



- C (45) Patentti myönnetty
Patent julkaisti 10.07.2000
(51) Kv.lk./Int.Cl. C 07 C 50/18, 46/00

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

- (21) Patentihakemus - Patentansökning 841734
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 02.05.84
(23) Alkupäivä - Giltighetsdag 02.05.84
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 04.11.84
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.03.89
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan
(32) (33) (31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet 03.05.83
05.07.83 Ranska-Frankrike(FR) 8307319, 8311150
Toteennäytetty-Styrkt

(71) Atochem, 12-16 Allée des Vosges, Courbevoie, Ranska-Frankrike(FR)

(72) Michel Devic, Sainte Foy les Lyon, Ranska-Frankrike(FR)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Ortobentsoyyli-bentsoehapon syklistoimismenetelmä -
Förfarande för cyklisering av ortobensoyl-bensoesyra

(57) Tiivistelmä

Ortobentsoyyli-bentsoehapon syklistoimismenetelmä antrakininon muodostamiseksi, joka sublimoituu, lämmittämällä ortobentsoyyli-bentsoehappoa kiinteässä olomuodossa, ilmakehän paineessa, 300°C ja 400°C välisessä lämpötilassa, superaktiivisen, väriä poistavan maalajin läsnäollessa, joka koostuu bentonitista, jolle on suoritettu hapen aktivoimiskäsittely, joka tietyissä tapauksissa mahdollistaa myös ftaalihapon erottamisen sen sisältämästä ortobentsoyyli-bentsoehaposta, syklistoimalla ftaalihappo kiinteässä olomuodossa ftaalihappoanhydridiksi, joka sublimoituu ilmakehän paineessa, 200°C ja 250°C välisessä lämpötilassa, vaiheessa, joka sisältyy ortobentsoyyli-bentsoehapon syklistoimislämpötilaan lämmittämisvaiheeseen.

(57) Sammandrag

Ett förfarande för cyklisering av ortobensoyl-bensoesyra för bildande av sublimerande antrakinon genom upphettning av ortobensoyl-bensoesyra i fast form vid atmosfärstryck och en temperatur mellan 300°C och 400°C i närvaro av en superaktiv avfärgande jordart, som utgöres av bentonit, som underkastats en sur aktiveringsbehandling, vilket i vissa fall även möjliggör avskiljande av ftalsyra från däri ingående ortobensoyl-bensoesyra, genom cyklisering av ftalsyra i fast form till ftalsyraanhydrid, som sublimerar vid atmosfärstryck och en temperatur mellan 200°C och 250°C i ett steg, som ingår i upphettningsssteget av ortobensoyl-bensoesyran till cykliserings Temperaturen.

Ortobentsoyyli-bentsoehapon syklisoimismenetelmä

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää ortobentsoyyli-bentsoehapon (OBB-hapon) syklisoimiseksi superaktiivisen, väriä poistavan maalajin läsnäollessa, antrakinonin saamiseksi.

Ennestään tunnetaan OBB-hapon syklisoiminen antrakinoniksi lämmittämällä tätä yhdistettä väkevöidyn eli savuavan rikkihapon läsnäollessa. Erään tällaisen menetelmän on raportoinut esimerkiksi Arthur I. Vogel teoksessa "Practical Organic Chemistry", 3. painos, s. 740. Rikkihappo toimii reaktion katalysaattorina ja liuottimena.

Väkevöity rikkihappo voidaan korvata väkevöidyllä fosforihapolla tai fosforipentoksidilla.

Kaikissa edellä mainituissa menetelmissä tarvittava suuri reagenssimäärä rasittaa vastaavan menetelmän taloutta ja aiheuttaa suuria saastumisongelmia happamien päästöjen johdosta.

Kuulutetussa JA-patenttihakemuksessa 49.7260/74 ehdotetaan toimimista pienempää rikkihappomäärää käyttäen. Tällöin on kuitenkin toimittava alipaineessa ja korkeassa, yli 300°C:n lämpötilassa. Tämä tietää toiminnaallisia riskejä ja suurta kustannusta laitteistoon, tällaisen menetelmän suorittamisen olosuhteisiin liittyvän syöpymisen johdosta. Lisäksi muodostuneen antrakinonin talteenotto sublimoimalla voidaan suorittaa vasta sen jälkeen kun rikkihappo on neutraloitu natriumkarbonaatilla.

US-patenttijulkaisussa 2 842 562 selitetään menetelmä, joka mahdollistaa lisäksi sen, että rikkihappoa tarvitsee käyttää vain pienehkö määrä. OBB-hapon syklisoiminen tapahtuu tällöin 260°C:n lämpötilassa jonkin kolmannen liuottimen kuten trikloori-

bentseenin läsnäollessa, jolloin reaktion aikana muodostunut vesi poistetaan tislaamalla, aseotrooppina kolmannen liuottimen kanssa. Viimeksimainitun käyttäminen monimutkaistaa laitteistoa ja tekee epätaloudelliseksi antrakinonin talteenoton, joka on erotettava liuottimesta tämän höyryn mukana.

US-patenttijulkaisussa 2 174 118 ehdotetaan fluorivetyhappoa katalysaattoriksi OBB-hapon syklistointiin. Tällaisen reagenssin käyttöön liittyy suuria haittoja, jotka johtuvat sen omasta luonteesta: veden ja fluorivetyhapon työvaiheen aikana muodostuneen yhdistelmän aiheuttama syöpyminen, fluorivetyhapon talteenoton vaikeus poistamalla vesi tästä samasta yhdisteestä, ja vihdoin pakko suorittaa OBB-hapon syklistointi paineen alaisena.

US-patenttijulkaisussa 4 304 727 selitetään menetelmä, jossa käytetään syklistoinnin katalysaattorina erästä perfluorattua hartsia, suspendoituna inerttiin orgaaniseen liuottimeen. Katalysaattorin talteenotto tosin täten helpottuu, mutta OBB-hapon muuntumissuhde ja antrakinonin saanto ovat heikot, esimerkiksi 60 % ja vastaavasti 78 %. Lisäksi orgaaninen liuotin on erotettava antrakinonista.

Kuulutetussa JA-patenttihakemuksessa 49.6240/74 suositetaan voimakkaasti OBB-hapon syklistointia lämmittämällä se 360°C:een aktivoidun maalajin kanssa. Tällä toimintatavalla on varjopuolia, jotka tekevät sen teollisen hyödyntämisen kalliiksi: pakko toimia alipaineessa, syklistoinnin hitaus, pakko sekoittaa huolellisesti OBB-happo ja aktivoitu maalaji, heikko käytännöllinen hyötysuhde sen johdosta, että lähes neljäsosa muodostuneesta antrakinonista absorboituu aktivoituun maalajiin. Näin absorboituneen antrakinonin talteenotto vaatisi kalliita uutto-työvaiheita jollakin orgaanisella liuottimella ja tämän haihduttamista.

FR-hyödyllisyystodistuksessa 76.18956, joka on julkaistu numerolla 2 314 913, selitetään OBB-hapon syklistointi aluminiumin

ja piin happiyhdisteiden läsnäollessa, mieluummin lämmittämällä OBB-happoa ja jauhemaista silikoaluminaattia. Syklisoiminen suoritetaan saattamalla joko sulassa tai liuotetussa muodossa oleva OBB-happo kosketukseen kiinteään syklisointiaineen kanssa siten, että molemmat aineosat sekoittuvat huolellisesti keskenään. Molemmissa tapauksissa on läsnä sekä nestemäinen että kiinteä faasi. Kun menetelmä suoritetaan suspensiossa jossakin orgaanisessa liuottimessa, liuottimen ja sitten katalysaattorin poistaminen on monimutkaista ja kallista. Kun se suoritetaan kiinteässä kerroksessa tai pyörrekerroksessa, vaarana esiintyy edellisessä tapauksessa katalysaattorin nopea nokeutuminen, jälkimmäisessä tapauksessa se, että joudutaan suorittamaan vaikea katalysaattorin hienojen hiukkasten erottaminen antrakininosta. Parhaat syklisoinnin hyötysuhteet saavutetaan enimmäkseen silloin kun tämä suoritetaan alipaineessa.

Keksinnön ensimmäisenä kohteena on menetelmä, jolla voidaan lieventää edellä mainittuja tunnettujen menetelmien haittapuolia. Keksintö koskee menetelmää ortobentsoyylibentsoehapon syklisoimiseksi, jossa menetelmässä muodostunut antrakinoni sublimoituu, lämmittämällä ortobentsoyylibentsoehappoa lämpötilassa välillä 300 ja 400 °C superaktiivisen väriäpoistavan savimaan läsnäollessa, joka koostuu bentoniittityyppisestä savesta, joka on aktivoitu mineraalihappokäsittelyllä, pesty vedellä siten, että se sisältää korkeintaan 0,1 % happoa, kloorivetyhappona ilmaistuna, ja lopuksi kuivattu lämpötilassa, joka on korkeintaan 120 °C.

Tälle menetelmälle on tunnusomaista se, että ortobentsoyylibentsoehappo, kiinteässä muodossa ja superaktiivinen väriäpoistava savimaa saatetaan kosketuksiin toistensa kanssa kiintoaineiden seoksen muodossa, jotka kiintoaineet on järjestetty kerrokseksi, jonka paksuus on sellainen, että muodostunut ja sublimoitunut antrakinoni diffundoituu kokonaan, tai kahden päällekkäin järjestetyn kiintoainekerroksen muo-

dossa, jolloin superaktiivisen väriäpoistavan savimaan kerros peittää ortobentsoyyli-bentsoehappokerroksen siten, että muodostunut ja sublimoitunut antrakinoni diffundoituu kokonaan.

Menetelmässä käytettyjä käsiteltyjä savia nimitetään nykyisin superaktiivisiksi värinpoistosavimaalajeiksi ja niitä käytetään tavallisesti teollisuudessa öljyjen ja rasvojen värinpoisto- ja puhdistuskäsittelyyn.

Keksinnön mukainen menetelmä tekee mahdolliseksi suorittaa OBB-hapon syklistöinnin tarvitsematta perusteellisesti sekoittaa tätä yhdistettä superaktiivisen värinpoistosavimaalajin kanssa.

Työvaiheen kesto, joka yleensä on 5-120 minuuttia, useimmiten 5-60 minuuttia, riittää siihen, että syklistöinnin hyötysuhde on yhtä suuri tai suurempi kuin 90%.

Yli 400 °C lämpötila kiihdyttää OBB-hapon syklistöintiä nopeutta, mutta aiheuttaa nopeasti liian suuren bentsofenonimäärän muodostumisen.

Alle 300 °C lämpötila vaatii reaktion kestoajan, joka hyvin pian on liian suuri sopiakseen yhteen menetelmän taloudellisen toteutuksen kanssa.

Superaktiivisen värinpoistosavimaalajin määrä on useimmiten välillä 0,5-5 paino-osaa, mieluummin välillä 1-3 paino-osaa OBB-hapon paino-osaa kohti.

Niistä superaktiivisista väriä poistavista savimaalajeista, jotka sopivat keksinnön suorittamiseen, ensisijaisten painonkoostumus on seuraavissa rajoissa: SiO_2 70-75%, Al_2O_3 10-20%, Fe_2O_3 3-5%, MgO 1-3%, CaO 0,5-2%, hehkuttamalla poistettavissa olevia aineita 5-10%. Tällaisen superaktiivisen väriä-

poistavan savimaalajin 10%:sen vesisuspension pH on noin 4. Tällaisten yhdisteiden, jotka esiintyvät jyvästen muodossa, joiden koko useimmiten on alle $150 \frac{\mu\text{m}}{2}$, ominaispinta-ala on välillä noin 150-200 m^2/g .

On mahdollista käyttää esimerkiksi sitä superaktiivista, väriäpoistavaa savimaalajia, jota merkillä "TONSIL" myy yhtiö nimeltä SÜD-CHEMIE A.G.

Keksinnön mukainen menetelmä on mahdollista suorittaa yksinkertaisesti asettamalla kerros superaktiivista värinpoistosa-
vimaalajia OBB-happokerroksen päälle. Superaktiivisen väriäpoistavan savimaalajikerroksen paksuuden on oltava sellainen, että lämmitettäessä muodostuneen antrakinonin diffuusio käy nopeasti päinsä. Antrakinoni, joka eroaa sublimoitumalla reaktioseoksesta, voidaan ottaa talteen kondensoimalla jonkin tunnetun menetelmän mukaan. Antrakinoni voidaan ottaa talteen esimerkiksi pinnalle, jonka lämpötila on välillä $100-150^\circ\text{C}$, niin että vältetään veden ja orgaanisten haihtuvien epäpuh-
tauksien tiivistyminen. Talteen saadun antrakinonin puhtaus-
aste on tällöin korkea.

Keksinnön mukainen menetelmä voidaan suorittaa joko epäjatku-
vasti tai jatkuvasti. Eräs jatkuvan sovellutusmuodon esimerk-
ki käsittää sen, että ruostumatonta terästä olevan kuljetus-
hihnan, joka kulkee vaakasuunnassa vakionopeudella, toiseen
päähän kerrostetaan kalvo OBB-happoa, lähtien sulatetusta OBB-
haposta, ja että sitten tälle kalvolle kerrostetaan kerros
superaktiivista väriäpoistavaa savimaalajia, minkä jälkeen
kuljetushihna kulkee matkan, jonka aikana näiden kahden pääl-
lettäisen kerroksen lämpötila korotetaan välille $300-400^\circ\text{C}$,
ja muodostunut antrakinoni sublimoituu ja tiivistyy esimer-
kiksi toiselle kuljetushihnalle, jonka lämpötila pysytetään
välillä $100-150^\circ\text{C}$ ja joka kulkee pääkuljetushihnan yläpuo-
lella sen suuntaisesti. Käytetty superaktiivinen väriäpoista-

va savimaalaji poistetaan pääkuljetushinnan siitä päästä, joka on vastakkainen siihen päähän nähden, jossa OBB-happo on sille kerrostettu, ja sille voidaan suorittaa regeneraatiokäsittely sen menetelmäkiertoon palauttamista varten.

OBB-happo sisältää yleensä epäpuhtauksina ftaalihappoa ja ftaalihappoanhydridiä silloin kun se on valmistettu, niin kuin asia useimmiten on teollisuudessa, kondensoimalla ftaalihappoanhydridiä bentseenin kanssa esimerkiksi sen menetelmän mukaan, joka on selitetty FR-patenttijulkaisussa 2 496 097.

Ftaalihappopitoisuus OBB-hapossa, niin kuin muuten ftaalihappoanhydridipitoisuuskin, saattaa olla jopa 10 paino-%.

Keksinnön mukaisella menetelmällä ftaalihappo ja ftaalihappoanhydridi voidaan erottaa OBB-haposta.

Menetelmä käsittää OBB-hapon sisältämän ftaalihapon syklisoinnin ftaalihappoanhydridiksi, joka erottuu sitten reaktioseoksesta sublimoitumalla yhdessä OBB-hapossa, tapauksesta riippuen, alunperin läsnäolleen ftaalihappoanhydridin kanssa, sellaisen superaktiivisen, väriäpoistavan savimaalajin läsnäollessa kuin OBB-hapon syklisoinnin yhteydessä on määritetty, lämmitysvaiheen aikana, lämpötilassa, joka mieluummin on välillä $200-250^{\circ}\text{C}$ ja esiintyy lämpötilan nostovaiheessa OBB-hapon myöhempää syklisointia varten, saman superaktiivisen, väriäpoistavan savimaalajin läsnäollessa.

Ftaalihapon syklisointivaiheen kesto on useimmiten 1 ja 30 minuutin välillä.

Työvaiheen muut tunnusmerkit, kuten esimerkiksi superaktiivisen väriäpoistavan savimaalajin määrä, ovat samat kuin OBB-hapon syklisointimenetelmä vaatii.

OBB-hapon varsinaisessa syklisoimismenetelmässä tapahtuva ftaalihapon erottaminen ftaalianhydridin muodossa ja, tapauksesta riippuen, OBB-hapossa alunperin läsnäolleen ftaalihappoanhydridin erottaminen sen mukana on taloudellista, ja siitä on varmaa teollista hyötyä. Alunperin läsnäollut ja/tai ftaalihaposta muodostunut ftaalihappoanhydridi voidaan itse asiassa edullisesti käyttää uudelleen hyödyksi, kierrättämällä se takaisin OBB-hapon synteesisimenetelmään, sen jälkeen kun se on otettu talteen esimerkiksi kondensoimalla jollakin ennestään tunnetulla tekniikalla kuten kondensoimalla se pinnalle, jonka lämpötila valitaan väliltä 20-100^oC.

Menetelmä voidaan suorittaa joko epäjatkuvana tai jatkuvana.

Eräs esimerkki jatkuvatoimisesta sovellutusmuodosta on se, että OBB-hapon syklisointia jatkuvatoimisesti suoritettaessa kuljetushihnalle niin kuin edellä on selitetty, OBB-happo korvataan OBB-hapolla, joka sisältää ftaalihappoa, ja tapauksesta riippuen ftaalihappoanhydridiä, ja että kuljetushihnan kulkiessa päällekkäiset kerrokset tätä tuotetta, ja superaktiivista, väriäpoistavaa savimaalajia, lämmitetään välillä 200-250^oC olevaan lämpötilaan, niin että ftaalihappo sykli-soituu ftaalihappoanhydridiksi ja että näin muodostunut ftaalihappoanhydridi sublimoituu yhdessä sen ftaalihappoanhydridin kanssa, jota tapauksesta riippuen ennestään sisältyy OBB-happoon, ja otetaan talteen kuljetushihnalle, joka sijaitsee pääkuljetushihnan nähden samalla tavoin kuin antrakininonin talteenotossa käytetty, ja viimeksimainitun ylävirran puolella pääkuljetushihnan siihen päähän nähden, josta käytetty superaktiivinen, väriäpoistava savimaalaji poistetaan.

Seuraavat esimerkit, jotka esitetään keksintöä rajoittamattomina, havainnollistavat keksintöä sen epäjatkuvassa sovellutusmuodossa.

Esimerkki 1

2,7 g OBB-happoa, jauheen muodossa, sekoitetaan karkeasti, kylmänä, 6,30 g:n kanssa "TONSIL" ref. BW3. Tämä seos kerrostetaan käytännöllisesti katsoen yhdenmukaiseksi 0,5 cm paksuksi kerrokseksi ruostumatonta terästä olevan sylinterinmuotoisen säiliön, jonka läpimitta on 80 mm ja korkeus 15 mm, vaakasuoralle pohjalle. Se peitetään ohuella, ruostumatonta terästä olevalla levyllä. Ruostumatonta terästä oleva kansi asetetaan säiliön päälle, joka sitten kuumennetaan 400^oC:een upottamalla se sulametallikylpyyn, ja pysytetään tässä lämpötilassa 6 minuuttia. Kannen lämpötila on noin 100^oC tämän työvaiheen aikana.

Sen jälkeen kun astia on poistettu lämmityskylvystä, kannelta ja ritilältä saadaan kerätyksi ne antrakinonikiteet, jotka ovat voineet irtautua kannesta, 2,31 g antrakinonia, mikä edustaa OBB-hapon syklisoimishyötysuhdetta 93,0%.

Esimerkki 2

Toimien samalla tavoin kuin esimerkissä 1, paitsi että lämpötila on 300^oC, yhden tunnin ajan, saadaan kerätyksi 2,26 g antrakinonia, mikä edustaa OBB-hapon syklisoimishyötysuhdetta 90,8%.

Esimerkki 3

Menetellen samoin kuin esimerkissä 1, paitsi että OBB-happoa käytetään 45 g ja superaktiivista, väriäpoistavaa maalajia 4,5 g, saadaan 3,77 g antrakinonia, mikä edustaa OBB-hapon syklisoimishyötysuhdetta 91,0%.

Esimerkki 4

Esimerkin 1 mukaiseen astiaan kerrostetaan 20,7 g:n kerros sulaa OBB-happoa, jonka annetaan jäähtyä ja jähmettyä huoneen lämpötilassa, ennen kuin sille kerrostetaan paksuudeltaan käytännöllisesti katsoen yhdenmukainen 6,5 g:n kerros samaa

väriäpoistavaa maalajia kuin esimerkissä 1.

Menetellen sitten samalla tavoin kuin esimerkissä 1, saadaan talteen 2,35 g antrakinonia, mikä edustaa OBB-hapon sykloisomishyötysuhdetta 94,7%.

Esimerkki 5

2,7 g tuotetta, joka sisältää 90 paino-% OBB-happoa ja 10 paino-% ftaalihappoa, kerrostetaan sulana ruostumatonteräkseen, 80 mm läpimittaiseen ja 15 mm korkeaan, sylinterinmuotoiseen astiaan. Kun näin saatu kerros on jäähtynyt ja jäähmettynyt, sille kerrostetaan paksuudeltaan käytännöllisesti katsoen yhdenmukaisena kerroksena 6,3 g superaktiivista, väriäpoistavaa maalajia, jota Societe S^D-CHEMIE A.G. pitää kaupan kauppanimellä TONSIL ref. BW3.

Astia peitetään ruostumatonteräksisellä kannella ja se lämmitetään 250^oC:een upottamalla se sulametallikylpyyn, ja pysytetään tässä lämpötilassa 6 minuuttia. Kannen lämpötila on noin 90^oC tämän jakson aikana, minkä jälkeen se poistetaan ja korvataan toisella kannella, jonka tehtävänä on kerätä antrakinoni, jota sitten muodostuu OBB-hapon sykloisoitumisen johdosta edellä määritellyissä ja edellisissä esimerkeissä selostetuissa olosuhteissa.

Siltä kannelta, joka on poistettu 250^oC:ssa suoritettujen jakson jälkeen, saadaan talteen 0,18 g härmettä, jonka ohutkalvokromatografinen analyysi osoittaa, että se ei sisällä käytännöllisesti katsoen ollenkaan ftaalihappoanhydridiä.

Esimerkki 6 (vertailuesimerkki)

Toimien muuten samalla tavoin kuin esimerkissä 5, mutta ilman superaktiivista, väriäpoistavaa maalajia, saadaan talteen ainoastaan 74 % esimerkissä 5 talteensaadusta ftaalihappoanhydridimäärästä.

Esimerkki 7

Toimien samalla tavalla kuin esimerkissä 5, paitsi käyttäen tuotetta, joka sisältää painon mukaan 80 % OBB-happoa, 10 % ftaalihappoa ja 10 % ftaalihappoanhydridiä, saadaan 0,44 g härmettä, joka sisältää käytännöllisesti katsoen pelkkää ftaalihappoanhydridiä.

Esimerkki 8

Toimien samoin kuin esimerkissä 7, mutta ilman superaktiivista, väriäpoistavaa maalajia, saadaan talteen ainoastaan 61 % esimerkissä 7 talteensaadusta ftaalihappoanhydridistä.

Esimerkki 9

Toimien samalla tavoin kuin esimerkissä 5, paitsi että käytetään tuotetta, joka sisältää, painon mukaan, 90 % OBB-happoa, 5 % ftaalihappoa ja 5 % ftaalihappoanhydridiä, ja että 250 C:ssa lämmitetään 12 minuuttia, saadaan talteen 0,253 g härmettä, joka osoittautuu sekin sisältävän käytännöllisesti katsoen pelkkää ftaalihappoanhydridiä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä ortobentsoyyli-bentsoehapon syklistoimiseksi, jossa menetelmässä muodostunut antrakinoni sublimoituu, lämmittämällä ortobentsoyyli-bentsoehappoa lämpötilassa välillä 300 ja 400 °C superaktiivisen väriäpoistavan savimaan läsnäollessa, joka koostuu bentoniittityyppisestä savesta, joka on aktivoitu mineraalihappokäsittelyllä, pesty vedellä siten, että se sisältää korkeintaan 0,1 % happoa, kloorivetyhappona ilmaistuna, ja lopuksi kuivattu lämpötilassa, joka on korkeintaan 120 °C, **tunnettu** siitä, että ortobentsoyyli-bentsoehappo, kiinteässä muodossa, ja superaktiivinen väriäpoistava savimaa saatetaan kosketuksiin toistensa kanssa kiintoaineiden seoksen muodossa, jotka kiintoaineet on järjestetty kerrokseksi, jonka paksuus on sellainen, että muodostunut ja sublimoitunut antrakinoni diffundoituu kokonaan, tai kahden päällekkäin järjestetyn kiintoainekerroksen muodossa, jolloin superaktiivisen väriäpoistavan savimaan kerros peittää ortobentsoyyli-bentsoehappokerroksen siten, että muodostunut ja sublimoitunut antrakinoni diffundoituu kokonaan.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu superaktiivinen, väriäpoistava savimaa sisältää painon mukaan 70-75 % SiO_2 , 10-20 % Al_2O_3 , 3-5 % Fe_2O_3 , 1-3 % MgO , 0,5-2 % CaO ja 5-10 % hehkuttamalla poistettavissa olevia aineita, että sen ominaispinta-ala on välillä 150-200 m²/g ja että se koostuu jyväsistä tai hiukkasista, joiden dimensio on pienempi kuin 150 µm.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että superaktiivisen, väriäpoistavan savimaan määrä on 0,5-5 paino-osaa ortobentsoyyli-bentsoehappo-osaa kohti.

Patentkrav

1. Förfarande för cyklisering av ortobensoylbensoesyra, vid vilket den bildade antrakinonen sublimeras, genom upphettning av ortobensoylbensoesyra i närvaro av en superaktiv avfärgande lera, som består av en lera av typ bentonit, vilken är aktiverad genom behandling med en mineralsyra, tvättad med vatten så att den innehåller högst 0,1 % syra, uttryckt som saltsyra, och slutligen torkad vid en temperatur av högst lika med 120°C , vid en temperatur av mellan 300°C och 400°C , kännetecknat av att ortobensoylbensoesyran, i fast tillstånd, och den superaktiva avfärgande leran bringas i kontakt med varandra i form av en blandning av fasta ämnen anordnade i skikt med en sådan tjocklek, att den bildade och sublimerade antrakinonen diffunderar helt eller i form av två på varandra anordnade skikt av fasta ämnen, varvid skiktet av superaktiv avfärgande lera täcker skiktet av ortobensoylbensoesyra, så att den bildade och sublimerade antrakinonen diffunderar helt.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknat av att den superaktiva avfärgande leran innefattar, i viktprocent, från 70 % till 75 % SiO_2 , från 10 % till 20 % Al_2O_3 , från 3 % till 5 % Fe_2O_3 , från 1 % till 3 % MgO , från 0,5 % till 2 % CaO , från 5 % till 10 % material, som kan avlägsnas genom kalcinering, uppvisar en specifik yta av mellan $150\text{ m}^2/\text{g}$ och $200\text{ m}^2/\text{g}$ och utgöres av korn eller partiklar med en dimension mindre än $150\text{ }\mu\text{m}$.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, kännetecknat av att mängden superaktiv avfärgande lera är lika med från 0,5 till 5 viktdelar per del ortobensoylbensoesyra.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Andra publikationer: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 527 491 (C 07 C 49/735).