



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 03 961 T2 2004.05.27

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 031 615 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 03 961.7

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 810 135.4

(96) Europäischer Anmeldetag: 17.02.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 30.08.2000

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 23.07.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 27.05.2004

(51) Int Cl.⁷: C09B 48/00
C09B 67/14

(30) Unionspriorität:
121863 P 26.02.1999 US

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

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

(72) Erfinder:
Mitina, Valentina Kharisovna, Wilmington, US

(74) Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(54) Bezeichnung: Wässriges Verfahren zur Herstellung von linearen Chinacridonen mit reduzierter Teilchengrösse

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 eingereicht, 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 Erfindung richtet sich auf ein wässriges Verfahren zur Herstellung von Pigmenten aus linearem Chinacridon. Insbesondere richtet sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur direkten Synthese von Chinacridonen mit Pigmentqualität und reduzierter Teilchengröße, die verbessertes Fließverhalten und hohe Transparenz ohne Notwendigkeit von Konditionierungsschritten nach der Synthese bereitstellen.

[0002] Grundlegende Verfahren zum Bilden von Chinacridonen sind allgemein bekannt und werden beispielsweise in den US-Patenten Nr. 3,157,659; 3,256,285 und 3,317,539 beschrieben. (Siehe auch „Quinacridones“, S.S. Labana et al., Chemical Review, 67, 1 bis 18 (1967)). US-Patent Nr. 3,257,405 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Chinacridonen, das den thermisch induzierten Ringschluß von 2,5-Dianilinoterephthalsäure-Präkursoren oder Anilin-substituierten Derivaten davon in Gegenwart von Polyphosphorsäure umfaßt. Die Roh-Chinacridone, die aus derartigen Verfahren resultieren, müssen zusätzlichen Vollendungsschritten zur Modifizierung der Teilchenform, der Kristallstruktur und insbesondere der Teilchengröße unterworfen werden, um die Chinacridone zur Verwendung als Pigmente geeignet zu machen.

[0003] Die Verringerung der Teilchengröße eines Chinacridonpigments in einer Beschichtungszusammensetzung, insbesondere einer Anstrichfarbe, führt zu einem transparenteren (im Gegensatz zu einem opaken) Anstrich. Die Teilchengröße wirkt sich ebenfalls auf die Farbstärke und das Fließverhalten des Pigments aus. Die Teilchengröße kann durch Schritte, die während der Synthese oder durch Behandlung nach der Synthese („Konditionierung“) vorgenommen werden, kontrolliert werden. Verfahren zur Kontrolle der Chinacridonteilchengröße während der Synthese umfassen das Eintauchen der Chinacridonschmelze, die aus der Ringschlußreaktion resultiert, in Wasser und/oder Alkohol, wie beispielsweise in dem oben diskutierten US-Patent Nr. 3,257,405 beschrieben wird. Ein anderes Verfahren zur Regulierung der Chinacridonteilchengröße, wie beispielsweise in US-Patent Nr. 3,386,843 diskutiert, umfaßt die Zugabe eines Teilchengrößenwachstumsinhibitoren, der das Wachstum der Kristall während der Isolierung des Chinacridons verhindert. Die Zugabe von bestimmten Chinacridonderivaten bei dem Ringschluß-Schritt ist ebenfalls berichtet worden. US-Patent Nr. 5,368,641 offenbart beispielsweise die Zugabe von verschiedenen Chinacridonderivaten als Kristallwachstumsinhibitoren. (Siehe auch US-Patent Nr. 5,457,302). US-Patent Nr. 5,755,873 beschreibt die Einführung eines Präkursors eines Sulfonyl-enthaltenden Chinacridonzusatzmittels (beispielsweise ein Sulfonyl-haltiges Derivat von 2,5-Dianilinoterephthalsäure, ein Sulfonyl-haltiges Derivat von 2,5-Dianilino-3,6-dioxo-1,4-cyclohexadien-1,4-dicarbonsäure

und/oder ein Sulfonyl-haltiges Derivat von 2,5-Dianilino-3,6-Dihydroterephthalsäure) in den Cyclisierungsschritt. Diese Präkursoren werden beschrieben, da sie zu dem entsprechenden Sulfonyl-haltigen Chinacridon-Kristallwachstumsinhibitor-Zusatzmittel während des Ringschluß-Schritts umgewandelt werden.

[0004] Die Konditionierung nach der Synthese erfordert allgemein eine Lösungsmittelbehandlung und/oder Kugelmahlen des Roh-Chinacridons in Gegenwart einer großen Menge eines anorganischen Salzes, oder Vorwählen in einer Kugelmühle, gefolgt von Homogenisierung mit einer organischen Paste. US-Patent Nr. 5,084,100 beschreibt das Kugelmahlen eines Roh-Chinacridons in Gegenwart von Aluminiumsulfat und Estern von Alkandicarbonsäure, die als Kristallisierungslösungsmittel fungieren. Nach dem Kugelmahlen müssen diese Lösungsmittel aus dem Pigment entfernt werden. Weitere Möglichkeiten zur Konditionierung umfassen Säureanröhren ("acid pasting"), in dem das Roh-Chinacridon in einer großen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst wird, um eine Lösung zu bilden, die dann in Wasser eingetaucht wird. Teilchengrößenwachstumsinhibitoren können ebenfalls während der Konditionierung eingeführt werden. US-Patent Nr. 4,455,173 beschreibt das Säureanröhren oder Kugelmahlen eines Chinacridons in Gegenwart eines 2-Phthalimidomethylchinacridon-Teilchengrößenwachstumsinhibitors. [0005] Ungeachtet des Vorhandenseins der oben beschriebenen Verfahren, blieb ein Bedarf an Chinacridonpigmenten bestehen, die verbesserte Transparenz und Fließverhalten sowie ausgezeichnete Farbeigenschaften bereitstellen. Außerdem blieb ein Bedarf an einem Verfahren zur Herstellung derartiger Chinacridonpigmente bestehen, das die Verwendung von großen Mengen an gefährlichen konzentrierten Säuren oder nicht-umweltfreundlichen organischen Lösungsmitteln nicht erfordert.

[0006] Die vorliegende Erfindung richtet sich kurz zusammengefaßt auf ein Verfahren auf Wasserbasis zur Herstellung von linearen Chinacridonen, die eine kleine Teilchengröße aufweisen und zur Verwendung als Pigment, so wie es synthetisiert wurde, geeignet sind, ohne Notwendigkeit von weiteren Konditionierungsschritten, die die Verwendung von großen Überschüssen an konzentrierten Säuren (wie im Säureanröhren), organischen Lösungsmittelbehandlungen oder Vorwählen zu weiter reduzierter Teilchengröße umfassen. Speziell umfaßt das erfindungsgemäße wässrige Verfahren:

(A) Erwärmen eines Reaktionsgemisches, das (a) eine unsubstituierte oder substituierte 2,5-Diarylamino-6,13-dihydroterephthalsäure und (b) etwa 3 bis etwa 10 Gewichtsteile Polyphosphorsäure pro Teil der Komponente (a) enthält, auf eine Temperatur über etwa 125°C, um eine Schmelze zu bilden;

(B) Behandeln der aus (A) erhaltenen Schmelze im allgemeinen für etwa 5 bis etwa 60 Minuten mit

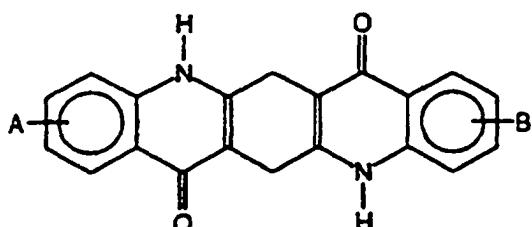
etwa 1 bis etwa 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente (a), konzentrierter Schwefelsäure, im allgemeinen bei einer Temperatur von etwa 60°C bis etwa 150°C, um ein Reaktionsgemisch zu bilden;

(C) Eintauchen des Reaktionsgemisches von (B) in etwa 10 bis etwa 30 Gewichtsteile, bezogen auf das Gewicht der Komponente (a), einer Flüssigkeit, in der das Chinacridon im wesentlichen nicht löslich ist, bei einer Temperatur von etwa 30°C bis etwa 100°C; und

(D) Gewinnen des erhaltenen Chinacridons.

[0007] Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht auf die Einführung eines Pigmentzusatzmittels (oder eines Präkursors davon) im Ringschluß- oder Cyclisierungsschritt der Chinacridonbildung angewiesen. Statt dessen wird die Schmelze, die aus dem Ringschluß-Schritt resultiert, mit einer geringen Menge konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Es wurde herausgefunden, daß diese Behandlung das Wachstum der Chinacridonkristalle während dem Eintauchen und dem Gewinnen effektiv verhindert und die direkte Synthese eines Chinacridons mit Pigmentqualität ermöglicht.

[0008] Unsubstituierte und substituierte Derivate von linearen Chinacridonen der Formel:



worin A und B jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten, ausgewählt aus H, F, Cl, C₁-C₃-Alkyl und C₁-C₃-Alkoxy, darstellen, werden durch Cyclisierung einer 2,5-Diarylarnino-6,13-dihydroterephthalsäure hergestellt, indem 2,5-Diarylarnino-6,13-dihydroterephthalsäure in Gegenwart eines Dehydratisierungsmittels wie Polyphosphorsäure erwärmt wird. Das Cyclisierungsverfahren führt zu einem Roh-Chinacridon in Form einer Schmelze.

[0009] Geeignete 2,5-Diarylarnino-6,13-dihydroterephthalsäuren sind allgemein bekannt und umfassen beispielsweise die, die von primären aromatischen Aminen wie Anilin (beispielsweise 2,5-Dianilino-6,13-dihydroterephthalsäure), o-, m- und p-Toluidino (beispielsweise 2,5-Ditoluidino-6,13-dihydroterephthalsäure) und verschiedenen Xylidinen, alpha- und beta-Naphtylamin, Ethyl-, Propyl- und Butylanilinen und weiteren aromatischen Aminen mit aromatischen Kohlenstoffstrukturen, die an die Amineinheit gebunden sind; von Alkoxy-substituierten primären aromatischen Aminen wie o-, m- und p-Anisidinen; und Halogensubstituierten primären aromatischen Aminen wie o-, m- und p-Chloranilin, p-Bromanilin, p-Iodanilin, p-Fluoranilin, den Dichlor-, Dibrom-, Diiod- und Difluoranilinen und den entsprechenden Ha-

logen-substituierten Derivaten der Toluidine, Xylidine, Naphtylamine usw. abstammen. Derartige 2,5-Diarylarnino-6,13-dihydroterephthalsäuren können einzeln verwendet werden, um das entsprechende unsubstituierte oder substituierte Chinacridon zu bilden, oder können im Gemisch verwendet werden, um eine Feststofflösung oder einen Mischkristall des entsprechenden unsubstituierten und substituierten Chinacridons oder von zwei oder mehreren substituierten Chinacridonen bereitzustellen.

[0010] Zumindest eine unsubstituierte und/oder substituierte 2,5-Diarylarnino-6,13-dihydroterephthalsäure ist eine unsubstituierte oder substituierte 2,5-Dianilino-6,13-dihydroterephthalsäure, eine unsubstituierte oder substituierte 2,5-Ditoluidino-6,13-dihydroterephthalsäure oder ein Gemisch davon, wobei dieses als 2,5-Diarylarnino-6,13-dihydroterephthalsäure bevorzugt wird.

[0011] Das Dehydratisierungs- oder Ringschlußmittel ist vorzugsweise eine Polyphosphorsäure davon, die ein Äquivalent von zumindest etwa 105% Orthophosphorsäure (H₃PO₄) bereitstellt. Kommerziell erhältliche Phosphorsäuren, die zur Verwendung geeignet sind, weisen ein H₃PO₄-Äquivalent von etwa 83% P₂O₅ oder ein Äquivalent von etwa 115% H₃PO₄ auf, und können eine relative Dichte von etwa 2,060 bei 20°C aufweisen, und enthalten beispielsweise ungefähr 5,7% Orthophosphorsäure, 21,4% Pyrophosphorsäure, 18,0% Triphosphorsäure, 13,4% Tetraphosphorsäure, 11,4% Pentaphosphorsäure, 9,6% Hexaphosphorsäure, 7,1% Heptaphosphorsäure und 6,5% Nonaphosphorsäure und höhere Phosphorsäuren. Weitere Phosphorsäuren, die einen höheren Prozentsatz an anderen Säuren als Orthophosphorsäure enthalten und der daher in einer Höhe von 120% H₃PO₄ analysiert wird, sind ebenfalls für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet. Derartige Materialien können mit normalem H₃PO₄ (85%) verdünnt werden, um den H₃PO₄-Gehalt des Gemisches auf jeden gewünschten Wert zwischen etwa 105% und etwa 115% zu verringern. Ein Äquivalent eines Säuremethylesters einer Polyphosphorsäure kann ebenfalls als Dehydratisierungsmittel verwendet werden.

[0012] Das Gewichtsverhältnis von Polyphosphorsäure zu dem 2,5-Diarylarnino-6,13-dihydroterephthalsäure-Reaktanten wird im allgemeinen etwa 3 : 1 bis etwa 10 : 1, vorzugsweise etwa 4 : 1 betragen. Der 6,13-Dihydroterephthalsäure-Reaktant und das Dehydratisierungs/Ringschlußmittel werden zusammen auf eine Temperatur von etwa 120°C bis etwa 160°C, vorzugsweise etwa 125°C bis etwa 145°C, am stärksten bevorzugt etwa 125°C bis etwa 130°C erwärmt, um eine Schmelze zu bilden.

[0013] Gemäß der vorliegenden Erfindung können unsubstituierte und substituierte Chinacridonderivate mit einer reduzierten Teilchengröße ohne Mahlen oder Lösungsmittelbehandlung bereitgestellt werden, indem die Schmelze, die aus dem oben beschriebenen Cyclisierungsschritt resultiert, für etwa 5 bis etwa

60 Minuten, vorzugsweise etwa 5 bis etwa 30 Minuten, am stärksten bevorzugt etwa 10 bis etwa 30 Minuten mit einer geringen Menge konzentrierter Schwefelsäure behandelt wird, die gemäß herkömmlicher Definition eine Konzentration von U.S.P. 92,5% oder darüber aufweist, aber die in den meisten kommerziellen Formen eine Konzentration von etwa 95% bis etwa 98% aufweist. Ein Äquivalent einer Alkylsulfonsäure (RSO_3H , worin R Methyl, Ethyl usw. ist) kann ebenfalls verwendet werden. Die konzentrierte Schwefelsäure wird zu der Schmelze in einer Menge von etwa 1 bis etwa 30 Gew.-% (bezogen auf 98% Konzentration), vorzugsweise etwa 5 bis etwa 15 Gew.-%, am stärksten bevorzugt etwa 1 bis etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von 2,5-Diarylamino-6,13-dihydroterephthalsäure, zugegeben. Dies steht im Gegensatz zu dem Säureanröhren, das im allgemeinen ein Gewichtsäquivalent oder noch allgemeiner einen Gewichtsüberschuss an konzentrierter Schwefelsäure einsetzt.

[0014] Die mit Schwefelsäure behandelte Schmelze wird dann in etwa 10 bis etwa 30 Gewichtsteile, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 20 Gewichtsteile, am stärksten bevorzugt etwa 15 bis etwa 20 Gewichtsteile, bezogen auf das Gewicht von 6,13-Dihydroterephthalsäure, einer Flüssigkeit eingetaucht, in der das Chinacridon im wesentlichen nicht löslich ist. Geeignete Eintauchflüssigkeiten umfassen Wasser und/oder ein organisches Lösungsmittel, wie eine mit Wasser mischbare organische Flüssigkeit, wie beispielsweise $\text{C}_1\text{-C}_4$ -aliphatische Alkohole (beispielsweise Methanol, Ethanol, iso-Propanol, Glycerol, Diacetalkohol, Diethylenglykol); Ester, Ketone und Ketoalkohole wie Aceton, Methylethylketon und Diacetalkohol; Amide wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid; Ether wie Tetrahydrofuran und Dioxan; Alkylenglycole und Triole wie Ethylenglykol und Glycerol; aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate davon, und andere im Stand der Technik bekannte organische Flüssigkeiten oder ein Gemisch davon. Das bevorzugte organische Lösungsmittel wird aus Alkoholen, Estern, Ketonen, aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und Derivaten davon ausgewählt. Die Verwendung von Wasser als Eintauchflüssigkeit wird am stärksten bevorzugt. Nach dem Eintauchen kann das Chinacridonpigment durch herkömmliche Mittel gewonnen und getrocknet werden. Bekannte Verfahren zur Gewinnung des Chinacridons umfassen beispielsweise Filtration, Zentrifugation, Mikrofiltration und Dekantieren.

[0015] Unsubstituiertes und substituiertes Chinacridon, das unter Verwendung der vorliegenden Erfindung synthetisiert werden kann, umfaßt beispielsweise unsubstituiertes Chinacridon („Chinacridon“), 2,9-Dichlorchinacridon, 2,9-Difluorochinacridon, 4,11-Dichlorchinacridon, 2,9-Dimethylchinacridon und 2,9-Dimethoxychinacridon. Vorzugsweise wird das Chinacridon aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus unsubstituiertem Chinacridon, 2,9-Dime-

thylinacridon und Chinacridon/2,9-Dimethylchinacridon-Feststofflösung. Unter Verwendung von Gemischen aus 2,5-Diarylamino-6,13-dihydroterephthalsäure-Reaktanten kann das vorliegende Verfahren verwendet werden, um Chinacridon-Feststofflösungspigmente, wie Feststofflösungen von Chinacridon/2,9-Dichlorchinacridon-, Chinacridon/4,11-Dichlorchinacridon-, Chinacridon/2,9-Dimethylchinacridon-, Chinacridon/2,9-Dimethoxychinacridon- oder 2,9-Dimethylchinacridon/2,9-Dimethoxychinacridon-Feststofflösungspigmente zu erzeugen. In allen Fällen führt die Synthese direkt zu einem Produkt mit kleiner Teilchengröße, das zur Verwendung als Pigment ohne zusätzliche Konditionierungsschritte geeignet ist.

[0016] Obwohl das Syntheseverfahren der Erfindung ein Chinacridon mit Pigmentqualität bereitstellt, kann das Chinacridon gegebenenfalls noch nach der Synthese konditioniert werden, um die Eigenschaften des Pigments (beispielsweise Farbstärke, Grad der Transparenz) einzustellen. Optionale Konditionierungsschritte können Mahlen, Lösungsmittelbehandlung oder eine Kombination davon umfassen, wie es im Stand der Technik allgemein bekannt ist. Geeignete Mahlverfahren können Trockenmahlen (beispielsweise Sandmahlen, Kugelmahlen), das in Gegenwart oder Abwesenheit von Zusatzmitteln durchgeführt werden kann, oder Naßmahlen (beispielsweise Kugelmahlen, Salzkneten) in Wasser oder organischen Lösungsmitteln entweder in Gegenwart oder Abwesenheit von Zusatzmitteln umfassen. Die Lösungsmittelbehandlung kann beispielsweise durch Erwärmen einer Dispersion des erfindungsgemäß gebildeten Pigments in einem geeigneten Lösungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart von Zusatzmitteln durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel umfassen anorganische Lösungsmittel wie Wasser oder organische Lösungsmittel wie Alkohole, Ester, Ketone, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate davon. Zusatzmittel, die während der Konditionierung vorliegen können, umfassen beispielsweise Dispergiermittel oder oberflächenaktive Stoffe, die alle in der Technik bekannt sind, sowie Antiflockungsmittel oder Rheologieverbesserungsmittel wie Phthalimidomethylchinacridon, Pyrazoylmethylchinacridon, Imidazolylmethylchinacridon, Chinacridonsulfonsäure und Salze davon, beispielsweise Aluminiumsalz, oder 1,4-Diketo-3,6-diphenylpyrone[3,4-c]pyrrolsulfonsäure und Salze davon. Derartige Antiflockungsmittel oder Rheologieverbesserungsmittel werden vorzugsweise in Mengen von 2 bis 10 Gew.-%, am stärksten bevorzugt von 3 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des fertigen Pigmentproduktes, zugegeben.

[0017] Abhängig von der gewünschten Endverwendung des Pigments, kann es ebenfalls von Vorteil sein, Texturverbesserungsmittel wie Fettsäuren mit nicht weniger als 18 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Stearinsäure oder Behensäure, oder die Amide oder Metallsalze davon, vorzugsweise Calcium-

oder Magnesiumsalz, sowie Weichmacher, Wachse, Harzsäuren, wie Abietinsäure, oder Metallsalze davon, Kolophonium, Alkylphenole oder aliphatische Alkohole wie Stearylalkohol oder vicinale Diole wie Dodecandiol-1,2, und ebenfalls modifizierte Kolophonium/Maleatharze oder Fumarsäure/Kolophoniumharze oder polymere Dispergiermittel zuzugeben. Derartige Texturverbesserungsmittel werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, am stärksten bevorzugt von 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des fertigen Pigmentproduktes, zugegeben.

[0018] Die erfindungsgemäßen Chinacridonpigmente sind zur Verwendung beim Färben von organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht (Kunststoffe), Glas, Keramikprodukten, Kosmetikzusammensetzungen, Tintenzusammensetzungen und besonders Beschichtungszusammensetzungen und Anstrichfarben geeignet. Im allgemeinen werden die Pigmente in einer wirksamen Pigmentierungsmenge beispielsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen beispielsweise auf das Gewicht der zu pigmentierenden organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht, verwendet. Die erfindungsgemäßen Chinacridonpigmente können ebenfalls vorteilhaft für derartige Zwecke beim Vermischen mit transparenten und deckenden Naß-, Bunt-, Effekt- und Schwarzpigmenten und Transparent-, Bunt-, Effekt- und Schwarzglanzpigmenten (d. h. die, die auf Metalloxid-beschichtetem Glimmer basieren), und Metallpigmenten, blättchenförmigen Eisenoxiden, Graphit, Molybdänsulfid und blättchenförmigen organischen Pigmenten verwendet werden.

[0019] Eine erfindungsgemäße Anstrichfarbe oder Beschichtungszusammensetzung kann ein filmbildendes Bindemittel umfassen, das mit dem oben beschriebenen Chinacridonpigment gemischt ist. Das filmbildende Bindemittel der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung wird nicht besonders begrenzt und jedes herkömmliche Harz kann gemäß der beabsichtigten Anwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung verwendet werden. Beispiele von geeigneten filmbildenden Bindemittelharzen umfassen Kunstharze wie Acrylharze, Polyesterharze, Harzgemische aus einem Acrylharz und Celluloseacetobutyrat („CAB“), CAB-gepfropfte Acrylharze, Alkydharze, Urethanharze, Epoxidharze, Silikonharze, Polyamidharze, Epoxy-modifizierte Alkydharze, Phenolharze und dergleichen sowie verschiedene Arten von Naturharzen und Cellulosederivaten. Diese filmbildenden Bindemittelharze können entweder einzeln oder als eine Kombination von zwei Arten oder mehr je nach Bedarf verwendet werden. Wenn nötig, werden die oben genannten filmbildenden Bindemittelharze in Kombination mit einem Härtemittel wie Melaminharze, Isocyanatverbindungen, Isocyanatverbindungen mit einer Blockstruktur, Polyaminverbindungen und dergleichen verwendet.

[0020] Zusätzlich zu den oben beschriebenen filmbildenden Bindemittelharzen können gegebenenfalls

Buntfarben-Metallschichtpigmente und andersartige Buntpigmente zu der Zusammensetzung zugegeben werden. Die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung kann mit verschiedenen Arten von Zusatzmitteln vermischt werden, die konventionell in den Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden, die beispielsweise Oberflächenkonditionierungsmittel, Füllstoffe, Trockenstoffe, Weichmacher, Photostabilisatoren, Antioxidationsmittel und dergleichen je nach Bedarf umfassen.

[0021] Die Form der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung wird nicht besonders begrenzt und umfaßt Lösungen in einem organischen Lösungsmittel, wässrige Lösungen, Pulver und Emulsionen. Das Verfahren zur Filmbildung der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung kann durch Trocknen bei Raumtemperatur, Härt(en) durch Wärmebehandlung und Härt(en) durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht oder Elektronenstrahlen ohne besondere Begrenzungen durchgeführt werden.

[0022] Wenn die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung in Form einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel vorliegt, wird das dafür geeignete Lösungsmittel nicht besonders begrenzt und umfaßt die organischen Lösungsmittel, die konventionell in Beschichtungszusammensetzungen vom Lösungsmitteltyp verwendet werden. Beispiele von geeigneten organischen Lösungsmitteln umfassen aromatische Kohlenwasserstofflösungen mittel wie Toluol, Xylen und dergleichen, Olefinverbindungen, Cycloolefinverbindungen, Naphthas, Alkohole wie Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- und n-Butylalkohole, Ketone wie Methylethylketon und Methylisobutylketon, Ester wie Ethylacetat und Butylacetat, chlorierte Kohlenwasserstoffverbindungen wie Methylenchlorid und Trichlorethylen, Glykolether wie Ethylenglykolmonoethylether und Ethylenglykolmonobutylether, Glykolmonoethermonoester wie Ethylenglykolmonomethyletheracetat und Ethylenglykolmonoethyletheracetat usw.

[0023] Die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung kann durch jedes Verfahren, das zur Herstellung der herkömmlichen Beschichtungszusammensetzung des jeweiligen Typs verwendet wird, hergestellt werden. Die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung kann auf jedes Substratmaterial, einschließlich beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik und dergleichen, ohne besondere Begrenzungen aufgetragen werden. Die Beschichtungszusammensetzung wird ebenfalls nicht besonders begrenzt und jedes der herkömmlichen Beschichtungsverfahren kann übernommen werden, einschließlich beispielsweise Luftspritzbeschichten, druckluftloses Beschichten, elektrostatisches Beschichten, Auftragen mittels einer Walzenauftragungsmaschine und dergleichen. Die Beschichtungsarbeit kann unter Verwendung eines Ein-Beschichtungsverfahrens, Zwei-Beschichtungsverfahrens usw. abhängig von der beabsichtigten An-

wendung der beschichteten Produkte angewendet werden.

[0024] Eine erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung enthält ein filmbildendes Material und ein Färbemittel, das das oben beschriebene Chinacridonpigment umfaßt. Alle filmbildenden Materialien, die verwendet werden, um herkömmliche Tintenzusammensetzungen zu bilden, können ohne besondere Begrenzung verwendet werden, um die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen zu bilden. Beispiele von filmbildenden Materialien, die für derartige Zwecke geeignet sind, umfassen beispielsweise Kunstharze wie Phenolharze, Alkydharze, Polyamidharze, Acrylharze, Harnstoffharze, Melaminharze und Polyvinylchloridharze, natürliche Harze wie Gilsonite, Cellulosederivate und Pflanzenöle wie Leinöl, Holzöl und Sojabohnenöl. Gegebenenfalls können zwei oder mehrere Arten derartiger filmbildender Materialien in Kombination gemäß der beabsichtigten Anwendung der Tintenzusammensetzung verwendet werden.

[0025] Zusätzlich zu dem oben beschriebenen filmbildenden Material können chromatisch-farbiges Metalleffektpigment und andere Farbpigmente gegebenenfalls je nach Bedarf zugegeben werden. Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung kann mit verschiedenen Arten von Zusatzmitteln, die in Tintenzusammensetzungen wie Wachsen, Weichmachern, Dispergiermitteln und dergleichen herkömmlich verwendet werden, je nach Bedarf vermischt werden. Weiterhin wird die Form der erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzung nicht besonders begrenzt und umfaßt Lösungen in einem organischen Lösungsmittel, wässrige Lösungen und wässrige Emulsionen.

[0026] Wenn die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung in Form einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel vorliegt, können verschiedene Arten von organischen Lösungsmitteln dafür ohne besondere Begrenzungen verwendet werden, wobei sie aus denen ausgewählt werden, die in herkömmlichen Tintenzusammensetzungen vom Lösungstyp verwendet werden. Beispiele von geeigneten organischen Lösungsmitteln umfassen beispielsweise aromatische Kohlenwasserstofflösungen wie Toluen und Xylen, Olefinverbindungen, Cycloolefinverbindungen, Naphthas, Alkohole wie Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- und n-Butylalkohole, Ketone wie Methylethylketon und Methylisobutylketon, Ester wie Ethylacetat und Butylacetat, chlorierte Kohlenwasserstoffverbindungen wie Methylenchlorid, und Trichlorethylenglykolether wie Ethylenglykolmonoethylether und Ethylenglykolmonobutylether, Glykolmonoethermonoester wie Ethylenglykolmonomethyletheracetat und Ethylenglykolmonoethyletheracetat usw.

[0027] Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung kann durch jedes Verfahren hergestellt werden, das bei der Herstellung im Stand der Technik verwendet wurde, um herkömmliche Tintenzusammensetzungen des jeweiligen Typs zu bilden. Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung kann in

Druckarbeiten in jeder herkömmlichen Weise, wie Siebdruck, Kupfertiefdruck, Bronzedruck, Flexodruck, Offsetdruck und Tintenstrahldruck, verwendet werden.

[0028] Ein farbiges Material mit hohem Molekulargewicht (mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_w) von 10^5 bis 10^7 g/Mol oder mehr) oder eine Formmasse gemäß der vorliegenden Erfindung enthält als Färbemittel das oben beschriebene Chinacridonpigment. Das Kunststoffharz, das den Hauptbestandteil der erfindungsgemäßen Formmasse bildet, wird nicht besonders begrenzt, und alle Kunststoffharze, die herkömmlich im Stand der Technik zum Formen von Formkörpern verwendet werden, können eingesetzt werden. Beispiele von geeigneten Kunststoffharzen umfassen Polyvinylchloridharze, weichmacherhaltige Polyvinylchloridharze, Polyethylenharze, Polypropylenharze, ABS-Harze, Phenolharze, Polyamidharze, Alkydharze, Urethanharze, Melaminharze und dergleichen.

[0029] Gegebenenfalls wird das Kunststoffharz der erfindungsgemäßen Formmasse mit Buntfarben-Metallschichtpigmenten und/oder mit weiteren andersartigen Buntpigmenten vermischt, um die ästhetische Farbwirkung zu verbessern. Die erfindungsgemäße Formmasse des Kunststoffharzes kann gegebenenfalls auch verschiedene Arten von Füllstoffen und anderen Zusatzmitteln, die in Kunststoffharz-basierten Formmassen des Standes der Technik herkömmlich verwendet werden, enthalten. Verschiedene Formen von Formkörpern können aus der erfindungsgemäßen Formmasse durch ein bekanntes Verfahren wie Extrudieren und Spritzgießen hergestellt werden.

[0030] Nachstehend werden Beispiele angegeben, um die vorliegende Erfindung ausführlicher darzustellen. Die Beispiele beabsichtigen nicht, den Umfang der Erfindung in irgendeiner Weise zu begrenzen. In den folgenden Beispielen werden Beugungswinkel auf einem RIGAKU GEIGERFLEX-Diffraktometer Typ D/MaxII v BX gemessen.

BEISPIEL 1

[0031] Ringschluß: 100 g 2,5-Dianilinoterephthalsäure wurden unter Rühren bei 80° bis 90°C in 400 g Polyphosphorsäure, die 115–119% P_2O_5 enthält, eingebracht, und das Gemisch wurde bei 125°C 1 Stunde erwärmt, wobei während dieser Zeit Ringschluß unter Bildung des entsprechenden Chinacridons erfolgte.

[0032] Sulfonierungsverfahren: 1 g konzentrierte Schwefelsäure (98%) wurde zu dem Reaktionsgemisch von (A) zugegeben und der erhaltene Schlamm wurde bei 125°C 0,5 Stunden erwärmt.

[0033] Hydrolyse: Das Reaktionsgemisch von (B) wurde dann in 1000 g Wasser bei 60°C unter kräftigem Rühren eingetaucht. Während dieses Verfahrens stieg die Temperatur auf 80°C . Das Gemisch wurde bei 80 bis 60°C 0,5 bis 1 Stunde gerührt, und

das Rohpigment wurde dann abfiltriert und bis es neutral war gewaschen.

[0034] 560 g eines Rohproduktes (α -Phase) von Chinacridon mit 98% Reinheit und mit sehr kleiner Teilchengröße wurden erhalten. Das erhaltene α -Phase-Chinacridonpigment zeigte Beugungswinkel von 6,037 ($\beta_{1/2} = 1,261$), 14,013, 25,87, 27,19, 27; der hohe $\beta_{1/2}$ -Wert von 1,261 zeigt, daß das Syntheseproduct eine kleine Teilchengröße aufwies.

BEISPIEL 2

[0035] Ringschluß: 100 g 2,5-Dianilinoterephthalsäure wurden unter Rühren bei 80° bis 90°C in 400 g Polyphosphorsäure, die 115–119% P_2O_5 enthält, eingebracht, und das Gemisch wurde bei 125°C 1 Stunde erwärmt, wobei während dieser Zeit Ringschluß unter Bildung des entsprechenden Chinacridons erfolgte.

[0036] Sulfonierungsverfahren: 1,5 g konzentrierte Schwefelsäure wurden zu dem Reaktionsgemisch von (A) zugegeben und der erhaltene Schlamm wurde bei 125°C 0,5 Stunden erwärmt. Hydrolyse: Das Reaktionsgemisch von (B) wurde dann in 1500 g Wasser bei 60°C unter kräftigem Rühren eingetaucht. Während dieses Verfahrens stieg die Temperatur auf 75°C. Das Gemisch wurde bei 60 bis 75°C 0,5 bis 1 Stunde gerührt, und das Rohpigment wurde dann abfiltriert und bis es neutral war gewaschen.

[0037] 558 g eines Rohproduktes (α -Phase) von Chinacridon mit 98% Reinheit und mit sehr kleiner Teilchengröße wurden erhalten. Das erhaltene α -Phase-Chinacridonpigment zeigte Beugungswinkel von 6,037 ($\beta_{1/2} = 1,32$), 14,013, 25,87, 27,19, 27,185; der hohe $\beta_{1/2}$ -Wert von 1,32 zeigt, daß das Syntheseproduct eine kleine Teilchengröße aufwies.

BEISPIEL 3

[0038] Ringschluß: 100 g 2,5-Dianilinoterephthalsäure wurden unter Rühren bei 80° bis 90°C in 400 g Polyphosphorsäure, die 115–119% P_2O_5 enthält, eingebracht, und das Gemisch wurde bei 125°C 1 Stunde erwärmt, wobei während dieser Zeit Ringschluß unter Bildung des entsprechenden Chinacridons erfolgte.

[0039] Sulfonierungsverfahren: 2 g konzentrierte Schwefelsäure wurden zu dem Reaktionsgemisch von (A) zugegeben und der erhaltene Schlamm wurde bei 125°C 0,5 Stunden erwärmt. Hydrolyse: Das Reaktionsgemisch von (B) wurde dann in 2000 g Wasser bei 60°C unter kräftigem Rühren eingetaucht. Während dieses Verfahrens stieg die Temperatur auf 70°C. Das Gemisch wurde bei 60 bis 70°C 0,5 bis 1 Stunde gerührt, und das Rohpigment wurde dann abfiltriert und bis es neutral war gewaschen.

[0040] 558 g eines Rohproduktes (α -Phase) von Chinacridon mit 98% Reinheit und mit sehr kleiner Teilchengröße wurden erhalten. Das α -Phase-Chinacridonpigment zeigte Beugungswinkel von 6,037

($\beta_{1/2} = 1,41$), 14,013, 25,87, 27,19, 27,185; der hohe $\beta_{1/2}$ -Wert von 1,41 zeigt, daß das Syntheseproduct eine kleine Teilchengröße aufwies.

BEISPIEL 4

[0041] Ringschluß: 100 g 2,5-Dianilinoterephthalsäure wurden unter Rühren bei 80° bis 90°C in 400 g Polyphosphorsäure, die 115–119% P_2O_5 enthält, eingebracht, und das Gemisch wurde bei 125°C 1 Stunde erwärmt, wobei während dieser Zeit Ringschluß unter Bildung des entsprechenden Chinacridons erfolgte.

[0042] Sulfonierungsverfahren: 10 g konzentrierte Schwefelsäure wurden zu dem Reaktionsgemisch von (A) zugegeben und der erhaltene Schlamm wurde bei 125°C 5 Minuten erwärmt.

[0043] Hydrolyse: Das Reaktionsgemisch von (B) wurde dann in 2000 g Wasser bei 60°C unter kräftigem Rühren eingetaucht. Während dieses Verfahrens stieg die Temperatur auf 70°C. Das Gemisch wurde bei 60 bis 70°C 0,5 bis 1 Stunde gerührt, und das Rohpigment wurde dann abfiltriert und bis es neutral war gewaschen.

[0044] 558 g eines Rohproduktes (α -Phase) von Chinacridon mit 98% Reinheit und mit sehr kleiner Teilchengröße wurden erhalten. Das erhaltene α -Phase-Chinacridonpigment zeigte Beugungswinkel von 6,037 ($\beta_{1/2} = 1,38$), 14,013, 25,87, 27,19, 27,185; der hohe $\beta_{1/2}$ -Wert von 1,38 zeigt, daß das Syntheseproduct eine kleine Teilchengröße aufwies.

BEISPIEL 5

[0045] Ringschluß: 100 g 2,5-Dianilinoterephthalsäure wurden unter Rühren bei 80° bis 90°C in 400 g Polyphosphorsäure, die 115–119% P_2O_5 enthält, eingebracht, und das Gemisch wurde bei 125°C 1 Stunde erwärmt, wobei während dieser Zeit Ringschluß unter Bildung des entsprechenden Chinacridons erfolgte.

[0046] Sulfonierungsverfahren: 5 g konzentrierte Schwefelsäure wurden zu dem Reaktionsgemisch von (A) zugegeben und der erhaltene Schlamm wurde bei 125°C 5 Minuten erwärmt.

[0047] Hydrolyse: Das Reaktionsgemisch von (B) wurde dann in 1000 g Wasser bei 60°C unter kräftigem Rühren eingetaucht. Während dieses Verfahrens stieg die Temperatur auf 80°C. Das Gemisch wurde bei 60 bis 80°C 0,5 bis 1 Stunde gerührt, und das Rohpigment wurde dann abfiltriert und bis es neutral war gewaschen.

[0048] 558 g eines Rohproduktes (α -Phase) von Chinacridon mit 98% Reinheit und mit sehr kleiner Teilchengröße wurden erhalten. Das erhaltene α -Phase-Chinacridonpigment zeigte Beugungswinkel von 6,037 ($\beta_{1/2} = 1,48$), 14,013, 25,87, 27,19, 27,185; der hohe $\beta_{1/2}$ -Wert von 1,48 zeigt, daß das Syntheseproduct eine kleine Teilchengröße aufwies.

BEISPIEL 6

[0049] Ringschluß: 100 g 2,5-Di(toluidino)terephthalsäure wurden unter Röhren bei 80° bis 90°C in 400 g Polyphosphorsäure, die 115% P₂O₅ enthält, eingebracht, und das Gemisch wurde bei 125°C 1 Stunde erwärmt, wobei während dieser Zeit Ringschluß unter Bildung des entsprechenden Chinacridons erfolgte.

[0050] Sulfonierungsverfahren: 1 g konzentrierte Schwefelsäure wurde zu dem Reaktionsgemisch von (A) zugegeben. Der erhaltene Schlamm wurde bei 125°C 0,5 Stunden gerührt. Hydrolyse: Das Reaktionsgemisch von (B) wurde dann in 2000 g Wasser bei 60° bis 80°C unter kräftigem Röhren eingetaucht. Während dieses Verfahrens stieg die Temperatur auf 70°C. Das Gemisch wurde bei 60 bis 70°C 1 Stunde gerührt, und das Rohprodukt wurde dann abfiltriert und bis es neutral war mit heißem Wasser (60°) gewaschen. Der nasse Filterkuchen kann getrocknet oder, so wie er ist, für die spezifischen Anwendungen verwendet werden. Ein 2,9-Dimethylchinacridonprodukt wurde als ein Magentapigment erhalten, das Beugungswinkel von 5,39 ($\beta_{1/2} = 1,191$), 10,68, 14,05, 26,89 zeigte; der hohe $\beta_{1/2}$ -Wert von 1,261 zeigt, daß das Syntheseprodukt eine kleine Teilchengröße aufwies.

BEISPIEL 7

[0051] Ringschluß: 100 g 2,5-Di(toluidino)terephthalsäure wurden unter Röhren bei 80° bis 90°C in 400 g Polyphosphorsäure, die 115% P₂O₅ enthält, eingebracht, und das Gemisch wurde bei 125°C 1 Stunde erwärmt, wobei während dieser Zeit Ringschluß unter Bildung des entsprechenden Chinacridons erfolgte.

[0052] Sulfonierungsverfahren: 10 g konzentrierte Schwefelsäure wurden zu dem Reaktionsgemisch von (A) zugegeben. Der erhaltene Schlamm wurde bei 125°C 0,5 Stunden gerührt. Hydrolyse: Das Reaktionsgemisch von (B) wurde dann in 2000 g Wasser bei 60° bis 80°C unter kräftigem Röhren eingetaucht. Während dieses Verfahrens stieg die Temperatur auf 70°C. Das Gemisch wurde bei 60 bis 70°C 1 Stunde gerührt, und das Rohprodukt wurde dann abfiltriert und bis es neutral war mit heißem Wasser (60°) gewaschen. Der erhaltene nasse Filterkuchen kann getrocknet oder, so wie er ist, für die spezifischen Anwendungen verwendet werden. Ein 2,9-Dimethylchinacridonprodukt wurde als ein Magentapigment erhalten. Das Pigment zeigte Beugungswinkel von 5,39 ($\beta_{1/2} = 1,23$), 10,68, 14,05, 26,89; der hohe $\beta_{1/2}$ -Wert von 1,23 zeigt, daß das Syntheseprodukt eine kleine Teilchengröße aufwies.

BEISPIEL 8

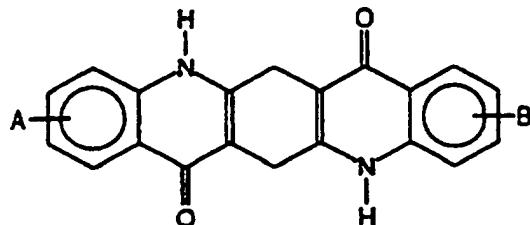
[0053] Ringschluß: 30 g 2,5-Dianilinoterephthalsäure und 30 g 2,5-Di(toluidino)terephthalsäure wurden

unter Röhren bei 70° bis 80°C in 300 g Polyphosphorsäure, die 115% P₂O₅ enthält, eingebracht, und das Gemisch wurde bei 125°C 2 Stunden erwärmt, wobei während dieser Zeit Ringschluß unter Bildung einer Feststofflösung der entsprechenden Chinacridone erfolgte.

[0054] Sulfonierungsverfahren: 1 g konzentrierte Schwefelsäure wurde zu dem Reaktionsgemisch von (A) zugegeben. Der erhaltene Schlamm wurde bei 90°C 5 Minuten gerührt. Hydrolyse: Das Reaktionsgemisch von (B) wurde dann in 2000 g Wasser bei 60° bis 80°C unter kräftigem Röhren eingetaucht. Während dieses Verfahrens stieg die Temperatur auf 70°C. Das Gemisch wurde bei 60 bis 70°C 1 Stunde gerührt, und das Rohprodukt wurde dann abfiltriert und bis es neutral war mit heißem Wasser (60°) gewaschen. Der erhaltene nasse Filterkuchen kann getrocknet oder, so wie er ist, für die speziellen Anwendungen verwendet werden. Eine Feststofflösung vom Chinacridon/2,9-Dimethylchinacridonprodukt wurde als ein Magentapigment erhalten. Dieses Pigment zeigte einen $\beta_{1/2}$ -Wert von 1,211, was zeigte, daß das Syntheseprodukt eine kleine Teilchengröße aufwies.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Chinacridons der Formel:



worin A und B jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten, ausgewählt aus H, F, Cl, C₁-C₃-Alkyl und C₁-C₃-Alkoxy, darstellen, wobei das Verfahren umfaßt:

- (A) Erwärmen eines Reaktionsgemisches, enthaltend (a) zumindest eine unsubstituierte und/oder substituierte 2,5-Diarylaminoo-6,13-dihydroterephthalsäure und (b) etwa 3 bis etwa 10 Gewichtsteile Polyphosphorsäure pro Teil der Komponente (a), auf eine Temperatur über etwa 125°C, um eine Chinacridonschmelze zu bilden;
- (B) Behandeln der aus (A) erhaltenen Chinacridonschmelze mit etwa 1 bis etwa 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente (a), konzentrierter Schwefelsäure, um ein Reaktionsgemisch zu bilden;
- (C) Eintauchen des Reaktionsgemisches von (B) in eine Flüssigkeit, in der das Chinacridon im wesentlichen nicht löslich ist; und
- (D) Gewinnen des erhaltenen Chinacridonpigments.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei (a) zumindest eine unsubstituierte und/oder substituierte 2,5-Diarylaminoo-6,13-dihydroterephthalsäure mit

etwa 3 bis etwa 10 Gewichtsteile Polyphosphorsäure pro Teil der Komponente (a) erwärmt wird, um die Chinacridonschmelze zu bilden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Chinacridonschmelze mit der konzentrierten Schwefelsäure für etwa 5 bis etwa 60 Minuten behandelt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Chinacridonschmelze mit der konzentrierten Schwefelsäure bei einer Temperatur von etwa 60°C bis etwa 150°C behandelt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Chinacridonschmelze nach der Behandlung mit der konzentrierten Schwefelsäure in 10 bis etwa 30 Gewichtsteile, bezogen auf das Gewicht der Komponente (a), einer Flüssigkeit eingetaucht wird, in der das Chinacridon im wesentlichen nicht löslich ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Chinacridonschmelze nach der Behandlung mit der konzentrierten Schwefelsäure in einer Flüssigkeit, in der das Chinacridon im wesentlichen nicht löslich ist, bei einer Temperatur von etwa 30°C bis etwa 100°C eingetaucht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Flüssigkeit, in der das Chinacridon im wesentlichen nicht löslich ist, Wasser oder ein organisches Lösungsmittel ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die (a) zumindest eine unsubstituierte und/oder substituierte 2,5-Diarylarnino-6,13-dihydroterephthalsäure eine unsubstituierte oder substituierte 2,5-Dianilino-6,13-dihydroterephthalsäure, eine unsubstituierte oder substituierte 2,5-Ditoluidino-6,3-dihydroterephthalsäure oder ein Gemisch davon ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Chinacridon aus der Gruppe, bestehend aus unsubstituiertem Chinacridon, 2,9-Dichlorchinacridon, 2,9-Difluorchinacridon, 4,11-Dichlorchinacridon, 2,9-Dimethylchinacridon und 2,9-Dimethoxychinacridon, ausgewählt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Chinacridon eine Chinacridon-Feststofflösung ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chinacridon/2,9-Dichlorchinacridon-, Chinacridon/4,11-Dichlorchinacridon-, Chinacridon/2,9-Dimethylchinacridon-, Chinacridon/2,9-Dimethoxychinacridon- oder 2,9-Dimethylchinacridon/2,9-Dimethoxychinacridon-Feststofflösungen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen