

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

67 632

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 26.VII.1969 (P 135 058)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 14.IV.1973

Kl. 22a, 3/26

MKP C09b 3/26

UKD

**Współtwórcy wynalazku:** Stanisław Galinowski, Jerzy Jabłoński, Kazimierz Zieliński, Jeremiasz Jeszka

**Właściciel patentu:** Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników, Zgierz (Polska)

## Sposób wytwarzania barwników kadziowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania barwników kadziowych — wiolantronu i jego pochodnych chlorowych ewentualnie chlorowo-nitrowych — wyrażonych wzorem ogólnym  $C_{34}H_{16-n-m}O_2Cl_n(NO_2)_m$ , w którym m i n oznaczają

liczby 0—8 i mogą być jednakowe lub różne. Jeden ze znanych sposobów wytwarzania wiolantronu polega na cyklizacji 2,2'-dwubenzantronylu w stopie chlorków glinowego i sodowego w obecności nieorganicznych utleniaczy, jak np. azotan sodowy. Podobnie otrzymuje się chlorowcowe pochodne wiolantronu, stosując jako produkty wyjściowe reakcji cyklizacji chlorowcowe pochodne 2,2'-dwubenzantronylu. Znany sposób otrzymywania nitrowych pochodnych wiolantronu polega na nitrowaniu wiolantronu kwasem azotowym w środowisku kwasu siarkowego. Sposobem tym otrzymuje się zielenie, czernie i szarzenie kadziowe.

Stwierdzono, że reakcja cyklizacji 2,2'-dwubenzantronylu w stopie chlorków glinowego i sodowego przebiega korzystnie w obecności organicznych związków nitrowych o właściwościach utleniających — takich, jak 2,4-dwunitrochlorobenzen, dwunitrofenol, nitrotolueny, sole kwasu m-nitrobenzenosulfonowego. W zależności od rodzaju i ilości środka utleniającego można sposobem tym bądź uzyskać wiolantron praktycznie nie zawierający wykrywalnych ilości chloru, bądź też otrzymać pochodne wiolantronu o zawartości chloru związanego wzrastającej w miarę wzrostu ilości użytego

2

środka utleniającego. Wytworzone w ten sposób chlorowe pochodne wiolantronu dają się bardzo łatwo nitrować znanym sposobem do pochodnych chlorowo-nitrowych.

Sposobem według wynalazku poddaje się 2,2'-dwubenzantronyl cyklizacji w stopie chlorków glinowego i sodowego w temperaturze 100—200°C w obecności omówionego wyżej środka utleniającego, użytego w ilości 5—150 części wagowych na 100 części wagowych 2,2'-dwubenzantronylu. W przypadku użycia większej ilości środka utleniającego, niż 5,5 części wagowych na 100 części wagowych 2,2'-dwubenzantronylu obok reakcji cyklizacji przebiega również reakcja chlorowania. Szczególnie korzystnym jest stosowanie jako środka utleniającego 2,4-dwunitrochlorobenzenu, który jest w tym przypadku bardziej reaktywny od pozostałych wymienionych wyżej związków i może być z tego względu używany w mniejszych ilościach. Tak np. przy zastosowaniu 2,4-dwunitrochlorobenzenu można uzyskać wiolantron zawierający 0—40% wagowych chloru związanego, przy czym użycie 7,5 części wagowych dwunitrochlorobenzenu na 100 części wagowych 2,2'-dwubenzantronylu pozwala na uzyskanie produktu, zawierającego około 2,5% wagowych chloru. Przy zastosowaniu mniejszych ilości dwunitrochlorobenzenu uzyskany wiolantron praktycznie nie zawiera wykrywalnych ilości chloru. Użycie większych ilości dwunitrochlorobenzenu, a mianowicie do 100 części wagowych na 100

części wagowych 2,2'-dwubenzantronylu lub powyżej tej ilości prowadzi do otrzymania chlorowiolantronu o stałej zawartości około 40% wagowych chloru.

Reakcja cyklizacji przebiega w podanych wyżej warunkach ilościowo, z wytworzeniem wiolantronu o znanych własnościach kolorystycznych lub jego pochodnych chlorowych, barwiących włókno celulozowe na kolory od granatu do fioletu.

Otrzymane opisanym sposobem związki o podanym wyżej wzorze, w którym  $m=0$ , a  $n \geq 0$ , zawierające 0—40% wagowych chloru, można sposobem według wynalazku poddać reakcji nitrowania kwasem azotowym w środowisku kwasu siarkowego. Proces nitrowania prowadzi się, działając dymiącym kwasem azotowym, np. o gęstości 1,5, na zawieszinę chlorowej pochodnej wiolantronu w 40—80% kwasie siarkowym w temperaturze 20—60°C w ciągu około 5 godzin. Ilość używanego do reakcji nitrowania kwasu azotowego jest różna dla różnych pochodnych wiolantronu i może być zmieniana w granicach 7—130 części wagowych kwasu azotowego na 100 części wagowych wyjściowego 2,2'-dwubenzantronylu.

W zależności od zawartości chloru i grup nitrowych w otrzymanych produktach stanowią one barwniki kadziowe, barwiące bawełnę z alkalicznej kadzi hydrosulfitowej na kolor granatowy, fioletowy i czarny.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczając jego zakresu, następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a stopnie temperatury oznaczają stopnie Celsjusza.

**Przykład I.** 815 części chlorku glinowego i 188 części chlorku sodowego stapia się w temperaturze 150—160°. Stop chłodzi się do temperatury 120° i dodaje do niego 100 części 90% technicznego 2,2'-dwubenzantronylu. Po rozpuszczeniu się 2,2'-dwubenzantronylu w stopie dodaje się do masy reakcyjnej powoli w temperaturze 125—130° 5 części 2,4-dwunitrochlorobenzenu, po czym miesza się całość w temperaturze 130° w ciągu 1 godziny i wylewa do 2000 części wody, zakwaszonej 65 częściami 30% kwasu solnego. Wytrącony barwnik odsącza się i przemywa wodą celem odmycia od soli glinu. Otrzymuje się wiolantron, praktycznie nie zawierający wykrywalnych ilości chloru związanego.

**Przykład II.** Postępuje się sposobem, podanym w przykładzie I, stosując 7,5 części 2,4-dwunitrochlorobenzenu. Otrzymuje się mieszaninę związków o podanym wyżej wzorze, przy czym w jednym ze składników mieszaniny  $m=0$  i  $n=0$ , a w drugim  $m=0$ , a  $n=1$ , barwiącą bawełnę na kolor granatowy.

**Przykład III.** Postępuje się sposobem, podanym w przykładzie I, stosując 22,5 części 2,4-dwunitrochlorobenzenu. Otrzymuje się związek o podanym wyżej wzorze, w którym  $m=0$ , a  $n=2$ , barwiący bawełnę na kolor granatowy z odcieniem czerwonym.

**Przykład IV.** Postępuje się sposobem, poda-

nym w przykładzie I, stosując 56,5 części 2,4-dwunitrochlorobenzenu. Otrzymuje się związek o podanym wyżej wzorze, w którym  $m=0$ , a  $n=4$ , barwiący bawełnę na kolor błękitnofioletowy.

**Przykład V.** Postępuje się sposobem, podanym w przykładzie I, stosując 100 części 2,4-dwunitrochlorobenzenu. Otrzymuje się związek o podanym wyżej wzorze, w którym  $m=0$ , a  $n=8$ , barwiący bawełnę na kolor fioletowy.

**Przykład VI.** Postępuje się sposobem, podanym w przykładzie I, stosując zamiast wymienionej w przykładzie I ilości 2,4-dwunitrochlorobenzenu 15 części soli sodowej kwasu m-nitrobenzenosulfonowego lub równoważną ilość soli potasowej tego kwasu. Otrzymuje się związek o podanym wyżej wzorze, w którym  $m=0$ , i  $n=0$ ,

**Przykład VII.** Postępuje się sposobem, podanym w przykładzie I, stosując zamiast podanej w przykładzie I ilości 2,4-dwunitrochlorobenzenu 25 części dwunitrotoluenu. Otrzymuje się związek o podanym wyżej wzorze, w którym  $m=0$ , a  $n=2$ , barwiący bawełnę na kolor granatowy z czerwonym odcieniem.

**Przykład VIII.** Postępuje się sposobem, podanym w przykładzie I, stosując zamiast podanej w przykładzie I ilości 2,4-dwunitrochlorobenzenu 32 części nitrotoluenu. Otrzymuje się związek o podanym wyżej wzorze, w którym  $m=0$ , a  $n=2$ , barwiący bawełnę na kolor granatowy z odcieniem czerwonym.

**Przykład IX.** 100 części związku o podanym wyżej wzorze, w którym  $m=0$ , a  $n=2$ , pod postacią zawiesiny w 60% kwasie siarkowym o proporcji kwasu siarkowego do barwnika jak 20 : 1, poddaje się działaniu 27 części dymiącego kwasu azotowego o gęstości 1,5. Masę reakcyjną miesza się w temperaturze 30—40° w ciągu 5 godzin, po czym wylewa się ją do 10 000 części wody. Zawieszinę barwnika sącza się, osad przemywa wodą i gotuje w ciągu 2 godzin w 2000 części 5% wodnego roztworu węglanu sodowego. Zawieszinę odsącza się ponownie, osad przemywa wodą i suszy. Otrzymuje się czerń kadziową.

**Przykład X.** Postępuje się sposobem, podanym w przykładzie IX, stosując 100 części związku o podanym wyżej wzorze, w którym  $m=0$ , a  $n=4$  oraz 110 części dymiącego kwasu azotowego. Otrzymuje się granat kadziowy.

**Przykład XI.** Postępuje się sposobem, podanym w przykładzie IX, stosując 100 części związku o podanym wyżej wzorze, w którym  $m=0$ , a  $n > 6$  oraz 130 części dymiącego kwasu azotowego. Otrzymuje się fiolety kadziowe.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania barwników kadziowych, — wiolantronu i jego pochodnych chlorowych lub

chlorowo-nitrowych — wyrażonych wzorem ogólnym  $C_{34}H_{16-n-m}O_2Cl_n(NO_2)_m$ , w którym m i n oznaczają liczby 0—8 i mogą być jednakowe lub różne, na drodze cyklizacji i ewentualnego chlorowania 2,2'-dwubenzantronylu w stopie chlorków glinowego i sodowego, w temperaturze 100—200°C, w obecności środka utleniającego oraz ewentualnie następnego nitrowania chlorowej pochodnej wiolantronu kwasem azotowym w środowisku kwasu siarkowego znany sposób, **znamienny tym**, że jako środki utleniające stosuje się organiczne związki nitrowe o właściwościach utleniających — takie, jak 2,4-dwunitrochlorobenzen, dwunitrofenol, nitrotolueny, sole kwasu m-nitrobenzenosulfonowego, w ilości 5—150 części wagowych na 100

części wagowych 2,2'-dwubenzantronylu, przy czym w przypadku większej ilości środka utleniającego niż 5,5 części wagowych na 100 części wagowych 2,2'-dwubenzantronylu przebiega również reakcja chlorowania, po czym wydzielą się produkt o podanym wyżej wzorze, w którym  $m=0$ , a  $n \geq 0$ , zawierający 0—40% wagowych chloru związanego, który poddaje się ewentualnie reakcji nitrowania.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję nitrowania prowadzi się, działając na zawiesinę chlorowej pochodnej wiolantronu w 40—80% kwasie siarkowym w temperaturze 20—60°C dymiącym kwasem azotowym, np. o gęstości 1,5, użytym w ilości 7—130 części wagowych na 100 części wagowych wyjściowego 2,2'-dwubenzantronylu.