

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 586 028

②1 N° d'enregistrement national :

86 11433

⑤1 Int Cl⁴ : C 09 B 51/00.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 5 août 1986.

③0 Priorité : DE, 8 août 1985, n° P 35 28 517.6.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 7 du 13 février 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : SANDOZ S.A., Société par
actions. — CH.

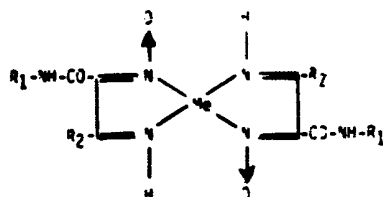
⑦2 Inventeur(s) : Peter Bitterli, Jürgen Goldmann et Bansi
Lal Kaul.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Sandoz Huningue S.A.

⑤4 Nouveaux complexes métallifères 1 : 2, leur préparation et leur utilisation comme pigments.

⑤7 L'invention a pour objet les composés de formule I :



dans laquelle R₁ représente un cycle aromatique ou hétéroaro-
matique non condensé ou condensé exempt de groupe hydro-
solubilisant, R₂ représente un groupe phényle ou méthyle et
Me représente Ni, Cu, Co ou Zn.

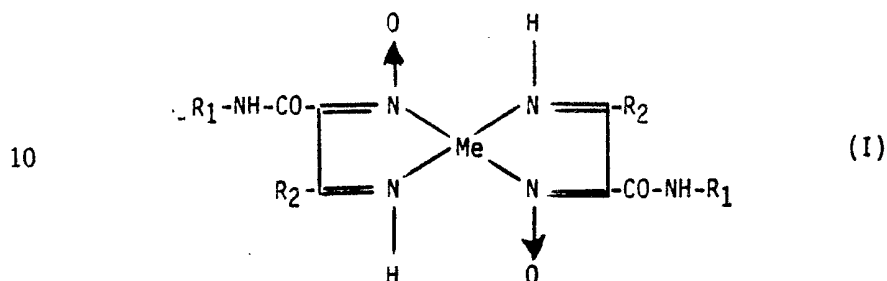
Ces composés peuvent être utilisés comme pigments.

FR 2 586 028 - A1

- 1 -

La présente invention a pour objet de nouveaux complexes métallifères 1:2, leur préparation et leur utilisation comme pigments.

L'invention concerne en particulier les composés de formule I



15 dans laquelle

les symboles R_1 , indépendamment l'un de l'autre, représentent un cycle aromatique ou hétéroaromatique non condensé ou condensé exempt de groupe hydrosolubilisant,

20 les symboles R_2 , indépendamment l'un de l'autre, représentent un groupe phényle ou méthyle, et

Me représente Ni, Cu, Co ou Zn.

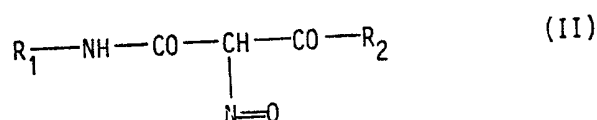
R_1 signifie de préférence R_{1a} , c'est-à-dire un groupe phényle portant éventuellement de 1 à 3 substituants choisis parmi le chlore, le brome et les groupes méthyle, méthoxy et éthoxy, ou

25 un groupe benzimidazole éventuellement monosubstitué par le chlore ou par un groupe méthyle ou méthoxy. Les deux groupes R_1 sont de préférence identiques.

R_2 signifie de préférence un groupe méthyle. Les deux groupes R_2 sont de préférence identiques.

30 Me signifie de préférence Ni.

L'invention concerne également un procédé de préparation des composés de formule I, procédé selon lequel on amine et on métallise 2 moles d'un composé de formule II



5

dans laquelle R₁ et R₂ ont les significations données précédemment, avec 1 mole d'un sel hydrosoluble du nickel, du cobalt, du cuivre ou du zinc, dans un milieu ammoniacal alcalin à des températures comprises entre 50 et 100°C.

10

Les composés de formule II sont connus ou peuvent être préparés selon des méthodes connues à partir de produits connus.

L'amination et la métallisation des composés de formule II sont généralement effectuées dans de l'eau mais peuvent également être effectuées dans des solvants organiques hydrosolubles tels que les alcools inférieurs, les glycols et les éthers glycoliques, ainsi que dans des mélanges de ces solvants avec de l'eau.

15

Les composés de formule I peuvent être traités à chaud selon les méthodes connues par des liquides organiques à point d'ébullition élevé dans lesquels ils sont insolubles, tel que le diméthylformamide (DMF), afin de les purifier et d'améliorer leurs propriétés en tant que pigments.

20

Les composés de formule I peuvent être utilisés comme pigments. Ils sont appropriés pour la pigmentation dans la masse des résines et matières plastiques synthétiques contenant ou non des solvants, comme la viscosse, l'acétate de cellulose, le polyéthylène, le polystyrène, le chlorure de polyvinyle, les cuirs synthétiques et le caoutchouc, ou pour colorer les revêtements de surface tels que les peintures à base d'huile ou d'eau, les vernis et les encres. Ils peuvent également être utilisés pour l'impression pigmentaire, l'enduction des textiles et pour la pigmentation du papier dans la masse. Pour de telles utilisations, ils peuvent être employés selon les méthodes usuelles et dans les quantités habituelles. Ils sont particulièrement utiles pour la pigmentation des peintures et des vernis.

25

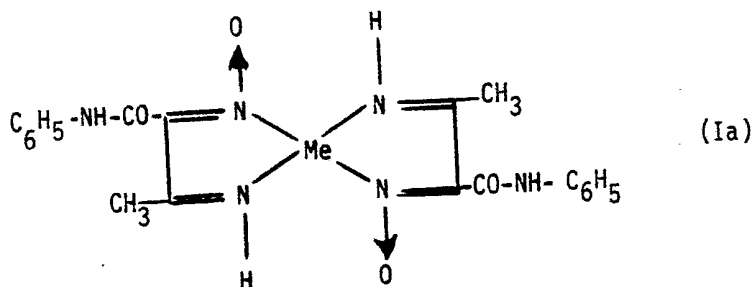
30

Les colorations obtenues par incorporation des composés de formule I se signalent par de remarquables solidités à la chaleur, à la lumière et aux intempéries, et sont remarquablement stables aux produits chimiques. Les composés de formule I possèdent également d'excellentes solidités à la migration, à l'efflorescence, au rechampissage et aux solvants et se distinguent par leur intensité tinctoriale et par de bonnes propriétés d'application, par exemple par de bonnes solidités à la floculation et à la cristallisation ainsi que par une bonne dispersibilité.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans aucunement en limiter la portée. Dans ces exemples, les parties et les pourcentages sont indiqués en poids et les températures sont données en degrés Celsius.

Exemple 1

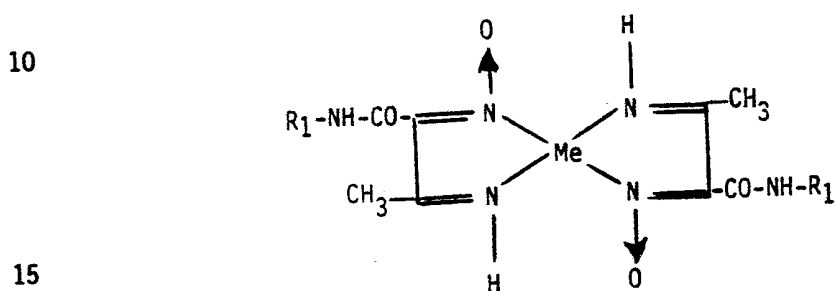
A un mélange composé de 300 parties d'eau et de 60 parties d'acide acétique glacial, on ajoute sous agitation 70,8 parties d'acétoacétanilide. On refroidit le mélange à 5°, on le fait réagir avec 28 parties d'une solution aqueuse 4N de nitrite de sodium et on l'agite pendant 12 heures à une température comprise entre 5 et 10°. On filtre le composé nitroso de formule I ainsi obtenu, on le lave avec de l'eau froide, on l'ajoute à 200 parties d'une solution d'ammoniaque à 25% et on le fait réagir avec une solution de 51,2 parties d'acétate de nickel tétrahydraté dans 300 parties d'eau. On agite le mélange pendant 12 heures à 80°, on filtre le produit, on le lave à l'eau et on le sèche. On obtient ainsi le composé de formule 1a



On chauffe le pigment résultant au reflux pendant environ 30 minutes dans du diméthylformamide (DMF), on le filtre, on le lave à froid avec du méthanol et on le sèche. Le produit obtenu peut être utilisé comme pigment jaune.

5 Exemples 2 à 12

En procédant de manière analogue à celle décrite à l'exemple 1 et en utilisant les produits de départ appropriés, on peut préparer les composés de formule



dans laquelle les deux groupes R_1 sont identiques et ont les significations données dans le tableau suivant.

TABLEAU

20

Ex. No.	R_1	Couleur de la pigmentation obtenue
2	2,5-Diméthoxyphényle	jaune
3	2,4-Diméthoxyphényle	orange
25 4	2-Méthoxyphényle	jaune orangé
5	2-Chlorophényle	orange
6	2-Méthylphényle	do.
7	4-Méthylphényle	do.
8	2,4-Diméthylphényle	jaune orangé
30 9	2,4-Dichlorophényle	jaune
10	4-Méthoxyphényle	orange
11	Benzimidazole-5-yle	rouge bordeaux
35 12	4-chlorophényle	orange

Exemples 13 à 15

On procède comme décrit à l'exemple 12 en utilisant, au lieu de l'acétate de nickel, une quantité appropriée d'acétate de cuivre (exemple 13), d'acétate de cobalt (exemple 14) ou de chlorure de zinc (exemple 15). Les pigmentations réalisées dans des résines de cocoaldéhyde-méla-
mine avec les pigments obtenus aux exemples 13 et 14 donnent une nuance brune, et une nuance jaune clair avec le pigment obtenu à l'exemple 15.

Exemple 16

On procède comme décrit à l'exemple 1 en utilisant, au lieu de 70 parties d'acétoacétanilide, 109,2 parties de benzyl-acétanilide. Le pigment ainsi obtenu confère aux vernis à base de résine de cocoaldéhyde-méla-
mine une nuance brun jaunâtre.

Exemple d'application A

Dans un moulin à billes, on broye pendant 24 heures 4 parties du pigment de l'exemple 1 avec 96 parties d'un mélange constitué de

- 50 parties d'une solution à 60% de résine de coco-aldéhyde-méla-
mine (teneur en matière solide = 32%)
- dans du xylène,
- 30 parties d'une solution à 50% de résine méla-
mine dans le butanol,
- 10 parties de xylène et
- 10 parties de monoéther éthylique de l'éthylèneglycol.

On pulvérise la dispersion ainsi obtenue sur une plaque d'aluminium, on la laisse sécher à l'air pendant 30 minutes et on la chauffe au four pendant 30 minutes à 120°. On obtient ainsi un film de couleur jaune brillant présentant de bonnes solidités à la lumière et aux intempéries.

Exemple d'application B

Une feuille de PVC contenant 0,1% de pigment (rapport moyen du pigment coloré avec le pigment incolore = 1:5) peut être préparée comme suit:

- 6 -

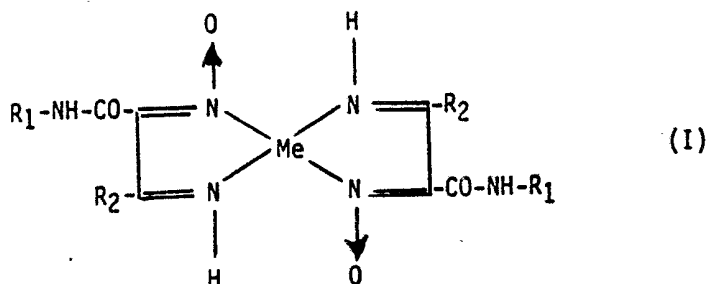
On mélange 16,5 parties d'un plastifiant constitué d'un mélange à parts égales de phtalate de dioctyle et de phtalate de dibutyle avec 0,05 partie du pigment de l'exemple 1 et 0,25 partie de dioxyde de titane. On ajoute ensuite 33,5 parties de chlorure de polyvinyle.

5 On fait passer le mélange pendant 10 minutes dans un lami-noir à friction dont un des rouleaux est maintenu à une température de 40° et l'autre à une température de 140°. Le mélange est ensuite pressé pendant 5 minutes à 160° sous forme d'une feuille entre deux
10 plaques de métal polies. On obtient ainsi une feuille de PVC jaune à brillance élevée possédant de bonnes solidités à la migration et à la lumière.

Dans les exemples d'application A et B, on peut utiliser une quantité appropriée de l'un quelconque des pigments obtenus aux
15 exemples 2 à 16, au lieu du pigment obtenu à l'exemple 1.

REVENDICATIONS

1.- Les composés de formule I



dans laquelle

les symboles R_1 , indépendamment l'un de l'autre, représentent un cycle aromatique ou hétéroaromatique non condensé ou condensé exempt de groupe hydrosolubilisant,

les symboles R_2 , indépendamment l'un de l'autre, représentent un groupe phényle ou méthyle, et

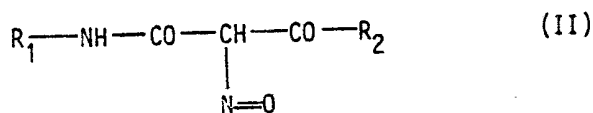
Me représente Ni, Cu, Co ou Zn.

2.- Un composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R_1 signifie un groupe phényle portant éventuellement de 1 à 3 substituants choisis parmi le chlore, le brome et les groupes méthyle, méthoxy et éthoxy, ou un groupe benzimidazole éventuellement monosubstitué par le chlore ou par un groupe méthyle ou méthoxy.

3.- Un composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que R_2 représente un groupe méthyle.

4.- Un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que Me représente Ni.

5.- Un procédé de préparation des composés de formule I définis à la revendication 1, caractérisé en ce qu'on amine et on métallise 2 moles d'un composé de formule II



- 8 -

dans laquelle R₁ et R₂ ont les significations données à la revendication 1, avec 1 mole d'un sel hydrosoluble du nickel, du cobalt, du cuivre ou du zinc, dans un milieu ammoniacal alcalin à des températures comprises entre 50 et 100°C.

5 6.- Utilisation des composés spécifiés à l'une quelconque des revendications 1 à 5, comme pigments.

7.- Un substrat, caractérisé en ce qu'il contient, comme pigment, un composé tel que spécifié à l'une quelconque des revendications 1 à 5.

•