

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 553 426

②1 N° d'enregistrement national :

84 15742

⑤1 Int Cl* : C 09 B 55/00.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 15 octobre 1984.

③0 Priorité : US, 14 octobre 1983, n° 542 019.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 16 du 19 avril 1985.

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

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : SUN CHEMICAL CORPO-
RATION. — US.

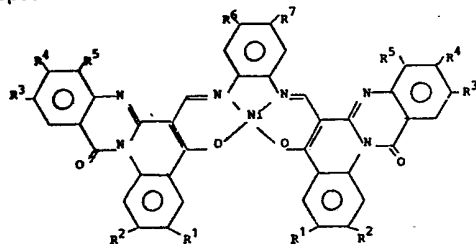
⑦2 Inventeur(s) : Terence R. Chamberlain.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Armand Kohn.

⑤4 Nouveaux complexes nickélifères de bis-azométhines utiles comme pigments, et intermédiaires et procédé pour leur préparation.

⑤7 Nouveaux complexes nickélifères de bis-azométhines utiles comme pigments, et intermédiaires et procédé pour leur préparation; les nouveaux complexes répondent à la formule développée :

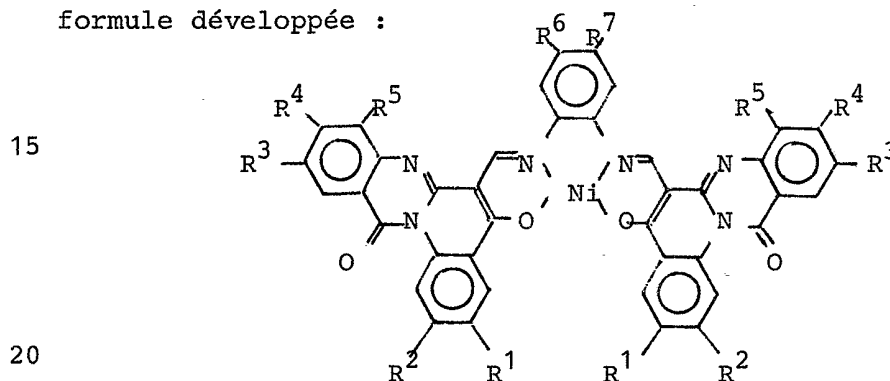


dans laquelle chaque symbole R¹, R³ et R⁷ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical nitro ou alkyle inférieur, et chaque symbole R², R⁴, R⁵ et R⁶ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène; les pigments peuvent être utilisés pour colorer les matières plastiques, les peintures et les encres d'imprimerie.

La présente invention concerne de nouveaux pigments nickélifères de bis-azométhines utiles comme pigments, et des intermédiaires et un procédé pour leur préparation.

Selon l'invention, des pigments complexes 1/1 de nickel et de bis-azométhines peuvent être utilisés pour colorer les plastiques, les vernis et les encres d'imprimerie en nuances jaune à orange et ils ont des propriétés remarquables de solidité.

Les nouveaux pigments de l'invention sont des complexes nickélifères de 1,2-phénylène-bis-(2-azométhiny-3-hydroxy-8-oxoquinazolo[3,2-a]quinoléines répondant à la formule développée :



dans laquelle chaque symbole R^1 , R^3 et R^7 peut représenter un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène, c'est-à-dire de chlore ou de brome ; un radical nitro ; ou un radical alkyle inférieur, c'est-à-dire méthyle, éthyle, propyle ou butyle ; et chaque symbole R^2 , R^4 , R^5 et R^6 peut représenter un atome d'hydrogène ou d'halogène.

Bien que tous les complexes nickélifères soient de couleur orange ou jaune, la nuance du pigment dépend du nombre de substituants, de leur nature et de leurs positions sur les cycles du complexe.

De façon générale, les pigments halogéno- ou alkyl-substitués sont de nuance plus rouge que le complexe non

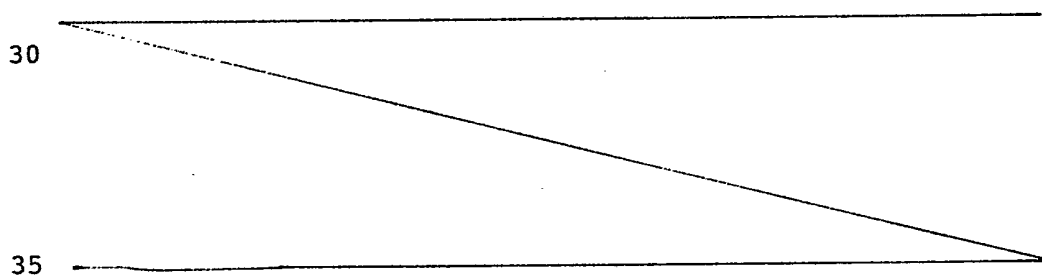
- substitué. Les produits chloro-substitués sont généralement des pigments plus puissants et plus francs que les produits méthyl-substitués correspondants. Lorsque la teneur en chlore s'accroît, les pigments deviennent de nuance plus rouge.
- 5 Les complexes bromo-substitués tendent à être de nuance plus rouge que les complexes chloro-substitués correspondants. Lorsqu'un seul atome de chlore est introduit dans le pont diamine du complexe de type tétrabromo, sa nuance devient plus rouge ; lorsque deux atomes de chlore sont in-
- 10 troduits dans le pont diamine, on obtient un pigment de couleur marron. Les complexes dans lesquels R^3 représente un radical nitro sont généralement de tonalité plus brune que ceux dont le substituant dans cette position est un chloro. Lorsque R^6 représente un nitro, le complexe est de
- 15 tonalité considérablement plus rouge que le complexe non substitué (dans lequel R^6 est un hydrogène).

Les pigments complexes nickélifères de l'invention peuvent être préparés selon un procédé en plusieurs stades dans lequel on fait réagir une N-(2-carboxyphényl)-2-méthyl-

20 4-quinazolone avec la N-méthylpyrrolidone et l'anhydride acétique pour former une 3-hydroxy-8-oxoquinazolo[3,2-a]quinoléine que l'on fait ensuite réagir avec le N-phényl-formimide d'éthyle pour former une phénylazométhine. On fait réagir la phénylazométhine avec un diaminobenzène et

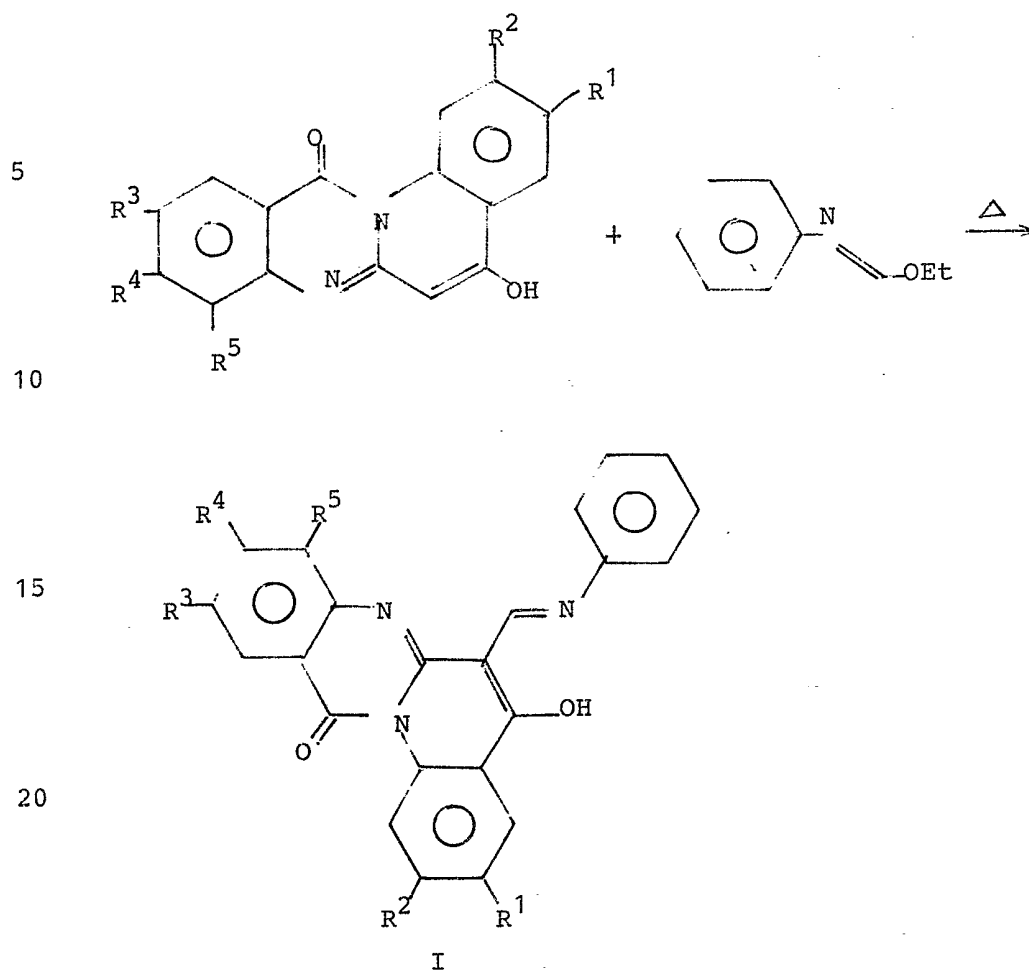
25 un sel de nickel soluble dans l'eau dans un solvant inerte pour former le complexe nickélifère.

La formation de la phénylazométhine et du complexe nickélifère est illustrée par les équations suivantes:

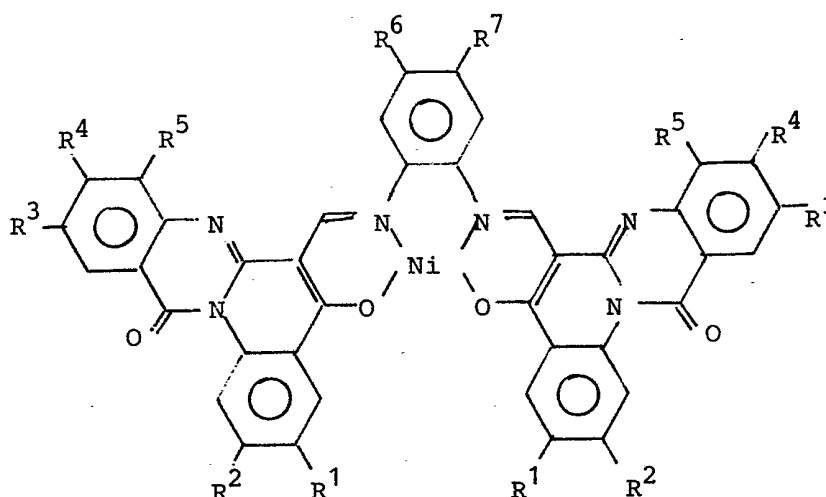
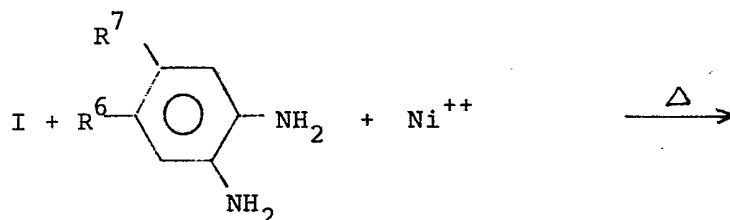


Equation 1

3



Equation 2



Les N-(2-carboxyphényl)-2-méthyl-4-quinazolones que l'on utilise dans le premier stade de ce procédé sont
 25 préparées à partir de l'acide anthranilique ou d'un acide anthranilique substitué selon un procédé qui est bien connu dans l'art. Parmi les acides anthraniliques substitués que l'on peut utiliser figurent l'acide 5-chloroanthranilique, l'acide 6-chloroanthranilique, l'acide 4,6-dichloroanthra-
 30 nilique, l'acide 5-bromoanthranilique, l'acide 5-méthylanthranilique et similaires et leurs mélanges.

On chauffe ensuite la N-(2-carboxyphényl)-2-méthyl-4-quinazolone avec de l'anhydride acétique et de la N-méthylpyrrolidone ou un solvant, tel que le N,N-diméthylacétamide
 35 ou le N,N-diméthylformamide, à la température de reflux du mélange pour former une 3-hydroxy-8-oxoquinazolo[3,2-a] qui-

noléine que l'on récupère ensuite dans le mélange réactionnel et qu'on sèche à l'air.

On ajoute ensuite ce composé à un mélange réactionnel obtenu par chauffage de l'aniline avec l'orthoformiate de triéthyle et un catalyseur acide qui peut être l'acide p-toluènesulfonique dans le N,N-diméthylacétamide à la température de reflux jusqu'à ce que tout l'éthanol formé comme sous-produit soit éliminé par distillation. On chauffe le mélange obtenu à la température de reflux pour former une phénylazométhine.

L'addition simultanée de 1,2-diaminobenzène ou d'un 1,2-diaminobenzène substitué, tel que le 1,2-diamino-4-bromobenzène, le 1,2-diamino-4-nitrobenzène ou le 1,2-diamino-4,5-dichlorobenzène, d'un sel de nickel soluble dans l'eau et d'un solvant inerte au mélange à reflux, provoque la précipitation immédiate d'un produit coloré. On recueille ce produit, on le lave avec un solvant chaud, tel que le diméthylformamide ou le diméthylacétamide, puis on le lave successivement avec de l'eau et de l'acétone et on sèche. Les complexes 1/1 de nickel que l'on obtient peuvent être conditionnés, par exemple par broyage avec des billes en présence d'acétone puis utilisés pour colorer le polyéthylène, le chlorure de polyvinyle et d'autres résines thermostoplastiques ; des peintures ; et des encres d'imprimerie. Ces produits colorés présentent de très bonnes propriétés de solidité à la lumière, de stabilité thermique et de résistance à la migration.

L'invention est de plus illustrée par les exemples non limitatifs suivants :

30 EXEMPLE 1

(A) Préparation de la 3-hydroxy-8-oxoquinazolo[3,2-a]quinoléine

A une solution de 50 ml (0,45 mole) d'anhydride acétique et de 60 ml de N-méthylpyrrolidone à 120-130°C, on ajoute en agitant 28 g (0,1 mole) de N-(2-carboxyphényl)-

2-méthyl-4-quinazolone en poudre fine que l'on a préparée à partir de l'acide anthranilique et de l'anhydride acétique selon un procédé classique. On chauffe la solution obtenue à la température de reflux pendant 5 heures. Après addition de 10 ml d'eau, on chauffe le mélange réactionnel à la température de reflux pendant une heure puis on refroidit et on filtre. On lave soigneusement le résidu de filtration avec de l'acétone et on sèche à l'air. On obtient ainsi 18,4 g (70,2 % de la théorie) d'un solide beige fondant à 301°C. L'analyse confirme la structure du produit.

(B) Préparation du complexe de nickel (2) de la 1,2-phénylène-bis-(2-azométhynyl-3-hydroxy-8-oxoquinazolo[3,2-a]quinoléine).

A une solution agitée de 14,8 ml (0,089 mole) d'orthoformiate de triéthyle et 0,2 g d'acide p-toluènesulfonique dans 100 ml de N,N-diméthylacétamide que l'on a chauffée à 100-120°C, on ajoute 8,1 ml (0,089 mole) d'aniline en une période de 10 minutes. Après que l'éthanol formé comme sous-produit ait été éliminé par distillation, on chauffe la solution à sa température de reflux pendant 1 heure. On ajoute ensuite à la solution en 10 minutes 15,5 g (0,059 mole) du produit de la partie (A) et on chauffe la solution obtenue à sa température de reflux pendant 1 heure. L'addition simultanée de 6,5 g (0,06 mole) de 1,2-diaminobenzène, 8,6 g (0,03 mole) de nitrate de nickel hexahydraté et 4,9 g (0,06 mole) d'acétate de sodium à la solution à reflux provoque la précipitation immédiate d'un solide rouge jaune. On chauffe la suspension obtenue à la température de reflux pendant une heure puis on filtre à chaud. On lave soigneusement le résidu de filtration avec du diméthylacétamide puis successivement avec de l'eau et de l'acétone et on sèche. On obtient 13,3 g (58% de la théorie) du complexe de nickel (2) qui est un solide jaune rougeâtre ayant un poids moléculaire de 708,7 que la micro-analyse révèle contenir 67,83% de C, 3,23 % de H, 11,84 % de N et 8,08 % de Ni

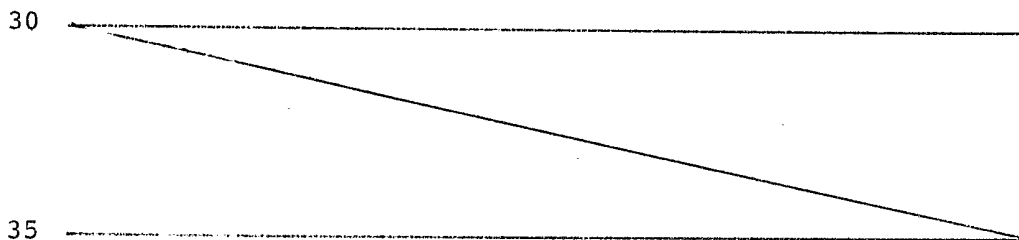
(valeurs théoriques : 67,73 % de C, 3,10 % de H, 11,85 % de N et 8,28 % de Ni).

- (C) A 100 g de polyéthylène granulaire on ajoute 0,2 g du pigment de la partie (B). On moule le mélange par injection à 280-300°C pour former des écailles pigmentées. Les écailles jaune brun rougeâtre présentent de très bonnes propriétés de solidité à la lumière et de résistance à la migration.

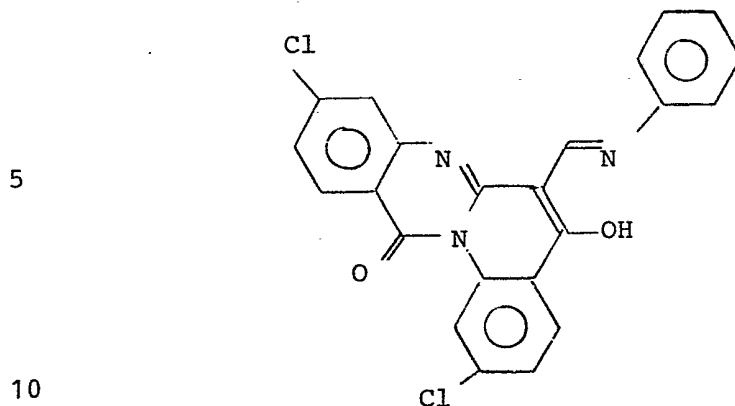
EXEMPLE 2

- 10 Préparation du complexe de nickel (2) de la 1,2-phénylène-bis-(2-azométhynyl-3-hydroxy-6,11-dichloro-8-oxoquinazolo
/3,2-a/quinoléine)

A une solution agitée de 34,9 ml (0,21 mole) d'orthoformiate de triéthyle et 0,5 g d'acide p-toluènesulfonique dans 60 ml de 1,2-dichlorobenzène que l'on a chauffée à 100-120°C, on ajoute en agitant 19,1 ml (0,21 mole) d'aniline en une période de 10 minutes. Après que l'éthanol formé comme sous-produit ait été éliminé par distillation, on chauffe la solution à la température de reflux pendant 1 heure. On ajoute ensuite à la solution en une période de 15 minutes. 45,2 g (0,137 mole) de 3-hydroxy-6,11-dichloro-8-oxoquinazolo/3,2-a/quinoléine en poudre fine ; on chauffe le mélange obtenu à la température de reflux pendant 2 heures puis on refroidit. On filtre le mélange et on lave soigneusement le produit solide recueilli, d'abord avec du toluène puis avec de la ligroïne (60-90°C) et on sèche à l'air. On obtient ainsi 47 g (79% de la théorie) d'une phénylazométhine jaune brillant fondant à 270-273°C et répondant à la formule développée :



8



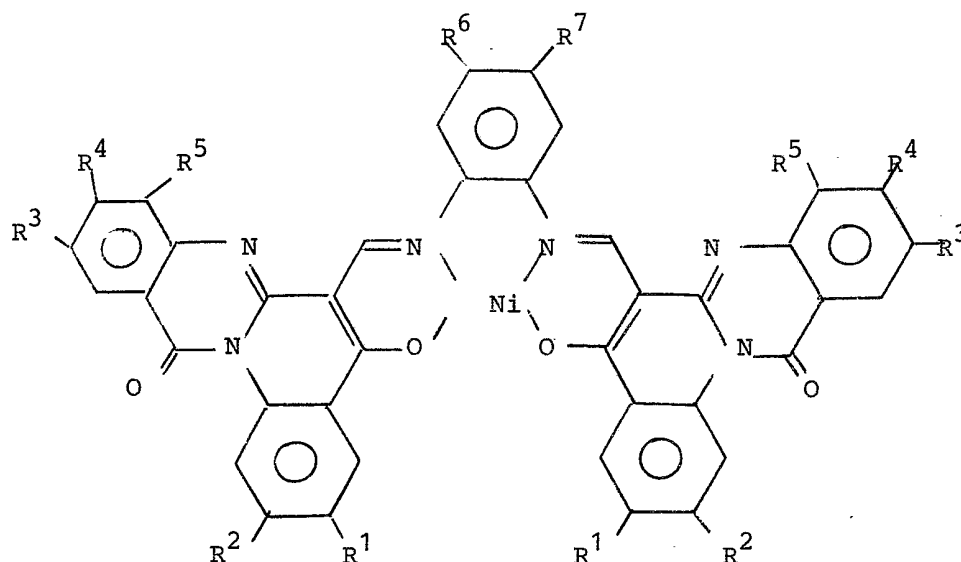
Lorsqu'on ajoute une suspension de 6,6 g (0,06 mole) de 1,2-diaminobenzène et 15 g (0,06 mole) d'acétate de nickel tétrahydraté dans 100 ml de diméthylformamide à un mélange suffisamment agité de 47 g (0,11 mole) de la phényl-
 15 nylazométhine dans 1 300 ml de diméthylformamide à la température de reflux, il se forme immédiatement un précipité rouge orangé. Après deux heures à la température de reflux, on filtre le mélange réactionnel à chaud. On lave soigneusement le résidu de filtration avec du diméthylformamide chaud
 20 puis avec de l'eau et de l'acétone puis on sèche. On obtient 45,8 g (92% de la théorie) du complexe de nickel (2) de la 1,2-phénylène-bis-(2-azométhinyl-3-hydroxy-6,11-dichloro-8-oxoquinazolo[3,2-a]quinoléine) orange ayant un poids moléculaire de 846,7 et que la micro-analyse révèle contenir
 25 56,56 % de C, 2,48 % de H, 16,56 % de Cl, 9,87 % de N et 7,10 % de Ni (valeurs théoriques : 56,69 % de C, 2,13 % de H, 16,77 % de Cl, 9,92 % de N et 6,93 % de Ni).

On disperse le produit dans une laque de peinture acrylique thermoplastique par broyage avec des billes. On
 30 dilue une portion de la peinture avec une quantité de bioxyde de titane suffisante pour obtenir un rapport final du colorant pigmentaire au blanc de 5 à 95 et on pulvérise les deux peintures sur des panneaux d'aluminium revêtus d'une
 35 te orange ayant de très bonnes propriétés de résistance à la

migration, à la lumière et aux agents atmosphériques.

EXEMPLES 3 à 23

En utilisant les modes opératoires de l'exemple 1 et les 3-hydroxy-8-oxoquinazolo[3,2-a]quinoléines, le N-phénylformimidate d'éthyle et les diaminobenzènes appropriés on prépare une série de complexes nickélifères. Les structures de ces pigments et leurs couleurs figurent dans le tableau suivant.

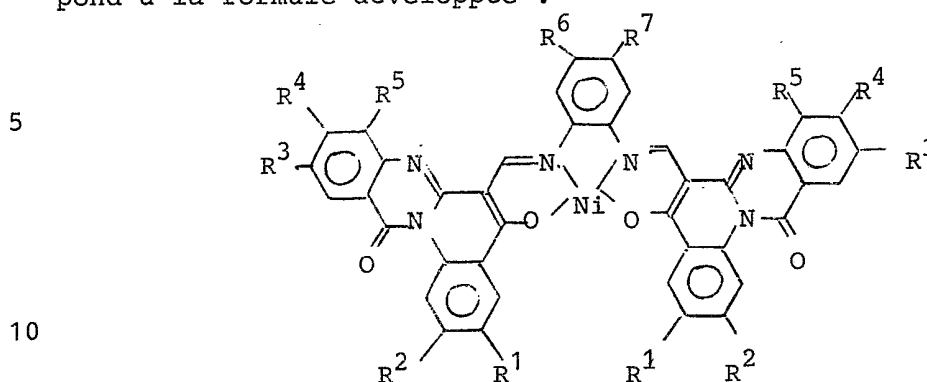


10
TABLEAU

Exemple	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Substituants		R ⁷	Couleur
					R ⁵	R ⁶		
N°								
5	3	H	Cl	H	Cl	H	H	orange
	4	Cl	H	H	Cl	H	H	orange
	5	Cl	H	Cl	H	H	H	orange
	6	H	Cl	Cl	H	H	H	orange
	7	H	Cl	H	H	H	H	rouge jaune
10	8	Cl	H	H	H	H	H	jaune-orangé
	9	H	H	Cl	H	H	H	" "
	10	H	Cl	Cl	H	Cl	H	rouge-orangé
	11	H	Cl	Br	H	Br	H	rouge-jaune
	12	CH ₃	H	H	H	H	H	jaune-orangé
15	13	H	H	CH ₃	H	H	H	" "
	14	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	" "
	15	H	Cl	H	Cl	H	Cl	rouge-orangé
	16	H	H	H	H	Cl	H	jaune-orangé
	17	H	H	NO ₂	H	H	H	orange-brunâtre
20	18	H	H	H	H	H	NO ₂	rouge-orangé
	19	Br	H	Br	H	H	H	rouge-orangé
	20	Br	H	Br	H	H	Cl	rouge-orangé
	21	Br	H	Br	H	H	Cl	marron
	22	H	H	Br	H	H	H	orange
25	23	H	H	Br	H	H	Cl	rouge-orangé

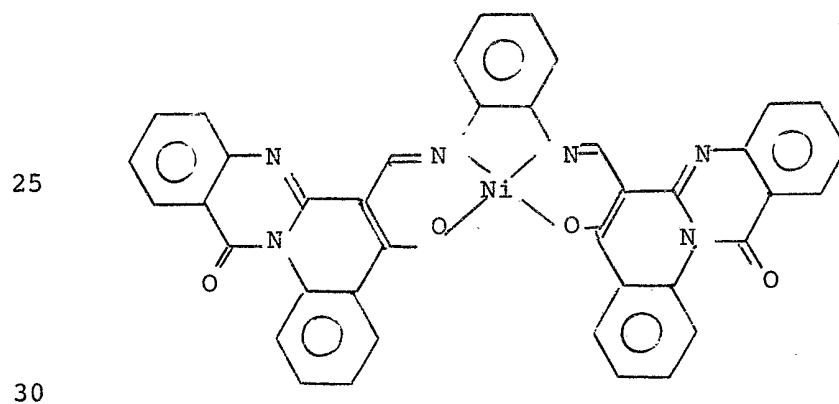
Revendications

1. Complexe nickélifère caractérisé en ce qu'il répond à la formule développée :

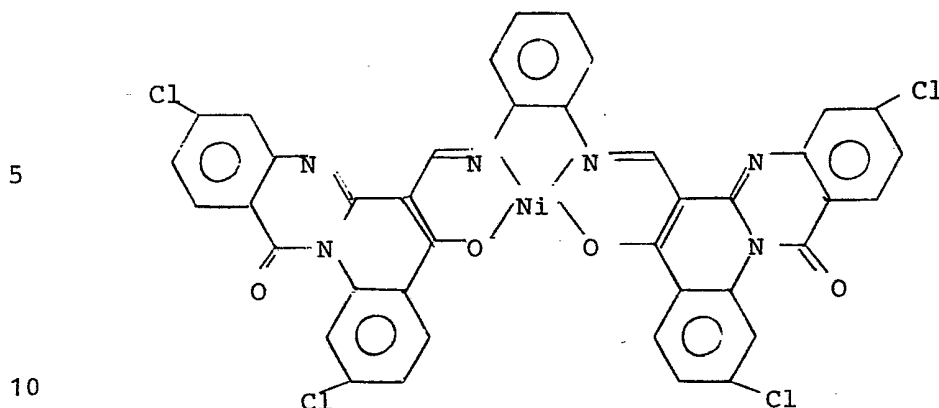


15 dans laquelle chaque symbole R^1 , R^3 et R^7 représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical nitro ou alkyle inférieur et chaque symbole R^2 , R^4 , R^5 et R^6 représente un atome d'hydrogène ou d'halogène.

2. Complexe selon la revendication 1, caractérisé en 20 ce qu'il répond à la formule développée :



3. Complexe selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il répond à la formule développée :



4. Complexe selon la revendication 1, caractérisé en ce que R^2 , R^3 et R^5 représentent un atome de chlore et R^1 , R^4 , R^6 et R^7 représentent un atome d'hydrogène.

5. Complexe selon la revendication 1 caractérisé en ce
15 que R^2 , R^4 , R^6 et R^7 représentent un atome de chlore et R^1 , R^3 et R^5 représentent un atome d'hydrogène.

6. Complexe selon la revendication 1 caractérisé en ce
20 que R^3 et R^5 représentent un atome de brome ; R^2 représente un atome de chlore et R^1 , R^4 , R^6 et R^7 représentent un atome d'hydrogène.

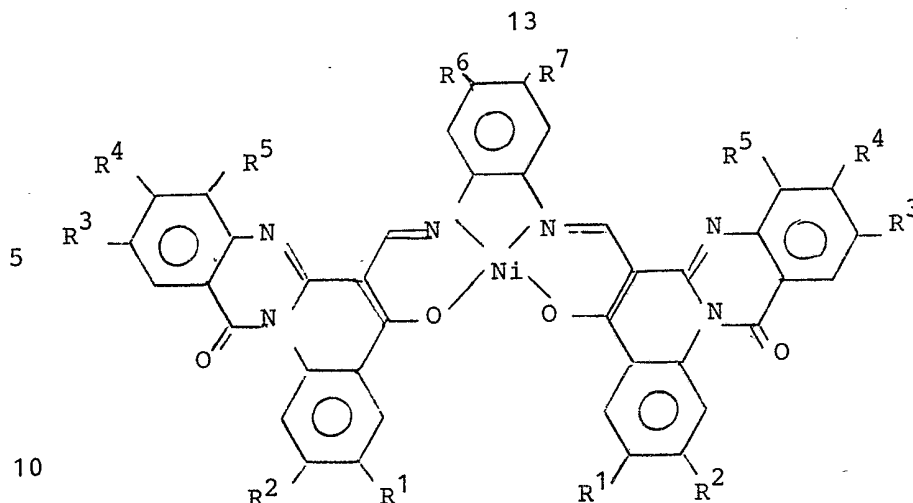
7. Complexe selon la revendication 1, caractérisé en ce que R^1 et R^4 représentent un radical méthyle et R^2 , R^3 , R^5 , R^6 et R^7 représentent un atome d'hydrogène.

8. Complexe selon la revendication 1, caractérisé en
25 ce que les symboles R^1 à R^6 représentent un atome d'hydrogène et R^7 représente un radical nitro.

9. Procédé pour la préparation de complexes nickélicifères répondant à la formule développée

30

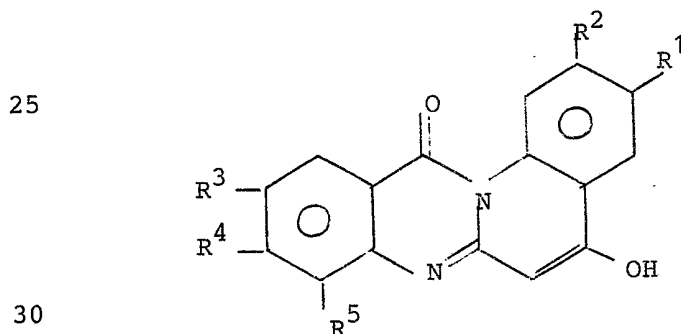
35



dans laquelle chacun des symboles R^1 , R^3 et R^7 représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical nitro ou alkyle inférieur et chacun des symboles R^2 , R^4 , R^5 et R^6 présente un atome d'hydrogène ou d'halogène, caractérisé en ce qu'il comprend les stades de :

(a) chauffage d'une N-(2-carboxyphényl)-2-méthyl-4-quinazolinone avec la N-méthylpyrrolidone et l'anhydride acétique pour former une 3-hydroxy-8-oxoquinazolo[3,2-a]quinoléine

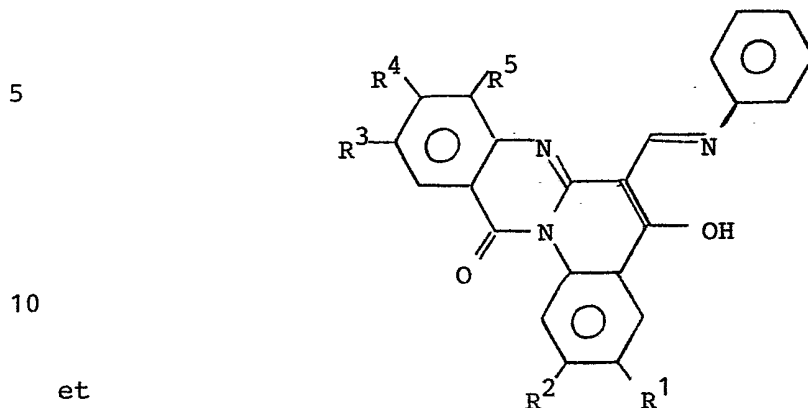
20 répondant à la formule développée :



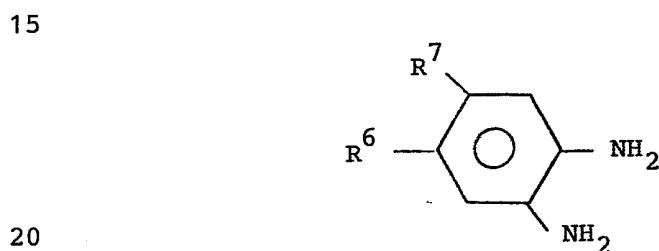
(b) chauffage du produit du stade (a) avec du N-phénylformimide d'éthyle répondant à la formule développée



en présence d'un catalyseur acide pour former une Phénylazo-méthine répondant à la formule développée :



(c) réaction de ladite phénylazométhine avec un diamino-benzène répondant à la formule développée :



et un sel de nickel soluble dans l'eau dans un solvant inerte pour former le complexe nickélique.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la N-(2-carboxyphényl)-2-méthyl-4-quinazolone utilisée dans le stade (a) est le produit de la réaction d'un acide anthranilique et de l'anhydride acétique.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le sel de nickel soluble dans l'eau utilisé dans le stade (c) est le nitrate de nickel hexahydraté.

12. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le sel de nickel soluble dans l'eau utilisé dans le stade (c) est l'acétate de nickel tétrahydraté.

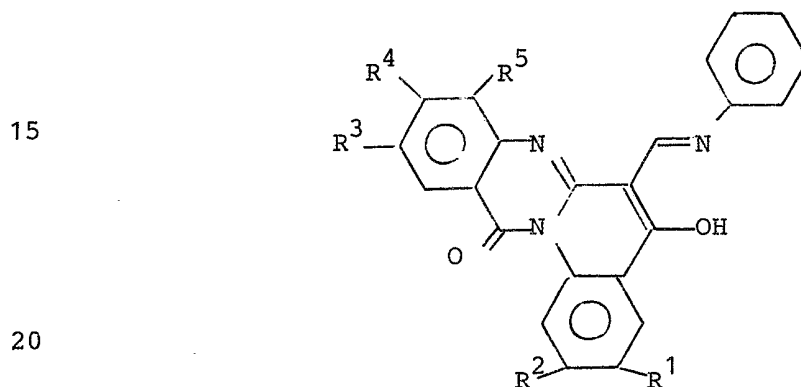
13. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le produit formé dans le stade (a) est la 3-hydroxy-

6,11-dichloro-8-oxoquinazolo[3,2-a]quinoléine.

14. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que dans le stade (b) on chauffe le produit du stade (a) avec du N-phénylformimide d'éthyle.

5 15. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que dans le stade (c) on chauffe le produit du stade (b) avec le 1,2-diaminobenzène.

16. Nouvelles phénylazométhines utiles comme intermédiaires pour la préparation des complexes selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisées en ce qu'elles répondent à la formule développée :

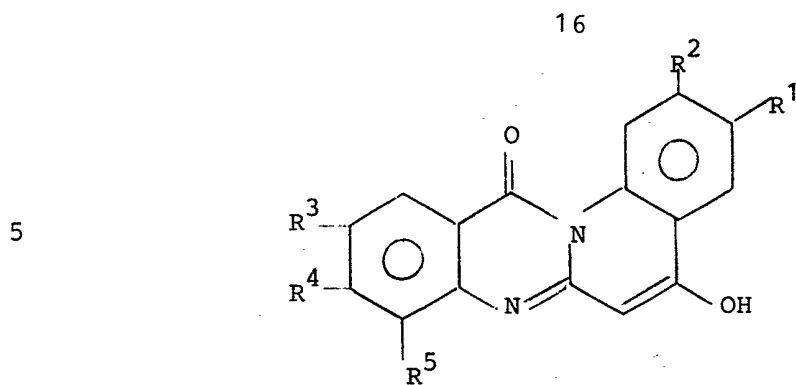


dans laquelle les symboles R¹ à R⁵ ont la signification précédemment indiquée.

17. Nouvelles 3-hydroxy-8-oxoquinazolo[3,2-a]quinoléines utiles comme intermédiaires pour la préparation des complexes selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisées en ce qu'elles répondent à la formule développée

30

35



10

dans laquelle les symboles R¹ à R⁵ ont la signification précédemment indiquée.