



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 B 48/00
C 09 B 67/52

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

641 823

⑳ Gesuchsnummer: 2914/79

㉔ Anmeldungsdatum: 29.03.1979

㉓ Priorität(en): 01.04.1978 JP 53-37467
05.04.1978 JP 53-39261

㉒ Patent erteilt: 15.03.1984

㉑ Patentschrift
veröffentlicht: 15.03.1984

㉒ Inhaber:
Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.,
Shinnanyo-shi/Yamaguchi-ken (JP)

㉒ Erfinder:
Katusya Shibata, Shinnanyo-shi/Yamaguchi-ken
(JP)
Motohiro Hamada,
Tokuyama-shi/Yamaguchi-ken (JP)
Eiji Iwamoto, Shinnanyo-shi/Yamaguchi-ken
(JP)

㉒ Vertreter:
Bugnion S.A., Genève-Champel

㉒ Verfahren zur Herstellung der Gamma-Kristallform von Chinacridon.

㉒ Die für technische Zwecke bevorzugte Gamma-Kristallform von Chinacridon erhält man aus rohem Chinacridon beliebiger Kristallform, indem dieses in Dimethylsulfoxyd in Gegenwart von Alkali und Wasser gelöst, die alkalische Lösung mit einer Mineralsäure, welche mit Wasser, Dimethylsulfoxyd und bzw. oder einem einwertigen Alkohol mit 1 bis 3 C-Atomen verdünnt sein kann, neutralisiert und die dabei in feiner Verteilung ausfallende Gamma-Kristallform des Chinacridons abgetrennt wird.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung der Gamma-Kristallform von Chinacridon aus rohem Chinacridon beliebiger Kristallform, dadurch gekennzeichnet, dass rohes Chinacridon in Dimethylsulfoxyd in Gegenwart von Alkali und Wasser gelöst, die alkalische Lösung mit einer Mineralsäure neutralisiert und die in feiner Verteilung ausfallende Gamma-Kristallform des Chinacridons abgetrennt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkali Natrium- oder Kaliumhydroxyd verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkali in einer Menge von 1,5 bis 2,5 Mol pro Mol rohes Chinacridon eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Dimethylsulfoxyd in einer 4- bis 20fachen Menge des Gewichtes an rohem Chinacridon eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Wasser in einer Menge von 2,5 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Dimethylsulfoxyds, eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Mineralsäure Schwefelsäure verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine mit Wasser verdünnte Schwefelsäure mit wenigstens 30 Gew.% Schwefelsäure verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine mit Dimethylsulfoxyd verdünnte Schwefelsäure mit wenigstens 30 Gew.% Schwefelsäure verwendet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine mit Wasser und Dimethylsulfoxyd verdünnte Schwefelsäure mit wenigstens 30 Gew.% Schwefelsäure verwendet wird.

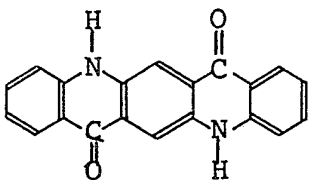
10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine mit einem einwertigen Alkohol verdünnte Schwefelsäure mit wenigstens 1 Gew.% Schwefelsäure verwendet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als einwertige Alkohole Methylalkohol, Äthylalkohol oder Propylalkohol verwendet werden.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Neutralisierung der alkalischen Lösung bei einer Temperatur zwischen 10° und 80°C durchgeführt wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der Gamma-Kristallform von Chinacridon aus rohem Chinacridon beliebiger Kristallform.

Bekanntlich existiert Chinacridon der nachfolgenden Strukturformel



in drei Kristallmodifikationen, nämlich der Alpha-, der Beta- und der Gamma-Kristallform. Von diesen drei Kristallformen zeigt die Gamma-Kristallform eine auffallend hell glänzende Färbung sowie einen hohen Grad an Beständigkeit, d.h. Widerstandsfähigkeit gegen Veränderungen unter verschiedenen Bedingungen, wie Hitze, Wetter, Chemikalien und Lösungsmittel, verglichen mit den Alpha- und Beta-Kristallformen des Chinacridons. Aus diesem Grunde findet die Gamma-Kristallform des Chinacridons weite Anwendung.

Viele Vorschläge wurden bisher gemacht zur Herstellung der Gamma-Kristallform vom Chinacridon, wie beispielsweise:

5 (i) Rohes Chinacridon wurde unter Verwendung eines anorganischen Salzes, wie Natriumhydroxyd, einer Salzmahlung unterworfen, wobei die Teilchengrösse herabgesetzt wurde, worauf anschliessend das salzgemahlene Chinacridon mit Dimethylformamid behandelt wurde (GB-PS 828 052).

10 (ii) Rohes Chinacridon beliebiger Kristallform wurde unter Verwendung beispielsweise einer Kugelmühle gemahlen und das fein zermahlene, rohe Chinacridon in wässrigem oder wasserfreiem Zustand auf eine Temperatur zwischen 80° und 200°C in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels erhitzt, welches eine Löslichkeit von mindestens 5 Gew.% in Wasser besass (JP-AS 9272/1964).

(iii) Rohes Chinacridon wurde zusammen mit Methanol und Kaliumhydroxyd erwärmt (JP-AS 20073/1964).

(iv) Eine Alpha-Kristallform des Chinacridons wurde mit 20 Dimethylsulfoxyd in Gegenwart oder Abwesenheit von Borsäure vermischt und diese Mischung gekocht (JP-AS 6098/1965).

(v) Eine Alpha-Kristallform von Chinacridon wurde erhitzt mit einem aliphatischen Polyamin $\text{NH}_2(\text{R.NH})_n\text{H}$, 25 wobei $n=2$ oder 3 (JP-AS 1704/1969).

(vi) Eine Alpha-Kristallform von Chinacridon wurde in Alpha-Pyrrolidon erhitzt (GB-PS 1 080 394).

(vii) Rohes Chinacridon wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und anschliessend tropfenweise in einen niederen Alkohol, wie Methanol, eingetropft, um hierbei die 30 Gamma-Kristallform des Chinacridons auszufällen (GB-PS 1 110 997).

Alle diese vorstehend erwähnten Verfahren waren jedoch 35 nicht vollständig zufriedenstellend aus folgenden Gründen. Das Verfahren (i) erforderte zunächst eine Trocknung des rohen Chinacridons vor der Salzmahlung. Ein erheblicher Zeitaufwand war ferner erforderlich für die Salzmahlung und die Behandlung mit Dimethylformamid. Darüber hinaus 40 erforderte die unter (i) erwähnte Verfahrensweise eine sorgfältige Waschung des ausgefallenen Chinacridons, um das anorganische Salz zu entfernen. Dadurch ist aber ein erheblicher Aufwand an Zeit für die Durchführung des ganzen Verfahrens nach (i) erforderlich, welches auch verhältnis- 45 mässig komplizierte Operationen notwendig macht.

Bei den Verfahren (ii) bis (vi) sind die erhaltenen Chinacridonkristalle nicht ausreichend fein genug zur Verwendung als Pigment. Deshalb ist eine nachfolgende Vermahlung des erhaltenen Produktes notwendig.

50 Die Verfahrensweise nach (vii) weist die Möglichkeit auf, dass Chinacridon in unerwünschter Weise sulfoniert wird. Die Arbeitsbedingungen für das Auflösen und Wiederausfällen sind daher ausserordentlich beschränkt.

Weiterhin ist das Produkt nach der Verfahrensweise 55 gemäss (ii) im allgemeinen wenig beständig gegen Temperatur- und Wettereinflüsse.

Weiterhin besitzen alle diese Verfahrensweisen den gemeinsamen Nachteil, dass in den Fällen, wo rohes Chinacridon Verunreinigungen enthält, es äusserst schwierig ist, 60 diese Verunreinigungen bei der Herstellung der Gamma-Kristallform des Chinacridons zu entfernen. Es ist daher im allgemeinen erforderlich, das rohe Chinacridon vor dessen Verwendung bei der Herstellung der Gamma-Kristallform zu reinigen.

Es wurde nun gefunden, dass rohes Chinacridon vollständig in Dimethylsulfoxyd in Gegenwart von Alkali und Wasser unter Bildung einer bläulich-purpurnen Lösung löslich ist und dass diese Lösung beispielsweise unter Ver-

wendung eines G4-Glasfilters filtrierbar ist, um Fremdstoffe und Unreinheiten zu entfernen. Diese Lösung ist stabil ohne Ausfällung von Chinacridon-Kristallen, selbst wenn diese Lösung auf Zimmertemperatur oder noch niedriger abgekühlt wird. Weiterhin kann aus dieser Lösung die Gamma-Kristallform des Chinacridons quantitativ durch Neutralisierung dieser Lösung mit einer Mineralsäure, wie Schwefelsäure, ausgefällt werden, welche unverdünnt oder verdünnt mit einem Verdünnungsmittel, wie Wasser, Dimethylsulfoxyd oder einem niederen Alkohol, verwendet wird. Dabei kann die Ausfällung in Abhängigkeit von der verwendeten Menge an Dimethylsulfoxyd und der Neutralisationstemperatur gesteuert werden.

Zweck der Erfindung ist somit, auf der Grundlage dieser Kenntnisse eine Verfahrensweise zur Herstellung einer fein verteilten Gamma-Kristallform von Chinacridon-Pigmenten zu schaffen, deren Teilchengrösse bewusst gesteuert werden kann, und wobei gleichzeitig Fremdkörper und Unreinheiten während des Verfahrens leicht entfernt werden können.

Ein solches Verfahren ist hierzu erfindungsgemäss dadurch gekennzeichnet, dass rohes Chinacridon in Dimethylsulfoxyd in Gegenwart von Alkali und Wasser gelöst, die alkalische Lösung mit einer Mineralsäure neutralisiert und die in feiner Verteilung ausfallende Gamma-Kristallform des Chinacridons abgetrennt wird.

Bei der praktischen Durchführung dieses Verfahrens kann das als Ausgangsmaterial verwendete rohe Chinacridon eine beliebige Kristallform und irgendeine Teilchengrösse aufweisen. Dieses rohe Chinacridon kann entweder in trockener Form oder als feuchter Kuchen eingesetzt werden. Ein feuchter Kuchen sollte jedoch vorzugsweise soweit wie möglich entwässert werden, und zwar üblicherweise bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als etwa 300 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des trockenen Kuchens.

Das als Lösungsmittel verwendete Dimethylsulfoxyd braucht nicht vollständig wasserfrei zu sein und kann eine geringe Wassermenge enthalten, üblicherweise etwa 10 Gew.% oder weniger. Ein solcher Wassergehalt ist vorteilhaft zur Vermeidung eines Erstarrens bei niedrigen Temperaturen. Die Einsatzmenge an Dimethylsulfoxyd liegt üblicherweise in der Grössenordnung von der vier- bis zwanzigfachen Menge des Gewichtes an rohem Chinacridon. Durch Veränderung des Verhältnisses von Dimethylsulfoxyd und rohem Chinacridon kann die Teilchengrösse der erhaltenen Chinacridon-Pigmente weitgehend gesteuert werden. Je kleiner das Verhältnis von Dimethylsulfoxyd zu rohem Chinacridon ist, umso kleiner ist die Teilchengrösse der erhaltenen Pigmente.

Das verwendete Alkali, d.h. Alkalimetallhydroxyd, umfasst beispielsweise Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd und Lithiumhydroxyd. Diese Alkalien können allein oder in Kombination verwendet werden. Hiervon wird Kaliumhydroxyd vorzugsweise eingesetzt. Die Menge an Alkali beträgt üblicherweise 1,5 Mol, vorzugsweise in einem Bereich von 2 bis 2,5 Mol, pro Mol an rohem Chinacridon.

Die Alkalien können in Form eines fein verteilten Pulvers oder auch in wässrige Lösung eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie jedoch in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt wegen der besseren Löslichkeit, d.h. um das rohe Chinacridon leicht und schnell zu lösen. Bei der Verwendung einer wässrigen Alkalilösung ist zweckmässigerweise darauf zu achten, dass der Wasseranteil nicht 30 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Dimethylsulfoxyds, übersteigt. Wenn der Wasseranteil nämlich etwa 30 Gew.%, bezogen auf das Dimethylsulfoxyd, übersteigt, wird die Lösungsfähigkeit gering. Für eine vollständige Lösung ist es dann nämlich erforderlich, den Anteil an Dimethylsulfoxyd bezüglich des rohen Chinacridons auf mehr als etwa 20:1 an Gewicht zu erhöhen, was jedoch zu einer Herabsetzung der Reinigungs-

wirkung für das Chinacridon führt. Die Lösung des rohen Chinacridons in der Lösung von Dimethylsulfoxyd und wässrigem Alkali erfolgt vorzugsweise bei erhöhter Temperatur. Zur Vermeidung einer Zersetzung des Dimethylsulfoxyds und eines Rückflusses an Wasser innerhalb des Reaktionsgefässes soll die Lösungsmischung des rohen Chinacridons vorzugsweise bei einer Temperatur von 60 bis 90°C während 0,5 bis 6 Stunden, insbesondere während 1 bis 3 Stunden, unter Rühren gehalten werden. Wenn diese

Lösungsmischung unter derartigen Bedingungen in einer Luftatmosphäre gehalten wird, ist das Chinacridon einer unerwünschten Oxydation in Gegenwart von Alkali ausgesetzt, was zu einer teilweisen Umwandlung in Chinacridon-Chinon führt. Um diese unerwünschte Oxydation zu vermeiden, soll die Lösung des rohen Chinacridons vorzugsweise in einer nichtoxydierenden Gasatmosphäre durchgeführt werden, etwa in Stickstoff.

Die auf diese Weise erhaltene Lösung von Chinacridon in Dimethylsulfoxyd hält sich ohne Ausfällung von Kristallen, selbst wenn diese Lösung auf Zimmertemperatur oder noch tiefer abgekühlt wird. Dadurch können in dieser Lösung enthaltene Fremdstoffe oder Verunreinigungen leicht abfiltriert werden unter Verwendung beispielsweise eines 4G-Glasfilters.

Die alkalische Lösung des Chinacridons in Dimethylsulfoxyd wird dann neutralisiert mit einer konzentrierten oder verdünnten Mineralsäure, wobei Chinacridon-Kristalle ausfallen. Als Mineralsäure wird vorzugsweise Schwefelsäure verwendet. Als Verdünnungsmittel verwendet man Wasser, Dimethylsulfoxyd und bzw. oder einen einwertigen Alkohol mit 1 bis 3 C-Atomen, wie Methylalkohol, Äthylalkohol oder Propylalkohol. Diese Verdünnungsmittel können allein oder in Kombination verwendet werden.

Die Menge an verwendetem Lösungsmittel wird vorzugsweise so gewählt, dass die verdünnte Mineralsäure wenigstens etwa 30 Gew.% Mineralsäure bei der Verwendung von Wasser und bzw. oder Dimethylsulfoxyd enthält oder wenigstens etwa 1 Gew.% Mineralsäure bei Verwendung eines niederen einwertigen Alkohols. Die Menge an konzentrierter oder verdünnter Mineralsäure ist vorzugsweise so, dass deren Verhältnis zu dem als Lösungsmittel verwendeten Dimethylsulfoxyd gewichtsmässig in der Grössenordnung von 4:1 bis 20:1, vorzugsweise von 5:1 bis 10:1 liegt.

Die Teilchengrösse des auszufällenden Chinacridons kann beeinflusst werden durch Einstellung der Temperatur, bei welcher die alkalische Lösung des Chinacridons in Dimethylsulfoxyd neutralisiert wird. Es gilt im allgemeinen, dass je niedriger die Neutralisierungstemperatur ist, umso kleiner die Teilchengrösse wird. Beispielsweise beträgt die durchschnittliche Teilchengrösse 1 Mikron bei einer Neutralisierungstemperatur von 60°C, 0,5 Mikron bei 45° bis 50°C, von 0,2 bis 0,3 Mikron bei 30° bis 35°C und von 0,1 bis 0,2 Mikron bei 10° bis 20°C. Wenn die Neutralisierungstemperatur weniger als etwa 20°C beträgt, ändert sich die Teilchengrösse nur unwesentlich in Abhängigkeit von Temperaturänderungen. Die Neutralisierungstemperatur kann daher in geeigneter Weise bestimmt werden in Abhängigkeit von der gewünschten durchschnittlichen Teilchengrösse der Chinacridon-Pigmente und liegt üblicherweise in der Grössenordnung zwischen 10° und 80°C.

Die durch die Neutralisation erhaltene Chinacridon-Ausfällung kann dann abfiltriert und gewaschen sowie anschliessend einer üblichen Oberflächenbehandlung unterzogen werden, wobei eine fein verteilte Gamma-Kristallform von Chinacridon-Pigmenten erhalten wird, welche eine hohe Festigkeit, eine auffallende hell glänzende Färbung sowie eine hohe Hitze- und Lichtbeständigkeit aufweisen. Die Gamma-Kristallform kann festgestellt werden durch die Tat-

sache, dass die erhaltenen Chinacridon-Pigmente bei der Röntgenstrahlenbeugungsspektrometrie ausgeprägte Maxima bei 6,4°, 13,7° und 26,3° und schwächere Maxima bei 16,8°, 20,2° und 23,6° aufweisen.

Die Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens gegenüber bekannten Verfahren zur Herstellung der Gamma-Kristallform von Chinacridon können folgendermassen zusammengefasst werden:

(a) Da rohes Chinacridon in Dimethylsulfoxyd in Gegenwart von Alkali und Wasser vollständig löslich ist, können Fremdstoffe und Verunreinigungen leicht und vollständig durch Filtration der Lösung entfernt werden, worauf unmittelbar nach Entfernung der Fremdstoffe und Verunreinigungen die Lösung ausgefällt werden kann. Dabei ist die Filtration und die Ausfällung ausserordentlich einfach durchzuführen.

(b) Die herzustellende fein verteilte Gamma-Kristallform kann unabhängig von einer bestimmten Kristallform des rohen Chinacridons und dessen Teilchengrösse erhalten werden.

(c) Die Lösung des rohen Chinacridons kann ohne Anwendung einer hohen Temperatur oder eines erhöhten Druckes innerhalb einer ganz kurzen Zeit durchgeführt werden.

(d) Die Teilchengrösse des auszufällenden Chinacridons kann weitgehend gesteuert werden durch Veränderung des Verhältnisses von Chinacridon zu Dimethylsulfoxyd und der Temperatur, bei welcher die alkalische Lösung des Chinacridons in Dimethylsulfoxyd zwecks Ausfällung neutralisiert wird.

(e) Es ist keine lange Zeitdauer zur Durchführung des Verfahrens erforderlich und die hierzu notwendigen Geräte sind nicht kompliziert.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird nachfolgend durch mehrere praktische Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

20 g rohes Chinacridon mit einer Teilchengrösse von mindestens 10 Mikron und 200 g Dimethylsulfoxyd erstklassiger Handelsware werden in ein Gefäss eingebracht, worauf eine wässrige Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 10 ml Wasser hinzugefügt wird, während diese Mischung in einer Stickstoffatmosphäre gerührt wird. Die erhaltene Mischung wird bei einer Temperatur von 70° bis 80°C während einer Zeitdauer von 1,5 Stunden in einem heissen Wasserbad unter Rühren gehalten, wobei man eine bläulich-purpurne Lösung erhält. Diese Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und dann unter Verwendung eines 4G-Glasfilters abgesaugt, um Spuren von Fremdstoffen zu entfernen.

Eine wässrige Lösung von 9,5 g konzentrierter Schwefelsäure in 10 ml Wasser wurde tropfenweise zu der filtrierten Lösung hinzugegeben, während diese auf einer Temperatur von 20°C gehalten und ständig gerührt wurde. Während dieser Neutralisation durch den Zusatz von Schwefelsäure erhöht sich die Viskosität dieser zunächst bläulich-purpurnen Lösung allmählich und, wenn etwa zwei Drittel der gesamten zuzugebenden Schwefelsäuremenge hinzugefügt sind, erreicht diese Viskosität ihren höchsten Wert und gleichzeitig ändert sich die Farbe in rot. Nach Zusatz der gesamten Schwefelsäuremenge wird der rotgefärbte Brei noch für eine Zeitdauer von 30 Minuten weitergerührt und dann unter Verwendung eines 4G-Glasfilters abgesaugt. Der rote Filterkuchen wurde dann in einem Liter Wasser gelöst und bei einer Temperatur von 90°C während einer Zeitdauer von 60 Minuten gerührt, um ihn gleichmässig zu verteilen. Die wässrige Dispersion wurde wiederum abfiltriert, um einen Filterkuchen in gleicher Weise wie vorher zu erhalten. Die Dispersion des Filterkuchens in Wasser und die Filtration der wäss-

rigen Dispersion wurde wiederholt, bis ein farbloses Filtrat erhalten wurde. Der zurückbleibende Filterkuchen wurde bei einer Temperatur von 60°C während 24 Stunden in einem Heisslufttrockner getrocknet. Man erhielt ein fein verteiltes

rotes Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute.

Dieses fein verteilte rote Pulver wurde durch Röntgenstrahlenbeugungsspektrometrie als Gamma-Kristallform des Chinacridons erkannt, weil dieses Pulver ausgeprägte Maxima bei 6,4°, 13,7° und 26,3° sowie schwache Maxima bei 16,8°, 20,2° und 23,6° aufwies. Das fein verteilte rote Pulver wurde ferner einer Elektronenmikroskopie bei 20.000facher Vergrösserung unterworfen und ergab eine im wesentlichen gleichmässige Teilchengrösse von etwa 0,2 Mikron. Weiterhin wurde das Pulver einem Farbttest unterworfen und zeigte gute Färbekraft, hellglänzende Färbung und gute Tönung.

Wenn dieses fein verteilte rote Pulver einem Lichttest bei Verwendung eines Kohlenstofflichtbogens unterworfen wurde, zeigte dieses Pulver nur geringe oder keine Änderung in der Farbe nach einer Belichtungszeit von 150 Stunden. Im Gegensatz dazu zeigte eine Gamma-Kristallform von Chinacridon, welche in bekannter Weise durch Mahlung von rohem Chinacridon mit einer Kugelmühle und Behandlung des gemahlenen Chinacridons mit einer Methanol-Kaliumhydroxyd-Mischung hergestellt wurde, eine deutliche Zerstörung bei einer Belichtungszeit von 150 Stunden.

Beispiel 2

Nach der Verfahrensweise gemäss Beispiel 1 wurde eine fein verteilte Gamma-Kristallform von Chinacridon aus rohem Chinacridon hergestellt, wobei die Neutralisation der Lösung des rohen Chinacridons in Dimethylsulfoxyd bei einer Temperatur von 150°C durchgeführt wurde, während alle anderen Arbeitsbedingungen im wesentlichen gleich waren.

Es wurde ein fein verteiltes hellglänzendes rotes Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Dieses Pulver wurde der Elektronenmikroskopie bei 20.000facher Vergrösserung unterworfen und zeigte eine im wesentlichen gleichmässige Teilchengrösse in der Grössenordnung von 1 bis 1,2 Mikron.

Beispiel 3

100 g rohes Chinacridon wie nach Beispiel 1 und 500 g Dimethylsulfoxyd wurden in ein Gefäss eingebracht, worauf eine wässrige Lösung von 50 g Kaliumhydroxyd in 100 ml Wasser hinzugefügt wurde, während die Mischung in einer Stickstoffatmosphäre gerührt wurde. Die erhaltene Mischung wurde auf eine Temperatur von 70° bis 80°C auf einem Wasserbad während einer Zeitdauer von 120 Minuten unter Rühren gehalten. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie unter Verwendung eines 4G-Glasfilters abgesaugt.

Zu dieser filtrierten Lösung wurde eine Lösung von 47 g konzentrierter Schwefelsäure in 50 ml Dimethylsulfoxyd hinzugefügt, während die filtrierte Lösung bei einer Temperatur von 15° bis 20°C unter Rühren gehalten wurde. Der gebildete rot gefärbte Brei wurde abfiltriert und der erhaltene Filterkuchen mehrmals gewaschen und dann in der gleichen Weise wie nach Beispiel 1 getrocknet. Man erhielt ein fein verteiltes glänzendes bläulich-rotes Pulver in etwa quantitativer Ausbeute.

Dieses Pulver ergab bei einer Elektronenmikroskopie mit 20.000facher Vergrösserung eine im wesentlichen gleichmässige Teilchengrösse von 0,1 bis 0,2 Mikron. Dieses Pulver wurde ferner der Röntgenstrahlenbeugungsspektrometrie unterworfen und ergab eine Gamma-Kristallform des Chinacridons mit guter Färbekraft.

Beispiel 4

20 g (0,064 Mol) rohes Chinacridon und 200 g Dimethylsulfoxyd erster Handelsqualität wurden in einen Vierhalskolben eingebracht, worauf eine wässrige Lösung von 5,13 g (0,128 Mol) Natriumhydroxyd in 10 ml Wasser hinzugefügt wurde, während die Mischung in einer Stickstoffatmosphäre gerührt wurde. Diese Reaktionsmischung wurde bei einer Temperatur zwischen 80° und 90°C auf einem Wasserbad während 60 Minuten unter Rühren gehalten. Nachdem diese Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie unter Verwendung eines 4G-Glasfilters abgesaugt. Nur unbedeutende Mengen Fremdstoffe blieben auf dem Filter zurück, was zeigte, dass das Chinacridon sich vollständig gelöst hatte.

Eine wässrige Lösung von 7 g (0,071 Mol) konzentrierter Schwefelsäure in 10 ml Wasser wurde zu der filtrierten Lösung hinzugegeben, während diese bei einer Temperatur von 20°C unter Rühren gehalten wurde. Der gebildete rot gefärbte Brei wurde abfiltriert und der erhaltene Kuchen wiederholt gewaschen und dann in gleicher Weise wie nach Beispiel 1 getrocknet. Man erhielt ein fein verteiltes rotes Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute. Dieses Pulver hatte eine gleichmässige Teilchengrösse von 0,1 bis 0,2 Mikron. Es wurde einer Röntgenstrahlenbeugungsspektrometrie unterworfen und ergab die Gamma-Kristallform des Chinacridons.

Beispiel 5

20 g rohes Chinacridon mit einer Teilchengrösse von etwa 10 Mikron und 200 g handelsübliches Dimethylsulfoxyd wurden in einen 300-ml-Kolben gegeben und bei Raumtemperatur in einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Hierauf wurde eine wässrige Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 10 ml Wasser hinzugefügt und die Mischung unter Rühren auf eine Temperatur von 70° bis 80°C auf einem Wasserbad während 1,5 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt, wobei eine bläulich-purpurne Lösung erhalten wurde. Diese wurde unter Verwendung eines Glasfilters abgesaugt, um Spuren von Fremdkörpern zu entfernen.

Nachdem die filtrierte Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt war, wurde sie tropfenweise mittels eines Tropftrichters in 250 ml kaltes Methanol eingetropft, welches 10 g Schwefelsäure enthielt. Während dieses Neutralisationsvorganges wurde die Reaktionsmischung auf einer Temperatur von 20°C durch Kühlung der exothermen Reaktion mittels kaltem Wasser und durch Steuerung der Eintropfgeschwindigkeit gehalten. Nachdem die filtrierte Lösung vollständig eingetropft war, wurde das Rühren des neutralisierten Breies bei Raumtemperatur während 30 Minuten fortgesetzt, worauf der Brei unter Verwendung eines Glasfilters abfiltriert wurde. Der erhaltene leicht bläulich glänzende rote Kuchen wurde erneut in das Gefäss zurückgegeben, wo er mit einem Liter heissem Wasser von 90° während 60 Minuten gewaschen und dann wieder filtriert wurde. Dieses Waschen und Filtrieren wurde zweimal wiederholt und der dann erhaltene Filterkuchen bei einer Temperatur von 60°C während 24 Stunden in einem Heisslufttrockner getrocknet. Man erhielt dabei ein fein verteiltes leicht bläulich schimmerndes rotes Pulver in einer Ausbeute von 19,9 g.

Das fein verteilte rote Pulver zeigte ein Röntgenstrahlenbeugungsspektrum, welches der Gamma-Kristallform von Chinacridon entsprach, d.h. es zeigte ausgeprägte Maxima bei 6,4°, 13,7° und 26,3° und schwache Maxima bei 16,8°, 20,2° und 23,6°. Dieses Pulver zeigte bei einer Elektronenmikroskopie mit 20.000facher Vergrösserung eine im wesent-

lichen gleichmässige Teilchengrösse in der Grössenordnung von 0,1 bis 0,3 Mikron. Das Pulver wurde ferner einem Farbttest unterworfen und zeigte gute Färbeeigenschaften und eine hellglänzende Färbung. Wenn dieses Pulver einem Belichtungstest unter Verwendung eines Kohlenstofflichtbogens ausgesetzt wurde, zeigte es wenig oder keine Veränderung in der Farbe nach einer Belichtungszeit von 150 Stunden. Im Gegensatz dazu zeigte eine Gamma-Kristallform des Chinacridons, welche durch Lösung von gleichem Chinacridon in konzentrierter Schwefelsäure und Eintropfen in kaltes Methanol hergestellt wurde, deutliche Zerstörungen bei einer Belichtungszeit von 150 Stunden.

Beispiel 6

15 Nach der Arbeitsweise gemäss Beispiel 5 wurde eine fein verteilte Gamma-Kristallform von Chinacridon hergestellt aus einer rohen Chinacridonmischung von gewichtsmässig 1:1 einer groben Alpha-Kristallform und einer groben Beta-Kristallform, wobei alle anderen Arbeitsbedingungen gleich blieben. Man erhielt ein fein verteiltes hellglänzend rotes Pulver in etwa quantitativer Ausbeute. Dieses Pulver zeigte die gleichen Pigmenteigenschaften wie das nach Beispiel 5 erhaltene Pulver.

Beispiel 7

25 Nach den Arbeitsbedingungen gemäss Beispiel 5 wurde eine fein verteilte Gamma-Kristallform von Chinacridon hergestellt, wobei jedoch 7,2 g Natriumhydroxyd statt 10 g Kaliumhydroxyd verwendet wurden, während alle anderen Bedingungen die gleichen waren. Es wurde ein fein verteiltes hellglänzendes rotes Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Dieses Pulver zeigte ein Röntgenstrahlenbeugungsspektrum entsprechend der Gamma-Kristallform des Chinacridons, und die Pigmenteigenschaften waren ähnlich denjenigen des nach Beispiel 5 erhaltenen Pulvers.

Beispiel 8

50 g rohes Chinacridon, 25 g Kaliumhydroxyd und 50 ml Wasser wurden mit 200 ml Dimethylsulfoxyd vermischt und in dem Dimethylsulfoxyd in der gleichen Weise gelöst, wie es im Beispiel 5 beschrieben ist. Nachdem die erhaltene bläulich-purpurne Lösung unter Verwendung eines Glasfilters filtriert worden war, um Spuren von Fremdkörpern zu entfernen, wurde die Lösung auf 10°C abgekühlt.

45 Diese abgekühlte Lösung wurde dann tropfenweise zu einer Mischung von 500 ml Äthanol und 25 g Schwefelsäure getropft, welche auf einer Temperatur von 10°C in einem Eisbad gehalten wurde, wobei die ganze Reaktionsmischung bei dieser Temperatur von 10°C unter Rühren gehalten wurde. Nachdem der Zusatz der kalten Lösung beendet war, wurde das Rühren des erhaltenen stark bläulich-roten Breies noch während 30 Minuten fortgesetzt. Anschliessend wurde der Brei abfiltriert und dann der erhaltene Filterkuchen in einem Liter kaltem Äthanol dispergiert und erneut filtriert. Der hierbei erhaltene Filterkuchen wurde dann in einem Liter heissem Wasser von 90°C dispergiert und wiederum abfiltriert. Dieses Dispergieren und Filtrieren wurde noch einmal wiederholt und schliesslich der Filterkuchen in heisser Luft bei einer Temperatur von 60°C getrocknet. Es wurde ein fein verteiltes stark bläulich-rotes Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Dieses Pulver zeigte ein Röntgenstrahlenbeugungsspektrum wie die Gamma-Kristallform von Chinacridon und Pigmenteigenschaften ähnlich denjenigen des nach Beispiel 5 erhaltenen Pulvers.