



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 02 472 T2** 2006.04.13

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 521 809 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C09B 48/00** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 02 472.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP03/07337**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 763 746.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/007623**

(86) PCT-Anmeldetag: **08.07.2003**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **22.01.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.04.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **23.11.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.04.2006**

(30) Unionspriorität:

396377 P **17.07.2002** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI

(73) Patentinhaber:

Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(72) Erfinder:

BÄBLER, Fridolin, 25950-999 Quebra Frascos, BR;
MERSTETTER, Rudolf, Hans, Chadds Ford, US

(74) Vertreter:

Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(54) Bezeichnung: **OXIDATIONSVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CHINACRIDONPIGMENTEN**

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 bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Chinacridonpigmenten durch Oxidation des entsprechenden 6,13-Dihydrochinacridons in Gegenwart von speziellen Katalysatoren unter Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel.

[0002] Chinacridonpigmente sind für ihre attraktiven roten und Magenta-Farben und für ihre hervorragenden Echtheitseigenschaften bekannt. Es ist in der Technik allgemein bekannt, Chinacridonpigmente durch Oxidieren des entsprechend substituierten 6,13-Dihydrochinacridons herzustellen.

[0003] Beispielsweise offenbaren zahlreiche Veröffentlichungen die Oxidation eines 6,13-Dihydrochinacridons zu dem entsprechenden Chinacridon unter Verwendung von aromatischen Nitroverbindungen als Oxidationsmittel in einem alkoholischen Medium, das eine Base und eine geringe Menge an Wasser enthält. Jedoch weisen diese Verfahren den Nachteil der Herstellung von beträchtlich organischem Abfall aufgrund der Erzeugung von reduzierten aromatischen Nebenprodukten auf.

[0004] Es ist ebenso bekannt, ein 6,13-Dihydrochinacridon zu dem entsprechenden Chinacridon durch ein Verfahren zu oxidieren, worin das 6,13-Dihydrochinacridon in einem Lösungsmittel und/oder wässrigen Basensystem mit einem Sauerstoff-enthaltenden Gas oxidiert wird. Diese Verfahren werden oftmals als „Luftoxidation“ bezeichnet, weil Luft günstigerweise als Sauerstoff-enthaltendes Gas verwendet wird. Die Luftoxidationsverfahren weisen den Nachteil auf, daß große Gasvolumen in ein heterogenes Reaktionsgemisch eingeführt werden müssen, wodurch Schaum erzeugt wird. Außerdem ist es schwierig zu bestimmen, wann die Reaktion beendet ist.

[0005] Außerdem ist bekannt, 6,13-Dihydrochinacridone, die in polaren Lösungsmitteln, beispielsweise Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst wurden, unter Verwendung von Luft als Oxidationsmittel zu oxidieren. Diese Verfahren weisen den Vorteil der Erzeugung von ausgezeichneten Chinacridonpigmenten in hoher Ausbeute auf. Jedoch weisen sie den Nachteil der Herstellung einer wesentlichen Menge an organischem Abfall, wie Dimethylsulfon, als Nebenprodukt während der Oxidationsreaktion auf, was teure Lösungsmittelregenerierungssysteme erforderlich macht.

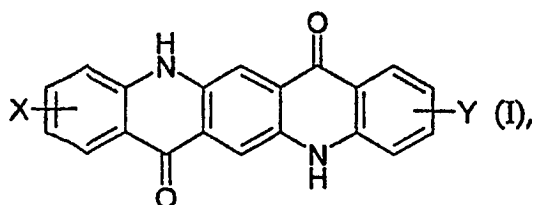
[0006] GB-887,373 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Chinacridonen durch die Oxidation von 6,13-Dihydrochinacridonen in alkalischer Lösung, wobei die Oxidation unter Verwendung von Anthrachinon-sulfonsäure als Oxidationsmittel durchgeführt wird. Obwohl sie insbesondere die Anthrachinon-2,7-disulfonsäure als Oxidationsmittel beanspruchen, ist das Verfahren in bezug auf die Umwelt unfreundlich, da eine große Menge des Anthrachinonoxidationsmittels, basierend auf dem 6,13-Dihydrochinacridon, benötigt wird. Außerdem enthalten aufgrund der großen Menge der vorliegenden Anthrachinonverbindungen diese Endchinacridone Reste von Anthrachinonderivaten, die migrieren können oder den Farbton des Chinacridons verändern können.

[0007] US-5,840,901 offenbart, daß die Salze der unsubstituierten oder substituierten Dihydrochinacridone leicht in Gegenwart eines Chinonkatalysators als Aufschlammung in einer basischen flüssigen Phase bei erhöhten Temperaturen unter Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel oxidiert werden. Dieses Verfahren bietet den Vorteil des Erhalts des Chinacridonproduktes in hoher Ausbeute, das im wesentlichen frei von Ausgangsmaterial ist. Außerdem wird die Kristallmodifikation des Chinacridonproduktes durch die Reaktionsbedingungen kontrolliert.

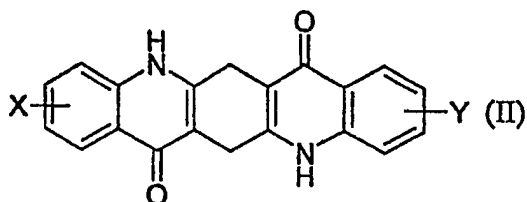
[0008] Die Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel ist außerdem vorteilhaft, indem es ökologisch ist und hohe Oxidationswirkung bei Umgebungsdruck aufweist. Es ist ohne weiteres erhältlich und erzeugt kein reduziertes organisches Nebenprodukt, wie es der Fall beispielsweise mit organischen Nitroverbindungsoxidationsmitteln ist. Außerdem wird das Chinon für beispielsweise die Anthrachinonsulfonsäuren nur in katalytischer Menge verwendet.

[0009] Daher beschreibt die vorliegende Erfindung ein verbessertes Oxidationsverfahren zur Herstellung von Hochleistungschinacridonpigmenten in hoher Ausbeute durch einen wirtschaftlichen und umweltfreundlichen Weg unter Verwendung einer ausgewählten Katalysatorverbindung(en).

[0010] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Chinacridons der Formel



worin X und Y unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus H, F, Cl, C₁-C₃-Alkyl und C₁-C₃-Alkoxy, durch die Oxidation eines Salzes des entsprechenden 6,13-Dihydrochinacridons der Formel



welches das Oxidieren des entsprechenden 6,13-Dihydrochinacridonsalzes mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines ausgewählten Katalysators umfaßt.

[0011] Im allgemeinen ist das Salz des 6,13-Dihydrochinacridons der Formel (II) ein Mono- und/oder Dialkalimetallsalz oder ein Gemisch davon. Dialkalimetallsalze sind bevorzugt. Am stärksten bevorzugt sind die Dinatrium- und/oder Dikaliumsalze.

[0012] Das 6,13-Dihydrochinacridonsalz wird beispielsweise durch Rühren des 6,13-Dihydrochinacridons in einem basischen Medium, beispielsweise einem basischen Gemisch aus Wasser und einem Alkohol, bei einer Temperatur über 30°C, vorzugsweise 40 bis 60°C, und am stärksten bevorzugt zwischen 50°C und Rückflußtemperatur, für 5 Minuten bis 2 ½ Stunden, vorzugsweise 20 Minuten bis 1 ½ Stunden, hergestellt.

[0013] Im allgemeinen wird die Oxidation in einem Reaktionsmedium, das durch Vereinigen einer Aufschlämmlung, die im wesentlichen aus dem 6,13-Dihydrochinacridon, dem Katalysator, einer Base und einer geeigneten flüssigen Phase besteht, mit einer wässrigen Lösung aus Wasserstoffperoxid erhalten wird, durchgeführt.

[0014] Im allgemeinen ist eine geeignete flüssige Phase irgendein flüssiges Medium, das die Oxidationsreaktion beschleunigt, und das nicht zu einem signifikanten Ausmaß mit dem Wasserstoffperoxidoxidationsmittel reagiert.

[0015] Allgemein ist die flüssige Phase ein Gemisch aus einem Niederalkohol und Wasser, das 20 bis 750 Teile, vorzugsweise 40 bis 600 Teile Wasser und 50 bis 750 Teile, vorzugsweise 100 bis 600 Teile Alkohol pro 100 Teile 6,13-Dihydrochinacridon enthält; wobei sich die Teile auf Gewichtsteile beziehen.

[0016] Der Niederalkohol ist beispielsweise ein C₁-C₆-Alkohol, wie Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, 2-Butanol oder tert-Butanol, vorteilhafterweise ein C₁-C₃-Alkanol, vorzugsweise Methanol. Das Reaktionsmedium ist vorzugsweise im wesentlichen frei von anderen organischen Lösungsmitteln. Jedoch werden organische Lösungsmittel in dem Reaktionsmedium toleriert, so lange wie sie die 6,13-Dihydrochinacridonsalzerzeugung oder die Oxidationsreaktion nicht beeinträchtigen.

[0017] Irgendeine Base, die zur Bildung des Salzes des 6,13-Dihydrochinacridons fähig ist, ist in dem Reaktionsmedium nützlich. Vorzugsweise ist die Base ein Alkalimetallhydroxid, am stärksten bevorzugt Natrium- oder Kaliumhydroxid. In bestimmten Fällen ist es vorteilhaft, ein Gemisch aus Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid zu verwenden.

[0018] Das Molverhältnis der Base zu 6,13-Dihydrochinacridon beträgt typischerweise 1 bis 7 mol Base pro Mol 6,13-Dihydrochinacridon. Vorzugsweise enthält das Reaktionsmedium 2,2 bis 5 mol Base pro Mol 6,13-Dihydrochinacridon.

[0019] Die Erzeugung des 6,13-Dihydrochinacridonsalzes ist unter dem Lichtmikroskop durch die Bildung von Kristallen des 6,13-Dihydrochinacridonsalzes beobachtbar. In Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen, der Art der Base und/oder den Substituenten auf 6,13-Dihydrochinacridon liegt das Salz im allgemeinen in Form von Nadeln, Prismen, Würfeln oder Blättchen vor.

[0020] Um mögliche Nebenreaktionen zu vermeiden sowie für ein kontrollierbares Verfahren, wird die Oxidationsreaktion vorzugsweise unter einem inerten Gasstrom, beispielsweise einem Stickstoffstrom durchgeführt.

[0021] Bei einem optimierten Verfahren wird die Oxidation durch Vereinigen einer wässrigen Lösung des Wasserstoffperoxidoxidationsmittels mit einer Aufschlämmung des 6,13-Dihydrochinacridons in einem basischen Gemisch aus wässrigem Alkohol und Base über einem Zeitraum von 5 Minuten bis 6 Stunden, vorzugsweise über 30 Minuten bis 4 Stunden, und anschließender Aufrechterhaltung des Reaktionsmediums bei einer erhöhten Temperatur (beispielsweise 30°C bis etwa 120°C, wenn gewünscht unter Druck) unter Rühren für einen Zeitraum durchgeführt, um die Oxidation zu beenden und die Pigmentrekristallisierung zu beschleunigen. Vorzugsweise wird das Reaktionsmedium bei einer Temperatur über 50°C, vorzugsweise bei Rückflusstemperatur für einen Zeitraum von 5 Minuten bis 5 Stunden, vorzugsweise 5 Minuten bis 30 Minuten, nach der Zugabe des Wasserstoffperoxids aufrechterhalten. Das Pigment wird dann durch Filtration, Waschen mit heißem Wasser oder Alkohol, gefolgt von heißem Wasser und Trocknen isoliert. Die Base und der Alkohol können leicht aus dem Filtrat regeneriert werden.

[0022] Die wässrige Lösung aus Wasserstoffperoxid enthält im allgemeinen 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, und am stärksten bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, Wasserstoffperoxid.

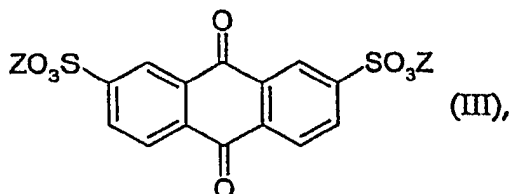
[0023] Der Oxidation des 6,13-Dihydrochinacridonsalzes zu dem entsprechenden Chinacridon durch Wasserstoffperoxid folgt optisch die Farbveränderung des Reaktionsgemisches.

[0024] Im allgemeinen wird ein geringer Überschuß des Wasserstoffperoxids verwendet. Das Molverhältnis von Wasserstoffperoxid zu 6,13-Dihydrochinacridon beträgt beispielsweise 1,1 bis 5 mol, vorzugsweise 1,2 bis 3,5 mol, Wasserstoffperoxid pro Mol 6,13-Dihydrochinacridon.

[0025] Die Gegenwart einer Oxidations-beschleunigenden Menge des Katalysators während des Oxidations-schrittes führt zu einer höheren Ausbeute von Chinacridon. Außerdem führt die Gegenwart des Katalysators unter den oben beschriebenen Oxidationsbedingungen zu einem Chinacridonprodukt, das im wesentlichen frei von Chinacridonchinon ist, beispielsweise enthält es weniger als 2,5 Gew.-% Chinacridonchinon. Jedoch werden geringe Mengen an Chinacridonchinon in dem Produkt toleriert, so lange wie seine Gegenwart die Sättigung des Endchinacridonpigments nicht wesentlich verringert.

[0026] Chinonkatalysatoren, wie die Anthrachinonsulfonsäurederivate, katalysieren die Oxidation von 6,13-Dihydrochinacridon unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen. Überraschenderweise wurde entdeckt, daß die Wirksamkeit von solchen Anthrachinonsulfonsäurekatalysatoren stark variabel sein kann, wenn sie in den bevorzugten Reaktionsmedien unter Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel verwendet werden. Außerdem können in Abhängigkeit ihrer chemischen Struktur diese Anthrachinonsulfonsäurederivate der Umwandlung zu anderen löslichen oder unlöslichen gefärbten Reaktionsprodukten unterliegen, die zu unerwünschten Farbtonveränderungen des resultierenden Chinacridonpigments führen können.

[0027] Die Anmelder fanden heraus, daß 2,7-Anthrachinondisulfonsäure und ihre Mono- oder Dinatrium oder -kaliumsalze besonders wertvolle Katalysatoren sind. Daher hat der erfindungsgemäße Katalysator die Formel



worin jedes Z unabhängig voneinander H, Na oder K ist.

[0028] In bezug auf andere erhältliche Anthrachinondisulfonsäuren, wie die 2,6-, 1,5- oder 1,8-Anthrachinondisulfonsäuren, katalysiert die 2,7-Anthrachinondisulfonsäure die vorliegende Oxidationsreaktion in einer überraschend hohen, effizienten Weise. Außerdem werden die Reste des 2,7-Anthrachinondisulfonsäurekatalysators sowie seine chemisch modifizierten Oxidationsreaktionsprodukte viel leichter während des Filtrations- und Waschverfahrens des Chinacridons entfernt. Daher zeigt durch die Verwendung von 2,7-Anthrachinondisulfonsäure als Katalysator das resultierende Chinacridonpigment eine hohe Reinheit und eine hohe Farbsättigung.

[0029] Der 2,7-Anthrachinondisulfonsäurekatalysator liegt in dem Reaktionsmedium in einer Menge vor, die

effektiv ist, die Oxidationsreaktion zu katalysieren, beispielsweise das 0,005- bis 0,1-fache des Gewichtes von 6,13-Dihydrochinacridon, und am stärksten bevorzugt das 0,01- bis 0,05-fache des Gewichtes von 6,13-Dihydrochinacridon.

[0030] Ohne diese Erfindung auf irgendeine spezielle Theorie zu beschränken, wird angenommen, daß der 2,7-Anthrachinondisulfonsäurekatalysator so fungiert, das 6,13-Dihydrochinacridon zu oxidieren, und wird selbst zu der entsprechenden Leukoverbindung reduziert, die dann durch das Wasserstoffperoxid regeneriert wird.

[0031] In Abhängigkeit der Art des 6,13-Dihydrochinacridons, der Oxidationsbedingungen, der Menge an verwendetem Katalysator und insbesondere der Art der Base und seiner Konzentration beträgt die Menge der Katalysatorreste, die auf dem Endpigment durch die Verwendung von 2,7-Anthrachinondisulfonsäure als Katalysator nachgewiesen wurden, im allgemeinen weniger als 1000 ppm, allgemein weniger als 100 ppm, oder sogar nicht nachweisbar, wenn sie durch das HPLC-Analyseverfahren bestimmt wurden.

[0032] Die 2,7-Anthrachinondisulfonsäure kann von technischer Qualität sein. Daher kann sie andere chemische Verbindungen oder Verunreinigungen, wie andere Anthrachinonderivate enthalten, so lange wie sich diese Nebenprodukte nicht signifikant auf die Oxidationsreaktion und die Erzeugung eines Chinacridonpigments mit hoher Reinheit und hoher Farbsättigung auswirken.

[0033] In Abhängigkeit der Zusammensetzung der flüssigen Phase, der Umkristallisationszeit und der Temperatur werden transparente Chinacridonpigmente mit kleinerer Teilchengröße oder opake Chinacridonpigmente mit größerer Teilchengröße erzeugt. Niedrigere Temperaturen und kürzere Zeiten begünstigen ein transparentes Produkt, während höhere Temperaturen und längere Zeiten ein opakeres Produkt begünstigen.

[0034] Im allgemeinen wird das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur von etwa 50°C bis zur Rückflußtemperatur des Mediums für einen Zeitraum von etwa 5 Minuten bis etwa 5 Stunden, vorzugsweise 5 Minuten bis 30 Minuten gerührt, um die Oxidation zu beenden und die Pigmentrekristallisierung zu beschleunigen.

[0035] Außerdem ist es vorteilhaft, einen Teilchenwachstumsinhibitor oder spezielle Kristallphasendirektoren vor oder nach der 6,13-Dihydrochinacridonsalzerzeugung zuzugeben, um die Pigmentteilchengröße und die Kristallphase des oxidierten Chinacridonpigments zu kontrollieren. Die Teilchenwachstumsinhibitoren, ebenso bekannt als Antiflockungs- oder Rheologieverbesserungsmittel, sind ebenso allgemein bekannt. Geeignete Teilchenwachstumsinhibitoren und Phasendirektoren umfassen beispielsweise Phthalimidomethylchinacridon, Imidazolymethylchinacridon, Pyrazolymethylchinacridon, Chinacridonsulfonsäure und ihre Salze, beispielsweise das Aluminiumsalz, oder 1,4-Diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrolsulfonsäure und ihre Salze sowie Dihydrochinacridon- und Chinacridonderivate, wie in US-6,225,472 und US-6,264,733 beschrieben, die hierin jeweils als Verweis aufgenommen werden.

[0036] Zum Erreichen der optimalen Wirkung wird der Teilchenwachstumsinhibitor in einer Menge von 0,05 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, basierend auf 6,13-Dihydrochinacridon, vor der Oxidation, vorzugsweise vor oder nach der 6,13-Dihydrochinacridonsalzerzeugung zugegeben.

[0037] Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Herstellung von Chinacridon, 2,9-Dichlorchinacridon, 2,9-Difluorchinacridon, 4,11-Dichlorchinacridon, 4,11-Difluorchinacridon, 2,9-Dimethylchinacridon und 2,9-Dimethoxychinacridon besonders nützlich.

[0038] Außerdem ist das Verfahren ebenso zur Herstellung von Feststofflösungen geeignet, die ein oder mehrere Chinacridonkomponenten enthalten. Daher bezieht sich ein Aspekt dieser Erfindung auf das Verfahren, worin ein Gemisch zwei oder mehrere 6,13-Dihydrochinacridone der Formel (II) enthält, die durch das erfindungsgemäße Verfahren co-oxidiert wurden, um ein Chinacridonfeststofflösungsprodukt zu erhalten.

[0039] Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders zur Herstellung von Chinacridon/2,9-Dichlorchinacridon-, Chinacridon/4,11-Dichlorchinacridon-, Chinacridon/2,9-Dimethylchinacridon-, Chinacridon/2,9-Dimethoxychinacridon-, 2,9-Dichlorchinacridon/2,9-Dimethylchinacridon-, 2,9-Dichlorchinacridon/2,9-Dimethoxychinacridon- oder 2,9-Dimethylchinacridon/2,9-Dimethoxychinacridon-Feststofflösungspigmenten besonders praktisch.

[0040] Da die 6,13-Dihydrochinacridonsalzerzeugungsreaktionen und die Oxidationsreaktion vorteilhafterweise nacheinander in demselben Behälter durchgeführt werden, treten praktisch keine Verbrauchsverluste

auf. Daher stellt das erfindungsgemäße Verfahren ein Chinacridonprodukt in hoher Ausbeute bereit.

[0041] Außerdem oxidiert das erfindungsgemäße Verfahren selektiv das 6,13-Dihydrochinacridon leicht zu dem entsprechenden Chinacridon. Das Endprodukt enthält normalerweise weniger als 2,5% des nicht-umgesetzten 6,13-Dihydrochinacridons und weniger als 2,0% des überoxidierten Chinacridonchinons. Typischerweise werden mindestens 96%, normalerweise 97,5% und mehr des Dihydrochinacridons in das entsprechende Chinacridon umgewandelt.

[0042] Obwohl die Oxidation in einem heterogenen Reaktionsmedium durchgeführt wird, stellt das erfindungsgemäße Verfahren Chinacridonpigmente mit einer engen Teilchengrößenverteilung bereit. Daher zeigen aufgrund ihrer hohen Reinheit und der wünschenswerten engen Teilchengrößenverteilung die erhaltenen Chinacridonpigmente hervorragende Pigmenteigenschaften, wie beispielsweise hohe Farbsättigung.

[0043] Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Herstellung von speziellen Kristallmodifikationen der unsubstituierten oder substituierten Chinacridone, beispielsweise die alpha-, beta- oder gamma-Form des unsubstituierten Chinacridons, die beta-Form von 2,9-Dimethylchinacridon und die alpha- und/oder gamma-Form des 2,9-Dichlorchinacridons besonders geeignet.

[0044] Unterschiedliche Kristallformen des Chinacridonproduktes werden in Abhängigkeit der verwendeten Reaktionsbedingungen, wie beispielsweise der Art und Konzentration der Base und der Zusammensetzung der flüssigen Phase und der Art und Konzentration der Teilchenwachstumshemmer, die während des Oxidationsschrittes vorliegen können, erzeugt. Außerdem wird die Kristallmodifikation des Chinacridonproduktes durch Zugabe von etwa 1 bis 10% Keimkristalle des Chinacridonpigments mit der wünschenswerten Kristallmodifikation kontrolliert. Die Keimkristalle werden vorzugsweise vor der Oxidation, am stärksten bevorzugt vor der Salzbildung zugegeben.

[0045] In Abhängigkeit der Endverwendung kann es von Vorteil sein, Texturverbesserungsmittel und/oder Rheologieverbesserungsmittel, beispielsweise vor der Isolation des Pigments, vorzugsweise durch Mischen in den wässrigen Preßkuchen zuzugeben. Geeignete Texturverbesserungsmittel sind insbesondere Fettsäuren mit über 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Stearin- oder Behensäure oder die Amide oder Metallsalze davon, vorzugsweise Calcium- oder Magnesiumsalze, sowie Weichmacher, Wachse, Harzsäuren, wie Abietinsäure oder Metallsalze davon, Colophonium, Alkylphenole oder aliphatische Alkohole, wie Stearylalkohol oder vicinale Dirole, wie Dodecandiol-1,2, und ebenso modifizierte Colophonium/Maleatharze oder Fumarsäure/Colophoniumharze oder polymere Dispergiermittel. Die Texturverbesserungsmittel werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, am stärksten bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, basierend auf dem Endprodukt, zugegeben.

[0046] Geeignete Rheologieverbesserungsmittel sind beispielsweise die obengenannten Antiflockungsmittel, die vorzugsweise in Mengen von 2 bis 10 Gew.-%, am stärksten bevorzugt 3 bis 8 Gew.-%, basierend auf dem Endprodukt, zugegeben werden.

[0047] Das vorliegende Chinacridon und die Chinacridonfeststofflösungspigmente sind als Färbemittel für anorganische oder organische Substrate geeignet. Sie sind zum Färben von Materialien mit hohem Molekulargewicht, die zu Guß- und Formgegenständen verarbeitet werden können, oder die in Tinten- und Beschichtungszusammensetzungen, wie Beschichtungen auf Lösungsmittel- oder Wasserbasis, beispielsweise in Autolacken, verwendet werden, sehr geeignet.

[0048] Geeignete organische Materialien mit hohem Molekulargewicht umfassen thermoplastische Kunststoffe, hitzehärtbare Kunststoffe oder Elastomere, beispielsweise Celluloseether; Celluloseester, wie Ethylcellulose; lineare oder vernetzte Polyurethane; lineare, vernetzte oder ungesättigte Polyester; Polycarbonate; Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen oder Poly-4-methylpent-1-en; Polystyrol; Polysulfone; Polyamide; Polycycloamide; Polyimide; Polyether; Polyetherketone, wie Polyphenylenoxide; und ebenso Poly-p-xylole; Polyvinylhalogenide, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylidenfluorid oder Polytetrafluorethylen; Acrylpolymere, wie Polyacrylate, Polymethacrylate oder Polyacrylonitril; Kautschuk; Silikonpolymere; Phenol/Formaldehydharze; Melamin/Formaldehydharze; Harnstoff/Formaldehydharze; Epoxidharze; Styrolbutadienkautschuk; Acrylonitril-Butadien-Kautschuk oder Chloroprenkautschuk; einzeln oder in Gemischen.

[0049] Im allgemeinen werden die Pigmente in einer effektiv pigmentierenden Menge verwendet, beispielsweise von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des organischen

Materials mit hohem Molekulargewicht, das pigmentiert werden soll. Daher bezieht sich die vorliegende Erfindung ebenso auf eine pigmentierte Kunststoffzusammensetzung, die ein Kunststoffmaterial und eine effektiv pigmentierende Menge eines Pigments oder einer Pigmentfeststofflösung enthält, die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde, und auf ein Verfahren zur Herstellung dieser pigmentierten Kunststoffzusammensetzungen.

[0050] Die vorliegenden Pigmente sind leicht dispergierbar und können ohne weiteres in organische Matrices eingeführt werden, um die homogenen Färbungen, die hohe Sättigung und ausgezeichnete Licht- und Witterungsechtheitseigenschaften besitzen, bereitzustellen.

[0051] Die organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht werden mit den Pigmenten der vorliegenden Erfindung durch Mischen der Pigmente, wenn gewünscht in Form einer Vormischung, in Substrate unter Verwendung von Hochscherungstechniken, einschließlich Kugelmøhlen oder einer Misch- oder Mahlvorrichtung, pigmentiert. Das pigmentierte Material wird dann in die gewünschte Endform durch bekannte Verfahren, wie Kalandrieren, Pressen, Extrudieren, Bürsten, Gießen oder Spritzgießen, gebracht.

[0052] Die folgenden Beispiele beschreiben die Ausführungsformen dieser Erfindung weiter. In diesen Beispielen beziehen sich alle Teile auf das Gewicht, wenn nicht anders angegeben. Die Röntgenbeugungsmuster werden auf einem RIGAKU GEIGERFLEX Diffraktometer Typ D/Maxil v BX gemessen.

Beispiel 1:

[0053] Ein 1-Liter-Kolben, ausgestattet mit einem Thermometer, Rührer und Kühler, wurde mit 45 g 2,9-Dichlor-6,13-dihydrochinacridon, 280 ml Methanol und 136,8 g 45% wässrigem Kaliumhydroxid beschickt. Das Gemisch wurde unter einem langsamen Stickstoffstrom bei Rückflußtemperatur für eine Stunde gerührt, was das 2,9-Dichlor-6,13-dihydrochinacridon-dikaliumsalz erzeugte. 1,4 g Natrium-2,7-anthrachinon-disulfonat wurden zugegeben. 67,6 g einer wässrigen 16,9%igen Wasserstoffperoxidlösung wurden dann bei einer Geschwindigkeit von 0,3 ml/Minute unter Aufrechterhaltung des Rückflusses unter einem langsamen Stickstoffstrom zugegeben. Die resultierende bläulich-rote Suspension wurde mit 100 ml kaltem Wasser verdünnt, für 5 Minuten gerührt und filtriert. Der Preßkuchen wurde mit Methanol gewaschen, gefolgt von heißem Wasser, dann getrocknet, was ein dunkelrotgefärbtes Pigment ergab.

[0054] Das Produkt zeigte eine Reinheit von 97,4% 2,9-Dichlorchinacridon mit nur restlichen 1,7% 2,9-Dichlor-6,13-dihydrochinacridon, wie spektrophotometrisch bestimmt. Eine HPLC-Analyse zeigte weniger als 100 ppm Katalysatorreste auf dem 2,9-Dichlorchinacridonpigment.

[0055] Das 2,9-Dichlorchinacridonpigment zeigte das Röntgenbeugungsmuster von hauptsächlich einer gamma-Kristallform, die durch das folgende Röntgenbeugungsmuster gekennzeichnet ist:

Streuungswinkel [°2θ]	Relative Intensität [%]
5,3	27
10,5	9
13,9	11
15,2	100
15,7	15
16,5	43
19,2	22
21,3	8
22,9	27
24,4	4
25,3	11
26,6	5
27,9	25
29,0	5

Streuungswinkel [°2θ]	Relative Intensität [%]
29,8	4

Beispiele 2 bis 5:

[0056] Die obige Verfahrensweise wurde wiederholt, aber unter Verwendung von anderen Anthrachinonsulfonsäurederivaten als Katalysator anstelle von Natrium-2,7-anthrachinon-disulfonat. Die nachstehende Tabelle gibt die Art des Katalysators, seinen Lieferanten an und vergleicht die Reinheit des resultierenden isolierten 2,9-Dichlorchinacridons der Beispiele 1 bis 5.

Beispiel	Katalysator	Lieferant	Cl ₂ QA [%]	Cl ₂ DQA [%]	Cl ₂ QAQ [%]	Menge an Katalysatorresten im Endprodukt (durch HPLC)
1	2,7-AQDS	Pfaltz & Bauer	97,4	1,7	0,9	< 100 ppm
2	2-AQS	Aldrich	97,9	1,8	0,3	> 5000 ppm
3	2,6-AQDS	Aldrich	81,7	17,2	1,1	nicht angewendet
4	1,8-AQDS	Pfaltz & Bauer	19,9	78,0	2,1	nicht angewendet
5	1,5-AQDS	Aldrich	1,1	87,7	2,8	nicht angewendet

[0057] Das 2,7-Anthrachinon-disulfonsäuredinatriumsalz (2,7-AQDS), Beispiel 1, zeigte eine hohe Ausbeute von 2,9-Dichlorchinacridon (Cl₂QA) mit geringen Mengen an 2,9-Dichlor-6,13-dihydrochinacridon (Cl₂DQA) und 2,9-Dichlorchinacridonchinon (Cl₂QAQ), und es werden sehr wenige Katalysatorreste (Katalysator und Katalysatorreaktionsprodukte) auf dem isolierten getrockneten Endprodukt durch HPLC-Messung nachgewiesen.

[0058] Der bekannte Katalysator, Anthrachinon-2-sulfonsäurenatriumsalz (2-AQS), Beispiel 2, erzeugt ebenso eine hohe Ausbeute an 2,9-Dichlorchinacridon, aber nachteilig enthält das isolierte 2,9-Dichlorchinacridonendprodukt Spuren von nicht löslichen gelbfarbenen Anthrachinonverbindungen, hauptsächlich 2-Methoxyanthrachinon, das während der Oxidationsreaktion erzeugt wurde.

[0059] Unerwarteterweise zeigen die übrigen Anthrachinon-disulfonsäuren, beziehungsweise ihre Dinatriumsalze, mit den Sulfonsäuren in der 2,6-, 1,8- oder 1,5-Stellung (Beispiel 3 bis 5) eine viel niedrigere Ausbeute von 2,9-Dichlorchinacridon, und sie sind unter diesen Reaktionsbedingungen katalytisch weniger effektiv.

Beispiel 6:

[0060] Ein 1-Liter-Kolben, ausgestattet mit einem Thermometer, Rührer und Kühler, wurde mit 50 g 6,13-Dihydrochinacridon, 250 ml Methanol, 36 ml Wasser, 0,6 g Phthalimidomethylchinacridon als Kristallphasendirektor und Teilchengrößenreduktionsmittel und 75 g 50%igem wässrigem Natriumhydroxid beschickt. Das Gemisch wurde unter einem langsamen Stickstoffstrom bei Rückflußtemperatur für eine Stunde unter Erzeugung des entsprechenden 6,13-Dihydrochinacridon-di-natriumsalzes gerührt. 1,2 g 2,7-Anthrachinondisulfonsäurenatriumsalz wurde zugegeben und das resultierende Gemisch wurde außerdem unter Rückfluß für 10 Minuten gerührt. Anschließend wurden 91,4 g einer wässrigen 17%igen Wasserstoffperoxidlösung bei einer Geschwindigkeit von 0,3 ml/Minute unter Aufrechterhaltung der Rückflußtemperatur unter einem langsamen Stickstoffstrom zugegeben. Die resultierende bläulich-rote Suspension wurde mit 100 ml kaltem Wasser verdünnt, für 5 Minuten gerührt und dann bei 50 bis 60°C filtriert. Der Preßkuchen wurde mit heißem Wasser gewaschen, dann getrocknet, was eine rotes gamma-Chinacridonpigment mit hoher Farbsättigung ergab, das weniger als 100 ppm Katalysatorreste zeigt, wenn es durch HPLC analysiert wurde.

Beispiel 7:

[0061] 63,0 g Polyvinylchlorid, 3,0 g epoxidiertes Sojabohnenöl, 2,0 g Barium/Cadmium-Wärmestabilisator, 32,0 g Dioctylphthalat und 1,0 g gamma-Chinacridon, hergestellt gemäß Beispiel 6, werden miteinander in einem Glasbecher unter Verwendung eines Rührstabes gemischt. Das Gemisch wird zu einer weichen PVC-Folie mit einer Dicke von etwa 0,4 mm durch Walzen für 8 Minuten auf einer Zweiwalzenlabormühle bei einer Temperatur von 160°C, Walzengeschwindigkeit von 25 U/min und Reibung von 1 : 1,2 durch konstantes Falten, Entfernung und Beschicken geformt. Die resultierende weiche PVC-Folie wird in einem attraktiven roten Farbton mit ausgezeichneter Echtheit für Wärme, Licht und Migration gefärbt.

Beispiel 8:

[0062] 5,0 g magentafarbenes 2,9-Dichlorchinacridonpigment, hergestellt gemäß Beispiel 1, 2,5 g Lichtstabilisator auf Basis eines gehinderten Amins, 1,0 g Benzotriazol-UV-Absorber, 1,0 g Antioxidationsmittel auf Basis eines gehinderten Phenols und 1,0 g Phosphitverfahrensstabilisator werden miteinander mit 1000 g Polyethylen mit hoher Dichte bei einer Geschwindigkeit von 175 bis 200 U/min für 30 s nach dem Schmelzen gemischt. Das geschmolzene pigmentierte Harz wurde während es warm und dehnbar war zerkleinert und dann durch einen Granulator geschickt. Die resultierenden Körnchen wurden in einer Spritzgießvorrichtung mit einer Verweilzeit von 5 Minuten und einer Kreislaufzeit von 30 s bei Temperaturen von 260°C geformt. Homogen gefärbte Splitter, die eine bläuliche Magentafarbe mit ausgezeichneter Lichtstabilität hatten, wurden erhalten.

Beispiel 9:

[0063] Die Verfahrensweise von Beispiel 8 wurde wiederholt, aber unter Verwendung des roten Chinacridonpigments, das gemäß Beispiel 6 erhalten wurde, anstelle von 2,9-Dichlorchinacridon, was hellrot-gefärbte Splitter mit ausgezeichneter Lichtstabilität ergab.

Beispiel 10:

[0064] 6,0 g eines 2,9-Dichlorchinacridonpigments, hergestellt gemäß Beispiel 1, 9,0 g Lichtstabilisator auf Basis eines gehinderten Amins, 3,0 g Benzotriazol-UV-Absorber und 3,0 g Antioxidationsmittel auf Basis eines gehinderten Phenols wurden miteinander mit 1200 g ABS-Harz bei einer Geschwindigkeit von 175 bis 200 U/min für 30 s nach dem Schmelzen gemischt. Das geschmolzene pigmentierte Harz wurde während es warm und dehnbar war zerkleinert und dann durch einen Granulator geschickt. Die resultierenden Körnchen wurden auf einer Spritzgießvorrichtung mit einer Verweilzeit von 7 Minuten und einer Kreislaufzeit von 42 s bei Temperaturen von 232°C (450°F) bzw. 288°C (550°F) geformt. Homogen gefärbte Splitter, die ähnliche Magentafarbtöne bei jedem der Temperaturschritte zeigen, wurden erhalten.

Beispiel 11 (Herstellung von Autolack):

Mahlgrundlagenformulierung:

[0065] Ein Pint-Gefäß wurde mit 66 g Acrylharz, 14,5 g AB-Dispergiermittel und 58,1 g Lösungsmittel (SOL-VESSO® 100 von American Chemical) beschickt. 26,4 g Chinacridonpigment, das gemäß Beispiel 6 erhalten wurde, und 980 g von diagonalen Stahlstäben mit einem Durchmesser von 4 mm wurden zugegeben. Das Gemisch wurde in dem Gefäß für 64 Stunden auf einer Walzenmühle zermahlen. Die Mahlgrundlage enthielt 16,0% Pigment mit einem Pigment/Bindemittel-Verhältnis von 0,5 und einem nicht-flüchtigen Gesamtgehalt von 48,0%.

Grundfarbton:

[0066] 47,3 g der obigen Mahlgrundlage, 36,4 g klare Feststoffarblösung, enthaltend einen Melaminharzkatalysator, nicht wässriges Dispersionsharz und einen UV-Absorber, und 16,3 g einer restlichen klaren Feststoffarblösung, enthaltend ein Polyesterurethanharz, wurden mit einem Lösungsmittelgemisch, enthaltend 76 Teile Xylol, 21 Teile Butanol und 3 Teile Methanol, auf eine Sprühviskosität von 20 bis 22 Sekunden, gemessen durch einen #2 Fisher Cup, gemischt.

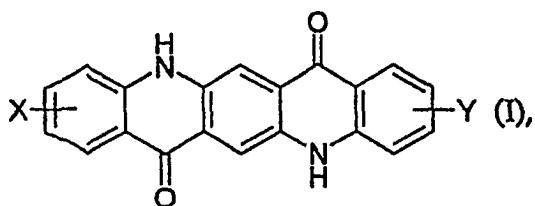
[0067] Die rote Harz/Pigment-Dispersion wurde auf eine Platte zweimal bei Zeitintervallen von 1,5 Minuten als Grundschicht aufgesprüht. Nach 2 Minuten wurde das klare Beschichtungsharz zweimal bei Zeitintervallen von 1 ½ Minuten auf die Grundschicht aufgesprüht. Die besprühte Platte wurde dann mit Luft in einer Flashkammer für 10 Minuten entflammt und dann in einem Ofen bei 129°C (265°F) für 30 Minuten „wärmebehandelt“, wodurch eine rotgefärbte Platte mit hoher Sättigung mit ausgezeichneter Verwitterbarkeit erhalten wurde.

Beispiel 12:

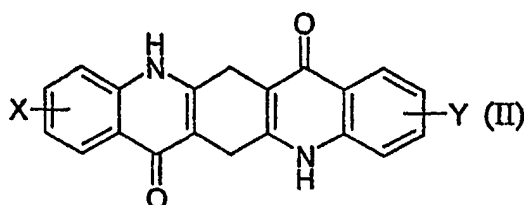
[0068] 1000 g Polypropylenkörnchen (DAPLEN PT-55®, von Chemie Linz) und 10 g 2,9-Dichlorchinacridonpigment, erhalten in Beispiel 1, wurden gründlich in einer Mischtrommel gemischt. Die so erhaltenen Körnchen wurde bei 260 bis 285°C zu magentagefärbten Fäden mit ausgezeichneter Lichtechtheit und Gewebeeigenschaften gesponnen.

Patentansprüche

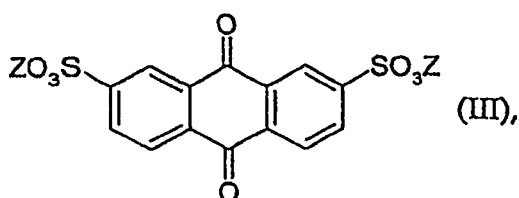
1. Verfahren zur Herstellung eines Chinacridons der Formel



das das Oxidieren eines Salzes eines 6,13-Dihydrochinacridons der Formel



mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Katalysators gemäß der Formel



worin X und Y unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus H, F, Cl, C₁-C₃-Alkyl und C₁-C₃-Alkoxy, und jedes Z unabhängig voneinander H, Na oder K ist, umfaßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das 6,13-Dihydrochinacridonsalz ein Alkalimetallsalz, vorzugsweise ein Mono- oder Dinatrium- oder ein Mono- oder Dikaliumsalz oder ein Gemisch davon, am stärksten bevorzugt ein Dinatrium- oder Dikaliumsalz ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Oxidationsschritt durch das Vereinigen einer Aufschlämmung, die im wesentlichen aus dem 6,13-Dihydrochinacridonsalz, dem Katalysator, einer Base und einer flüssigen Phase besteht, mit einer wässrigen Lösung aus Wasserstoffperoxid durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die flüssige Phase im wesentlichen aus 20 bis 750 Gewichtsteilen Wasser und 50 bis 750 Gewichtsteilen eines Niederalkohols, vorzugsweise 40 bis 600 Gewichtsteilen Wasser und 100 bis 600 Gewichtsteilen Alkohol, pro 100 Gewichtsteile 6,13-Dihydrochinacridon besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der Alkohol ein C₁-C₃-Alkohol, vorzugsweise Methanol ist.

6. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Base ein Alkalimetallhydroxid ist, das in einer Menge von 1 bis 7 mol, vorzugsweise 2,2 bis 5 mol, pro Mol 6,13-Dihydrochinacridon vorliegt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Alkalimetallhydroxid Natrium- oder Kaliumhydrid oder ein Gemisch davon ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der 2,7-Anthrachinon-di-sulfonsäure-Katalysator ein Alkalimetallsalz, vorzugsweise das Mono- oder Di-natrium- oder Mono- oder Di-kaliumsalz oder ein Gemisch davon ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Katalysator in einer Menge vom 0,005- bis 0,1-fachen des Gewichtes von 6,13-Dihydrochinacridon vorliegt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei eine 1 bis 50 Gew.-%ige, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%ige wässrige Lösung aus Wasserstoffperoxid verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei 1,1 bis 5 mol Wasserstoffperoxid pro Mol 6,13-Dihydrochinacridon verwendet werden.

12. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die wässrige Lösung aus Wasserstoffperoxid zu der Aufschlämmung über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 6 Stunden bei einer Temperatur von 30°C oder mehr zugegeben wird und das Reaktionsmedium anschließend unter Rühren bei einer Temperatur von 30°C oder mehr, vorzugsweise 50°C bis Rückflußtemperatur für einen Zeitraum von 5 Minuten bis 5 Stunden, vorzugsweise 5 Minuten bis 30 Minuten aufrechterhalten wird, um die Oxidation zu beenden und die Pigmentrekristallisation zu beschleunigen.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei der Oxidationsschritt in Gegenwart von 0,05 bis 8 Gew.-%, basierend auf 6,13-Dihydrochinacridon, eines Teilchenwachstumsinhibitors, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Phthalimidomethyl-, Imidazolymethyl- und Pyrazolymethyl-chinacridon; Phthalimidomethyl- und o-Benzosulfimidomethyl-6,13-dihydrochinacridon; und Chinacridonmonosulfonsäure und 1,4-Diketo-3,6-diarylpyrrolo[3,4-c]pyrrolsulfonsäure und ihren Salzen, durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das Chinacridonpigment Chinacridon, 2,9-Dichlorchinacridon, 2,9-Difluorchinacridon, 4,11-Dichlorchinacridon, 4,11-Difluorchinacridon, 2,9-Dimethylchinacridon, 2,9-Dimethoxychinacridon oder eine Chinacridonpigmentfeststofflösung ist, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chinacridon/2,9-Dichlorchinacridon-, Chinacridon/4,11-Dichlorchinacridon-, Chinacridon/2,9-Dimethylchinacridon-, Chinacridon/2,9-Dimethoxychinacridon-, 2,9-Dichlorchinacridon/2,9-Dimethylchinacridon-, 2,9-Dichlorchinacridon/2,9-Dimethoxychinacridon- und 2,9-Dimethylchinacridon/2,9-Dimethoxychinacridon-Feststofflösungen.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Chinacridonpigment die alpha-, beta- oder gamma-Form (insbesondere gamma-I-, gamma-II- oder gamma-III-Form) von unsubstituiertem Chinacridon ist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei mindestens 96 Gew.-% des Dihydrochinacridons zu dem entsprechenden Chinacridon umgewandelt werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen