurden, sind insbesondere in Einbrennlacken verwendbar, die übliche Bindemittel enthalten und die bei hoher Temperatur reaktiv sind. Diese Einbrennlacke können aus Lösungsmitteln oder wässrigen oder Pulveranstrichstoffsystemen, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, erhalten werden. Beispiele für pigmentierte, organische Materialien mit hohem Molekulargewicht, die in Beschichtungen verwendet werden, schließen Acryl-, Alkyd-, Epoxid-, phenolische, Melamin-, Harnstoff-, Polyester-, Polyurethan-, blockierte Isocyanat-, Benzoguanamin- oder Celluloseesterharze oder Kombinationen davon ein. Die pigmentierten, organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht, die erfindungsgemäß hergestellt werden, sind auch als lufttrocknende oder physikalisch trocknende Beschichtungen verwendbar.

[0054] Das erfindungsgemäße β-Chinacridonpigment ist insbesondere zum Herstellen von Beschichtungen geeignet, die herkömmlicherweise in der Kraftfahrzeugindustrie verwendet werden, insbesondere in Acryl/Melaminharz, Alkyd/Melaminharz oder thermoplastischen Acrylharzsystemen, sowie auf Wasser basierenden Beschichtungssystemen.

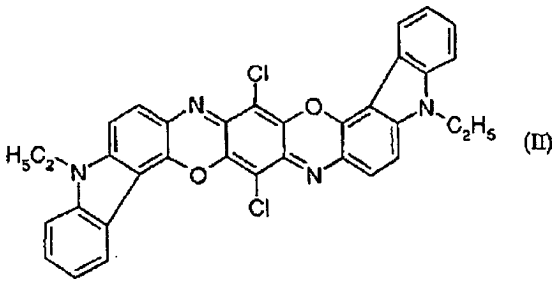
[0055] Beschichtungen und Druckfarbensysteme, die mit dem erfindungsgemäßen β-Chinacridonpigment gefärbt sind, besitzen ausgezeichnete Wärme-, Licht- und Wetterfestigkeits-, sowie Ausblutungs- und Übersprühungsechtheitseigenschaften.

[0056] Das erfindungsgemäße β-Chinacridon zeigt ausgezeichnetes Dispergierverhalten. Es kann leicht in Applikationsmedien, wie Anstrichstoffdispersionen auf Lösungsmittel- oder wässriger Basis, beispielsweise durch herkömmliche Dispersionsverfahren, wie Dispersion in einer Perlmühle, dispergiert werden. Aufgrund ihrer relativ großen Pigmentteilchengröße kann das erfindungsgemäße β-Chinacridon, insbesondere das luftstrahlvermahlene Pigment, auch in Anstrichstoff- und Druckfarbensystemen direkt als ein „Einrühr"pigment angewendet werden; wodurch der kostenaufwändige und zeitraubende Dispersionsschritt in einer Perlmühle vermieden wird. Gleichförmige Verteilung der Pigmentteilchen durch das gesamte Auftragungsmedium wird leicht erreicht. Da zusätzlich die das neue β-Chinacridonpigment enthaltenden Anstrichstoffdispersionen außergewöhnliches rheologisches Verhalten zeigen, kann das erfindungsgemäße β-Chinacridonpigment in ein Anstrichstoffsystem auf wässriger Basis oder Lösungsmittelbasis bei hohen Konzentrationen eingearbeitet werden.

[0057] Das erfindungsgemäße β-Chinacridonpigment zeigt ausgezeichnete Pigmenteigenschaften und wird einzeln oder in Gegenwart anderer Pigmente oder Farbstoffe in Mehrschicht-, wie Grundschicht/Deckschicht-, sowie als Einschicht-Kraftfahrzeug- oder industrieller Anstrichstoff- und Druckfarbensysteme aufgetragen. Die Anstrichstoffe zeigen ein einzigartiges Aussehen. Beispielsweise werden einzigartige Stylingeffekte erreicht, wenn das erfindungsgemäße Pigment in Verbindung mit Effektpigmenten, wie Graphit, Schichtpigmenten mit etwas Interferenz, polymeren holographischen Pigmenten, Flüssigkristall-Interferenzpigmenten oder vorzugsweise Aluminium- oder Titandioxid- oder Eisenoxid-beschichteten Glimmerpigmenten, eingearbeitet wird.

[0058] Besonders interessante Schattierungen werden unter Verwendung des neuen β-Chinacridons im Gemisch mit einem violetten Dioxazinpigment, wie Carbazoldioxazin, erreicht. Somit betrifft die vorliegende Erfindung weiterhin eine Pigmentzusammensetzung, die aus 2 bis 15, vorzugsweise 3 bis 9, Gewichtsteilen eines Carbazoldioxazinpigments und 85 bis 98, vorzugsweise 91 bis 97, Gewichtsteilen des erfindungsgemäßen β-Chinacridonpigments besteht.

[0059] Das Carbazoldioxazinpigment ist vorzugsweise ein konditioniertes C.I. Pigment Violet 23 mit kleiner Teilchengröße der Formel II



(II)

[0060] Jedes Mischverfahren kann angewendet werden, das ein homogenes Gemisch der erfindungsgemäßen Carbazoldioxazin/β-Chinacridonpigment-Zusammensetzung bereitstellt. Beispielsweise kann die neue Pigmentzusammensetzung durch Zusetzen des Carbazoldioxazins zu der β-Chinacridonpigmentaufschlämmung an dem Endschritt der Synthese des β-Chinacridons, vor der Isolierung durch Filtration und Trocknen,

oder durch Feuchtvermischen der wässrigen Pigmentpresskuchen, oder vorzugsweise durch Trockenvermischen der trockenen Pigmente, erhalten werden.

[0061] Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Carbazoldioxazin/β-Chinacridonpigment-Zusammensetzungen eine sehr opaque, kastanienbraune Volltonfarbe und eine hoch gesättigte, sehr stark bläulich getönte Farbe, wenn in Materialien mit hohem Molekulargewicht dispergiert. Darüber hinaus zeigen die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen außergewöhnliche Pigmenteigenschaften bezüglich Licht-, Wärme- und Bewitterungsstabilität.

[0062] Es ist bekannt, dass die Pigmentsättigung von der Pigmentkonzentration abhängen kann, wenn in einem Kunststoffmaterial angewendet. Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen eine hohe Sättigung zeigt, selbst wenn sie bei einer Konzentration unterhalb 0,5%, vorteilhafterweise bei einer Konzentration von 0,05 bis 0,3%, bezogen auf das Kunststoffmaterial, eingearbeitet wurde.

[0063] Aufgrund ihrer ausgezeichneten Lichtstabilität, hohen Farbkraft und einzigartigen bläulich getönten Farbe sind die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen ideal geeignet zur Verwendung als eine Schattierungskomponente, wenn zusammen mit anderen Pigmenten aufgetragen. Im Hinblick auf ihren charakteristischen bläulichen Unterton sind die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen insbesondere bei einer Vielzahl von Anwendungen, wie beispielsweise der Pigmentierung von Kunststoffen, Druckfarben oder Anstrichstoffen, verwendbar.

[0064] Obwohl die erfindungsgemäßen Carbazoldioxazin/β-Chinacridonpigment-Zusammensetzungen ausgezeichnete Pigmenteigenschaften zeigen, kann deren Leistung durch den Zusatz spezieller Zusätze und Behandlungsmittel durch Verfahren, wie jene, die beispielsweise in US-Patent Nr. 5 453 151 beschrieben werden, weiter verbessert werden.

[0065] Besonders interessante Zusätze schließen beispielsweise Chinacridonderivate, wie Phthalimidomethylchinacridon, Imidazolyl- oder Pyrazolylmethylchinacridon, oder Diketopyrrolopyrrolderivate, wie das para- oder meta-Cyanoderivat von 1,4-Diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol, ein. Die Verwendung von Phthalimidomethylchinacridon, Imidazolyl- oder Pyrazolylmethylchinacridon ist besonders bevorzugt. Diese Zusätze werden vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 8 Gewichtsprozent, bezogen auf die erfindungsgemäße Carbazoldioxazin/β-Chinacridonpigment-Zusammensetzung, verwendet.

[0066] Diese erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen sind zum Pigmentieren von Druckfarben, Anstrichstoffen und thermoplastischen oder wärmehärtbaren Polymeren verwendbar. Sie sind insbesondere zum Pigmentieren von Kunststoffen, beispielsweise Polyolefinen, wie Polypropylen, und Niederdruckpolyethylen, Hochdruckpolyethylen oder Polyethylen niedriger Dichte mit linearer Struktur, Polyvinylhalogeniden, wie Polyvinylchlorid und thermoplastischen Elastomer-(TPE)-Harzen und Copolymeren davon, in Filmen, Fasern oder Formgegenständen verwendbar.

[0067] Die nachstehenden Beispiele erläutern verschiedene Ausführungsformen der Erfindung, jedoch wird der Umfang der Erfindung nicht darauf begrenzt. In den Beispielen sind alle Teile auf das Gewicht bezogen, sofern nicht anders ausgewiesen. Die Röntgenbeugungsmuster werden an einem RIGAKU GEIGER-FLEX Diffraktometer, Typ D/MaxII v BX, gemessen. Die coloristischen Daten werden durch Anwenden eines CS-5 CHROMA SENSOR Spektrophotometers erhalten.

[0068] Beispiel 1: Ein mit einem Thermometer, Rührer und Kühler ausgestatteter Drei-Liter-Kolben wird mit 200 g 6,13-Dihydrochinacridon, 2,4 g Chinacridonmonosulfonsäure-Aluminiumsalz und 1000 ml Methanol beschickt. Das Gemisch wird bei einer Temperatur von etwa 20 bis 28°C gerührt und 264 g 50%ige wässrige Natriumhydroxidlösung werden zugegeben, gefolgt von Rühren bei 50–55°C für eine Stunde.

[0069] 120 g m-Nitrobenzolsulfonsäurenatriumsalz werden in 133 g heißem Wasser gelöst und zu dem vorstehenden basischen 6,13-Dihydrochinacridon-Methanol-Gemisch gegeben, welches dann unter Rückfluss erhitzt und 2 Stunden unter Rückfluss gerührt wird.

[0070] 100 ml kaltes Wasser werden zugegeben. Die Pigmentsuspension wird dann 5 bis 10 Minuten ohne Erhitzen gerührt und filtriert. Der Presskuchen wird mit heißem Wasser zu einem pH-Wert von 8,0 bis 8,5 gewaschen, dann getrocknet, unter Gewinnung eines Chinacridonpigments mit einer spezifischen Oberfläche von 17 m^2/g. Die Elektronenmikrographie zeigt aggregierte Teilchen von 0,2 bis 6 µm, die aus primären Pigmentteilchen mit einer flockigen Plättchenform und einer Größe im Bereich von 0,1 bis 3 µm bestehen.

[0071] Das Chinacridonpigment zeigt das charakteristische Röntgenbeugungsmuster eines β-Chinacridons, wie durch die nachstehenden Daten gezeigt:

Streuungswinkel °2θ	Relative Intensität %
5,86	100
11,75	52
15,95	7
22,01	5
23,66	10
27,13	13
29,72	5

[0072] Wenn in Anstrichstoffe und Kunststoffe eingearbeitet, zeigt das Pigment einen bräunlichen Vollton und eine violett tönende Farbe mit ausgezeichneten Pigmenteigenschaften.

[0073] Beispiel 2: Ein mit einem Thermometer, Rührer und Kühler ausgestatteter Ein-Liter-Kolben wird mit 40 g 6,13-Dihydrochinacridon, 0,3 g Pyrazolylmethylchinacridon, 250 ml Methanol und 52,8 g 50%igem wässrigem Natriumhydroxid beschickt. Das Gemisch wird unter einem langsamen Stickstoffstrom bei 50–55°C für eine Stunde gerührt, unter Erzeugen von 6,13-Dihydrochinacridondinatriumsalz. 0,6 g Anthrachinon-2-sulfonsäurenatriumsalz werden dazugegeben und das Gemisch wird unter Rückfluss erhitzt. 73,5 g einer wässrigen 16,9%igen Wasserstoffperoxidlösung werden zu dem Reaktionsgemisch mit einer peristaltischen Pumpe mit einer Geschwindigkeit von 0,4 ml/min, unter Halten des Rückflusses unter einem langsamen Stickstoffstrom innerhalb 2 Stunden und 35 Minuten, gegeben. Die erhaltene Pigmentsuspension wird für 1 Stunde unter Rückfluss weiter gerührt, dann filtriert. Der Presskuchen wird mit heißem Wasser gewaschen und dann getrocknet; unter Gewinnung von 38,9 g β-Chinacridonpigment. Dieses Produkt zeigt ähnlich gute Pigmenteigenschaften und ähnliche Farbeigenschaften zu dem gemäß dem Verfahren von Beispiel 1 erhaltenen β-Chinacridon.

[0074] Beispiel 3: Dieses Beispiel erläutert die Einarbeitung des erfindungsgemäß gemäß Beispiel 1 hergestellten β-Chinacridons in einem Kraftfahrzeuganstrichstoffsystem.

[0075] Mahlgutformulierung: Ein Gefäß von einer Pinte wird mit 66 g Acrylharz, 14,5 g AB Dispersionsmittel, bestehend aus 45% eines Acrylharzes in Toluol, und 58,1 g Lösungsmittel (SOLVESSO 100 von American Chemical) beschickt. 26,4 g gemäß Beispiel 1 erhaltenem β-Chinacridon und 980 g von Diagonal-Stahlstäben mit einem Durchmesser von 4 mm werden zugegeben.

[0076] Das Gemisch wird in dem Gefäß 64 Stunden auf einer Walzenmühle vermahlen. Das Mahlgut enthält 16,0 Pigment mit einem Pigment/Bindemittel-Verhältnis von 0,5 und einem gesamten nichtflüchtigen Anteil von 48,0%.

[0077] Beispiel 3A – Volltonfarbe: 47,3 g des vorstehend genannten Mahlguts, 36,4 g einer klaren, 47,8%igen Feststoffe enthaltenden, unpigmentierten Harzlösungsmittellösung, die einen Melaminharzkatalysator, ein nichtwässriges Dispersionsharz und ein UV-Absorptionsmittel enthält, und 16,3 g einer klaren, unpigmentierten, 58% Feststoffe enthaltenden unpigmentierten Polyester-Urethan-Harzlösungsmittellösung werden vermischt und mit einem 76 Teile Xylol, 21 Teile Butanol und 3 Teile Methanol umfassenden Lösungsmittelgemisch zu einer Sprühviskosität von 20–22 Sekunden, wie durch einen Fisher-Cup Nr. 2 gemessen, verdünnt.

[0078] Die Harz/Pigment-Dispersion wird auf eine Platte zweimal in 1 ½-Minuten-Intervallen als Grundbeschichtung versprüht. Nach 2 Minuten wird das Deckbeschichtungsharz bei 1 ½-Minuten-Intervallen zweimal auf die Grundbeschichtung gesprüht. Die besprühte Platte wird mit Luft in einer Belüftungskammer für 10 Minuten belüftet und dann in einem Ofen bei 129°C (265°F) für 30 Minuten „gesintert", unter Gewinnung einer rötlich-braun gefärbten Platte. Die beschichtete Platte hat ausgezeichnete Wetterfestigkeit.

[0079] Die nachstehenden Farbeigenschaftsdaten werden gemessen.

Vollton-Reflexions-Messdaten:

Wellenlänge Nm	Reflexion %	Wellenlänge nm	Reflexion %	Wellenlänge nm	Reflexion %
400	5,3	500	4,7	600	7,2
420	5,0	520	4,9	620	19,0
440	4,8	540	5,0	640	39,9
460	4,7	560	5,7	660	47,6
480	4,7	580	6,1	680	48,3
500	4,7	600	7,2	700	47,5

[0080] Die vorstehenden Reflexionsdaten entsprechen den nachstehenden C.I.E. (1964) L*-, a*-, b*-, C*- und h-Farbraumwertzahlen, unter Verwendung einer D65-Strahlungsquelle und 10 Grad Beobachter mit einer Spiegelkomponente, eingeschlossen:
L*= 33,20; a*= 28,09; b*= 12,24; C*= 30,64; h= 23,54

[0081] Beispiel 3B – Tönungsfarbe:
„weiße Grundlage":
Eine TiO_2-Dispersion wird durch Vermischen der nachstehenden Bestandteile in einem Quart-Glasgefäß hergestellt:
604,1 g eines TiO_2-Pigments,
129,8 g Acrylurethanharz und
161,1 g Lösungsmittel (SOLVESSO 100).
1 Pinte von ½ inch Keramikkugeln werden dazugegeben.

[0082] Die Dispersion wird dann für 24 Stunden vermahlen. Die weiße Pigmentdispersion wird von den Kugeln getrennt, unter Gewinnung einer „TiO_2-Dispersion", die 67,5% Pigment enthält, und mit einem Gesamtfeststoffgehalt von 77,4%.

[0083] Ein 10/90 Tönungs-Schattierungs-Anstrichstoff wird durch Vermischen der nachstehenden Bestandteile hergestellt:
15,7 g „Mahlgutgrundlage", 33,4 g „weiße Grundlage", 20,0 g einer klaren, 47,8% Feststoffe enthaltenden, unpigmentierten Harzlösungsmittellösung, die einen Melaminharzkatalysator, ein nichtwässriges Dispersionsharz und ein UV-Absorptionsmittel enthält, und 30,9 g einer klaren, unpigmentierten, 58% Feststoff enthaltenden, unpigmentierten Polyester-Urethanharz-Lösungsmittellösung. Der Anstrichstoff enthält 25,1% Pigment mit einem Pigment/Bindemittel-Verhältnis von 0,7 und einem gesamten nichtflüchtigen Anteil von 60,9%.

[0084] Die Pigment/TiO_2/Harzdispersion wird auf eine Platte gesprüht, gefolgt von einer Deckschicht, gemäß dem in Beispiel 3A beschriebenen Verfahren, unter Gewinnung einer violett getönten Hochglanzplatte mit ausgezeichneter Wetterfestigkeit.

[0085] Die nachstehenden Farbeigenschaftsdaten werden gemessen:

Tönungs-Reflexions-Messungsdaten:

Wellenlänge Nm	Reflexion %	Wellenlänge nm	Reflexion %	Wellenlänge nm	Reflexion %
400	27,2	500	25,2	600	22,7
420	36,5	520	21,7	620	49,2
440	33,1	540	21,1	640	73,3
460	30,0	560	18,1	660	79,1
480	26,7	580	16,2	680	80,0
500	25,2	600	22,7	700	80,0

[0086] Die vorstehend genannten Reflexionsdaten entsprechen den nachstehenden C.I.E. (1964) L*-, a*-, b*-, C*- und h-Farbraumwertezahlen, unter Verwendung einer D65-Strahlungsquelle und 10 Grad Beobachter mit einer Spiegelkomponente, einschließlich:
L*= 56,94; a*= 24,71; b*= –9,79; C*= 26,58; h= 338,38

[0087] Beispiel 3C – Glimmerfarbe:
„Glimmerdispersion"

[0088] Die nachstehenden Bestandteile werden miteinander verrührt, unter Bereitstellung einer Glimmerdispersion, die 27,9 Perlglanzglimmerpigment und einen Gesamtfeststoffgehalt von 69,1% enthält:
251,1 g heller weißer Glimmer, EXTERIOR MEARLIN von The Mearl Corp.,
315,0 g nichtwässriges Dispersions-(NAD)-Harz und
180,0 g Acrylurethanharz.

[0089] Eine 50/50 Glimmerschattierungsbeschichtung wird durch Vermischen der nachstehenden Bestandteile hergestellt:
29,9 g „Mahlgutdispersion"
17,1 g „Glimmerdispersion"
6,4 g Acrylurethanharz,
3,6 g nichtwässriges Dispersions-(NAD)-Harz
73,0 g eines Melaminharzes.

[0090] Die Pigment/Perlglanzglimmer/Harzdispersion wird auf eine Platte gesprüht, gefolgt von einer Deckschicht, wie in der Volltonbeschichtung von Beispiel 3A beschriebenen Deckbeschichtung. Eine stark violette Farbeffektbeschichtung mit ausgezeichneter Wetterfestigkeit wird erhalten. Die violette Beschichtung zeigt einen hohen Glanz und einen anziehenden, rötlichen Downflop. Die Pigmentteilchen werden homogen in dem Beschichtungssystem verteilt.

[0091] Beispiel 3D – Metallicfarbe:
„Metallicdispersion":

[0092] Eine quadratische Dose wird mit 405 g 5245AR Aluminiumpaste (Silberline), 315 g nichtwässrigem Dispersions-(NAD)-Harz und 180 g Acrylurethanharz beschickt. Das Gemisch wird 1–2 Stunden bis zur Klumpenfreiheit gerührt.

[0093] Eine 50/50 Metallicschattierungsbeschichtung wird durch Vermischen der nachstehenden Bestandteile hergestellt:
25,9 g „Mahlgutdispersion",
14,8 g „Metallicdispersion",
36,2 g Melaminharz und
23,1 g Polyester-Urethan-Harz.

[0094] Die Viskosität wird auf 20–22 Sekunden vermindert, wie durch einen Fisher-Cup Nr. 2 mit einem Verdünnungslösungsmittelgemisch der nachstehenden Zusammensetzung gemessen: 76 g Xylol, 21 g Butanol und 3 g Methanol.

[0095] Die Violettpigment/Metallic/Harzdispersion wird auf eine grundierte Platte gesprüht, gefolgt von einer wie vorstehend in der 50/50 weißen Glimmerschattierungsbeschichtung beschriebenen Deckschicht, was eine metallische Farbeffektbeschichtung mit einer ausgezeichneten Wetterfestigkeit ergibt. Die violette Beschichtung zeigt einen hohen Glanz und einen anziehenden, rötlichen Downflop.

[0096] Beispiel 4: 63,0 g Polyvinylchlorid, 3,0 g epoxidiertes Sojabohnenöl, 2,0 g Barium/Cadmium-Wärmestabilisator, 32,0 g Phthalsäuredioctylester und 1,0 g des gemäß Beispiel 1 oder Beispiel 2 hergestellten β-Chinacridonpigments werden miteinander in einem Glasbecher unter Verwendung eines Rührstabs vermischt. Das Gemisch wird in eine PVC-Weichfolie mit einer Dicke von etwa 0,4 mm durch Walzen für 8 Minuten auf einer Zwei-Walzen-Labormühle bei einer Temperatur von 160°C und einer Walzengeschwindigkeit von 25 U/min und Reibung von 1:1,2 durch konstantes Falten, Entfernen und Zuführen gebildet. Die erhaltene PVC-Weichfolie ist in einer anziehenden bräunlich-roten Schattierung gefärbt und hat ausgezeichnete Echtheit gegen Wärme, Licht und Migration.

[0097] Beispiel 5: Fünf Gramm des gemäß Beispiel 1 oder Beispiel 2 hergestellten β-Chinacridonpigments, 2,65 g CHIMASORB 944LD (gehinderter Aminlichtstabilisator), 1,0 g TINUVIN 328 (Benzotriazol-UV-Absorptionsmittel) und 2,0 g IRGANOX B-215 Blend (Antioxidationsmittel), alle erhältlich von Ciba Specialty Chemicals Corporation, werden zusammen mit 1000 g Niederdruckpolyethylen bei einer Geschwindigkeit von 175–200 U/min für 30 Sekunden nach dem Flux vermischt. Das gefluxte, pigmentierte Harz wird unter Erwär-

men zerkleinert und verformbar, und dann durch einen Granulator geführt. Die erhaltenen Granulate werden in einem Spritzformer mit einer 5-minütigen Aufenthaltszeit und einer Zykluszeit von 30 Sekunden bei einer Temperatur von 204°C (400°F) geformt. Homogen geformte Schnitzel, die eine rötlich-braune Farbe zeigen und ausgezeichnete Lichtechtheit aufweisen, werden erhalten.

[0098] Beispiel 6: 1000 g Polypropylengranulate (DAPLEN PT-55® von Chemie Linz) und 10 g in Beispiel 1 erhaltenes β-Chinacridonpigment werden in einer Mischtrommel sorgfältig vermischt. Die so erhaltenen Granulate werden bei 260–285°C zu rötlichen Filamenten mit guter Lichtechtheit und Textilfasereigenschaften schmelzgesponnen.

[0099] Beispiel 7: Ein 16-Unzen-Gefäß wird mit 20 g gemäß Beispiel 1 erhaltenem β-Chinacridonpigment und 1,0 g eines konditionierten Carbazoldioxazinpigments (CROMOPHTAL Violet GT von Ciba Specialty Chemicals Corporation) beschickt. Das Gemisch wird auf einer Gefäßwalzenmühle für 2 Stunden gewalzt, unter Gewinnung von 21 g einer violetten Pigmentzusammensetzung, die eine opaque, kastanienbraune Volltonfarbe und eine gesättigte bläulich-violett getönte Farbschattierung, wenn in Kunststoffen, Druckfarben oder Anstrichstoffen angewendet, zeigt.

[0100] Beispiel 8: Das Verfahren von Beispiel 7 wird unter Verwendung eines Gemisches von 19,6 g gemäß Beispiel 1 oder Beispiel 2 erhaltenem β-Chinacridonpigment, 0,9 g Phthalimidomethylchinacridon und 1,5 g CROMOPHTAL Violet GT wiederholt, unter Gewinnung einer violetten Pigmentzusammensetzung mit ausgezeichneter Licht- und Wärmestabilität, wenn in Anstrichstoffen, Kunststoffen und Druckfarben angewendet. Das Produkt zeigt eine hohe Volltonopazität und eine starke, gesättigte bläulich-violett getönte Farbschattierung.

[0101] Beispiel 9: Das Verfahren von Beispiel 7 wird unter Verwendung eines Gemisches von 19,4 g gemäß Beispiel 1 oder Beispiel 2 erhaltenem β-Chinacridonpigment, 1,1 g Pyrazolylmethylchinacridon und 1,5 g CROMOPHTAL Violet GT wiederholt, unter Gewinnung einer violetten Pigmentzusammensetzung mit ähnlich guter Licht- und Wärmestabilität, wenn in Anstrichstoffen, Kunststoffen und Druckfarben angewendet. Das Produkt zeigt eine hohe Volltonopazität und eine starke, gesättigte bläulich-violett getönte Farbschattierung.

[0102] Beispiel 10: Das Verfahren von Beispiel 8 wird unter Verwendung eines Gemisches von 19,6 g gemäß Beispiel 1 oder Beispiel 2 erhaltenem β-Chinacridonpigment, 0,9 g 1,4-Diketo-3,6-di-(3-cyanophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol und 1,5 g CROMOPHTAL Violet GT wiederholt, unter Gewinnung einer violetten Pigmentzusammensetzung mit ähnlich guter Licht- und Wärmestabilität, wenn in Anstrichstoffen, Kunststoffen und Druckfarben angewendet. Das Produkt zeigt eine hohe Volltonopazität und eine starke, gesättigte bläulich-violette Tönungsfarbschattierung.

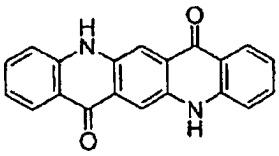
[0103] Beispiel 11A: Zwei Gramm der gemäß Beispiel 8 hergestellten Pigmentzusammensetzung, 18,0 g TiO_2-Pigment R-101 von DU PONT, 2,65 g CHIMASORB 944LD (gehinderter Aminlichtstabilisator), 1,0 g TINUVIN 328 (Benzotriazol-UV-Absorptionsmittel) und 2,0 g IRGANOX B-215 Blend (Antioxidationsmittel) werden zusammen mit 1000 g Niederdruckpolyethylen bei einer Geschwindigkeit von 175–200 U/min für 30 Sekunden unter Fluss vermischt. Das gefluxte pigmentierte Harz wird, wenn es warm und geschmeidig ist, geschnitten und dann durch einen Granulator geschickt. Die erhaltenen Granulate werden in einem Einspritzformer für eine 5-minütige Aufenthaltszeit und eine Zykluszeit von 30 Sekunden bei Temperaturen von 205°C, 260°C und 315°C geformt. Homogen gefärbte Schnitzel, die eine stark gesättigte, stark violett getönte Farbe zeigen, werden bei jeder der Formtemperaturen erhalten, was die ausgezeichnete Wärmestabilität der Pigmentzusammensetzung zeigt. Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn das Pigment von Beispiel 8 durch die Pigmentzusammensetzungen von Beispielen 9 oder 10 ersetzt wird.

[0104] Beispiel 11B: Das Verfahren von Beispiel 11A wird unter Verwendung von 5 g der gemäß Beispiel 8 hergestellten Pigmentzusammensetzung wiederholt, jedoch ohne das TiO_2-Pigment, was stark opaque, kastanienbraun gefärbte Schnitzel mit ähnlichen Farbeigenschaften bei jeder der Formtemperaturen ergibt, was die ausgezeichnete Wärmestabilität der Pigmentzusammensetzung zeigt.

[0105] Beispiel 12: 500 g des gemäß Beispiel 1 oder 2 erhaltenen β-Chinacridons werden derart luftstrahlvermahlen, dass die größeren Teilchen und Aggregate zerkleinert werden und zu einer Teilchengröße unter 4,0 µm auf einem MICRO-JET® Luftpulverisator von Fluid Energy Aljet, Plumsteadville, PA, desaggregiert werden. Das erhaltene Produkt zeigt ein außergewöhnliches Dispergiervermögen und kann als ein Einrühr-Pigment in wässrigen oder auf Lösungsmittel basierenden Anstrichstoff- und Druckfarbensysteme angewendet werden.

Patentansprüche

1. β-Chinacridon (β-5,12-Dihydrochino[2,3b]acridin-7,14-dion)-Pigment der Formel



(I)

gekennzeichnet durch eine Plättchenform; eine Primärteilchengröße von 0,1 bis 3 μm; und ein 10/90 Tönungsreflexionsspektrum auf einer Grundschicht/Deckschicht beschichteten Platte bei einer vollständigen Deckung, das von 400 bis 700 nm gemessen wird, mit einer Reflexion von oberhalb 25 Prozent bei 400 nm, einem Peak oberhalb 35 Prozent bei 420 nm ± 10 nm, einem negativen Anstieg von 420 nm bis 580 nm, einer Reflexion von oberhalb 14 Prozent bei 580 ± 10 nm, einem positiven Anstieg von 580 bis 660 nm, einer Reflexion von oberhalb 70 Prozent bei 660 ± 10 nm, gefolgt von einer Schulter von 660 bis 700 nm und einer Reflexion von oberhalb 70 Prozent bei 700 nm, vorzugsweise einer Reflexion von 25 bis 30 Prozent bei 400 nm, einem Maximum von oberhalb 36, 5 Prozent bei 420 nm, einer Reflexion von oberhalb 14,5 Prozent bei 580 nm, einer Reflexion von 70 bis 82 Prozent bei 660 nm und einer Reflexion von 70 bis 85 Prozent bei 700 nm.

2. β-Chinacridonpigment nach Anspruch 1, das ein Volltonreflexionsspektrum, gemessen bei einer vollständigen Deckung, zwischen 400 bis 700 nm aufweist, gekennzeichnet durch ein Minimum bei 480 ± 10 nm, mit nur einem geringen negativen Anstieg von 400 bis 480 nm und einem geringen positiven Anstieg von 480 bis 600 nm, einem sehr starken positiven Anstieg von 600 bis 660 nm, gefolgt von einer Schulter von 660 bis 700 nm, und worin die Reflexion bei 480 nm etwa 10% der Reflexion bei 660 nm ist.

3. β-Chinacridonpigment nach Anspruch 2, das ein Volltonreflexionsspektrum mit einer Reflexion bei 400 nm von oberhalb 5 Prozent, einem Minimum unterhalb 4,9 Prozent bei 480 ± 10 nm, einer Reflexion bei 560 nm ± 10 nm oberhalb 5 Prozent, und einer Reflexion bei 660 ± 10 nm und bei 700 nm jeweils oberhalb 40 Prozent aufweist, wobei das Reflexionsspektrum von einem bis zur vollständigen Deckung mit einer Grundschicht/Deckschicht-Anstrichstoffsystem beschichteten Platte gemessen wurde.

4. β-Chinacridonpigment nach Anspruch 3, worin das Volltonreflexionsspektrum eine Reflexion bei 400 nm von 5,0 bis 5,4 Prozent, eine Reflexion bei 480 nm von 4,4 bis 4,9 Prozent, eine Reflexion bei 560 nm von 5,2 bis 6,2 Prozent, eine Reflexion bei 660 nm oberhalb 41 Prozent und eine Reflexion bei 700 nm von 41 bis 50 Prozent aufweist.

5. β-Chinacridonpigment nach einem von Anspruch 1 bis 4 mit einer spezifischen Oberfläche von 13 bis 21 m^2/g.

6. β-Chinacridonpigment nach einem von Anspruch 1 bis 5, das einen Downflop von Violett zu Rot zeigt, wenn mit einem Titandioxid-beschichteten Glimmer oder einem Aluminiumeffektpigment in einer Grundschicht/Deckschicht-Beschichtung kombiniert.

7. Zusammensetzung, umfassend ein organisches Material mit hohem Molekulargewicht und von 0,01 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des organischen Materials mit hohem Molekulargewicht, von einem β-Chinacridonpigment nach einem von Anspruch 1 bis 6.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, worin das organische Material mit hohem Molekulargewicht ein Kunststoff ist, der anschließend kalandriert, gegossen, geformt oder zu Fasern verarbeitet wird.

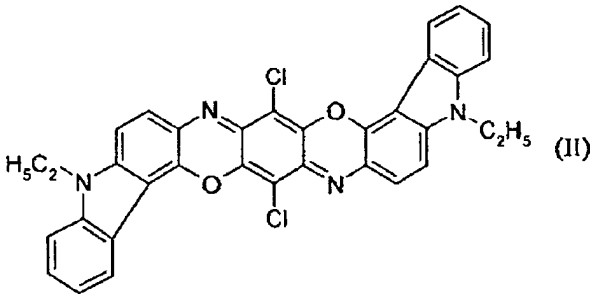
9. Zusammensetzung nach Anspruch 7, worin das organische Material mit hohem Molekulargewicht ein industrieller oder Kraftfahrzeuganstrichstoff oder eine Druckfarbenbeschichtung ist.

10. Verfahren zum Färben eines organischen Materials mit hohem Molekulargewicht, das Einarbeiten von 0,01 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des organischen Materials mit hohem Molekulargewicht, des Pigments nach einem von Anspruch 1 bis 6 in das organische Material mit hohem Molekulargewicht umfasst.

11. Pigmentzusammensetzung, umfassend 2 bis 15 Gewichtsteile eines Carbazoldioxazinpigments und 85 bis 98 Gewichtsteile des β-Chinacridonpigments nach einem von Anspruch 1 bis 6.

12. Pigmentzusammensetzung nach Anspruch 11, bestehend aus 3 bis 9 Gewichtsteilen eines Carbazoldioxazinpigments und 91 bis 97 Gewichtsteilen des β-Chinacridonpigments.

13. Pigmentzusammensetzung nach Anspruch 12, worin das Carbazoldioxazinpigment ein konditioniertes Pigment mit geringer Teilchengröße der Formel



(II)

ist.

14. Pigmentzusammensetzung nach Anspruch 11, die weiterhin ein Chinacridonderivat und/oder ein Diketopyrrolopyrrolderivat in einer Menge von 1 bis 8 Gewichtsprozent, bezogen auf die Pigmentzusammensetzung, umfasst.

15. Pigmentzusammensetzung nach Anspruch 14, worin das Chinacridonderivat Phthalimidomethylchinacridon oder Imidazolyl- oder Pyrazolylmethylchinacridon ist.

16. Pigmentzusammensetzung nach Anspruch 14, worin das Diketopyrrolopyrrolderivat das para- oder meta-Cyanoderivat von 1,4-Diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol ist.

17. Verfahren zum Färben eines organischen Materials mit hohem Molekulargewicht, das Einarbeiten von 0,01 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des organischen Materials mit hohem Molekulargewicht, von der Pigmentzusammensetzung der Ansprüche 11 bis 16 in das organische Material mit hohem Molekulargewicht umfasst.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei die Pigmentzusammensetzung weiterhin 1 bis 8 Gewichtsprozent, bezogen auf die Pigmentzusammensetzung, von Phthalimidomethylchinacridon oder Imidazolyl- oder Pyrazolylmethylchinacridon umfasst.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei das Material mit hohem Molekulargewicht ein thermoplastisches oder wärmehärtendes Polymer, vorzugsweise Polypropylen; Hochdruckpolyethylen, Polyethylen niedriger Dichte mit linearer Struktur oder Niederdruckpolyethylen; Polyvinylchlorid, ein thermoplastisches Elastomerharz oder ein Copolymer davon ist.

20. Verfahren nach Anspruch 18, wobei das Material mit hohem Molekulargewicht ein industrieller oder Kraftfahrzeuganstrichstoff oder eine Druckfarbenbeschichtung ist.

21. Verfahren zur Herstellung des β-Chinacridonpigments nach Ansprüchen 1 bis 6 durch Oxidation von 6,13-Dihydrochinacridon mit einem m-Nitrobenzolsulfonat in Gegenwart eines Teilchenwachstumsinhibitors und einer Base in einer flüssigen Phase, worin der Teilchenwachstumsinhibitor 1,1 bis 1,3 Gewichtsteile Chinacridonmonosulfonsäure oder eine äquivalente Menge eines Salzes davon, bezogen auf 100 Gewichtsteile 6,13-Dihydrochinacridon, ist.

22. Verfahren zur Herstellung des β-Chinacridonpigments nach Ansprüchen 1 bis 6 durch Oxidation von 6,13-Dihydrochinacridon mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Katalysators, eines Teilchenwachstumsinhibitors und einer Base in einer flüssigen Phase, worin der Katalysator 0,9 bis 1,7 Gewichtsteile Anthrachinon-2-sulfonsäure oder eine äquivalente Menge eines Salzes davon, bezogen auf 100 Gewichtsteile 6,13-Dihydrochinacridon, ist, und der Teilchenwachstumsinhibitor 0,2 bis 1,2 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 0,9 Gewichtsteile, Pyrazolylmethylchinacridon, bezogen auf 100 Gewichtsteile 6,13-Dihydrochinacridon, ist.

23. Zusammensetzung, umfassend das β-Chinacridonpigment nach einem von Anspruch 1 bis 6, und ein Effektpigment, vorzugsweise ein Titandioxid-beschichteter Glimmer, Aluminium oder Perlglanzglimmer.

24. Zusammensetzung nach einem von Anspruch 7 bis 9, umfassend zusätzlich ein Effektpigment, vorzugsweise einen Titandioxid-beschichteten Glimmer, Aluminium oder Perlglanzglimmer.

25. Verfahren zum Färben eines organischen Materials mit hohem Molekulargewicht, das Einarbeiten von 0,01 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des organischen Materials mit hohem Molekulargewicht, der Zusammensetzung nach einem von Anspruch 1 bis 6 und eines Effektpigments, vorzugsweise ein Titandioxid-beschichteter Glimmer, Aluminium oder Perlglanzglimmer, in das organische Material mit hohem Molekulargewicht umfasst.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

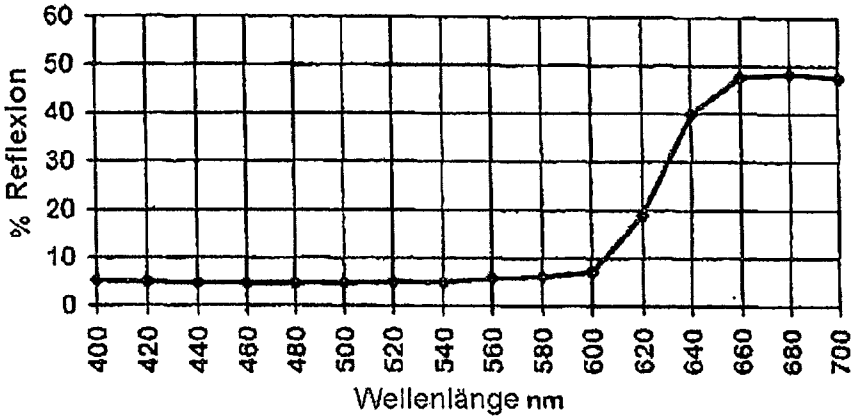


FIG. 2

