

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 22 (1)

IZDAN 1 DECEMBRA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14491

„Montecatini“ Societa Generale per l'Industria Mineraria ed Agricola,
Milano, Italija.

Postupak za dobivanje metalnih ftalcianina.

Prijava od 27 avgusta 1937.

Važi od 1 juna 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 3 jula 1937 (Italija).

Poznati su postupci za dobivanje bojne materije i pigmenata serije ftalcianina, koje su naznačene time, što se ortohalogenbenzonitrili zagrevaju sa metalnim cianidima ili aromatični ortodinitrili sa amidima kiseline u prisustvu nekog metala ili nekog metalnog jedinjenja.

Takođe je poznato da se ove bojne materije mogu dobiti kada se za polazne materije umesto ortohalogenbenzonitrila i nitrila, upotrebe anhidrid ftalne kiseline ili materije koje ga zamenjuju, a koje sadrže azota pomoću topljenja sa metalima ili materijama, koje otpuštaju metal u prisustvu karbamida ili soli aminosulfonske kiseline ili nitrilsulfonske kiseline.

Za dobivanje ovih istih bojnih materija naden je jedan nov postupak, kojim se mogu postići dobri rezultati, kada se anhidrid ftalne kiseline, ili aromatične ortodikarbonske kiseline ili njihove amonijske soli ili njihova amido ili imido jedinjenja zagrevaju sa metalima ili materijama, koje odaju metale, u prisustvu amida aromatičnih kiseline (npr. paratoluolsulfamid) ili u prisustvu cijanamid derivata (npr. dicianamid, kalciumcijanamid i t. d.).

Ovaj rezultat nije se mogao predvideti, jer na pr. paratoluolsulfamid na suprot karbamidu, pri normalnim prilikama i bez prisustva metala ne reaguje sa anhidridom ili imidom ni pri dužem zagrevanju.

Ni o ponašanju dicitandiamida ili dicianamidovih derivata nema u literaturi nikakvih podataka. Prema tome pronalazak

pretstavlja stoga novu originalnu metodu za dobivanje ovih bojnih materija, sa znatno tehničkim i ekonomskim preimućstvima, jer isključuje upotrebu skupih međuproizvoda, kao ortodinitrila i omogućuje upotrebu jeftinih materija koje se lako mogu nabaviti.

Kao metalne materije mogu se upotrebiti sami metali ili njihove soli, a isto tako dobro i oksidi i sulfidi metala. Sa preimućstvom mogu se upotrebiti i smeše paratoluolsulfamida i dicitandiamida, eventualno uz dodatak materija, koje potpomažu topljenje i kondenzaciju, kao na pr. paratoluolsulfohlorid, naročito ako se upotrebi kalciumcijanamid.

Ovako dobiveni sirovi proizvodi lako se mogu čistiti na pr. ekstrakcijom sa razblaženom hlorovodoničnom kiselinom na toploti i naknadnom ekstrakcijom sa toplim razblaženim natrium hidroksidom. Pošto se materija, koja je na ovaj način prečišćena iz svoga rastvora taloži u koncentrovanoj sumpornoj kiselini postepenim dodavanjem vode dok koncentracija kiseline dođe do oko 75—80%, dobiva se hemiski čisti pigment u obliku kristala sa lepim metalnim refleksima. Dalja prerada pigmenta može da se vrši na običan način, na pr. tako što se rastvor bojne materije sipa u sumpornu kiselinu u smešu leda i vode, našta se ovako taloženo testo pigmenta ispira do neutralne reakcije eventualno uz dodatak stabilizatora ili disperzionih sredstava, kao sulforicianata, rezinata i t. d. Primeri, koji sledeju ne ograni-

čuju postupak, kako u pogledu pomenutih reagensa i metala, tako ni u pogledu odnosa količina u kojima se oni upotrebljavaju već imaju isključivo cilj izlaganja.

Primer 1. U jednom otvorenom sudu, koji je snabdeven jednom efikasnom mešalicom pomešaju se 75 gr ftalanhidrida, 75 gr dicianidamida i 23 gr kristalizovanog hlorida bakra i polako se zagreju na 120°C dok se dosta brzo i egzotermna reakcija između ftalanhidrida i dicianidamida ne završi.

Da bi se početna reakcija oslabila, mogu se smeši dodati sredstva za razblaživanje, na pr. neaktivne organske materije sa visokom tačkom ključanja. Istovremeno povišava se postepeno temperatura do 250—260°C koja se održava dok se ne završi građenje bojne materije a koja se opaža na oko 200°C. Masa, koja je ispočetka tečna napredovanjem reakcije postaje sve viskozija i posle više časovne reakcije tvrda je i krta. Pošto se masa izvadi iz aparata sprži se i ekstrahuje ključanjem prvo sa hlorovodoničnom kiselinom a zatim razblaženim natriumhidroksidom. Na ovaj se način dobiva proizvod u dobrom prinosu kao zagasito plavi prah. Kada se ovaj rastvori u 10—15 delova sumporne kiseline i postepeno doda toliko vode da koncentracija bude 78%, izdvaja se pigment kao sulfat, koji pošto se ocedi na keramičkom levku i eventualno ispere sumpornom kiselinom pri 60°C, hidrolizuje se vodom u lepe kristale sa metalnim refleksima i u hemiski čistom stanju.

Primer 2. U jednom gvozdenom sudu snabdevenom jakom mešalicom pomešaju se 100 gr ftalimida, 150 gr paratoluolsulfamida i 15 gr cinkoksida. Postepeno se zagreva do 240—260°C sve dok se ne završi građenje bojne materije. Prvobitno tečna i bistra fuzija postaje postepeno gusta i dobija lepu zagasito zelenu boju. Posle nekoliko časova reakcija je završena. Kada se masa ohladi melje se, zatim se ekstrahuje u razblaženom natriumhidroksidu, koji ključa, cedi i ispira vodom sve dok se ne dobije bistar filtrat. Da bi se cink potpuno odstranio, kuva se ostatak sa razblaženom hlorovodoničnom kiselinom; cedi se i ispira do neutralne reakcije. Do-

biva se zelena bojna materija u dobrom prinosu.

Primer 3. 100 gr ftalimida, 120 gr paratoluolsulfamida i 40 gr kristalizovanog hlorida nikla, pomešaju se u gore pomenutom sudu i lagano zagreju na 240—260°C, sve dok ne prestane građenje bojne materije. Masa, koja je ispočetka tečna postaje sve viskozija i na kraju čvrsta. Pošto se ohladi masa se vadi iz aparata, melje i ekstrahuje pri ključanju razblaženom hlorovodoničnom kiselinom a zatim razblaženim natriumhidroksidom. Dobiva se plavo zelenkasta bojna materija u dobrom prinosu, koja se dalje može čistiti sumpornom kiselinom, kao što je opisano u primeru 1.

Primer 4. 100 gr ftalimida, 80 gr dicianidamida i 15 gr magnezium oksida zagrevaju se isto kao u prethodnom primeru, eventualno u prisustvu neaktivnih rastvarača, da bi se reakcija oslabila. Dobiva se zelena bojna materija, koja se raspada u koncentrovanoj sumpornoj kiselini i daje ftalcianin koji ne sadrži metala.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje metalnih ftalcianina, naznačen time, što se anhidrid ftalne kiseline i aromatične ortodikarbonske kiseline ili njihove amonijačne soli ili njihovi amido ili imido derivati zagrevaju sa amidima organskih sulfokiselina ili derivatima cijanamida kao na pr. dicianidamidom, kalciumcijanamidom i t. d., u prisustvu metala ili jedinjenja metala.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se za reakciju upotrebljavaju smeše paratoluolsulfamida ili derivati cijanamida ili amida organskih kiseline, isključujući karbamid.

3. Postupak po zahtevima 1 i 2, naznačen time, što se kao dodatak upotrebljavaju materije koje potpomažu topljenje i kondenzaciju kao na pr. paratoluolsulfohlorid i neaktivne organske materije sa visokom tačkom topljenja.

4. Postupak po zahtevu 1, 2 i 3, naznačen time, što se dobiveni proizvodi čiste kiselom i alkalnom ekstrakcijom.